

TECNOLÓGICO NACIONAL DE MÉXICO

INSTITUTO TECNOLÓGICO DE TIJUANA



MAESTRÍA EN CIENCIAS DE LA INGENIERÍA

TRABAJO DE TESIS

“INCORPORACIÓN FISICOQUÍMICA DE NANOESTRUCTURAS DE  
CARBONO A MEMBRANAS DE NANOFILTRACIÓN PARA PROCESOS  
DE DESALINIZACIÓN DE AGUA”

PRESENTADO POR:

**Ing. Sandra Milena Mercado Hernández**

DIRECTOR:

**Dr. Moisés Israel Salazar Gastélum**

CODIRECTOR:

**Dr. Sergio Pérez Sicairos**

Marzo de 2023

TIJUANA, BAJA CALIFORNIA, MÉXICO



Tijuana Baja California, 22/Marzo/2023

Asunto: **Autorización de impresión de trabajo de tesis**

**DR. GUADALUPE HERNÁNDEZ ESCOBEDO**  
**DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN**  
**PRESENTE**

En lo referente al trabajo de tesis, "Incorporación fisicoquímica de nanoestructuras de carbono a membranas de nanofiltración para procesos de desalinización de agua", presentado por la Ing. Sandra Milena Mercado Hernández, alumno(a) del programa de Maestría en Ciencias de la Ingeniería, con número de control M21210017; 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 a la interesada 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. MOISÉS ISRAEL SALAZAR GASTÉLUM**  
**DIRECTOR DE TESIS**

**DR. SERGIO PÉREZ SICAIROS**  
**CO-DIRECTOR DE TESIS**

**DRA. MARA BELTRÁN GASTÉLUM**  
**MIEMBRO DEL COMITÉ**

ccp. Archivo  
Dr. José Ricardo Cárdenas Valdez - Coordinador Académico de la Maestría en Ciencias de la Ingeniería.



Calzada del Tecnológico S/N esquina Castillo de Chapultepec y calle Cuauhtemotzín,  
Fracc. Tomás Aquino C.P.22414 Tijuana, Baja California. Tel. 01 (664)



**2023**  
**Francisco VILA**  
El Promotor de la Educación



Tijuana, Baja California, 27/marzo/2023

OFICIO No. 032/DBPI/2023

Asunto: **Autorización de Impresión de Tesis**

**MARÍA MAGDALENA SERRANO ORTEGA**  
**JEFA DEL DEPARTAMENTO DE SERVICIOS ESCOLARES**  
**PRESENTE**

En lo referente al trabajo de tesis, "Incorporación fisicoquímica de nanoestructuras de carbono a membranas de nanofiltración para procesos de desalinización de agua". Presentado por C. Sandra Milena Mercado Hernández, alumna de la Maestría en Ciencias de la Ingeniería con número de control M21210017; 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 envié un cordial saludo.

**A T E N T A M E N T E**

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

**GUADALUPE HERNÁNDEZ ESCOBEDO**  
**JEFE DE DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN**



ccp. Archivo  
GHE/lap



Calzada del Tecnológico S/N esquina Castillo de Chapultepec y calle Cuauhtemotzin,  
Fracc. Tomás Aquino C.P.22414 Tijuana, Baja California. Tel. 01 (664) 6078400  
dir\_tijuana@tecnm.mx | tecnm.mx | tijuana.tecnm.mx



**2023**  
**Francisco**  
**VILLA**



## CARTA DE CESIÓN DE DERECHOS

En la ciudad de Tijuana, Baja California, el día **01** del mes de **Marzo** del año **2023**, la que suscribe **Sandra Milena Mercado Hernández**, con número de control **M21210017**, alumna 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. Moisés Israel Salazar Gastelum y co-dirección del Dr. Sergio Pérez Sicairos**, cede los derechos para su difusión, en su totalidad o en partes, con fines académicos o de investigación del documento de tesis titulado **“Incorporación fisicoquímica de nanoestructuras de carbono a membranas de nanofiltración para procesos de desalinización de agua”** al Tecnológico Nacional de México.

Los usuarios de la información no deben reproducir el contenido textual, gráficas, código, fórmulas o datos del trabajo sin permiso expreso del autor o directores del trabajo. Este debe ser obtenido escribiendo a cualquiera de las siguientes direcciones de correo electrónico [m21210017@tectijuana.edu.mx](mailto:m21210017@tectijuana.edu.mx), [moises.salazar@tectijuana.edu.mx](mailto:moises.salazar@tectijuana.edu.mx) y [sperez@tectijuana.mx](mailto:sperez@tectijuana.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.

### ATENTAMENTE

**SANDRA MILENA MERCADO HERNÁNDEZ**

**ALUMNA DEL POSGRADO EN CIENCIAS DE LA INGENIERÍA**



Calzada del Tecnológico S/N esquina Castillo de Chapultepec y calle Cuauhtemotzin, Fracc. Tomás Aquino C.P.22414 Tijuana, Baja California. Tel. 01 (664) 6078400  
dir\_tijuana@tecnm.mx | tecnm.mx | tijuana.tecnm.mx



**2023**  
**Francisco VILLA**  
A REVOLUCIÓN DEL PUEBLO

## Tabla de contenido

Tabla de contenido.....	v
Lista de Figuras.....	viii
Lista de Tablas .....	xi
Agradecimientos .....	xii
Reconocimientos institucionales.....	xiii
Resumen.....	xiv
Nomenclatura.....	xvi
I. Introducción .....	1
II. Planteamiento del problema.....	3
III. Justificación .....	5
IV. Objetivos.....	6
4.1 Objetivo General.....	6
4.2 Objetivos Específicos.....	6
V. Antecedentes .....	7
5.1 Sistemas de desalinización de agua .....	7
5.1.1 Tecnologías de desalinización de agua por procesos térmicos.....	8
5.1.2 Tecnologías de desalinización de agua por membrana.....	9
5.2 Clasificación de las membranas.....	10
5.2.1 Microfiltración (MF).....	10
5.2.2 Ultrafiltración (UF).....	10
5.2.3 Nanofiltración (NF) .....	11
5.2.4 Ósmosis inversa (OI) .....	11
5.3 Polímeros usados en la fabricación de membranas.....	12
5.3.1 Polisulfona (PSf).....	13
5.3.2 Polisulfona sulfonada (SPS) .....	13
5.3.3 Polietersulfona (PES).....	13

5.3.4 Acetato de celulosa (AC).....	14
5.3.5 Poliacrilonitrilo (PAN).....	14
5.3.6 Fluoruro de polivinilideno (PVDF) .....	15
5.3.7 Cloruro de polivinilo (PVC) .....	15
5.4 Métodos de preparación de membranas soporte y NF.....	16
5.4.1 Inversión de fases.....	16
5.4.2 Polimerización en interfase (PI).....	17
5.5 Síntesis de membranas por inversión de fases y polimerización en interfase .....	19
5.5.1 Técnicas de caracterización de membranas poliméricas.....	22
5.6 Membranas de nanofiltración con óxido de grafeno (OG) incorporado.....	23
5.7 Membranas de nanofiltración con nanotubos de carbono (NTC) incorporados.....	37
VI. Hipótesis .....	46
VII. Metodología .....	47
7.1 Materiales y caracterización .....	47
7.1.1. Reactivos.....	47
7.2. Síntesis y funcionalización de OG.....	51
7.2.1 Síntesis de OG.....	51
7.2.2 Síntesis de OG-N.....	54
7.2.3 Síntesis de OG-Cl.....	54
7.3 Síntesis y funcionalización de NTC.....	55
7.3.1. Síntesis de NTC .....	55
7.3.2. Funcionalización de NTC (> 4%).....	56
7.4 Preparación de las membranas soporte y NF.....	57
7.4.1 Preparación de membrana soporte mediante IF.....	57
7.4.2 Preparación de membrana de NF mediante PI.....	58
7.5 Técnicas analíticas y/o caracterización de los nanomateriales.....	61
7.6 Técnicas para evaluar el desempeño de membranas de NF.....	62

VIII.	Resultados y discusión .....	65
8.1	Caracterización de materiales basados en OG .....	65
8.1.1	Análisis termogravimétrico (TGA).....	65
8.1.2	Espectroscopia Raman .....	68
8.1.3	Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR).....	70
8.1.4	Difracción de rayos X (XRD).....	71
8.2.	Caracterización de materiales basados en NTC.....	73
8.2.1	Análisis termogravimétrico (TGA).....	73
8.2.2	Difracción de rayos X de polvos (XRD).....	76
8.2.3	Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR).....	77
8.3	Caracterización de las membranas de NF .....	77
8.3.1	Desempeño de las membranas de NF con incorporación de OG.....	77
8.3.2	Desempeño de las membranas de NF con incorporación de NTC .....	91
IX.	Conclusiones.....	99
X.	Referencias.....	102

## Lista de Figuras

<b>Figura 1.</b> Distribución global de agua.....	3
<b>Figura 2.</b> Clasificación de las tecnologías para desalinización de agua [3].....	7
<b>Figura 3.</b> Diagrama esquemático de los diferentes tipos de membranas para desalinización de acuerdo con el tamaño de sus poros [10]. .....	12
<b>Figura 4.</b> Estructura química de PSf [12]. .....	13
<b>Figura 5.</b> Estructura química de la PES [12]. .....	14
<b>Figura 6.</b> Estructura química de AC [14]. .....	14
<b>Figura 7.</b> Estructura química de PAN [16]. .....	15
<b>Figura 8.</b> Estructura química de PVDF [16]. .....	15
<b>Figura 9.</b> Estructura química del PVC [18]. .....	16
<b>Figura 10.</b> Método de IF para preparación de membranas soportes. ....	17
<b>Figura 11.</b> Reacción química entre m-fenilendiamina y TMC, para la formación de la capa de poliamida [24]. .....	18
<b>Figura 12.</b> Estructura de las sustancias utilizadas para la preparación de las membranas para NF: a) piperazina y b) 1,3,5 tricloruro tricarbonil benceno (TMC) [25]. .....	18
<b>Figura 13.</b> Esquema del método por PI [20]. .....	19
<b>Figura 14.</b> Imagen TEM de OG [36]. .....	25
<b>Figura 15.</b> Difractograma del OG [36]. .....	25
<b>Figura 16.</b> Caracterización del OG por FTIR [36]. .....	26
<b>Figura 17.</b> Caracterización de ángulo de contacto en las membranas preparadas [36]. .....	26
<b>Figura 18.</b> Imágenes SEM de membranas con TFC y OG-TFN al 0.25% de concentración PIP con diferentes % de OG. a) TFC, b) 0.005%, c) 0.010% y d) 0.015% [43]. .....	28
<b>Figura 19.</b> Micrografías AFM de membranas de NF con a) OG y b) OG-COOH [44]. .....	30
<b>Figura 20.</b> Medición del ángulo de contacto para membranas de NF con OG y OG-COOH [44]. .....	30
<b>Figura 21.</b> Esquema de membranas de NF con densidad de carga eléctrica superficial [45].	31
<b>Figura 22.</b> Esquema de preparación de la membrana de NF asistida por campo eléctrico [45]. .....	31
<b>Figura 23.</b> Potencial zeta ( $\zeta$ ) de membranas de NF – TFC/OG – TFC/OG-DC [45]. .....	32
<b>Figura 24.</b> Ángulo de contacto de diferentes membranas [45]. .....	33
<b>Figura 25.</b> a) Permeabilidad, b) Rechazo de sales para membranas TFC/OG y TFC/OG-DC [45]. .....	34



<b>Figura 26.</b> (a) Flux normalizado con respecto al tiempo de ensuciamiento AH. b) Resistencia al ensuciamiento AH. c) Flux normalizado con respecto al tiempo de ensuciamiento ASB. d) Resistencia al ensuciamiento ASB [45].	35
<b>Figura 27.</b> Termogramas para OG, OG-N y OG-Cl [46].	35
<b>Figura 28.</b> Difracción de rayos X de polvos para materiales de OG [46].	36
<b>Figura 29.</b> Resultados de permeancia de las membranas de NF. P = 80 psi y T=25 °C [46].	37
<b>Figura 30.</b> Flux y rechazo de sales de diferentes membranas de NF de PA con NTC y zwitterión [52].	40
<b>Figura 31.</b> Esquema de simulación del NTC funcionalizado con zwitterión [52].	40
<b>Figura 32.</b> a) Imagen TEM sin celulosa en red (NTC), b) Con celulosa en red (CN/NTC) [55].	42
<b>Figura 33.</b> Curva tensión - deformación para membranas NTC (negro) y CN/NTC (verde) [55].	43
<b>Figura 34.</b> Termograma del material NTC-FUN AMINA (negro) y del material NTC-FUN COOH modificado con ácidos (azul) [57].	44
<b>Figura 35.</b> Permeado vs Retención de sales de membranas de NF con NTC modificado [57].	45
<b>Figura 36.</b> Síntesis de OG por el método modificado de Hummer.	53
<b>Figura 37.</b> Síntesis de OG-N.	54
<b>Figura 38.</b> Síntesis de OG-Cl.	55
<b>Figura 39.</b> Síntesis de NTC por nebulización pirolítica.	56
<b>Figura 40.</b> Funcionalización de NTC.	57
<b>Figura 41.</b> Método por IF.	58
<b>Figura 42.</b> Sistema de celdas de flujo cruzado [20].	63
<b>Figura 43.</b> Curvas termogravimétricas para diferentes grados de oxidación de OG. ....	66
<b>Figura 44.</b> TGA de OG, OG-N y OG-Cl. a) OG modificado nivel bajo, b) OG modificado nivel medio, c) OG modificado nivel alto. ....	67
<b>Figura 45.</b> Espectroscopia Raman de OG, OG-N y OG-Cl. a) OG Modificado nivel bajo, b) OG modificado nivel medio y c) OG Modificado nivel alto. ....	69
<b>Figura 46.</b> Caracterización FTIR de OG, OG-N y OG-Cl. a) OG modificado nivel bajo, b) OG modificado nivel medio y c) OG modificado nivel alto. ....	71
<b>Figura 47.</b> Difractogramas de OG, OG-N y OG-Cl para a) OG modificado nivel bajo, b) OG modificado nivel medio y c) OG modificado nivel alto. ....	73
<b>Figura 48.</b> TGA de NTC-Virgen y NTC funcionalizado (NTC-F).	74

<b>Figura 49.</b> TGA de NTC-Virgen, NTC-F, NTC-N y NTC-Cl.....	75
<b>Figura 50.</b> Caracterización XRD de NTC Virgen, NTC-F, NTC-N y NTC-Cl.....	76
<b>Figura 51.</b> FTIR de NTC Virgen, NTC-F, NTC-N y NTC-Cl.....	77
<b>Figura 52.</b> PWP de membranas de NF con OG incorporado. P=100 psi y T=25 °C.....	79
<b>Figura 53.</b> Rechazo de sales Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> y MgSO <sub>4</sub> para membranas de NF con OG. ....	80
<b>Figura 54.</b> Imágenes SEM de membranas de NF con OG.....	83
<b>Figura 55.</b> Imágenes SEM de membranas de NF modificadas con OG-N y OG-Cl. ....	84
<b>Figura 56.</b> Imágenes tomadas por AFM en modo contacto de topología de membranas de NF con OG.....	85
<b>Figura 57.</b> Imágenes tomadas por AFM en modo contacto de topología de membranas de NF con OG-N y OG-Cl.....	87
<b>Figura 58.</b> Rugosidad y ángulo de contacto de membranas modificadas con OG. ....	89
<b>Figura 59.</b> PWP de membranas de NF con NTC incorporado. P =100 psi y T =25 °C. ....	91
<b>Figura 60.</b> Rechazo de sales Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> y MgSO <sub>4</sub> para membranas de NF con NTC.....	92
<b>Figura 61.</b> Imágenes SEM de membranas de NF modificadas con NTC. ....	93
<b>Figura 62.</b> Imágenes tomadas por AFM en modo contacto de topología de membranas de NF con NTC incorporado. ....	95

## Lista de Tablas

<b>Tabla 1.</b> Resultados con diferentes monómeros con TMC en fase orgánica [31].	21
<b>Tabla 2.</b> Membranas preparadas con TMC a diferentes temperaturas del solvente orgánico [32].	22
<b>Tabla 3.</b> Técnicas de caracterización en membranas poliméricas.	23
<b>Tabla 4.</b> Técnica PI utilizada y OG en la preparación de membranas compuestas [36].	25
<b>Tabla 5.</b> Resultados de desempeño de membranas de TFC y OG-TFN al 0.25% p/p de concentración PIP con diferentes % de OG. [43].	29
<b>Tabla 6.</b> Condiciones de síntesis para las membranas de NF [45].	32
<b>Tabla 7.</b> Porosidad en las membranas con NTC y CN/NTC [55].	41
<b>Tabla 8.</b> Parámetros de desempeño de las membranas NTC y CN/NTC [55].	43
<b>Tabla 9.</b> Materiales para la síntesis de OG.	47
<b>Tabla 10.</b> Materiales para el lavado de OG.	48
<b>Tabla 11.</b> Materiales para la síntesis de NTC.	48
<b>Tabla 12.</b> Materiales para la funcionalización de los NTC.	48
<b>Tabla 13.</b> Materiales para la funcionalización de OG y NTC con grupos amina.	49
<b>Tabla 14.</b> Materiales para la funcionalización de OG y NTC con grupos cloruro de acilo.	49
<b>Tabla 15.</b> Materiales para la fabricación del soporte por IF.	50
<b>Tabla 16.</b> Materiales para la fase acuosa.	50
<b>Tabla 17.</b> Materiales para la fase orgánica.	50
<b>Tabla 18.</b> Materiales para pruebas de rechazo de sales.	51
<b>Tabla 19.</b> Materiales para pruebas de MWCO.	51
<b>Tabla 20.</b> Composición de las fases para PI con OG funcionalizado (% p/v).	60
<b>Tabla 21.</b> Composición de las fases para PI con OG-N y OG-Cl funcionalizado (%p/v).	60
<b>Tabla 22.</b> Composición de las fases para PI con NTC-F, NTC-N y NTC-Cl funcionalizado (%p/v).	61
<b>Tabla 23.</b> Muestras OG por TGA.	66
<b>Tabla 24.</b> Resumen de pruebas de desempeño para NF con OG.	90
<b>Tabla 25.</b> Resumen de pruebas de desempeño para NF con NTC.	96
<b>Tabla 26.</b> Tabla comparativa de membranas de NF con OG y NTC incorporado.	96

## **Agradecimientos**

Quisiera dar las gracias a todas las personas que colaboraron y fueron parte de mi vida durante la realización de este trabajo para que fuese posible.

Agradecerle primeramente a Jehová, por haberme permitido culminar esta importante etapa en mi vida. Agradecer a mi abuela porque, aunque ya no esté conmigo, siempre es parte de mi motivación diaria.

A mi padre, por haberme enseñado el hábito de estudiar desde muy pequeña, por inculcarme la disciplina y la responsabilidad de culminar de la mejor manera todo lo que se decide empezar.

A mi pareja por su apoyo, amor y comprensión durante toda esta etapa.

Un agradecimiento especial a mis asesores de tesis, al Dr. Moisés Israel Salazar Gastélum, por su valiosa asesoría, dedicación constante y la confianza otorgada a mí durante todo el tiempo que estuve en el posgrado, así como al Dr. Sergio Pérez Sicaños, por sus valiosas enseñanzas sobre este tema de investigación, así como a la aportación de sus experiencias durante el tiempo que pudimos compartir.

Quisiera también extender un agradecimiento especial a la Dra. Mara Beltrán Gastélum quien fue parte fundamental de este trabajo, agradecerle por su tiempo y disposición, ya que gracias a sus conocimientos y enseñanzas me fue posible avanzar en las síntesis de los materiales.

De igual manera quisiera reconocer el trabajo y apoyo del Dr. Balter Trujillo Navarrete, quien siempre estuvo dispuesto a colaborar con las caracterizaciones que se necesitaban en el proyecto y asesorarme cuando lo requería.

Finalmente quiero agradecer a mis amigos del posgrado, a Karla Germán por ser mi compañía y apoyo constante durante la mayoría del tiempo que estuve en el posgrado, porque en ella encontré una amistad valiosa. A Luis Ramírez por estar dispuesto a escucharme siempre. A Grecia Moreno por sus charlas graciosas y consejos. A mis compañeros Juan Hinojosa y Mirza Ruiz, con quien pude compartir pláticas valiosas.

## **Reconocimientos institucionales**

Agradezco al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT), por la beca brindada durante los estudios de maestría y permitirme realizar esta investigación (No. de becario 1107146).

Al TECNOLÓGICO NACIONAL DE MÉXICO-INSTITUTO TECNOLÓGICO DE TIJUANA, por facilitarme todas las herramientas necesarias para llevar a cabo las pruebas que se requirieron para la culminación de esta tesis y permitirme hacer uso de sus instalaciones.

Al POSGRADO EN CIENCIAS DE LA INGENIERÍA, por haberme aceptado como estudiante extranjera dentro del programa de maestría, brindarme un espacio de trabajo y por facilitarme la gestión de los trámites académicos en la institución.

Al Dr. Balter Trujillo Navarrete por su valiosa colaboración en los análisis de difracción de rayos X.

A la Dra. Mara Beltrán Gastélum por su gran aportación en la realización de análisis termogravimétrico (TGA) y espectroscopia Raman.

Al Dr. Eduardo Alberto López Maldonado por los análisis de espectroscopia de infrarrojo (FTIR).

Al Dr. Julio César Calva Yáñez por sus valiosos consejos y enseñanzas en la técnica de microscopia de fuerza atómica (AFM).

Al Dr. Jesús Álvarez Sánchez por la realización de la prueba de ángulo de contacto.

Al Dr. Sergio Pérez Sicaños por la realización de la técnica de microscopía electrónica de barrido (SEM) y enseñanzas de la técnica.

Al Dr. Moisés Israel Salazar Gastélum por su asesoría durante el desarrollo de este trabajo y por haber confiado en mí desde que ingresé a la maestría a pesar de que no era ingeniera química.

Al Dr. Daniel Chávez Velasco por sus valiosos consejos y enseñanzas de química orgánica.

Al Dr. Luis Javier Salazar Gastélum por su apoyo en el laboratorio.

Al MC. Rosalio Velarde Barraza por su colaboración en la destilación de reactivos químicos.

## Resumen

La nanofiltración (NF) es una de las tecnologías más importantes de membranas, ya que mediante esta tecnología se desarrollan diversas aplicaciones útiles para el ser humano, como lo es la desalinización de agua. Por ello, es necesario realizar investigación en este campo, pues se busca obtener membranas de NF más selectivas, sin comprometer la tasa de permeado de agua pura.

Por consiguiente, para este trabajo se prepararon membranas de NF mediante el método de polimerización en la interfase (PI), cuyo objetivo fue generar el crecimiento de la capa de poliamida de manera controlada sobre diferentes estructuras de carbono, y de esta manera controlar el espesor y la rugosidad de la capa de poliamida, al mismo tiempo que se mejora la hidrofiliidad de la membrana, lo que a su vez influyó directamente en la morfología y en los parámetros de desempeño de las membranas.

La estrategia para cumplir con el propósito de este proyecto, consistió en la obtención de los nanomateriales de óxido de grafeno (OG) y nanotubos de carbono (NTC), sintetizados mediante el método modificado de Hummer y nebulización pirolítica, respectivamente. Estas estructuras se funcionalizaron con diferentes grados de oxidación (bajo, medio y alto) para OG, mientras que NTC se funcionalizó con un solo grado de oxidación mediante tratamiento con solución de mezclas de ácidos, para posteriormente funcionalizarlos con grupos aminos y grupos cloruro de acilo. La funcionalización de OG y NTC con grupos aminos se realizó por medio del método solvotermal y con grupos cloruro de acilo por el método de cloración, los diferentes grados de funcionalización permitieron obtener diferentes grados de aminación y diferentes grados acilación.

Los nanomateriales sintetizados fueron analizados por diversas técnicas de caracterización, tales como análisis termogravimétrico (TGA, por sus siglas en inglés), difracción de rayos X (XRD, por sus siglas en inglés), espectroscopía Raman y espectroscopia de infrarrojo de transformada de Fourier (FTIR, por sus siglas en inglés), para evaluar el efecto del grado de funcionalización de las nanoestructuras en las membranas. Paralelamente, se fabricaron las membranas de soporte a base de polisulfona (PSf) por el método de inversión de fases (IF), estas membranas de soporte se utilizaron para la preparación de las membranas de NF por el método de PI, empleando una fase acuosa a base de una diamina y una fase orgánica que contiene los grupos cloruro de acilo.

Adicionalmente, la morfología, la estructura y la superficie de las membranas fueron estudiadas por técnicas tales como microscopía electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en inglés), microscopia de fuerza atómica (AFM, por sus siglas en inglés) y ángulo de contacto.

Asimismo, para evaluar el desempeño de las membranas de NF, se emplearon algunas técnicas de caracterización como el valor de permeancia de agua pura (PWP, por sus siglas en inglés), rechazo de sales, empleando como modelos de estudio  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  y  $\text{MgSO}_4$  y peso molecular límite (*molecular weight cut off*, MWCO, por sus siglas en inglés), el cual se basa en el rechazo de azúcares (sacarosa, dextrosa y xilosa, como modelos). Las pruebas de desempeño de las membranas se llevaron a cabo en un sistema de 6 celdas en flujo cruzado con una presión de operación de 100 psi y temperatura de  $25 \pm 2^\circ\text{C}$ .

Las membranas de NF con la incorporación de las nanoestructuras de carbono de OG y OG funcionalizadas con grupos aminas (OG-N) y grupos cloruro de acilo (OG-Cl) exhiben flujos de permeado más altos, así como altos porcentajes de rechazo de sales, con respecto a la membrana convencional (membrana blanco, NF1) preparada por el método de PI. Por otro lado, las membranas de NF con nanoestructuras de OG con alto grado de funcionalización (NF4, NF7 y NF13), muestran altos valores de flujo de permeado más alto, con respecto al resto de las membranas, atribuido a tamaños de poro mayor y/o mayor hidrofiliidad en la capa de poliamida.

Las membranas preparadas con OG-N (NF8, NF9 y NF10) obtuvieron porcentajes de rechazo de sales alto con respecto a las demás membranas, este comportamiento se puede atribuir a la densidad de carga negativa aportadas por los grupos amina presentes en la superficie de la membrana, que interactúan con los iones divalentes de  $\text{SO}_4^{2-}$ .

Finalmente, se deduce que la funcionalización de nanomateriales como OG y NTC con grupos amina y cloruro de acilo puede mejorar la hidrofiliidad, los valores de flujo permeado, la rugosidad y la morfología de las membranas, entre otras características.

## Nomenclatura

Abreviatura	Descripción
AC	Acetato de celulosa
AFM	Microscopia de fuerza atómica
BET	Brunauer, Emmett y Teller
BTC	Carbonato de bis(triclorometilo), Trifosgeno
CN	Celulosa en red
DETA	Dietilentriamina
DMA	Análisis dinámico mecánico
DMAC	Dimetil acetamida
DMF	Dimetil formamida
ED	Electrodialisis
FTIR	Espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier
IF	Inversión de fases
MD	Destilación de membrana
MED	Destilación de efecto múltiple
MF	Microfiltración
MPD	<i>m</i> -fenilendiamina
MSF	Destilación flash multi-etapa
MWCO	Peso molecular límite
NF	Nanofiltración
NMP	<i>N</i> -metil-2-pirrolidona
NTC	Nanotubos de carbono
OG	Óxido de grafeno
OG-Cl	Óxido de grafeno con grupos cloruros
OG-N	Óxido de grafeno con grupos aminas
OI	Ósmosis inversa
PA	Poliamida
PEG	Polietilenglicol
PES	Polietersulfona
PI	Polimerización en interfase
PIP	Piperazina
PSf	Polisulfona, Poli (Bisphenol-A-sulfona)



PSU	Polisulfona recubierta de polidopamina
PVP	Polivinilpirrolidona, Povidona, Polividona
PWP	Permeancia
Ra	Rugosidad superficial
SEM	Microscopia electrónica de barrido
SPS	Polisulfona sulfonada
TEA	Trietilamina
TETA	Tetraetilpentamina
TFC	Composito de película delgada
TFN	Nanocompuesto de película delgada
Tg	Temperatura de transición vítrea
TGA	Análisis termogravimétrico
TMC	Tricloruro de benceno -1,3,5-tricarbonilo, tricloruro de mesoilo
TVC	Evaporación por compresión térmica de vapor
UF	Ultrafiltración
XRD	Difracción de rayos X

<b>Símbolo</b>	<b>Descripción</b>	<b>Unidades</b>
A	Área	m <sup>2</sup>
A <sub>p</sub>	Área efectiva de celda	cm <sup>2</sup> , m <sup>2</sup>
d	Distancia interplanar	m
d <sub>Bragg</sub>	Distancia interplanar por Ley de Bragg	m
PWP	Permeancia	L m <sup>-2</sup> bar <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup>
MWCO	Peso molecular límite	Da
P	Presión	Pa, bar
P <sub>m</sub>	Presión transmembrana	Pa, bar
Q	Flujo volumétrico	L min <sup>-1</sup>
Ra	Rugosidad superficial	Nm
T	Temperatura	°C
t	Tiempo	s, h
t <sub>p</sub>	Tiempo de permeado	s, h

## I. Introducción

Hoy en día, debido a la gran escasez de agua potable que existe en todo el mundo, es necesario realizar investigaciones de procesos de desalinización de agua que permitan su obtención con la calidad necesaria para el consumo del ser humano.

Se ha estimado que las reservas de agua dulce en el planeta son alrededor del 2.5%, sin embargo, es importante mencionar que aproximadamente solo el 0.5% de esa agua dulce se encuentra en zonas accesibles para el ser humano, ya que gran parte de ella está contenida en glaciales, hielo, nieve, etc. Por otro lado, aproximadamente el 41% de la población mundial se encuentra viviendo en regiones áridas, lo que indica que una gran parte de la misma vive en regiones donde es escaso este recurso natural, tan vital e importante para el ser humano [1].

Las investigaciones y avances científicos han desarrollado diferentes tecnologías de desalinización de agua en todo el mundo desde el siglo pasado. Tecnologías basadas en procesos de separación térmicos como la destilación *flash* multi-etapa (MSF, por sus siglas en inglés), basada en fundamentos térmicos como la caída de presión y temperatura; la destilación de efecto múltiple (MED, por sus siglas en inglés), que trabaja mediante la producción de vapor y reducción de presiones; la compresión térmica de vapor o evaporación por compresión de vapor (TVC, por sus siglas en inglés), basada en el fenómeno del punto de ebullición y, por último, la cogeneración, que consiste en el aprovechamiento del calor generado por ciclos combinados a partir de máquinas térmicas, como lo son las turbinas a gas, entre otras.

Asimismo, también existe la tecnología de membranas, las cuales son las alternativas más comunes, de fácil operación y una alternativa asequible, en comparación a las tecnologías térmicas. Una membrana es una película delgada que separa dos fases y está actúa como barrera selectiva al transporte de materia dependiendo de la aplicación que se requiera. Por lo general, es necesario que presenten características o propiedades intrínsecas importantes como tener una alta permeabilidad y selectividad de contaminantes.

Dentro de la tecnología de membranas existen cuatro tipos de procesos que son empleados para el tratamiento de agua y otras aplicaciones: microfiltración (MF), ultrafiltración (UF), nanofiltración (NF) y ósmosis inversa (OI). La diferencia principal que hay entre un proceso y otro es el tamaño de poro. La MF y la UF tienen intervalos de tamaño

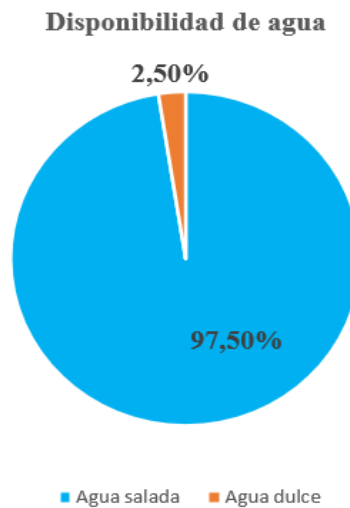
de poros entre 0.1 – 10  $\mu\text{m}$  y entre 10 – 100 nm, respectivamente. El primer proceso permite rechazar bacterias y suspensiones sólidas, en cambio, la UF además de poder rechazar lo anterior, también restringe el paso de virus y macromoléculas. La NF presenta poros entre 1 – 10 nm, por lo que es capaz de rechazar algunos iones divalentes y moléculas pequeñas, además de todos los componentes anteriormente mencionados. Por último, la tecnología de OI tiene poros menores a 1 nm, logrando rechazar todo tipo de partículas suspendidas como iones monovalentes, divalentes; sustancias inorgánicas como iones aluminio, sulfato; compuestos orgánicos y microorganismos, etc. Sin embargo, uno de los principales inconvenientes de la tecnología de OI, con respecto a su símil de NF son los bajos valores de flujo de permeado y sus altas presiones de operación.

Existe un principal interés por las membranas de NF, las cuales, desde hace varios años, han querido reemplazar en gran medida a las membranas de OI, debido a sus bajos costos operacionales y a las atractivas características fisicoquímicas que estas poseen, e inclusive se pueden modular dichas propiedades, lo que convierte a la tecnología de NF en una excelente alternativa para implementar en los sistemas de desalinización de agua.

En las membranas de NF se consideran características como permeabilidad, rechazo de iones o sales, rugosidad en la superficie, etc. Sin embargo, mediante la manipulación a escala nanométrica, es posible incorporar nanomateriales que le confieran propiedades únicas a estas membranas, como es el mejoramiento de la hidrofiliidad, tolerancia al bioensuciamiento, etc., siendo estos, factores de incidencia que ponen en desventaja a estas membranas con respecto a otras técnicas de desalinización. Por ello, surge la necesidad de modificar las membranas de NF, a través de la incorporación de nanomateriales, como el óxido de grafeno (OG) y los nanotubos de carbono (NTC), los cuales son capaces de mejorar el desempeño de las membranas de NF, ya que poseen propiedades excepcionales, tales como gran área superficial, gran hidrofiliidad, alta conductividad eléctrica, buena capacidad de transporte, así como favorecer la auto limpieza de las membranas, a través de la actividad antibacteriana.

## II. Planteamiento del problema

Según un gráfico estadístico circular, publicado por el Sistema Nacional de Información del agua (SINA) en México, se estima actualmente que la distribución global de agua aproximada en el mundo está dividida en un 97.5% de agua salada y un 2.5% de agua dulce tal como se puede observar en la Figura 1 [2].



**Figura 1.** Distribución global de agua.

Buscar la manera de asegurar el suministro de agua potable para la cadena alimenticia, ecosistemas y supervivencia del ser humano se ha convertido en uno de los mayores retos para diferentes grupos de investigación. Asimismo, debido a la gran cantidad de agua salada que existe en el planeta, la idea de poder obtener el agua potable del mar es altamente atractiva, debido a la alta disponibilidad; es por ello que muchas de las tecnologías se enfocan en la desalinización de agua de mar, considerando las membranas, especialmente las de NF, pues es una posible solución a los procesos de desalación de agua, ya que estas pueden implementarse a bajo costo; actualmente, se requiere el desarrollo de la aplicación o técnica más adecuada y eficiente de estas membranas, puesto que a pesar de que presentan algunas ventajas como un bajo costo operacional de planta, en comparación con una planta de OI, debido a que trabaja con menos presión en el agua de alimentación, tienen algunas limitaciones importantes como la producción a gran escala, un rechazo inferior principalmente de iones cloruros y iones sodio, los cuales son capaces de remover los sistemas de OI. Es por ello que se realiza esta investigación, con el objetivo de aumentar el rechazo de solutos, sin comprometer significativamente la permeancia de la membrana a través de la incorporación de nanoestructuras de carbono.

Además, es importante mencionar que las membranas de NF pueden ser modificadas, modulando algunas de sus características y propiedades, lo cual mejora notablemente la operación de esta tecnología y de esta manera lograr mejorar algunas características esenciales, como alta permeancia de agua pura (PWP), alto rechazo de sales, bajas presiones operacionales, actividad antimicrobiana dentro de la capa de rechazo, alargando los tiempos de mantenimiento, etc. Una de las estrategias para modular las propiedades de las membranas de NF es a través de la incorporación de nanomateriales como el OG y los NTC modificados, los cuales aumentan la hidrofiliidad y retardan la aparición de la película de bioensuciamiento.

### **III. Justificación**

Este proyecto de tesis contempla la preparación de membranas de NF con la incorporación de OG y NTC modificados, para evaluar diferentes aspectos de operación, tales como la permeabilidad, rechazo de sales, resistencia al bioensuciamiento y efectos de la polarización de la concentración, a través del estudio de la morfología y composición de las membranas de NF, pensando en una potencial aplicación como membranas para desalinización de agua.

Este trabajo es de gran relevancia, ya que impacta en el programa nacional estratégico (PRONACES), en el tema del agua, además, el desarrollo de nueva tecnología en materia de desalinización del agua permitirá en el futuro abastecer de este vital líquido a poblaciones que carecen de los recursos hídricos para labores esenciales. Es pertinente mencionar que existe poca cantidad de artículos reportados en cuanto a membranas de NF, donde la capa de poliamida (PA) crece sobre las nanoestructuras de carbono, lo cual permite obtener capas de PA más densas y con mayor hidrofiliidad [46]; sin embargo, existen un buen número de publicaciones sobre membranas de NF en las que se incorporan otras nanoestructuras, tales como alúmina, materiales cerámicos zwitteriones [52], NTC [55,56,57] y OG sin modificar [36, 45], etc.

Es importante mencionar que, en la mayoría de los trabajos reportados, las nanoestructuras se adicionan físicamente en las soluciones precursoras de la reacción de PI, por lo que estas nanoestructuras quedan embebidas en la capa de PA y las propiedades fisicoquímicas de los nanomateriales son desaprovechadas, además, las nanoestructuras son esparcidas sobre la capa superficial de la membrana de manera aleatoria, con una morfología irregular [43,44,46].

En este proyecto de tesis, se desarrollaron membranas de NF donde la incorporación de las nanoestructuras dentro de la membrana fue como soporte de la capa de PA, por lo que la nanoestructura brinda soporte a la capa polimérica, permitiendo así una mejor exposición de la nanoestructura, mejorando los parámetros de operación y presentando mejores propiedades en cuanto a la PWP y la remoción de sales y azúcares a bajas presiones operacionales. Además, incorporar las nanoestructuras de carbono puede mejorar de forma significativa otras características importantes de la membrana como la rugosidad y por ende retardar el bio ensuciamiento en la superficie de la membrana, alargando la vida útil.

## IV. Objetivos

### 4.1 Objetivo General

Desarrollar membranas de NF para procesos de desalinización de agua, incorporando nanoestructuras de carbono como OG y NTC modificadas químicamente con grupos N- y Cl- para su incorporación covalente en la capa poliamida (PA).

### 4.2 Objetivos Específicos

a) Sintetizar OG y NTC de pared múltiple, mediante el método modificado de Hummer y el método de nebulización pirolítica, respectivamente.

b) Modificar químicamente las nanoestructuras (OG y NTC) con grupos amina y grupos cloruro de acilo por el método solvotermal y el método de cloración, respectivamente.

c) Realizar la caracterización fisicoquímica de los nanomateriales por técnicas como análisis termogravimétrico (TGA), difracción de rayos X (XRD), espectroscopia Raman, y espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR).

d) Preparar membranas de nanofiltración (NF), empleando los materiales sintetizados, estudiando:

- El efecto del grado de funcionalización en las nanoestructuras: alto, medio, bajo.
- El efecto de la distribución de las nanoestructuras: fase acuosa, orgánica y mixta.

e) Estudiar la morfología y el rechazo de las membranas preparadas por técnicas como: permeación de agua (PWP), peso molecular límite (MWCO), ángulo de contacto, microscopia electrónica de barrido (SEM) y microscopia de fuerza atómica (AFM).

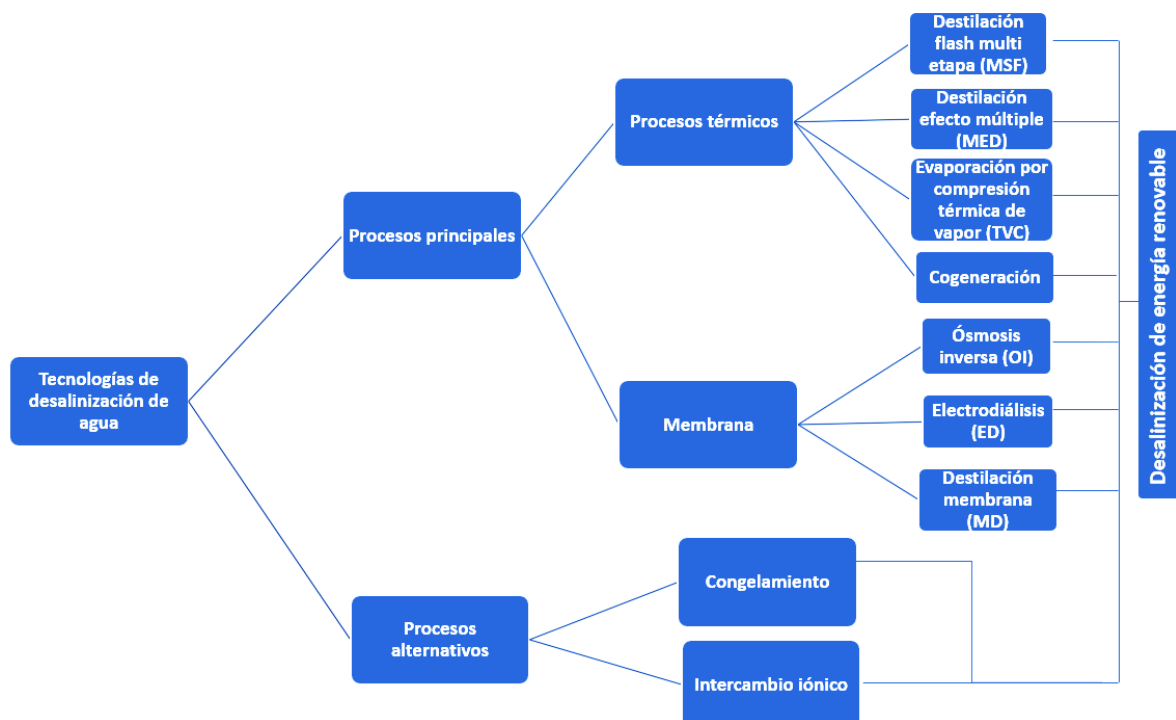
f) Evaluar la capacidad de rechazo de sales ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$  y  $\text{MgSO}_4$ ) en las membranas sintetizadas.

## V. Antecedentes

En este capítulo se pretende exponer de forma significativa el marco teórico de los diversos antecedentes que existen, relacionados con este proyecto y que sirven de base para desarrollar nuevas ideas. Inicialmente, se presentan los sistemas de desalinización de agua que actualmente son desarrollados y la posible clasificación, así como de las membranas, especialmente la de NF. Posteriormente, se exponen de manera concisa algunos proyectos basados en la incorporación de las nanoestructuras de OG y NTC a las membranas de NF.

### 5.1 Sistemas de desalinización de agua

En la Figura 2 se muestra un esquema con la clasificación de las tecnologías para la desalinización de agua que están reportadas actualmente en la literatura [3].



**Figura 2.** Clasificación de las tecnologías para desalinización de agua [3].

A pesar de que existen diversas tecnologías para la desalinización del agua como se ilustra en la figura anterior, se ha comprobado que los procesos basados en la tecnología de membrana son más eficientes en cuanto a operatividad y costos, con respecto a otros métodos de desalinización.



### 5.1.1 Tecnologías de desalinización de agua por procesos térmicos

Dentro de las tecnologías de procesos térmicos para la desalinización de agua se tiene el proceso de destilación de efecto múltiple (MED, por sus siglas en inglés), la destilación *flash* multi-etapa (MSF, por sus siglas en inglés), la evaporación por compresión térmica de vapor (TVC, por sus siglas en inglés), la cogeneración, etc [1].

La MED es uno de los procesos más antiguos y consiste en la producción de vapor en el sistema por dos formas. La primera resulta por la generación de vapor producido por un intercambiador de calor, lo que provoca que parte del agua se evapore y parte de este sea transportado a la siguiente etapa. La segunda forma es por la pérdida de presión, que se da durante cada etapa; sin embargo, a diferencia de MSF, no existe un punto de ebullición súbito durante las etapas, sino que se van reduciendo las pérdidas de calor que se generan entre una etapa y otra, de esta manera generar la mayor cantidad posible de agua destilada [4].

La MSF funciona bajo algunos fundamentos térmicos, inicialmente se extrae el agua de mar mediante bombas y se precalienta en un condensador antes de entrar a la cámara de destilación, posteriormente mediante el efecto *flash* se genera una evaporación súbita produciendo la destilación de agua en cada etapa a través de un intercambiador de condensación presente dentro de cada cámara de destilación; sin embargo, se debe considerar que una de las desventajas de esta tecnología es que a medida que el agua es transportada por los tubos del intercambiador en cada etapa, se genera una caída de presión y de temperatura consecuentemente [4].

La TVC se da por el fenómeno de elevación del punto de ebullición, el cual consiste en la condensación del vapor a una temperatura por debajo de la temperatura de ebullición del agua de mar. Sin embargo, esta tecnología a diferencia de las anteriores se usa a baja escala, ya que los flujos de agua potable generados con esta planta son pequeños en comparación con MSF y MED [4].

La cogeneración es una de las tecnologías más usadas actualmente en muchas empresas de medio ambiente, debido a la producción simultánea de calor y electricidad a partir de energías renovables. Sin embargo, para el enfoque de la desalinización de agua se necesitaría que se produjera agua y electricidad. En esta tecnología se da el aprovechamiento de la energía térmica generado por procesos de combustión, como, por ejemplo, una turbina de gas y posteriormente mediante un ciclo Brayton combinado se logra la recuperación del

mismo calor y para su utilización. Además, una de las ventajas de esta tecnología es el aumento en la eficiencia energética.

Finalmente, cabe mencionar que las tecnologías MED y MSF necesitan un mayor gasto de energía para el funcionamiento del proceso, requieren mucho más trabajo y al requerir mayor consumo de energía eso se ve reflejado en los costos de operación [1].

### **5.1.2 Tecnologías de desalinización de agua por membrana**

Las tecnologías desarrolladas para la desalinización de agua mediante la implementación de membranas son la OI, la electrodiálisis (ED) y la destilación con membrana (MD, por sus siglas en inglés) [1].

La OI es la tecnología más empleada actualmente por muchos países, ya que es la tecnología que permite la eliminación de todo tipo de contaminantes en un 99%. Sin embargo, el uso de altas presiones operaciones de trabajo generan altos costos del proceso, debido a que las membranas empleadas son densas y sus poros son inferiores a 1 nm. El principio de funcionamiento consiste en la eliminación de moléculas e iones presentes en el agua de mar, el agua logra pasar a través de una membrana semipermeable porosa por el principio de ósmosis, solo que de manera inversa, es decir, que el flujo va de una solución más concentrada a una solución menos concentrada aplicando altas presiones, es decir, mediante una presión mayor a la presión osmótica natural para poder invertir el flujo.

La ED se basa en el principio de filtración usado en los sistemas médicos y el funcionamiento de un riñón. Consiste en la eliminación de moléculas de sal, cargadas eléctricamente, del agua de mar mediante la implementación de membranas selectivas catiónicas y aniónicas, con un flujo iónico impulsado por un campo eléctrico aplicado. Como consecuencia, a medida que los cationes y aniones pasan a través de las membranas la concentración de la salinidad va disminuyendo generando agua dulce [4].

La MD consiste en el paso de las moléculas de vapor a través de una membrana hidrofóbica, manteniendo el flujo a destilar en contacto directo con la superficie de la membrana, pero sin poder penetrarla. La separación que se genera durante el proceso es causada por la misma presión de vapor, ya que, al aumentar la temperatura de la corriente de entrada, incrementa la presión de vapor y por lo tanto, el gradiente de la misma. Sin embargo, este proceso no es muy implementado para destilar agua de mar, ya que la eficiencia térmica es muy baja por las pérdidas de calor que se generan durante todo el proceso y además se

producen efectos de polarización de concentración, disminuyendo así el flujo de permeado final.

## 5.2 Clasificación de las membranas

Las características y propiedades de las membranas están íntimamente relacionadas con el tamaño de los poros y la capacidad de retener solutos de diversos tamaños, lo cual condiciona algunos aspectos de operación, tales como la presión de trabajo, el flujo de permeado, etc. Por lo general, el mecanismo para la separación de solutos en membranas se remite a la exclusión por tamaño, aunque también puede obedecer a fenómenos de repulsión electrostática entre cierto tipo de solutos y la interfase de la membrana. Una clasificación para membranas comúnmente aceptada es (i) microfiltración (MF), (ii) ultrafiltración (UF), (iii) nanofiltración (NF) y (iv) ósmosis inversa (OI).

### 5.2.1 Microfiltración (MF)

Las membranas de MF tienen poros con medidas entre 100 nm a 10  $\mu\text{m}$ . Manejan una presión de operación de 1-2 bar y tienen una PWP superior a 500  $\text{L m}^{-2} \text{h}^{-1} \text{bar}^{-1}$ . Este tipo de membranas se usan para la eliminación de materia no disuelta incluyendo sólidos en suspensión y bacterias, especialmente las bacterias *Cryptosporidium* y *Giardia*, ya que estas bacterias son difíciles de eliminar con la oxidación del cloro. Además, son usadas para el pretratamiento y de esta manera se evita el ensuciamiento de partículas, para la posterior implementación de NF u OI, ya que la MF posee un permeado completamente libre de turbidez [5]. Para describir el flujo que pasa a través de la membrana, de acuerdo con la mecánica de fluidos, se realiza mediante la ley de Darcy, donde se considera la diferencia de presiones y la constante de permeancia para simular el comportamiento del flux (J) en la membrana. La ecuación (1) describe dicha ley y se muestra a continuación:

$$J = \text{PWP} * \Delta P \quad (1)$$

Donde PWP es la permeancia y  $\Delta P$  (delta de presión) es la diferencia de presión [6].

### 5.2.2 Ultrafiltración (UF)

Estas membranas de UF tienen geometría asimétrica y poseen un tamaño de poro alrededor de 10 a 100 nm, permitiendo que tengan la capacidad de lograr la separación de macromoléculas orgánicas grandes, virus, etc. Estas membranas manejan una presión de operación superior a las membranas de MF (entre 2 – 5 bar) y el valor de PWP está ligeramente por debajo de las membranas de MF (entre los 50 a 500  $\text{L m}^{-2} \text{h}^{-1} \text{bar}^{-1}$ ) [7].

### 5.2.3 Nanofiltración (NF)

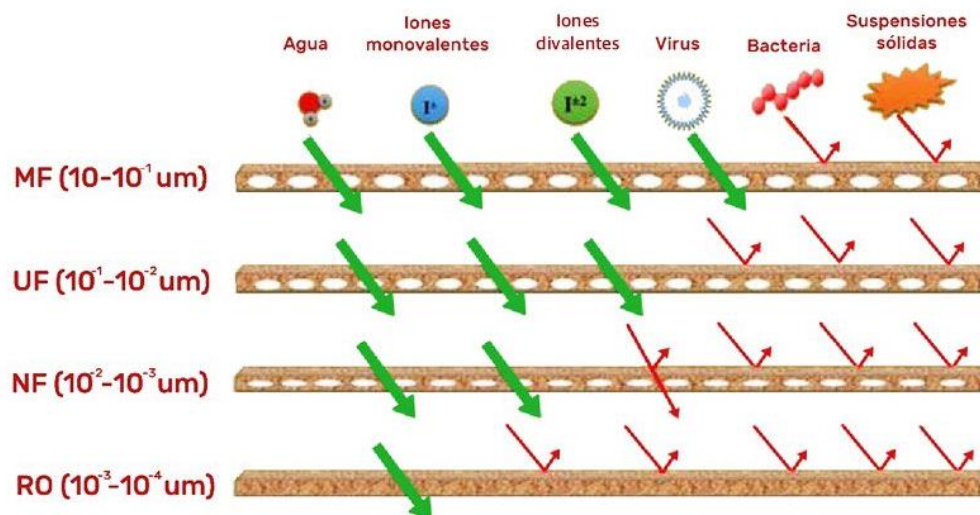
Son membranas capaces de retener iones multivalentes disueltos, moléculas orgánicas pequeñas, etc. El tamaño de los poros y la capacidad de rechazo se ubica en el intermedio entre OI y UF [1]. Trabajan a una presión inferior a 10 bar, como ya se mencionó, y el valor de PWP se encuentra entre  $1 - 50 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1} \text{ bar}^{-1}$ .

En cuanto al porcentaje de rechazo de sales, las membranas de OI rechazan en mayor proporción, sin embargo, las membranas de NF pueden trabajar a bajas presiones, menores a 10 bar, a diferencia de las membranas de OI, lo que implica un ahorro en costos de operación y las hace más interesantes, ya que igualmente poseen un alto índice de rechazo de iones multivalentes.

### 5.2.4 Ósmosis inversa (OI)

Tienen la capacidad de eliminar iones monovalentes de  $\text{Na}^+$  y  $\text{Cl}^-$ , así como sales divalentes y todos los demás solutos de tamaño superior. Normalmente poseen poros muy pequeños de tamaños menores a 1 nm [8]. La unidad de medida del peso molecular límite para las membranas de OI es el Dalton, por tanto, el peso molecular límite para estas es inferior a 100 Da.

Las membranas de OI tienen un excelente índice de rechazo de sales, mayor al 99% con PWP menores al  $1 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1} \text{ bar}^{-1}$  y presiones aproximadas a 60 bar. Sin embargo, manejar este nivel de PWP relativamente bajo, hace que se requiera que este tipo de membranas manejen altos intervalos de presión operacionales para aumentar los valores de PWP, haciéndola una aplicación más costosa con respecto a la NF [9]. Se puede observar en la Figura 3, el rechazo de componentes para cada tipo de tecnología de membrana, de acuerdo con el tamaño de sus poros.



**Figura 3.** Diagrama esquemático de los diferentes tipos de membranas para desalinización de acuerdo con el tamaño de sus poros [10].

Sin embargo, pese a que existen diferentes tipos de membrana, los cuales fueron mencionados anteriormente, muchos científicos e investigadores se han interesado en desarrollar aplicaciones en función de las membranas de NF, ya que estas, a partir de algunas modificaciones, pueden trabajar a bajas presiones, en comparación con las membranas de OI, ofreciendo las mismas ventajas que esta.

Para evaluar el desempeño de las membranas se emplean un conjunto de parámetros entre los que se destaca el peso molecular límite (MWCO, por sus siglas en inglés) y el porcentaje de rechazo de sales. El MWCO de una membrana es la masa molar de un soluto retenido en un 90%. El rechazo de solutos se describe mediante la Ecuación (2):

$$R_i = \left(1 - \frac{C_{p,i}}{C_{F,i}}\right) * 100\% \quad (2)$$

Donde  $C_{p,i}$  y  $C_{F,i}$  son las concentraciones del soluto  $i$  en el permeado y la alimentación respectivamente [5].

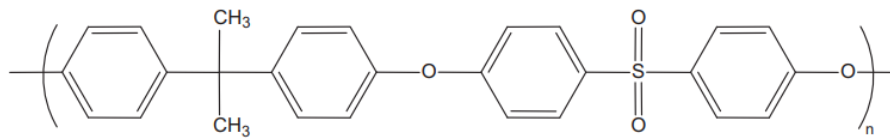
### 5.3 Polímeros usados en la fabricación de membranas

La mayoría de los polímeros empleados para la preparación de membranas de NF y de soporte, pertenecen al grupo de las polisulfonas, debido a las diversas características importantes que poseen como lo es la resistencia a altas temperaturas, así como la tendencia a permitir ser modificables para conferir nuevas propiedades y poseer temperaturas de transición vítreas ( $T_g$ ) que oscilan entre 180 °C y 250 °C. Debido a esas propiedades, es

conveniente que estos polímeros puedan ser usados en algunas aplicaciones exigentes, como lo es la tecnología de membranas, ya que otros materiales poliméricos no logran satisfacer las necesidades de las diversas aplicaciones [11]. A continuación, se describe brevemente algunos de los polímeros empleados en la fabricación de membranas soporte y NF.

### 5.3.1 Polisulfona (PSf)

La PSf pertenece a la familia de los polímeros, es muy estable bajo condiciones ácidas o básicas. Presenta alta resistencia al calor y buenas propiedades mecánicas. Además, es transparente y muy flexible. La temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) oscila alrededor de los 185 °C. Debido a sus propiedades, es comúnmente usada para fabricar membranas de soporte para aplicaciones de NF y OI, reaccionando con disolventes polares de alto punto de ebullición como el *N*-metil-2-pirrolidona (NMP) [12]. En la Figura 4 se muestra la estructura química de la PSf.



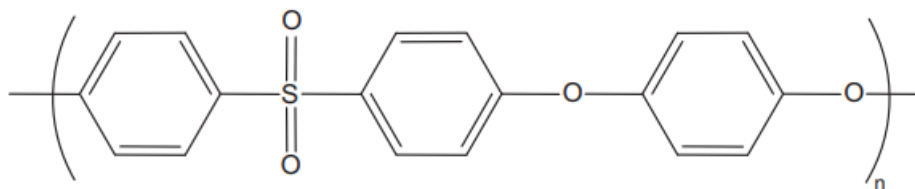
**Figura 4.** Estructura química de PSf [12].

### 5.3.2 Polisulfona sulfonada (SPS)

La SPS presenta características similares a la PSf, con la diferencia estructural de la introducción de un grupo sulfona ( $\text{SO}_3^-$ ) en el grupo arilo que se encuentra unido al oxígeno. Existen diversos compuestos químicos que permiten sulfonar la polisulfona, dependiendo de la aplicación. Por ejemplo, Devrim *et al.*, reportan la sulfonación con clorosulfonato de trimetilsililo en 1,2 dicloroetano para la caracterización de membranas con dióxido de titanio para celdas de combustible de intercambio protónico [13].

### 5.3.3 Polietersulfona (PES)

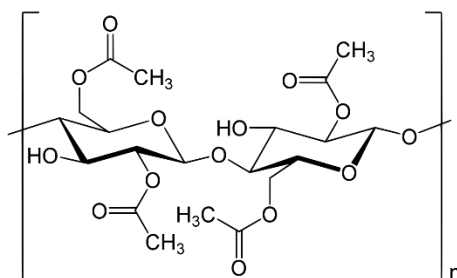
Al igual que la PSf, la PES es un polímero muy importante que presenta una temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) aproximada de 220 °C. También posee una alta resistencia mecánica, logrando una fuerza de tensión alrededor de 83 MPa. PES es usado en diversas aplicaciones, además de la fabricación de membranas, en dispositivos médicos [12]. A continuación, se puede observar la estructura química del PES en la Figura 5.



**Figura 5.** Estructura química de la PES [12].

### 5.3.4 Acetato de celulosa (AC)

El AC forma parte de los polímeros y fue descubierto hace muchos años por Schutzenberger en 1865 y posteriormente desarrollado por Franchimont y Miles entre 1879-1903. A partir de 1929 se empezó a comercializar y a usarse en diferentes aplicaciones. Luego de algunos años, se empezó a utilizar para la fabricación de membranas de NF y OI. La obtención de AC ocurre por la reacción entre la celulosa con el anhídrido acético, siendo soluble en acetona. Tiene características interesantes, entre ellas se puede destacar que es un polímero económico, biodegradable y fácil de procesar. Sin embargo, hoy en día, este polímero ha sido desplazado en gran proporción por polímeros derivados de la PSf debido a la baja resistencia térmica y eléctrica en comparación con los derivados de PSf [14]. Se puede observar en la Figura 6 la forma estructural del AC.

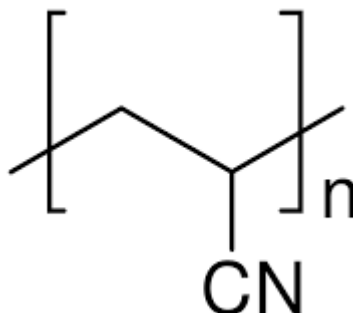


**Figura 6.** Estructura química de AC [14].

### 5.3.5 Poliacrilonitrilo (PAN)

El PAN es un tipo de polímero vinílico fabricado a partir del monómero acrilonitrilo mediante una polimerización vinílica por radicales libres, usado comúnmente para fabricar fibras sintéticas, membranas de UF y fibras huecas para ósmosis inversa (Ver Figura 7). Jeal *et al.*, usaron PAN para fabricar los soportes de las membranas de NF, ya que los grupos funcionales presentes en este polímero como el -CN (nitrilo) se pueden convertir fácilmente en grupos -COOH mediante el tratamiento con NaOH a temperatura ambiente. La aportación de estos grupos en la superficie de la membrana porosa compuesta de PAN, proporciona estabilidad química a la membrana. Asimismo, los enlaces iónicos formados entre las dos

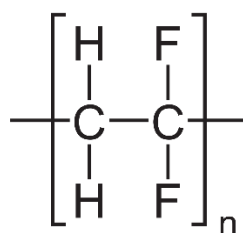
capas afectan positivamente el flujo y el rechazo de las membranas compuestas de PA con este tipo de soporte con grupos -COOH [15].



**Figura 7.** Estructura química de PAN [16].

### 5.3.6 Fluoruro de polivinilideno (PVDF)

El PVDF o también llamado polifluoruro de vinilideno pertenece a la familia de los fluoropolímeros termoplásticos semicristalinos y se utiliza comúnmente en aplicaciones con alta pureza y resistencia química como, por ejemplo, resistencia a solventes, ácidos bases, etc. Además, tiene un punto de fusión relativamente bajo (alrededor de 177 °C), con extraordinarias propiedades piezoeléctricas. Miranda *et al.*, reportaron la síntesis y caracterización de membranas piezoeléctricas en base a PVDF utilizando la técnica de *electrospinning* [17]. En la Figura 8 se muestra la forma estructural del PVDF.

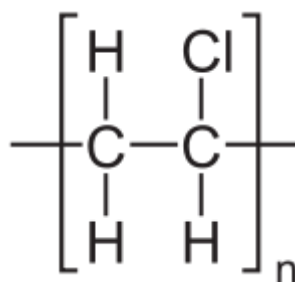


**Figura 8.** Estructura química de PVDF [16].

### 5.3.7 Cloruro de polivinilo (PVC)

El PVC o también conocido como polivinilo de cloruro es un polímero que se obtiene a partir del craqueo del petróleo, es decir, por el rompimiento de enlaces para lograr diferentes propiedades (Ver Figura 9). Es un polímero muy versátil, presente en la industria y existen de dos tipos, los rígidos y los flexibles. Vatanpour *et al.*, presentan una investigación para la mejora de membranas de NF a base de PVC con la incorporación de NTC modificados con trietilentetramina para usar en el tratamiento de aguas residuales de tintes; sin embargo, cabe mencionar que este tipo de polímero es un poco hidrofóbico, por lo que mediante modificación con aditivos se puede volver hidrofílico [18].





**Figura 9.** Estructura química del PVC [18].

#### 5.4 Métodos de preparación de membranas soporte y NF

Hoy en día existen diversos métodos de preparación de membranas de NF, así como de soporte para conferirle mejores propiedades a las membranas. En un principio, se desarrollaba tecnología de membranas de NF a base de AC, sin embargo, tenían algunas limitantes, como la densidad y morfología, ya que esto hacía que la membrana presentara baja permeabilidad, así como un alto índice de ensuciamiento en la membrana [19]. Por ello, se han desarrollado nuevos métodos de preparación que involucran otro tipo de materiales poliméricos que mejoran las propiedades de las membranas de soporte y las membranas de NF. A continuación, se describen algunos métodos de preparación para membranas de soporte, así como de NF.

##### 5.4.1 Inversión de fases

Mediante el método de inversión de fases (IF) se fabrican las membranas de soporte de UF. Existen diversas técnicas para obtener una membrana soporte; sin embargo, la más utilizada es la técnica de precipitación por inmersión, reportada por Lin *et al.*, la cual consiste en la preparación de una solución polimérica conformada por un polímero poco soluble en agua, y un disolvente con alta afinidad por el agua [20].

Dentro de los polímeros más comunes que se pueden emplear en la solución, se encuentra la familia de las polisulfonas, y pueden ser la Poli (Bisphenol-A-sulfona) (PSf) ilustrado en la Figura 4 y la poliétersulfona (PES) ilustrado en la Figura 5. Estos polímeros confieren propiedades importantes a las membranas soporte, como lo son la resistencia mecánica y alta flexibilidad. Dentro de los disolventes hidrofílicos, capaces de disolver al polímero se encuentra *N*-metil-2-pirrolidona (NMP), *N, N*-dimetilformamida (DMF) y *N, N*-dimetilacetamida (DMAC).

El proceso de IF consiste en sumergir el papel soporte gradualmente en un baño de coagulación, mientras que la solución polimérica se empieza a impregnar sobre dicho papel al

mismo tiempo, generando la formación de una capa polimérica con un espesor controlado sobre él. Debido a que el solvente es hidrofílico, tiende a ser fácilmente desplazado hacia el agua, mientras que el polímero se queda adherido sobre el papel. Este desplazamiento del solvente que ocurre durante el baño de coagulación, genera poros en la estructura de la membrana, produciendo membranas de UF que se pueden usar como soporte de las membranas de NF. A continuación, en la Figura 10 se muestran las etapas del método de IF.



**Figura 10.** Método de IF para preparación de membranas soportes.

#### 5.4.2 Polimerización en interfase (PI)

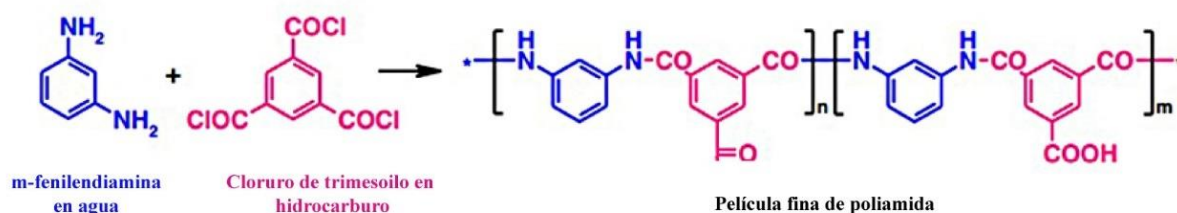
Este método de PI, también llamado policondensación, es comúnmente empleado para la fabricación de membranas de NF. Consiste en la formación de una capa fina mediante la PI sobre la superficie de un soporte poroso, por lo general de UF o MF, previamente obtenido por la técnica de IF.

Las primeras membranas fabricadas mediante esta técnica fueron desarrolladas por Cadotte *et al.*, entre 1970-1980. Sus membranas fueron fabricadas mediante PI, dando lugar a la formación de un compuesto de capa fina (TFC, por sus siglas en inglés) de polímero conformado por poliepiamina/amida sobre una capa de soporte microporosa a base de PSf [21]. Cadotte *et al.*, reportaron dentro de sus experimentos con esta técnica, resultados favorables para esa época, pues la membrana a la que ellos denominaron como FT-30, fue recortada en cupones de 3 pulgadas de diámetro y posteriormente montada en un sistema de prueba de OI de flujo conectado en serie, el cual fue desarrollado por North Star. La membrana fue caracterizada a una presión de 1000 psi con agua de mar sintética, obteniendo como resultado un alto rechazo de sales del 99.6% y una tasa de permeado de  $0.74 \text{ L m}^{-2} \text{ bar}^{-1} \text{ h}^{-1}$  (30 gfd) [21].

Después de algunos años, entre 2005-2007, se empezaron a desarrollar membranas mediante PI modificadas con nanocompuestos. Por ejemplo, Jeong *et al.*, fabricaron membranas por PI añadiendo nanopartículas de zeolitas dispersas dentro de la película de PA [22].

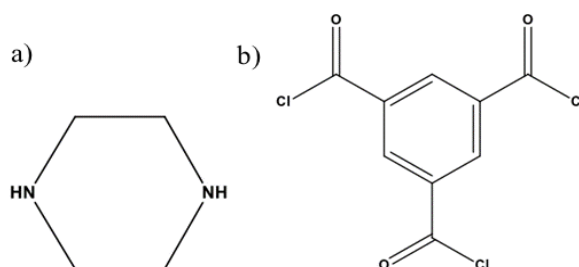
Básicamente, en esta técnica de PI se emplean dos tipos de soluciones inmiscibles, una solución acuosa y otra solución orgánica [23]. Para la solución acuosa se pueden usar monómeros reactivos comunes, como las diaminas, la piperazina (PIP) y *m*-fenilendiamina aromática, que pueden ser solubles en agua. Mientras que para la solución orgánica se emplean monómeros de cloruro de acilo, tales como el cloruro de trimesoilo (benceno-1,3,5-tricarbonilo) o por sus siglas en inglés también conocido como TMC y el cloruro de isoftaloilo, los cuales son inmiscibles en agua [24].

La Figura 11 muestra la estructura de *m*-fenilendiamina, usado en la fase acuosa y el TMC, usado en la fase orgánica, para la fabricación de membranas por PI, comúnmente desarrolladas para aplicaciones de NF y OI.



**Figura 11.** Reacción química entre *m*-fenilendiamina y TMC, para la formación de la capa de poliamida [24].

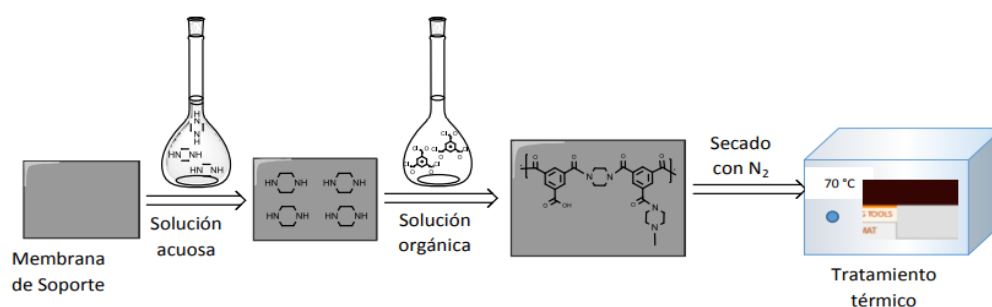
Posterior a la preparación de la solución acuosa y orgánica, se agrega a la membrana de soporte la solución acuosa con alguna diamina, como la piperazina (PIP) en una concentración entre 0.4 – 1.0% y la solución orgánica, usualmente TMC entre 0.2 – 1.0%. La Figura 12 muestra las estructuras químicas de las sustancias empleadas para la preparación de las membranas de NF, las cuales reaccionan estando en contacto en la interfase y logran formar la capa de PA sobre la superficie.



**Figura 12.** Estructura de las sustancias utilizadas para la preparación de las membranas para NF: a) piperazina y b) 1,3,5 triclouro tricarbonil benceno (TMC) [25].

El exceso de solución que queda sobre la superficie de la membrana formada por PI es decantado y luego retirado de la interfase mediante la aplicación de  $N_2$ , con el fin de detener la reacción y evitar generar una capa de polímero muy densa. Finalmente, mediante un tratamiento térmico o proceso de curado se termina de cubrir los poros del soporte con el entrelazamiento de las cadenas de PA [20].

Estas características que se le confieren a las membranas mediante PI pueden modularse, dependiendo de la selección de los monómeros, el espesor final de la capa de PA, la morfología, así como la variación en la concentración de solución acuosa y orgánica, tipos de aditivos que se le incorporen para modificaciones, etc. A continuación, en la siguiente figura se ilustra el método por PI para la fabricación de membranas de NF (Ver Figura 13).



**Figura 13.** Esquema del método por PI [20].

### 5.5 Síntesis de membranas por inversión de fases y polimerización en interfase

Para la síntesis de membranas soporte y de NF se emplean diversos métodos, de los cuales se pueden destacar la IF y PI como se describieron anteriormente.

Las propiedades de las membranas, así como la selectividad dependen en gran medida de las propiedades de los monómeros empleados durante la síntesis de PI, ya que los grupos funcionales presentes en cada uno de estos monómeros son de vital importancia al momento de ocurrir la reacción de policondensación.

Las membranas preparadas por el método de PI, exhiben mejores propiedades de superficie, siendo más lisas o menos rugosas y además poseen una mejor hidrofiliidad como consecuencia de los monómeros que contienen grupos funcionales polares [21, 23].

Por otra parte, al mejorar la hidrofiliidad de la membrana repercute directamente en el tema del bioensuciamiento, ya que mejora las propiedades anti incrustantes en la membrana.

---

Por ejemplo, Hung *et al.*, reportaron la síntesis de un monómero de amida zwitteriónica con *N*-aminoetil junto con PIP y TMC, para obtener una mejora en el fenómeno de bioensuciamiento en la membrana, logrando resistir la adsorción bacteriana y el ensuciamiento de proteínas, manteniéndose estable durante 288 h, como consecuencia de la propiedad hidrofílica que presentaba el monómero de amida zwitteriónica [27].

En la mayoría de membranas de NF y OI obtenidas por el método de PI se forma una capa de PA delgada sobre el soporte de la membrana. Entre los monómeros solubles en agua más usados para formar dicha capa se reportan la *m*-fenilendiamina (MPD). Otros menos usados son: *p*-fenilendiamina, PIP, trietilentetramina, *N,N*-diaminopiperazina, *N*-(2-aminoetil)-piperazina y poli(etiliminina) [26].

El uso de MPD es muy común para fabricar membranas por PI. Por ejemplo, Li *et al.*, sintetizaron cuatro grupos funcionales de cloruro de ácido bifenílico con MPD para preparar membranas de película delgada para OI [28]. Del mismo modo, Liu *et al.*, fabricaron una membrana a partir de cloruro de 5-isocianato-isoftaloilo con MPD [29].

Asimismo, también se ha estudiado la modificación de los monómeros solubles en medios orgánicos como el TMC para mejorar el método de PI, ya que dicha modificación puede mejorar propiedades superficiales de la membrana y la naturaleza anti incrustante, tal como lo mencionan Abu-Tarboush *et al.*, quienes añadieron isocianato de fenilo y polietilenglicol (PEG) de peso molecular promedio entre 200 y 1000 Da en una fase orgánica que contenía TMC para incorporar macromoléculas hidrofílicas modificadoras de superficie [30].

Jiang *et al.*, reportaron la mejora de parámetros como la permeabilidad, rugosidad en membranas fabricadas con PIP y TMC. En la Tabla 1 se muestran los resultados que obtuvieron con los diferentes monómeros usados en las respectivas fases manteniendo el TMC en la fase orgánica [31].

**Tabla 1.** Resultados con diferentes monómeros con TMC en fase orgánica [31].

<b>Membrana</b>	<b>Ángulo de contacto (°)</b>	<b>Potencial zeta (<math>\zeta</math>) (mV)</b>	<b>Permeabilidad (<math>L m^{-2} h^{-1} bar^{-1}</math>)</b>
DETA/TMC	$64.5 \pm 0.5$	$-13.7 \pm 0.4$	$3.35 \pm 2.0$
TETA/TMC	$47.0 \pm 0.1$	$-18.9 \pm 0.6$	$4.35 \pm 3.0$
TEPA/TMC	$35.4 \pm 2.2$	$-17.7 \pm 0.5$	$5.10 \pm 4.5$
PIP/TMC	$39.6 \pm 1.6$	$-24.4 \pm 0.8$	$7.50 \pm 6.0$

El valor más bajo de permeabilidad se obtuvo con la amina dietilentriamina (DETA), luego trietilentetramina (TETA), después tetraetilenpentamina (TEPA) y finalmente la piperazina (PIP), que fue el monómero que obtuvo la mejor permeabilidad.

Cuando se emplea TMC para la preparación de membranas, normalmente se mezcla con un solvente orgánico que puede ser hexano, iso-octano o heptano. Es importante controlar los parámetros como la temperatura, la tasa o velocidad con la que se agregan los solventes orgánicos, entre otros aspectos.

Khorshidi *et al.*, evaluaron la permeabilidad en membranas fabricadas por PI con MPD en la fase acuosa, TMC en la fase orgánica y soporte de PES, logrando disminuir el espesor de la capa selectiva de PA [32]. Estos autores fabricaron varias membranas donde los rangos de temperatura de la solución orgánica oscilaban entre  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  a  $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ , observando que las membranas sintetizadas a temperaturas bajo cero presentaban menores espesores, es decir, capas más delgadas de PA, superficies más suaves y humectantes en comparación con las películas de PA obtenidas a  $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ , lo que concluye que el proceso de síntesis a menores temperaturas disminuye el espesor de la capa activa de PA y por ende mejora el parámetro de PWP a través de la membrana [32].

Los resultados obtenidos por Khorshidi *et al.*, se ilustran en la Tabla 2 para las diferentes membranas preparadas por PI a diferentes temperaturas.

**Tabla 2.** Membranas preparadas con TMC a diferentes temperaturas del solvente orgánico [32].

<b>Membrana</b>	<b>Temperatura de heptano (°C)</b>	<b>Ángulo de contacto (°)</b>	<b>Flujo (L m<sup>-2</sup> bar<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup>)</b>	<b>Rechazo de NaCl (%)</b>
TFC-1	-20	53.3 ± 1.2	6.09	94.8
TFC-2	1	56.9 ± 1.1	3.35	97.0
TFC-3	25	81.2 ± 1.6	0.70	98.8
TFC-4	50	66.2 ± 1.0	1.83	99.1

### 5.5.1 Técnicas de caracterización de membranas poliméricas

Las técnicas de caracterización de membranas son fundamentales para poder analizar el comportamiento de los nanomateriales, dependiendo de la aplicación para la cual se desea desarrollar la tecnología. Para el caso de la desalinización de agua mediante la tecnología de membranas poliméricas de NF con adición de nanoestructuras de carbono (OG y NTC) modificadas con grupos aminas y cloruro de acilo es muy importante la caracterización de las mismas, ya que permite analizar y poder entender las interacciones que realizan las nanoestructuras en cuanto a propiedades físicas y químicas que pueden conferir a la membrana de NF y de esta manera mejorar el desempeño de dichas membranas.

Por ello, algunas de las técnicas de caracterización empleadas y comúnmente utilizadas para evaluar el desempeño de las membranas, así como el efecto o comportamiento de las nanoestructuras en ellas, se describen en la Tabla 3.

**Tabla 3.** Técnicas de caracterización en membranas poliméricas.

<b>Técnicas</b>	<b>Tipo de caracterización</b>	<b>Evaluación</b>
<b>Microscópicas</b>	AFM – SEM – TEM	Estructura, morfología y topografía de membranas y nanoestructuras.
<b>Espectrométricas</b>	FTIR – EDS – XPS	Presencia de grupos funcionales, conformación elemental y enlaces químicos.
<b>Térmicas</b>	TGA – TMA - DSC	Descomposición térmica con base en la medición de la masa en función de la T. Medición de Tg.
<b>Mecánicas</b>	DMA	Propiedades mecánicas (tensión, elasticidad, etc.) y viscoelásticas.
<b>Desempeño</b>	PWP – MWCO – BET - Intercambio iónico – ángulo de contacto, potencial zeta ( $\zeta$ ).	Tamaño de poro, rechazo de sales, área superficial, densidad de carga superficial y rechazo de polisacáridos.

Algunas de las caracterizaciones mencionadas con anterioridad en la Tabla 3 se aplicaron y desarrollaron para este trabajo de tesis, con el fin de poder relacionar y analizar el comportamiento de las nanoestructuras en el desempeño de cada una de las membranas.

### **5.6 Membranas de nanofiltración con óxido de grafeno (OG) incorporado.**

Las membranas de NF han sido objeto de estudio desde comienzos del siglo XXI, por lo tanto, se puede decir que durante los últimos 20 años se han estudiado diferentes aplicaciones de este tipo de tecnología de membranas [33].

Se ha generado un enorme interés por la incorporación de nanomateriales a las membranas, especialmente el óxido de grafeno (OG), debido a las extraordinarias propiedades que tiene como la alta durabilidad y las excelentes propiedades fisicoquímicas, como la alta resistencia mecánica, módulo de Young, así como conductividad eléctrica y térmica, mayor área superficial, etc. Esta nanoestructura se define en su forma elemental



---

como una lámina formada por átomos de carbono que forman enlaces con hibridación  $sp^2$  y se encuentra estructuralmente como una red cristalina en forma de panal.

Para el desarrollo de las membranas de NF se han considerado, de acuerdo con Hegab *et al.*, 3 tipos de membranas con base en el OG [10].

- a. Membrana independiente sin OG.
- b. Membrana con superficie modificada con OG
- c. Membrana compuesta con incorporación de OG

También, es importante mencionar que uno de los procesos para obtener el OG es mediante la exfoliación química, incluida dentro de los enfoques de síntesis *top-down* para síntesis de OG. El método más conocido y convencional dentro de la exfoliación química es el método de Hummers, el cual implica la oxidación del grafito mediante agentes oxidantes fuertes en un medio ácido [34].

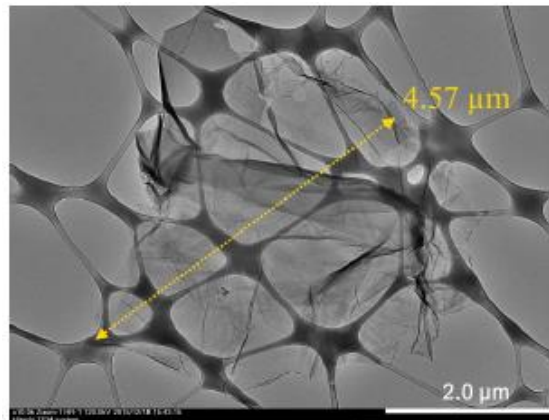
Debido a la clasificación anterior, surgen muchas investigaciones al respecto sobre cómo mejorar la permeabilidad de las membranas teniendo bajas presiones, sin comprometer el porcentaje de rechazo de sales, por ello, una de las estrategias estudiadas fue la de dispersar las nano hojas de OG en los disolventes que contienen monómeros (polar o no polar) durante el proceso de PI [35]. Sin embargo, Ismail *et al.*, realizaron el estudio de la membrana de NF, produciendo la membrana a través de la técnica de PI convencional y realizando modificaciones a ella, es decir, se basaron en esta técnica y pudieron verificar que la solución acuosa de la amina causaba en la membrana de película delgada que contenía nanomateriales, microporos que no permitían tener un permeado y rechazo adecuados. Por ello, al realizar la modificación al método, que básicamente consistió en realizar un pre-cubrimiento al sustrato con nano hojas de OG, y posteriormente hacer una filtración al vacío de una solución acuosa de amina a través del sustrato, justo antes de empezar la reticulación de la PA [36].

Dichas pruebas se basaron en la fabricación de membranas con la técnica modificada, para desarrollar membranas de película fina con nanomateriales (TFN), con  $0.03 \text{ g m}^{-2}$  de OG, y también para membranas de TFC, la cual no contenía nanomateriales. Igualmente, probaron un tercer proceso que fue el de aplicar el método convencional de PI para las membranas de TFC sin nanomateriales agregados, tal como lo establece la Tabla 4 [36].

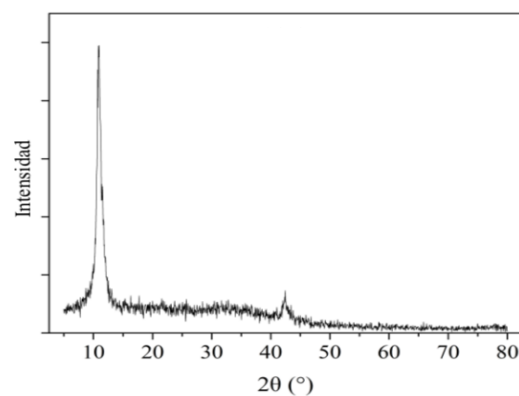
**Tabla 4.** Técnica PI utilizada y OG en la preparación de membranas compuestas [36].

Membrana	Densidad – masa de OG ( $\text{g m}^{-2}$ )	Técnica IP
TFC	-	Laminación (convencional)
TFC-f	-	Filtración
TFN-f 0.03	0.03	Filtración

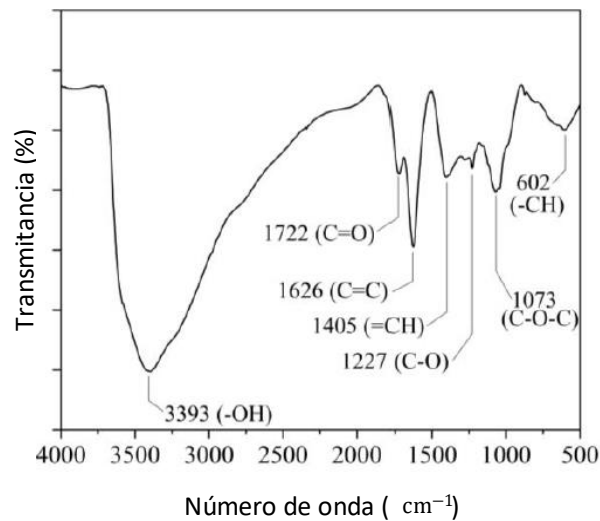
La caracterización del OG empleado en estas membranas se hizo a través de las técnicas de microscopía electrónica de transmisión (TEM), difracción de rayos X (XRD), espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR) y espectroscopia de fotoelectrones de rayos X (XPS). En la Figura 14 se puede apreciar la morfología de las nano hojas de grafeno sintetizadas, empleando la caracterización TEM [36].

**Figura 14.** Imagen TEM de OG [36].

En la Figura 15 se muestra un pico significativo de difracción a  $2\theta$ , aproximadamente a  $11,2^\circ$ , lo que confirma la presencia de OG.

**Figura 15.** Difractograma del OG [36].

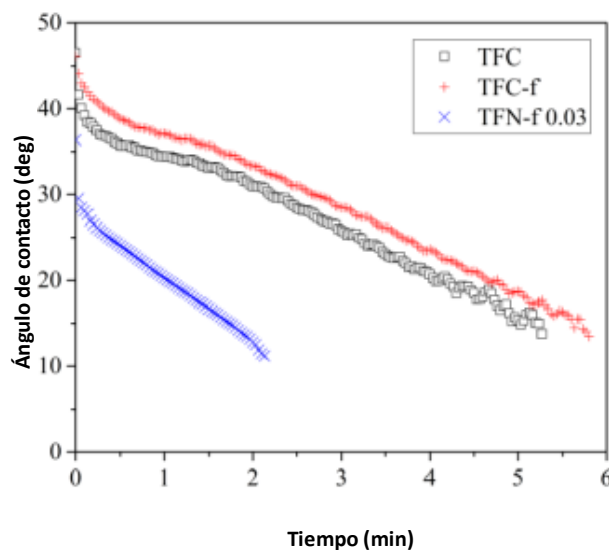
Igualmente, los resultados obtenidos por la caracterización FTIR para evaluar la composición de cada una de las membranas se presentan en la Figura 16.



**Figura 16.** Caracterización del OG por FTIR [36].

El espectro FTIR, que se observa en la Figura 16, muestra la presencia de grupos funcionales de oxígeno en OG. Algunas de las vibraciones que se observan en el espectro de FTIR son el alargamiento -OH, vibración por alargamiento o estiramiento C–O en alcoxi y grupos epoxy, etc. También ilustra un cambio importante de forma convexa a 3393 cm<sup>-1</sup>, lo que muestra realmente que OG es de naturaleza súper hidrófila.

Asimismo, en la Figura 17 se muestra la evolución del ángulo de contacto en las membranas preparadas en esta investigación.



**Figura 17.** Caracterización de ángulo de contacto en las membranas preparadas [36].

En la Figura 17 se puede apreciar que la membrana TFN-f0.03, es decir, la membrana de película delgada con  $0.03 \text{ g m}^{-2}$  de OG, tiene un menor ángulo de contacto en un menor tiempo, lo que quiere decir que, al tener un ángulo menor, tiene más afinidad por el agua o es una membrana con una mayor hidrofiliidad, con respecto a las membranas TFC sin OG por PI y TFC sin OG por el método modificado de PI. Finalmente, los resultados mostraron que se logró obtener un aumento en los PWP, de un 71.7% a 129.4% para las membranas sin OG y con OG, respectivamente.

Los autores atribuyen la mejora en los PWP a la presencia de grupos hidrófilos del OG, los cuales se distribuyeron uniformemente por toda la superficie, la cual presentó también gran mejoría, ya que minimizó la deposición y adsorción de incrustaciones. Esta membrana TFN también mostró un menor grado de deterioro del flujo de agua en la filtración de albúmina de suero bovino y solución de colorante negro reactivo 5 [36].

Por otro lado, Ismail *et al.*, mencionan que actualmente las membranas de NF han tenido un verdadero impacto en las tecnologías para la desalinización de agua. Se ha demostrado que estas membranas tienen increíbles ventajas, brindan altos niveles de flux, manteniendo presiones operacionales bajas, comparado con las membranas comerciales de OI [37,38].

Shon *et al.*, comentan que muchas de las membranas de NF comerciales aún requieren presiones de operación aproximadas entre 7-30 bar, obteniendo un intervalo de PWP entre  $1.5 - 10 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1} \text{ bar}^{-1}$  [39].

Por otro lado, Fang *et al.*, consideran que las presiones operacionales de las membranas comerciales deben ser más bajas, pues en el mercado existen bombas convencionales que desarrollan presiones de operación menores a los 4 bar, sin embargo, mejorar las presiones de operación sin comprometer el porcentaje de rechazo de sales, así como la permeabilidad, sigue siendo un gran reto en la actualidad para las membranas de NF [40].

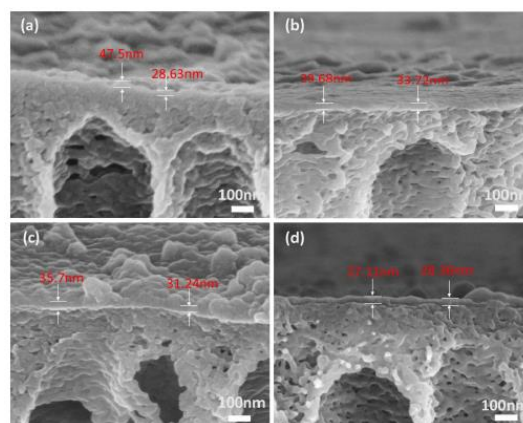
Con el propósito de mejorar las membranas de NF, se han intentado incluir nanomateriales en las matrices poliméricas de estas membranas, en especial el OG y los NTC, aunque también se pueden encontrar reportes donde se incluyen nanomateriales inorgánicos como  $\text{TiO}_2$ , zeolitas, óxido de magnesio y titanio, dióxido de silicio, etc. [41].

El OG ha sido incorporado en membranas de NF sintetizadas a partir de la piperazina (PIP) y cloruro de trimesoilo (TMC), dicha incorporación ha mostrado progresos notables en las membranas de NF, mejorando propiedades mecánicas, brindándole características de hidrofiliicidad, rugosidad en la superficie, así como generando respuestas antimicrobianas al medio [42].

También se menciona que el OG posee una variedad de grupos funcionales que pueden interactuar fácilmente con cantidades bajas de PIP y TMC en la capa activa de la membrana, esto facilita que la membrana pueda trabajar a bajas presiones manteniendo la permeabilidad [43].

En un estudio realizado por Zhao *et al.*, se desarrollaron membranas de NF con TFN por PI, logrando alto nivel de flux con presiones alrededor de los 4 bar, sin comprometer el rechazo de sales, incorporando hojas de OG a la capa activa. Igualmente, evaluaron el comportamiento de la membrana sin el aditivo de las hojas de OG, para poder contrastar y saber la correlación de la concentración de los monómeros sintetizados para la formación de la membrana y la interacción con el OG. Sus evaluaciones se hicieron a partir de la caracterización por microscopia de fuerza atómica (AFM), microscopia de barrido electrónico (SEM) y espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR) [43].

Las imágenes de las membranas de NF de este reporte con diferentes % de OG obtenidas por microscopia de barrido electrónico (SEM) se muestran en la Figura 18.



**Figura 18.** Imágenes SEM de membranas con TFC y OG-TFN al 0.25% de concentración PIP con diferentes % de OG. a) TFC, b) 0.005%, c) 0.010% y d) 0.015% [43].

En la Tabla 5 se muestran los resultados obtenidos de las pruebas de desempeño de las membranas de NF del reporte de Zhao *et al.*, preparadas al 0.25% p/p de PIP con 0 %, 0.005

%, 0.010 % y 0.015 % p/p de OG evaluadas con una presión operacional de 4 bar y concentración de sales ( $\text{MgSO}_4$  y  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) a 1000 ppm.

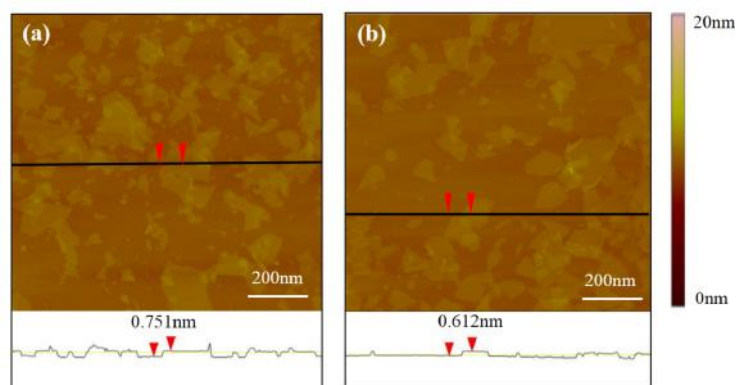
**Tabla 5.** Resultados de desempeño de membranas de TFC y OG-TFN al 0.25% p/p de concentración PIP con diferentes % de OG. [43].

Tipo de membrana	Permeabilidad ( $\text{L m}^{-2} \text{bar}^{-1} \text{h}^{-1}$ )	Rechazo de $\text{MgSO}_4$ (%)	Rechazo de $\text{Na}_2\text{SO}_4$ (%)
TFC 0.000%	11.87	92.2	97.5
OG-TFN 0.005%	12.76	89.6	96.0
OG-TFN 0.010%	<b>15.63</b>	<b>90.5</b>	<b>96.6</b>
OG-TFN 0.015%	8.78	92.4	98.0

Finalmente, los autores concluyen que la membrana con una concentración de 0.25% PIP y 0.010% OG presenta una PWP de  $15.63 \text{ L m}^{-2} \text{h}^{-1} \text{bar}^{-1}$ , superior a algunas membranas comerciales, lo que claramente evidencia el mejoramiento de la capa activa de la membrana con la incorporación del OG, sin comprometer significativamente el porcentaje de rechazo de  $\text{MgSO}_4$  y  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  [43].

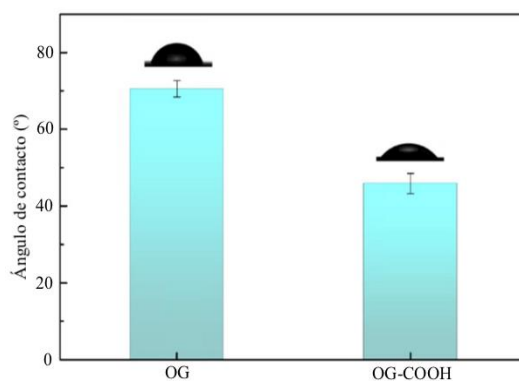
El trabajo reportado por Yuan *et al.*, presenta la mejora del desempeño de membranas de NF con la incorporación de OG funcionalizado con grupos carboxílicos (OG-COOH) en procesos de desalinización, mediante el auto ensamblaje asistido por presión. En el estudio se presenta una comparación de la membrana de NF con OG y otra membrana de NF con OG-COOH. Para funcionalizar el OG-COOH crearon reacciones de sustitución nucleofílica entre los grupos epoxi del OG y los grupos amina de la glicina [44].

En la Figura 19 se pueden observar las micrografías obtenidas por la técnica de caracterización de microscopia de fuerza atómica (AFM), donde se ve claramente una disminución de 0.75 a 0.61 nm del espesor de la lámina, esto debido a la eliminación parcial de los grupos funcionales de oxígeno, causado por el tratamiento alcalino durante el proceso de modificación de los grupos carboxílicos.



**Figura 19.** Micrografías AFM de membranas de NF con a) OG y b) OG-COOH [44].

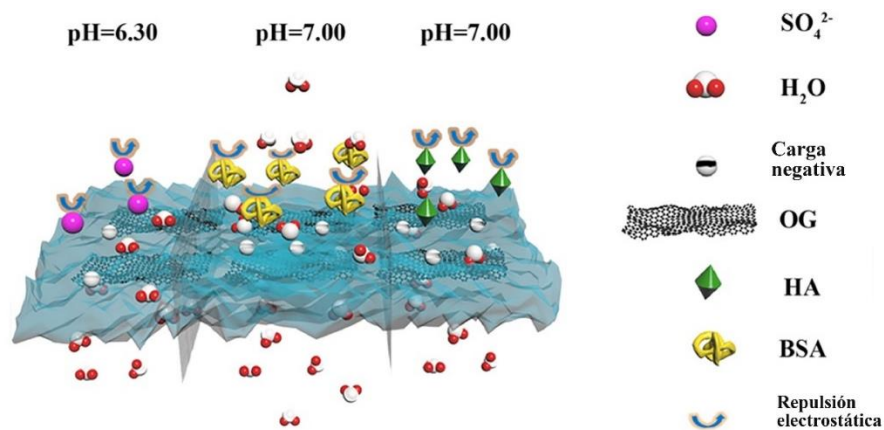
También realizaron la caracterización superficial de las membranas mediante la técnica de ángulo de contacto (Figura 20), para evaluar la hidrofiliicidad de la superficie y propiedades de humectabilidad de la membrana. Las membranas de NF presentan un ángulo aproximado de  $70.5^\circ$  y  $45.9^\circ$  para la membrana OG y la membrana de OG-COOH, respectivamente. Yuan *et al.*, concluyen que la reducción del ángulo de contacto implica entonces que las membranas con OG-COOH presentan una mayor hidrofiliicidad en la superficie, gracias a la presencia de grupos carboxílicos en la membrana.



**Figura 20.** Medición del ángulo de contacto para membranas de NF con OG y OG-COOH [44].

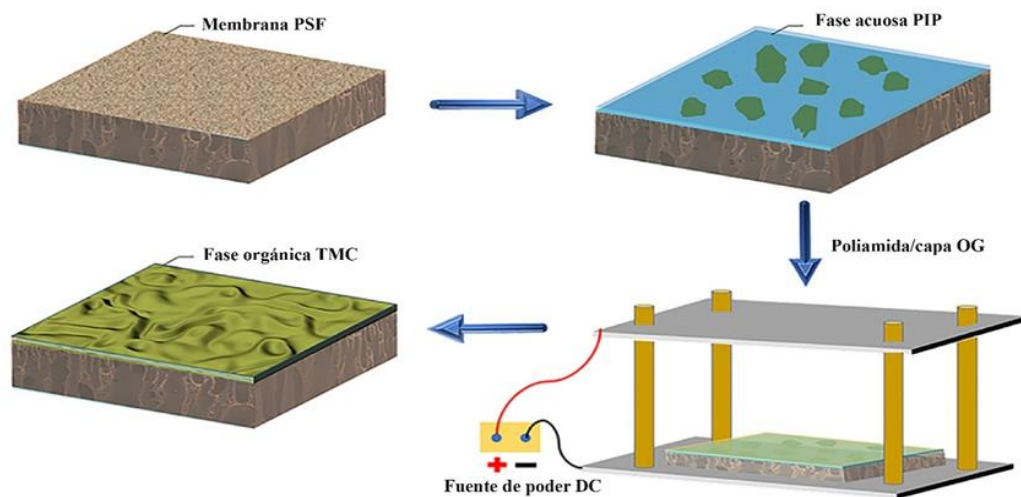
Los resultados obtenidos mostraron mejoras en las propiedades fisicoquímicas, pues las membranas OG-COOH poseían una mayor permeabilidad y mejor rechazo de sales en comparación con las membranas de OG prístino. Además, mejoró la hidrofiliicidad superficial, lo que muestra sin lugar a duda, un gran potencial para la implementación de estas membranas con OG-COOH en los procesos de separación de sales y PWP [44].

Chen *et al.*, plantearon un nuevo método para fabricar membranas de NF modificadas con OG, el método era asistido por campo eléctrico, en la Figura 21 se muestra un esquema de la estructura de las membranas de NF [45].



**Figura 21.** Esquema de membranas de NF con densidad de carga eléctrica superficial [45].

La capa de PA en la membrana de NF se obtuvo por la técnica de PI con TMC en fase orgánica y PIP en fase acuosa, con concentraciones de OG entre  $0.1$  y  $0.5 \text{ mg mL}^{-1}$ , promovido por un campo eléctrico, empleando una membrana de UF de PSf, como soporte (Figura 22).



**Figura 22.** Esquema de preparación de la membrana de NF asistida por campo eléctrico [45].

En la Tabla 6 se pueden ver las diferentes condiciones de preparación de membranas de NF con TMC y PIP, modificando con diferentes cargas de OG y la aplicación del campo eléctrico.



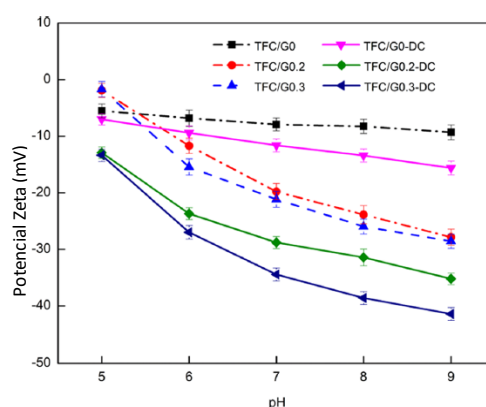
**Tabla 6.** Condiciones de síntesis para las membranas de NF [45].

Muestras	Cantidades de OG ( $\text{mg mL}^{-1}$ )	Tiempo DC (s)
TFC/G0	0	0
TFC/G0.1	0.1	0
TFC/G0.2	0.2	0
TFC/G0.3	0.3	0
TFC/G0.4	0.4	0
TFC/G0.5	0.5	0
TFC/G0-DC	0	60
TFC/G0.1-DC	0.1	60
TFC/G0.2-DC	0.2	60
TFC/G0.3-DC	0.3	60
TFC/G0.4-DC	0.4	60
TFC/G0.5-DC	0.5	60

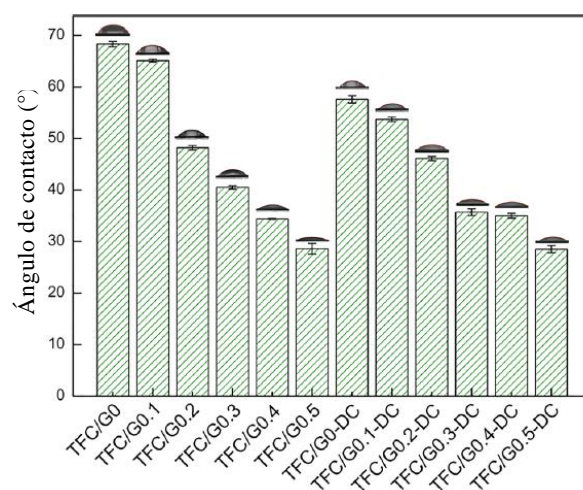
En la Figura 23 se muestra la caracterización por potencial zeta ( $\zeta$ ) con respecto al pH entre 5 y 9, donde se mide la densidad de carga en la superficie de la membrana.

La superficie de la membrana se carga negativamente por los grupos amina y carboxílico y como se puede ver en dicha figura, a medida que se incrementa el contenido de OG, la carga superficial negativa aumenta, así como el pH, a causa de la desprotonación y, por ende, por la presencia de grupos carboxílicos [45].

También la aplicación de un potencial de campo eléctrico propicia que la superficie de las membranas de NF sean aún más negativas.

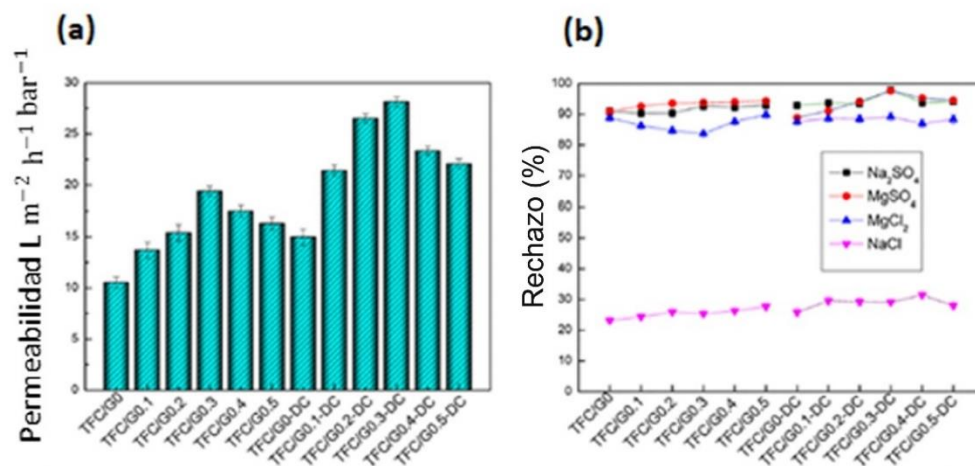
**Figura 23.** Potencial zeta ( $\zeta$ ) de membranas de NF – TFC/OG – TFC/OG-DC [45].

En la Figura 24 se muestra la caracterización por ángulo de contacto para medir la hidrofiliicidad de cada una de las membranas de NF. Se puede observar en ella cómo el ángulo de contacto en las membranas sin carga eléctrica es mayor con respecto a las que tienen carga. Por tanto, se puede ver claramente que las membranas de NF con carga eléctrica y concentración de 0.5 de OG presentan un menor ángulo de contacto, lo que hace que sea más hidrofílica con respecto a las otras. Por otro lado, el efecto de aplicar un campo eléctrico permite disminuir el ángulo de contacto para cargas bajas de OG; sin embargo, a cargas altas de OG, el efecto del campo eléctrico es despreciable.



**Figura 24.** Ángulo de contacto de diferentes membranas [45].

Es importante mencionar que el campo eléctrico inducido para el OG se aplica durante la polimerización para la membrana de NF. Los autores también reportaron que el flujo de permeado mejoró considerablemente, aproximadamente de un 30% mayor con respecto a las membranas TFC- G 0.3 sin la inducción del campo eléctrico. Para estas membranas de NF, con campo eléctrico inducido para TFC – G 0.3 (DC - NF), se obtuvo una tasa alta de permeabilidad de  $28.5 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1} \text{ bar}^{-1}$  (Figura 25(a)), así como altas tasas de rechazo de sales,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (97.6%) y  $\text{MgSO}_4$  (97.3%) (Figura 25(b)) a 4 bar de presión.

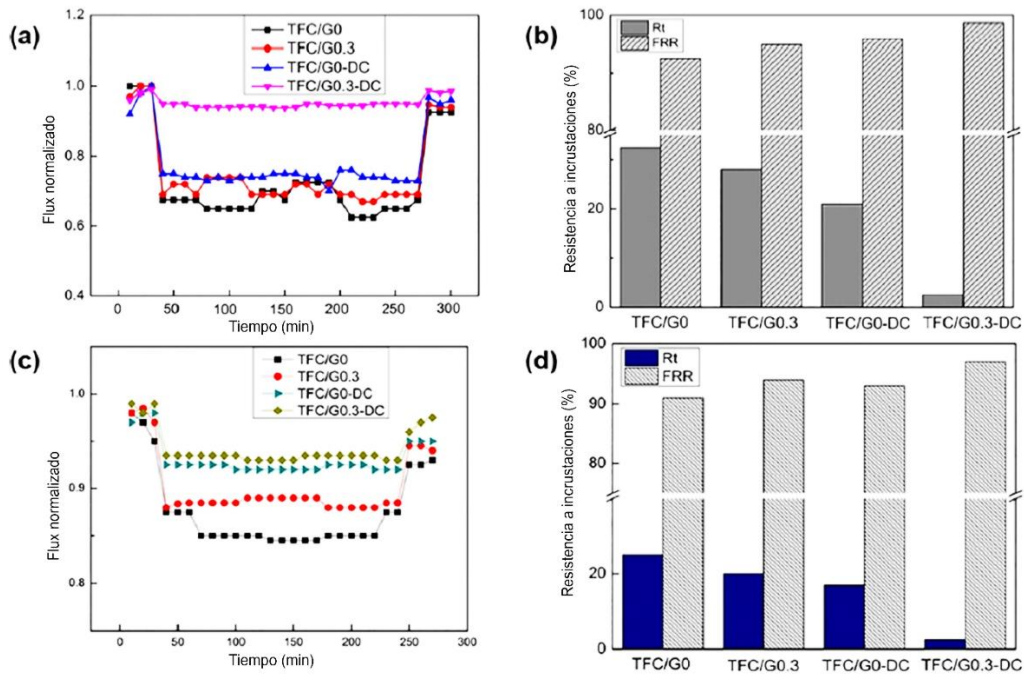


**Figura 25.** a) Permeabilidad, b) Rechazo de sales para membranas TFC/OG y TFC/OG-DC [45].

De igual manera, la inducción del campo eléctrico en las membranas de NF generaron mejoras en cuanto a la tasa de ensuciamiento, ya que les proporcionó a las membranas propiedades anti incrustantes con tasas de recuperación mayores al 95% como se puede observar en la Figura 25(b).

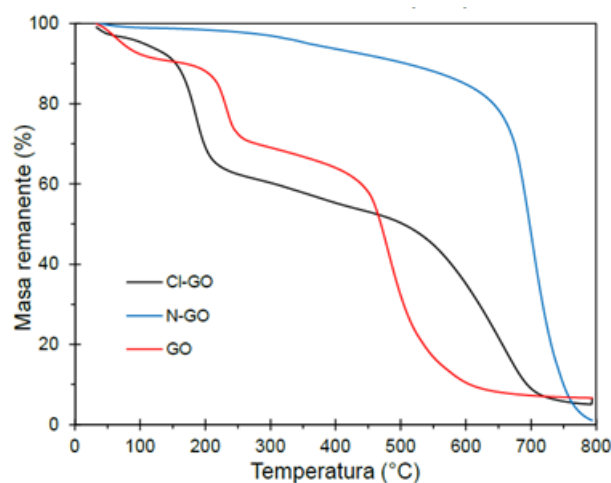
Se puede observar en la Figura 26(a, c) cómo las membranas de NF con OG y carga eléctrica en los diagramas son más estables con respecto al tiempo, tanto para ácido húmico (AH) y albúmina de suero bovino (ASB). La tasa de recuperación se puede apreciar de igual manera en la Figura 26(b, d), donde la tasa de recuperación para la membrana TFC/OG 0.3-DC fue la más alta.

Se puede concluir que los contaminantes cargados negativamente, tales como AH y ASB se remueven de la superficie de la membrana de manera fácil debido a la repulsión electrostática generada por el campo eléctrico.



**Figura 26.** (a) Flux normalizado con respecto al tiempo de ensuciamiento AH. b) Resistencia al ensuciamiento AH. c) Flux normalizado con respecto al tiempo de ensuciamiento ASB. d) Resistencia al ensuciamiento ASB [45].

García-Picazo *et al.*, introdujeron OG a membranas de NF mediante la técnica de PI a través de la incorporación covalente por modificación del OG con grupos amina y cloruro de acilo. El material de OG presentó una baja funcionalización, por lo que se espera que la modificación con grupos cloruro de acilo y aminas también sea en un grado bajo, como lo muestra la Figura 27 [46].

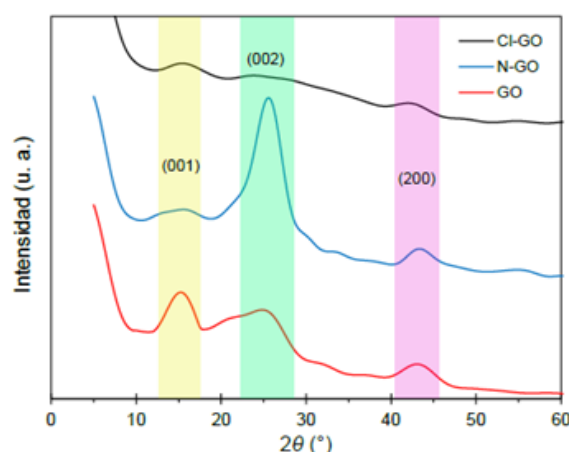


**Figura 27.** Termogramas para OG, OG-N y OG-Cl [46].

En este mismo reporte, se preparó una membrana de UF a base de PSf, la cual se utilizó como soporte de las diferentes membranas de NF. La primera membrana de NF que se

preparó referenciada como membrana blanco (NF1) fue fabricada con PIP y TMC, reactivos químicos empleados regularmente para preparar membranas de NF. Además, se reportó una membrana modificada con agregados de OG en la fase acuosa (NF2) y otra membrana con OG funcionalizado con grupos amina incorporados en la fase acuosa (NF3). La cuarta membrana contenía OG en la fase orgánica (NF4) y la quinta contenía OG modificado con grupos cloruro de acilo en la fase orgánica (NF5). Finalmente, se preparó una membrana mixta con agregado de OG en ambas fases (NF6), es decir, en la fase acuosa se encontraba el OG modificado con grupos aminos y en la fase orgánica se encontraba el OG modificado con grupos cloruro de acilo [46].

En este reporte también se empleó la técnica de difracción de rayos X para comprobar los planos en los que difractaba cada material y de esta manera poder obtener más información sobre la estructura de los materiales de OG, tal como se muestra en la Figura 28.

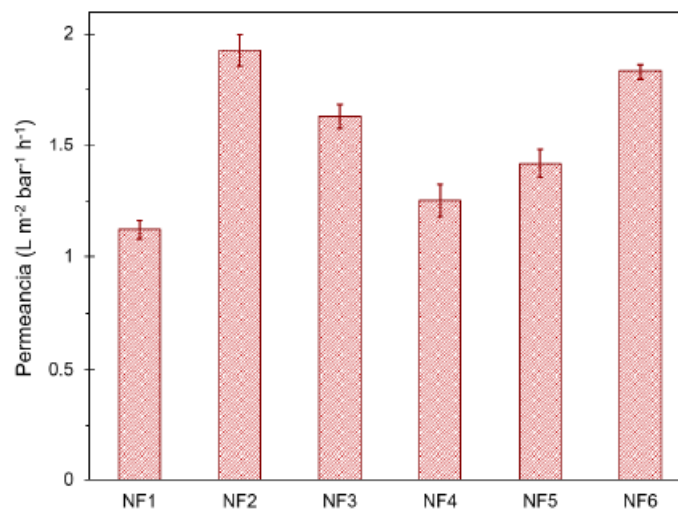


**Figura 28.** Difracción de rayos X de polvos para materiales de OG [46].

En la Figura 28 se puede observar el pico I, el cual es característico del plano (001) del OG. El material N-OG tiene un incremento en la intensidad en el pico II, el cual está asociado al plano (002), este pico es característico de OG con grupos aminos. Los autores reportaron un abatimiento en el pico II y III, lo que se relaciona con una oxidación parcial del OG [46].

Por otra parte, García-Picazo *et al.*, realizaron pruebas de desempeño a las membranas de NF, donde el valor máximo de PWP fue de  $1.93 \pm 0.07 \text{ L m}^{-2} \text{ bar}^{-1} \text{ h}^{-1}$ , el cual corresponde a la membrana NF2 que contenía solo OG en la fase acuosa.

A continuación, en la Figura 29 se muestran los diferentes flujos de permeancia que se obtuvieron durante la prueba de PWP, en un sistema de flujo cruzado con una presión de operación de 80 psi y  $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$  [46].



**Figura 29.** Resultados de permeancia de las membranas de NF.  $P = 80\text{ psi}$  y  $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$  [46].

A pesar que se obtuvo un valor de permeancia atractivo, el rechazo de sales de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  se comprometió de cierta manera, presentando un rechazo de  $97.7 \pm 1.6\%$ . Sin embargo, la membrana que obtuvo la mejor retención de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  fue la membrana NF5, la cual contenía los grupos cloruro de acilo en la fase orgánica con un  $99.4 \pm 1.8\%$ . Por último, los autores reportaron una disminución de hasta un orden de magnitud en la rugosidad de la membrana NF6, en la cual el OG se agrega en ambas fases con la respectiva modificación con grupos amina y grupos cloruro de acilo. Los autores establecen que la incorporación covalente del OG en la capa de PA, permite modular la rugosidad, sin comprometer el valor de PWP y el rechazo de sales.

### 5.7 Membranas de nanofiltración con nanotubos de carbono (NTC) incorporados.

Por otra parte, las membranas de NF también se desarrollan con nanomateriales como los NTC. Los NTC, consisten en láminas de grafito enrolladas en forma de cilindro, y sus propiedades dependen de la cantidad de láminas enrolladas, así como de la geometría interna. Existen dos tipos de NTC, nanotubos de carbono de pared simple y los nanotubos de carbono de pared múltiple.

Los NTC tienen propiedades excelentes, una de las más importantes es la baja densidad con respecto a otros materiales. Tienen un alto factor de conductividad, así como

---

gran área superficial. También brindan propiedades de auto limpieza a la membrana, evitando la reproducción microbiana en la capa superficial de la membrana.

Actualmente, para continuar con las investigaciones de las membranas de desalinización de agua, se han incorporado NTC, para minimizar el ensuciamiento, así como disminuir la hidrofobicidad y la rugosidad en las membranas como lo plantearon Jeong *et al.*, los NTC pueden inducir especies reactivas de oxígeno sobre los microorganismos, generando una reacción antibacteriana sobre la superficie de la membrana [47]. Sin embargo, un punto en desventaja para los NTC prístinos es que poseen alta hidrofobicidad, lo que los hace menos ideales para ser usados como material incorporado en las membranas. Actualmente, se estudia la funcionalización de los NTC cargados negativamente para mejorar y aumentar la hidrofiliidad, como lo plantearon Yuan *et al.*, a través del tratamiento ácido mediante la mezcla de ácido sulfúrico concentrado ( $H_2SO_4$ ) y ácido nítrico ( $HNO_3$ ), lo que resulta en la generación de grupos funcionales de oxígeno, incrementando la hidrofiliidad de las membranas [48]. Los NTC permiten que esta obtenga flujos de permeado de agua altos en las membranas de NF, ya que se ha demostrado mediante simulaciones y análisis experimental, que el transporte de fluidos a través de las membranas es mucho más rápido en comparación con otros materiales.

En el trabajo reportado por Zhang *et al.*, estudiaron la adición de NTC de pared múltiple a una membrana de OI compuesta de película fina de PA/PSf al 0.2% (m/v), donde observaron a través del ángulo de contacto, un mayor grado de hidrofiliidad en la membrana, con respecto a la membrana de PA convencional [49]. Asimismo, Yuan *et al.*, reportaron el mejoramiento del parámetro PWP y la evaluación para la tasa de recuperación del ensuciamiento en la capa, las membranas con NTC con un 2%, presentaron una tasa de recuperación del 80% a diferencia de la membrana prístina con una tasa de recuperación de 40% [48].

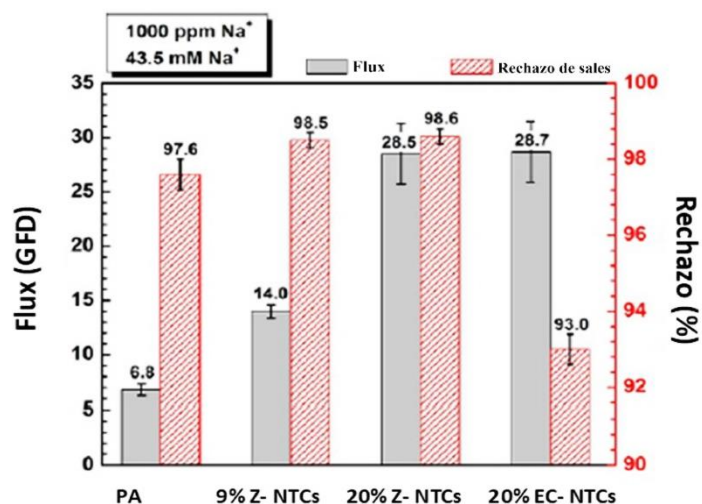
Por otro lado, Guo *et al.*, ensayaron con NTC agregados a la capa de PA y observaron que la membrana de NF exhibió mejores características en cuanto a la separación de sales monovalentes y sales divalentes [50].

Xie *et al.*, usaron OG, NTC y  $TiO_2$  para realizar un nanocanal y hacer más rápido el transporte de las partículas de agua, sin embargo, estudios afirman que esto podría afectar el desempeño de las membranas de NF [51].

Chan *et al.*, demostraron a partir de trabajos con simulación y experimentos a escala laboratorio que los NTC funcionalizados con zwitterión son excelentes nanomateriales para las membranas de desalinización [52]. Los experimentos consistieron en la evaluación de 4 tipos de membranas de PA con NTC. Una membrana de NTC prístino, dos membranas con grupos funcionales de zwitterión (1-2) y una membrana de NTC con tapa. Las membranas funcionalizadas con zwitterión, se evaluaron al 9% Z-NTC (0.25 mg) y otra con una concentración de 20% Z-NTC (0.75 mg). Los grupos funcionales de iones híbridos en los extremos de las membranas de NTC, compuestas por PA, hicieron que esta tuviera un alto flujo de permeado de agua, así como un gran rechazo de sales. Los flujos de agua aumentaron en más de un factor de 4, es decir, pasaron de  $0.32 \text{ L m}^{-2} \text{ bar}^{-1} \text{ h}^{-1}$  a  $1.32 \text{ L m}^{-2} \text{ bar}^{-1} \text{ h}^{-1}$  (6.8 a  $28.5 \text{ Gal ft}^{-2} \text{ d}^{-1}$ ). Los NTC dentro de la capa de PA se alinearon parcialmente a través de un paso de filtración de alto vacío durante la síntesis de membranas de NF. Los autores mencionan que suponiendo condiciones ideales y realizando estimaciones mediante simulaciones con software, a partir de los resultados obtenidos en sus investigaciones, si se tiene una membrana con una caída de presión aproximada de 530 psi, y los NTC al 20%, funcionalizados con zwitterión y alineados idealmente, estos deberían a gran escala estar produciendo un mayor PWP que el mencionado anteriormente para un tamaño de membrana de  $1 \mu\text{m}$ .

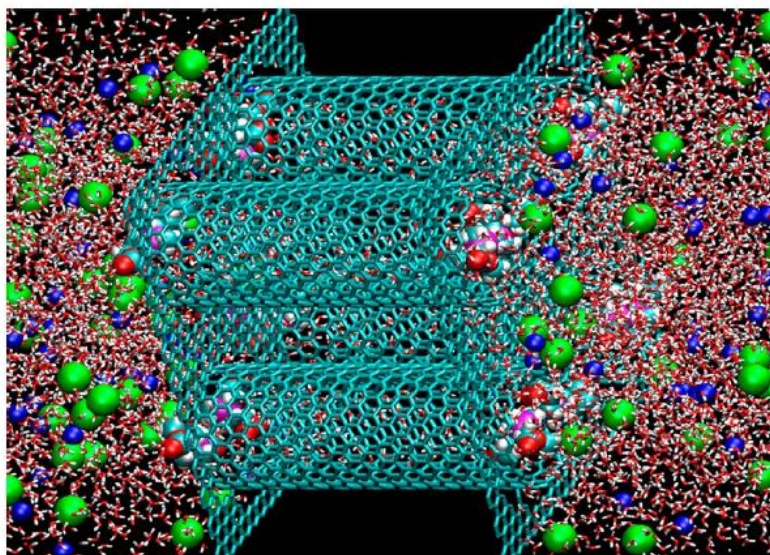
Asimismo, luego de las evaluaciones y simulaciones pertinentes, el resultado que obtuvieron los autores fue que las membranas de NTC funcionalizadas con zwitterión al 20% tienen un mayor flujo de agua con un valor del 28.5% y rechazo de sales de 98.6%, lo que claramente se observa en la Figura 30. El rechazo de sales tuvo un aumento de 97.6% a 98.6%, con respecto a las membranas de otras composiciones, se comprobó mediante simulaciones que cuando se unen iones híbridos a cada extremo de NTC funcionalizados con zwitterión, los diámetros mejoran, logrando tener un mayor rechazo, sin embargo, para los NTC no funcionalizados, el porcentaje de flujo es significativamente inferior en comparación con las membranas al 20%. La presión que se le aplicó a la evaluación de cada membrana fue de 530 psi.





**Figura 30.** Flux y rechazo de sales de diferentes membranas de NF de PA con NTC y zwitterión [52].

En la Figura 31 se muestra una sección de la simulación de la membrana compuesta por cuatro NTC, incrustada entre dos láminas de grafeno en un medio de agua salada, a cada lado se observa la presencia de moléculas de agua en color blanco y rojo y las moléculas verde y azul son cloro y sodio respectivamente. Los extremos de cada NTC están funcionalizados con zwitterión y se pueden ver las hojas de OG de color verde oscuro.



**Figura 31.** Esquema de simulación del NTC funcionalizado con zwitterión [52].

El desarrollo de materiales que sean electrostáticamente activos y eléctricamente conductores, sin comprometer el rechazo de sales, así como el flujo de permeado en tecnología de membranas es un gran reto, por ello, desde hace varios años, se han venido estudiando la integración de nanomateriales a la matriz polimérica de las membranas, tales

como los NTC, ya que es un material altamente conductor, y puede llegar a controlar el ensuciamiento en las membranas, a través de la oxidación de posibles incrustaciones [53], así como la generación de burbujas de gas [54], haciendo posible evaluar el factor de bioensuciamiento en la membrana, ya que la corriente catódica causa el desprendimiento bacteriano.

Algunas membranas de UF, NF y OI se han desarrollado a partir de procesos por presión, sin embargo, hay un especial interés por trabajar en las membranas de NF, ya que uno de los grandes inconvenientes con respecto a esta tecnología, es que se alojan muchas incrustaciones en la superficie, generando disminución del flujo de permeado, incremento en la presión de operación, disminución del porcentaje de rechazo de sales, etc. Por ello, también se estudia el grado de conductividad apropiado que pueden tener los NTC para disminuir costos en procesos de limpieza de la membrana y de esta manera, lograr reducir o mitigar las incrustaciones en la superficie de la membrana.

Se ha evaluado la fabricación de membranas a partir de celulosa y sus derivados, incorporando los NTC. La celulosa ha sido un material muy interesante por sus propiedades, ya que es biodegradable, biocompatible y químicamente estable, propiedades que son muy efectivas para las membranas [55].

Según lo propuesto por Ahmed *et al.*, se ha logrado estudiar las membranas de NF eléctricamente conductoras, a partir de la incorporación de celulosa en red (CN) y NTC. La celulosa se le llama en red, ya que se procesa en una suspensión parecida a un gel [55]. Esta CN se ha desarrollado también en trabajos anteriores, para controlar la hinchazón de las membranas de OI basadas en alcohol polivinílico (PVA) [56].

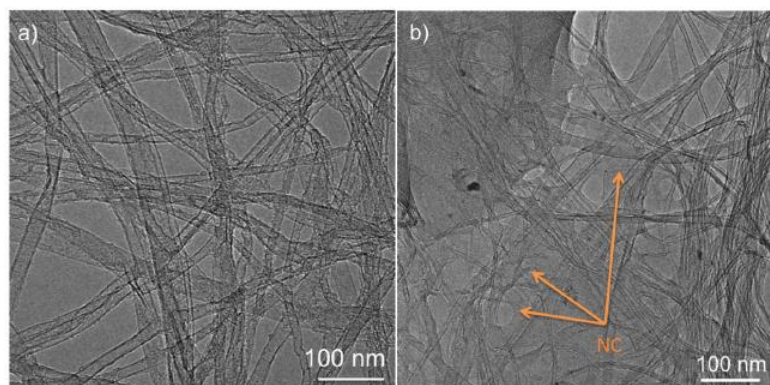
Ahmed *et al.*, plantearon que las membranas con NTC y CN poseen poros de menor tamaño, de hecho, en sus evaluaciones, muestran los tamaños de poro en membranas solamente con NTC (sin celulosa en red) y membranas con CN/NTC en la Tabla 7.

**Tabla 7.** Porosidad en las membranas con NTC y CN/NTC [55].

<b>Membrana</b>	<b>Espesor (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	<b>Porosidad</b>
NTC	120	$45 \pm 1$
CN/NTC	80	$5 \pm 1$

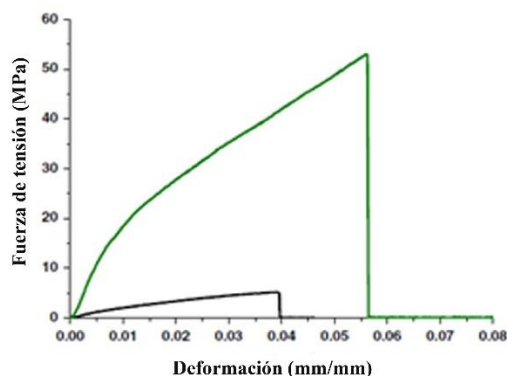
Por otra parte, la membrana CN/NTC posee mejor porosidad, en comparación a las membranas de NTC, también mejora las propiedades mecánicas y hace que la membrana se mantenga compacta y mejora la capacidad de auto limpieza de la membrana.

En la Figura 32 se puede observar, mediante imágenes obtenidas por microscopía electrónica de transmisión (TEM), la conformación de las membranas NTC (sin el aditivo de celulosa en red) y CN/NTC (con el aditivo de celulosa en red). En la Figura 32(a), se puede observar las ramificaciones de los NTC en la membrana sin el aditivo con medidas entre 5 nm a 10 nm, medidas que indican la ausencia del aditivo. En la Figura 32(b), se logra observar además de los NTC, también la CN que atrapa o rodea a toda la nanoestructura.



**Figura 32.** a) Imagen TEM sin celulosa en red (NTC), b) Con celulosa en red (CN/NTC) [55].

Como las membranas con CN/NTC mejoran las propiedades mecánicas de la misma, se observa en la Figura 33 la curva de tensión-deformación del análisis dinámico mecánico (DMA), la línea verde hace referencia a las membranas CN/NTC y la línea negra a las membranas con NTC, donde se puede observar que las membranas CN/NTC tienen una resistencia a la tracción significativamente mayor que las membranas con NTC; se puede ver que CN/NTC llega hasta los 54 MPa aproximadamente, a diferencia de las membranas con NTC que tiene una resistencia casi de 5 MPa.



**Figura 33.** Curva tensión - deformación para membranas NTC (negro) y CN/NTC (verde) [55].

Esta diferencia tan notable, en estos dos tipos de membranas, se debe a la misma compactación que brinda la celulosa en red en conjunto con los NTC y, a su vez, a la disminución del volumen de poros que se mencionó y mostró en la Tabla 7.

Finalmente, en la Tabla 8 se enlistan los parámetros con respecto a la conductividad, rechazo de sales y flujo de permeado de cada una de las membranas evaluadas, así como la alimentación en ppm de la concentración de sales evaluada a 10 bar.

**Tabla 8.** Parámetros de desempeño de las membranas NTC y CN/NTC [55].

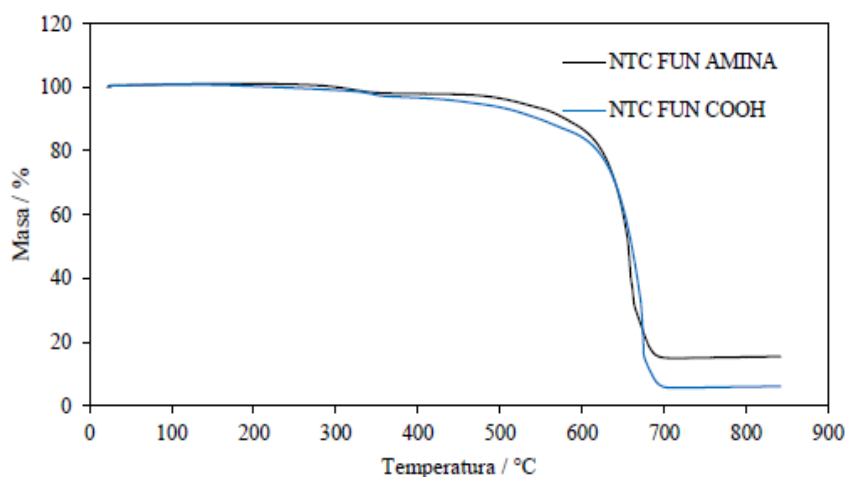
Membrana	Conductividad (S cm <sup>-1</sup> )	Alimentación (ppm)	Rechazo de sal (%)	Flujo (L m <sup>-2</sup> bar <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup> )
NTC	35	10	0	-
CN/NTC	22	10.000 CaCl <sub>2</sub>	42 ± 2	9.9
CN/NTC	22	10.000 MgSO <sub>4</sub>	60 ± 2	12.0

Se puede observar en la Tabla 8 cómo las membranas CN/NTC tienen un mejor rechazo de sales, así como una cantidad considerable de flujo de permeado, exhibiendo valores entre 9.9-12 L m<sup>-2</sup> bar<sup>-1</sup>h<sup>-1</sup>.

García-Picazo *et al.*, realizaron la incorporación de NTC y NTC modificados con grupos aminas y grupos cloruro de acilo a las membranas de NF. Los NTC de pared múltiple fueron sintetizados por el método de nebulización pirolítica utilizando ferroceno como precursor. Asimismo, se realizó la funcionalización y/o modificación a los NTC mediante una mezcla de ácidos para una mayor oxidación. La incorporación de grupos aminas se hizo

con etilendiamina como precursor y para la incorporación de grupos cloruro de acilo se usó acetonitrilo, carbonato de potasio y cloroformiato de etilo [57].

En la Figura 34 se muestra la caracterización por TGA de NTC y NTC con grupos aminos con el fin de demostrar la correcta funcionalización de los grupos funcionales al NTC con una funcionalización aproximada del 2%.

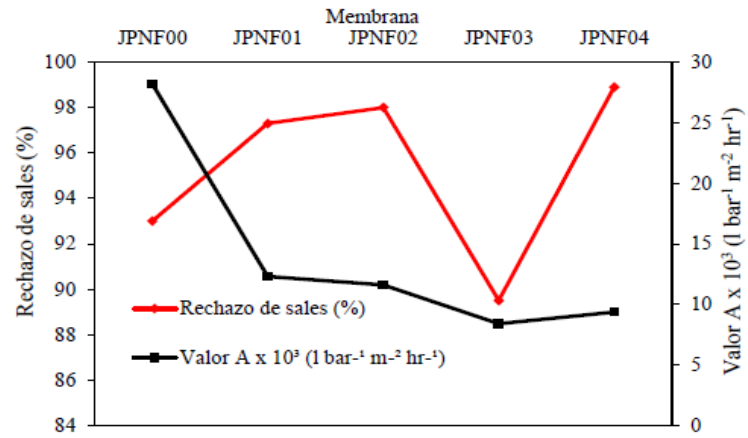


**Figura 34.** Termogrrama del material NTC-FUN AMINA (negro) y del material NTC-FUN COOH modificado con ácidos (azul) [57].

García-Picazo *et al.*, reportaron la fabricación de las membranas de NF incorporando los NTC a la capa de PA a través del método de PI. La membrana sin NTC corresponde a la membrana JPNF00, la membrana modificada con NTC-COOH en la fase acuosa corresponde a la membrana JPNF01. La membrana JPNF02 es la membrana modificada con NTC-NH<sub>2</sub>. La membrana modificada con NTC-COCl en la fase orgánica corresponde a la membrana JPNF03 y, por último, la membrana modificada en ambas fases es la membrana identificada como JPNF04. Las membranas fueron preparadas al 0.005% en peso en la fase correspondiente [57].

Las membranas presentaron porcentajes de remoción de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y valores de permeado de hasta 98.9% y 12.3 L m<sup>-2</sup> bar<sup>-1</sup> hr<sup>-1</sup>, respectivamente, con una presión de operación de 80 psi y T = 25 °C, evaluado en un sistema de celdas de flujo cruzado [57].

A continuación, en la Figura 35, se puede observar los diferentes flujos de permeado y retención de sales para Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> para cada membrana de NF.



**Figura 35.** Permeado vs Retención de sales de membranas de NF con NTC modificado [57].

## **VI. Hipótesis**

La incorporación de nanoestructuras como el OG y los NTC modificados químicamente por grupos N<sup>-</sup> y Cl<sup>-</sup> en las membranas de NF para procesos de desalinización de agua, podrían mejorar considerablemente sus propiedades tales como la hidrofiliicidad, PWP, rugosidad, rechazo de sales, así como la estructura y morfología de la membrana con base en la incorporación covalente en la capa de PA. Las membranas en donde la incorporación covalente de las nanoestructuras de carbono se hace en la capa de PA probablemente difieran en desempeño y estructura a las membranas donde las nanoestructuras son incorporadas de manera aleatoria.

## VII. Metodología

### 7.1 Materiales y caracterización

#### 7.1.1. Reactivos

Para la síntesis de OG se emplearon los siguientes materiales: grafito en polvo (99.99%), adquirido en Fisher Chemical, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (97.3%) y H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (30%), proporcionados por Fermont Chemical, NaNO<sub>3</sub> (99%) de la marca Sigma Aldrich y KMnO<sub>4</sub> (98%) adquirido de Alfa Aesar. Para el lavado de OG se utilizó HCl (38%) de Fermont Chemical y acetona (99.91%) de Faga Lab.

A continuación, en la Tabla 9 se enlistan los materiales mencionados anteriormente, así como las cantidades usadas para la síntesis de OG.

**Tabla 9.** Materiales para la síntesis de OG.

REACTIVOS	FÓRMULA	CANTIDAD	MARCA	PUREZA
<b>Grafito</b>	C	1 g	Fisher Chemical	99.99%
<b>Ácido sulfúrico</b>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	25 mL	Fermont Chemical	97.3%
<b>Nitrato de sodio</b>	NaNO <sub>3</sub>	0.5 g	Sigma Aldrich	>99.0%
<b>Permanganato de potasio</b>	KMnO <sub>4</sub>	3 g	Alfa Aesar	98%
<b>Agua desionizada</b>	H <sub>2</sub> O DI	186 mL	-	-
<b>Peróxido de hidrógeno</b>	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	3 mL	Fermont Chemical	30%

En la Tabla 10 se enlistan los reactivos necesarios para realizar los lavados del OG. Estos lavados tienen la finalidad de remover todos los remanentes de la síntesis realizada por el método modificado de Hummer, los cuales tienen un carácter altamente ácido y pueden modificar la naturaleza de la capa polimérica de la PA, cuando se incorpore el OG.



**Tabla 10.** Materiales para el lavado de OG.

REACTIVOS	FÓRMULA	CANTIDAD	MARCA	PUREZA
<b>Ácido clorhídrico</b>	HCl	33.6 mL	Fermont Chemical	38%
<b>Agua desionizada</b>	H <sub>2</sub> O DI	±716 mL	-	-
<b>Acetona</b>	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O	15 mL	Faga Lab	99.5%

Para la síntesis de los NTC se usó ferroceno (C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>Fe; 98%), suministrado por Sigma Aldrich, tolueno (C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>; 99.5%) adquiridos de Faga Lab y Argón (grado industrial) provisto por Infra. En la Tabla 11 se enlistan los materiales utilizados para la síntesis de NTC.

**Tabla 11.** Materiales para la síntesis de NTC.

REACTIVOS	FÓRMULA	CANTIDAD	MARCA	PUREZA
<b>Ferroceno</b>	C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> Fe	187.5 mg	Sigma Aldrich	98%
<b>Tolueno</b>	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>	5 mL	Faga lab	99.5%
<b>Argón</b>	Ar	-	Infra	Grado industrial

Para la funcionalización de los NTC se utilizó H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (97.3%) proporcionado por Fermont Chemical y HNO<sub>3</sub> (70%) provisto por Fermont. En la Tabla 12 se enlistan los reactivos necesarios para desarrollar la funcionalización de los NTC.

**Tabla 12.** Materiales para la funcionalización de los NTC.

REACTIVOS	FÓRMULA	CANTIDAD	MARCA	PUREZA
<b>Ácido sulfúrico</b>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	83.21 mL	Fermont Chemical	97.3%
<b>Ácido nítrico</b>	HNO <sub>3</sub>	194.26 mL	Fermont	70%
<b>Agua desionizada</b>	H <sub>2</sub> O DI	±222 mL	-	-

En la funcionalización de OG y NTC con grupos amina, se empleó hidróxido de amonio (NH<sub>4</sub>OH; 28 – 30%) de Jalmek y etilenglicol (C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>; 99.8%) provisto por Sigma Aldrich. En la Tabla 13 se muestran los materiales usados.

**Tabla 13.** Materiales para la funcionalización de OG y NTC con grupos amina.

REACTIVOS	FÓRMULA	CANTIDAD	MARCA	PUREZA
<b>Hidróxido de amonio</b>	NH <sub>4</sub> OH	3 mL	Jalmek	98%
<b>Etilenglicol</b>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	40 mL	Sigma Aldrich	99.5%

En la funcionalización de OG y NTC con grupos cloruros, se utilizó tetracloruro de carbono (CCl<sub>4</sub>; 99.9%), trifosgeno (BTC; 98%) y trietilamina (TEA; ≥ 99%) provistos por Sigma Aldrich. También se usó etanol grado HPLC (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH; 90%) de Fermont y diclorometano (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>; 99.9%) de Fermont. A continuación, en la Tabla 14 se muestran las cantidades de cada reactivo.

**Tabla 14.** Materiales para la funcionalización de OG y NTC con grupos cloruro de acilo.

REACTIVOS	FÓRMULA	CANTIDAD	MARCA	PUREZA
<b>Tetracloruro de carbono</b>	CCl <sub>4</sub>	6 mL	Sigma Aldrich	99.9%
<b>Trifosgeno</b>	C <sub>3</sub> Cl <sub>6</sub> O <sub>3</sub>	3 g	Sigma Aldrich	98%
<b>Trietilamina</b>	N(CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	0.6 mL	Sigma Aldrich	99%
<b>Etanol HPLC</b>	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH	3 mL	Fermont	90%
<b>Diclorometano</b>	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	200 mL	Fermont	99.9%

En la fabricación de las membranas soporte (UF) se utilizó PSf Udel (PSf; 99.9%) de Solvay Special Polymers y *N*-metil-2-pirrolidona (NMP; 99.5%) de Sigma Aldrich, los cuales se muestran en la Tabla 15.

**Tabla 15.** Materiales para la fabricación del soporte por IF.

REACTIVOS	FÓRMULA	CANTIDAD	MARCA	PUREZA
PSf	PSf	20 g	Solvay special polymers	99.9%
NMP ( <i>N</i> -metil-2-pirrolidona)	C <sub>5</sub> H <sub>9</sub> NO	80 g	Sigma Aldrich	98%

Para la fabricación de las membranas de NF se empleó alcohol polivinílico (PVA; 513 g mol<sup>-1</sup>), provisto por Celanese Ltd, piperazina (PIP; 99%) de Sigma Aldrich e hidróxido de sodio (NaOH; 95%) de Jalmek para la fase acuosa. En la Tabla 16 se muestran las cantidades utilizadas de cada reactivo.

**Tabla 16.** Materiales para la fase acuosa.

REACTIVOS	FÓRMULA	CANTIDAD	MARCA	PUREZA
Alcohol polivinílico	[C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O] <sub>x</sub>	0.25 g	Celanese Ltd	-
Piperazina	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub>	0.25 g	Sigma Aldrich	99%
Hidróxido de sodio	NaOH	0.50 g	Jalmek	95%

Para la fase orgánica se utilizó 1,3,5-benzentricarbonil tricloruro (TMC; 98%) y hexano (C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>; 95%) adquiridos en Sigma Aldrich. Las cantidades utilizadas de cada reactivo se muestran en la Tabla 17.

**Tabla 17.** Materiales para la fase orgánica.

REACTIVOS	FÓRMULA	CANTIDAD	MARCA	PUREZA
Tricloruro de mesoilo (TMC)	C <sub>9</sub> H <sub>3</sub> Cl <sub>3</sub> O <sub>3</sub>	1 g	Sigma Aldrich	98%
Hexano	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	100 mL	Sigma Aldrich	99%

Para las pruebas de rechazo de sales se empleó sulfato de sodio ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ; 99.7%) de Fermont y sulfato de magnesio ( $\text{MgSO}_4$ ; 99.5%) provisto por Merck. Se muestran los materiales en la Tabla 18.

**Tabla 18.** Materiales para pruebas de rechazo de sales.

REACTIVOS	FÓRMULA	CANTIDAD	MARCA	PUREZA
Sulfato de sodio	$\text{Na}_2\text{SO}_4$	5 g (1000 ppm)	Fermont	99.7%
Sulfato de magnesio	$\text{MgSO}_4$	5 g (1000 ppm)	Merck	99.5%

En las pruebas de MWCO se usaron 3 tipos de sácaridos, sacarosa ( $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ ;  $\alpha_{25^\circ\text{D}} = +66.3^\circ - +66.8^\circ$ ), dextrosa ( $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ ;  $\alpha_{25^\circ\text{D}} = +52.6^\circ - +52.3^\circ$ ) y xilosa ( $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_5$ ;  $\alpha_{20^\circ\text{D}} = +18.5^\circ - +19.5^\circ$ ) adquiridos en Spectrum. En la Tabla 19 se muestran las cantidades utilizadas de cada reactivo.

**Tabla 19.** Materiales para pruebas de MWCO.

REACTIVOS	FÓRMULA	CANTIDAD	MARCA
Sacarosa	$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$	5 g	Spectrum
Dextrosa	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$	5 g	Spectrum
Xilosa	$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_5$	5 g	Spectrum

## 7.2. Síntesis y funcionalización de OG

### 7.2.1 Síntesis de OG

La síntesis de OG se realizó mediante el método modificado de Hummer [58]. En un recipiente se preparó un baño de hielo y dentro de él, se colocó un vaso de precipitados de capacidad de 1 L, este sistema se coloca encima de una parrilla con agitación magnética y calentamiento (marca Corning, modelo PC-420D).

Se agregó 1 g de grafito al vaso de precipitados, manteniendo la agitación de 100 rpm, hasta alcanzar una temperatura entre 0-5 °C. Posteriormente se agregó 25 mL de ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), monitoreando la agitación hasta llevarla entre 300 rpm y 400 rpm

paulatinamente y, se dejó durante 10 min, conservando la temperatura por debajo de los 10 °C.

Pasados 10 min, se procedió a agregar 0.5 g de nitrato de sodio ( $\text{NaNO}_3$ ) lentamente a la mezcla y se dejó reaccionar por 10 min. Luego, se añadieron 3 g de permanganato de potasio ( $\text{KMnO}_4$ ) lentamente. Para ello, se agregó aproximadamente 0.05 g por adición cada minuto (60 adiciones) durante 1 h. La solución empezó a tomar un color morado durante la adición de  $\text{KMnO}_4$ . Terminada la adición del  $\text{KMnO}_4$ , se dejó la mezcla en agitación por 15 min y la dispersión cambio de color violeta oscuro a verde oscuro. En todo el proceso anteriormente descrito se debe mantener la temperatura siempre por debajo de 10 °C.

Posteriormente se retiró el vaso de precipitados del baño de hielo y se colocó directamente en la parrilla con la misma agitación, se ajustó la temperatura en la parrilla a un valor de aproximadamente 38 °C, monitoreando la temperatura en el recipiente entre 35 - 45 °C. Alcanzado el intervalo de temperatura mencionado anteriormente, se dejó reaccionar la mezcla por 1 h, para permitir la oxidación del grafito. Posteriormente, se agregó 46 mL de  $\text{H}_2\text{O}$  desionizada a la mezcla y se ajustó la temperatura de la parrilla, aproximadamente a 98 °C, para mantener la temperatura del vaso de precipitados en un intervalo entre 95-105 °C, durante 30 min, donde se observó la transición de la dispersión de un color verde oscuro a marrón.

Se apagó la temperatura de la parrilla y se colocó el vaso de precipitado a temperatura ambiente dentro del recipiente donde se hizo el baño de hielo, pero esta vez solo se colocó agua en vez de hielo sin quitar la agitación y se dejó reaccionar durante 10 min. Se quitó el vaso de precipitado del baño, se adicionó 140 mL de  $\text{H}_2\text{O}$  desionizada por las paredes y 3 mL de peróxido de hidrógeno ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) y se dejó reaccionar por 1 h, bajo agitación.

El sólido se obtiene por el proceso de decantación y el sobrenadante se descarta, para posteriormente empezar con el proceso de la eliminación del ambiente ácido de la mezcla, mediante la adición de  $\text{H}_2\text{O}$  desionizada hasta alcanzar los 300 mL en el vaso de precipitado.

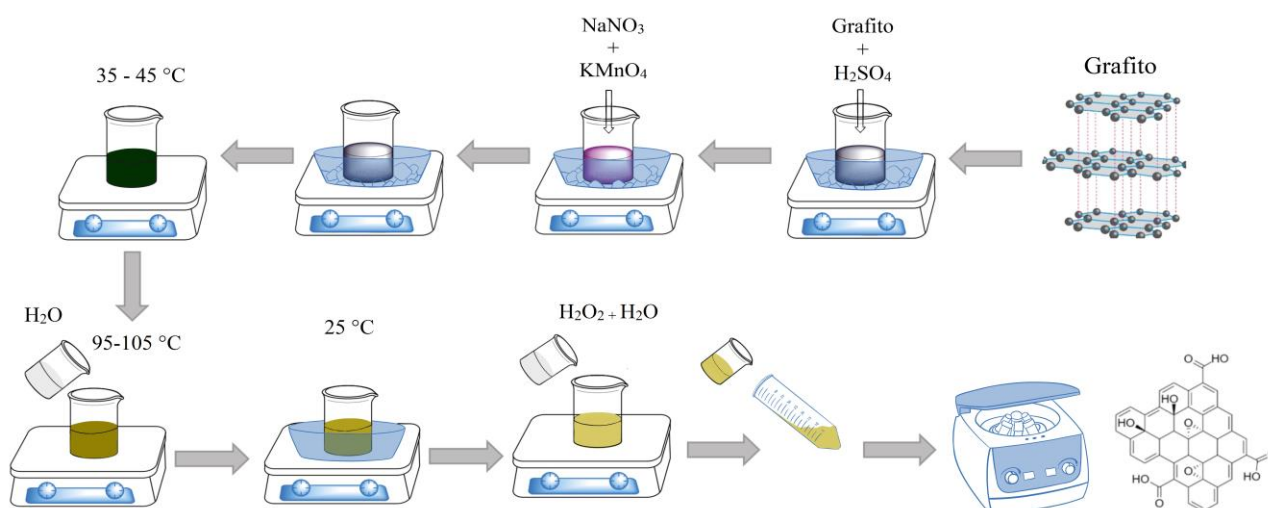
Transcurridas unas horas, se preparó el ácido clorhídrico HCl al 5% para adicionar a la mezcla resultante de la decantación.

Los lavados se realizaron añadiendo 125 mL de la solución ácida preparada y se esperó nuevamente la decantación y posterior vertimiento del sobrenadante. Este proceso se

repitió dos veces y finalmente la mezcla se diluyó con H<sub>2</sub>O desionizada hasta los 300 mL para volver a decantar y verter.

La mezcla de sólido se distribuyó en 4 tubos de centrifuga de 50 mL y se procedió a centrifugar durante 10 min a 4500 rpm, descartando el sobrenadante y realizando la adición de H<sub>2</sub>O desionizada, este proceso se repitió hasta alcanzar aproximadamente un pH de 7 en el sobrenadante.

Finalmente, se realizó un lavado con acetona (C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O) y se colocó el material en la estufa a 60 °C, para eliminar el exceso de humedad. Al día siguiente se retira de la estufa y el sólido se muele en un mortero de agata. En la Figura 36 se muestra un esquema del proceso de síntesis de OG mediante el método modificado de Hummer.



**Figura 36.** Síntesis de OG por el método modificado de Hummer.

De acuerdo con la síntesis de OG y los objetivos del proyecto, se buscó obtener diferentes grados de oxidación para el OG prístino, es decir, OG con baja, media y alta funcionalización, ya que se quería evaluar el comportamiento de la membrana respecto a cada grado de oxidación. Por ello, se estableció como un grado bajo de OG del 26%, grado medio de OG del 74% y grado alto de OG del 93%. Estos diferentes grados de funcionalización se lograron obtener controlando la variable temperatura durante el proceso de oxidación, además, se requiere mantener los gases que se producen durante el proceso de oxidación, debido a la concentración de gases y vapores al interior del vaso de precipitados durante el proceso, lo cual favorece la exfoliación del grafito, similar a un sistema cerrado. También es importante controlar el pH, ya que este influye de cierta manera en la obtención de OG durante el proceso final de lavado, puesto que se desea un pH lo más neutro posible.

### 7.2.2 Síntesis de OG-N

La funcionalización de OG con grupos amina se realizó mediante el método solvotermal [59]. Se pesan 150 mg de OG y se adicionan 40 mL de etilenglicol. Posteriormente, se coloca en ultrasonido durante 25 min y se adicionan 3 mL  $\text{NH}_4\text{OH}$ , para promover la formación de grupos amina. La mezcla se coloca en un reactor autoclave de teflón y se deja en el horno durante 10 h a  $200\text{ }^\circ\text{C}$ . Finalmente, se realiza el lavado del material con agua desionizada por medio de filtrado al vacío y se almacena en un vial para secar por 24 h. Esta metodología se empleó para los 3 lotes de OG con diferentes grados de funcionalización, por lo que se espera que el grado de funcionalización del OG-N, sea proporcional al OG. En la Figura 37 se muestra un esquema de síntesis de OG-N.

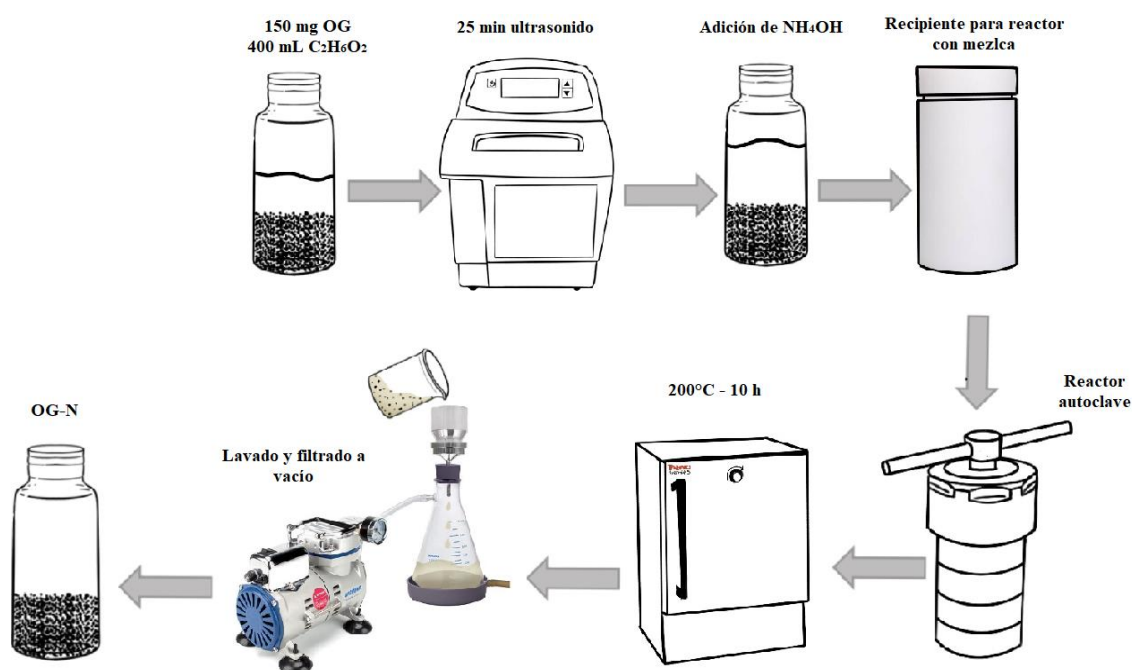


Figura 37. Síntesis de OG-N.

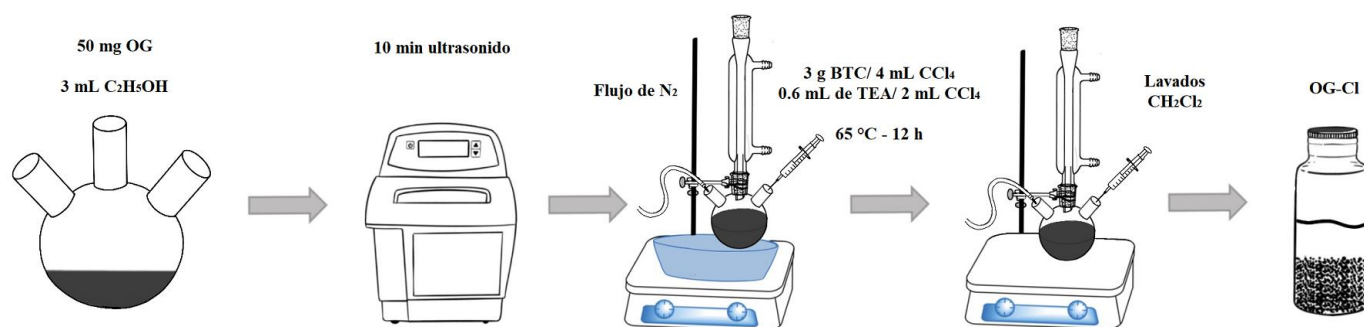
### 7.2.3 Síntesis de OG-Cl

Para la síntesis de OG con grupos cloruro de acilo se pesaron 100 mg de OG y se dispersaron en 3 mL de etanol mediante ultrasonido. Posteriormente, se prepararon dos soluciones por separado. Una solución con 3 g de BTC en 4 mL de  $\text{CCl}_4$  y otra solución con 0.6 mL de TEA en 2 mL de  $\text{CCl}_4$ . El sistema se montó en un baño de hielo inicialmente, con el objetivo de mantener una temperatura aproximada de  $0\text{ }^\circ\text{C}$ . En un matraz de fondo redondo, se colocó el OG dispersado en etanol y posteriormente se agregó la solución de BTC/ $\text{CCl}_4$  manteniendo el sistema en atmósfera inerte de  $\text{N}_2$  y agitación constante. Se procedió a adicionar a la mezcla la solución de TEA/ $\text{CCl}_4$  gota a gota hasta que la neblina que se formara en el matraz

desapareciera. Posterior a ello, el sistema se retiró del baño de hielo y se dejó en reflujo a 65 °C con agitación durante 12 h [60].

Se realizaron cuatro lavados al producto resultante con diclorometano con el objetivo de precipitar el sólido y retirar las impurezas de la reacción. Finalmente, se procedió a secar completamente la muestra con N<sub>2</sub> y almacenar en un vial.

El procedimiento anterior, se repitió para todos los lotes de OG con diferentes grados de oxidación, por lo que se espera que el grado de funcionalización del OG-Cl, sea proporcional al OG. En la Figura 38 se muestra un esquema de síntesis de OG-Cl.



**Figura 38.** Síntesis de OG-Cl.

## 7.3 Síntesis y funcionalización de NTC

### 7.3.1. Síntesis de NTC

La síntesis de los NTC se realizó mediante el método de nebulización pirolítica [61]. Para la síntesis de NTC se tomó un tubo de cuarzo de aproximadamente 65 cm de largo. Se realizó la respectiva limpieza del tubo con agua desionizada y con acetona con el fin de retirar cualquier residuo o suciedad en él y, luego, se le agregó tolueno para ambientar el tubo.

Se pesaron 187.5 mg de ferroceno y 5 mL de tolueno. Estos se mezclaron formando una solución, en la cual no debe quedar ningún sólido. Se colocó el tubo dentro del horno (marca Lindberg blue M) y se coloca la mezcla de ferroceno/tolueno dentro de la jeringa que se encuentra conectada en la bomba nebulizadora, para permitir la nebulización de la solución y de esta manera sintetizar los NTC en el tubo de cuarzo con el gas argón como gas de arrastre de la solución ferroceno/tolueno. Se abrió la válvula del tanque de argón y se encendió el horno, el horno se programó a 850 °C, y se esperó a que alcanzara dicha

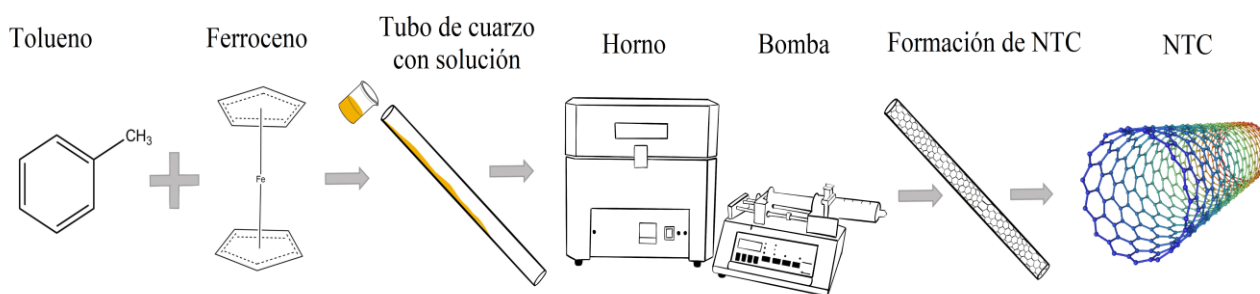


temperatura. Una vez alcanzado el valor, se procedió a programar la bomba nebulizadora en  $6.37 \text{ mL h}^{-1}$  y se dejó reaccionar 30 min.

Pasados los 30 min se detuvo el nebulizador y se esperó a que se evaporara toda la mezcla en el tubo. Posteriormente se manipuló el horno para que empezara a descender paulatinamente la temperatura hasta los  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  y se procedió a retirar el tubo de cuarzo con los NTC en el interior.

Luego de retirado el tubo de cuarzo se limpió nuevamente con tolueno y acetona. Se cortó el tubo a cada lado, dejando solo la parte donde están los NTC y finalmente se procedió a retirar mecánicamente los NTC del tubo de cuarzo, el sólido se colectó en un vial.

En la Figura 39 se puede observar el procedimiento similar que se utilizó para la síntesis de NTC mediante nebulización pirolítica.



**Figura 39.** Síntesis de NTC por nebulización pirolítica.

A diferencia de los diversos grados de funcionalización obtenidos para OG, para el caso de los NTC, se estableció un solo grado de funcionalización, con el mismo objetivo, es decir, evaluar el comportamiento de la membrana frente a dicha modificación con un grado de media funcionalización, la cual se describe a continuación.

### 7.3.2. Funcionalización de NTC (> 4%)

Una vez obtenidos los NTC se procedió a la funcionalización de los mismos mediante la modificación en la estructura con una mezcla de ácidos de  $\text{HNO}_3$  y  $\text{H}_2\text{SO}_4$  [62]. Se preparó una mezcla de ácido nítrico y ácido sulfúrico con relación molar 6:3.

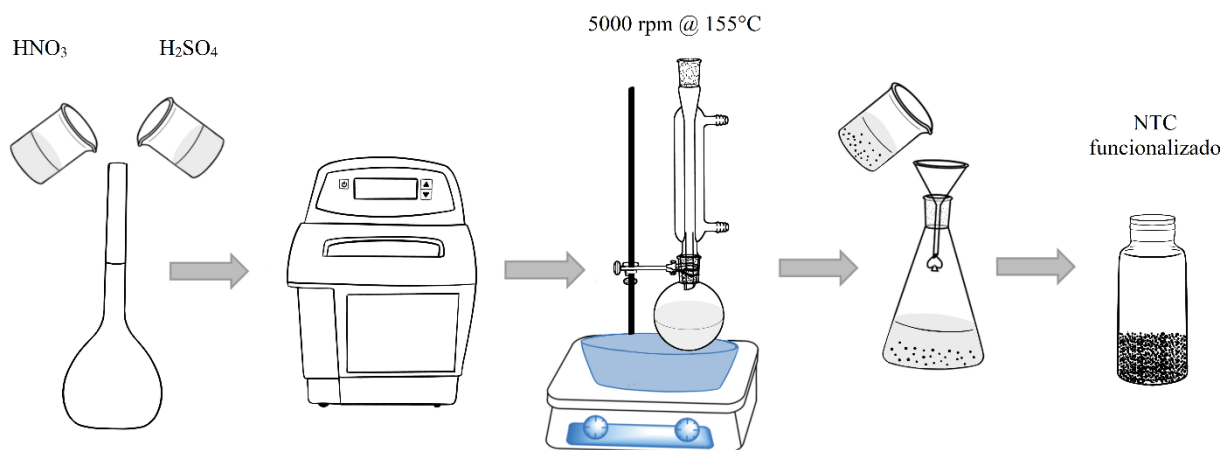
Se pesaron 150 mg de NTC, los cuales se dispersaron mediante ultrasonido en 200 mL de solución ácida durante aproximadamente 30 min, con el fin de que los NTC se dispersaran. Posteriormente se colocó el matraz con la mezcla en un baño de aceite, en una parrilla con agitación magnética y temperatura a 3200 rpm y  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  respectivamente, en un condensador.

Se esperó a que cayera la primera gota del condensador y a partir de ese momento se contabilizaron 2 h para que se llevara a cabo la reacción.

Completadas las 2 h se desmontó el matraz del condensador y en un matraz con embudo se realizó el filtrado de la solución, quedando el sólido retenido en el filtro, es decir los NTC en las paredes del filtro y bajando toda la solución acuosa.

Luego, se realizaron los lavados del material, es decir, de los NTC con agua desionizada a una temperatura de 80 °C, hasta que la solución acuosa alcanzara un pH aproximado entre 6 y 7. Luego se secó el material y se almacenó en un vial para permanecer en la estufa a 60 °C.

El procedimiento descrito anteriormente se repitió dos veces de la misma manera para lograr el grado de funcionalización que se requería. En la Figura 40 se puede observar el esquema del proceso de funcionalización de NTC mencionado anteriormente.



**Figura 40.** Funcionalización de NTC.

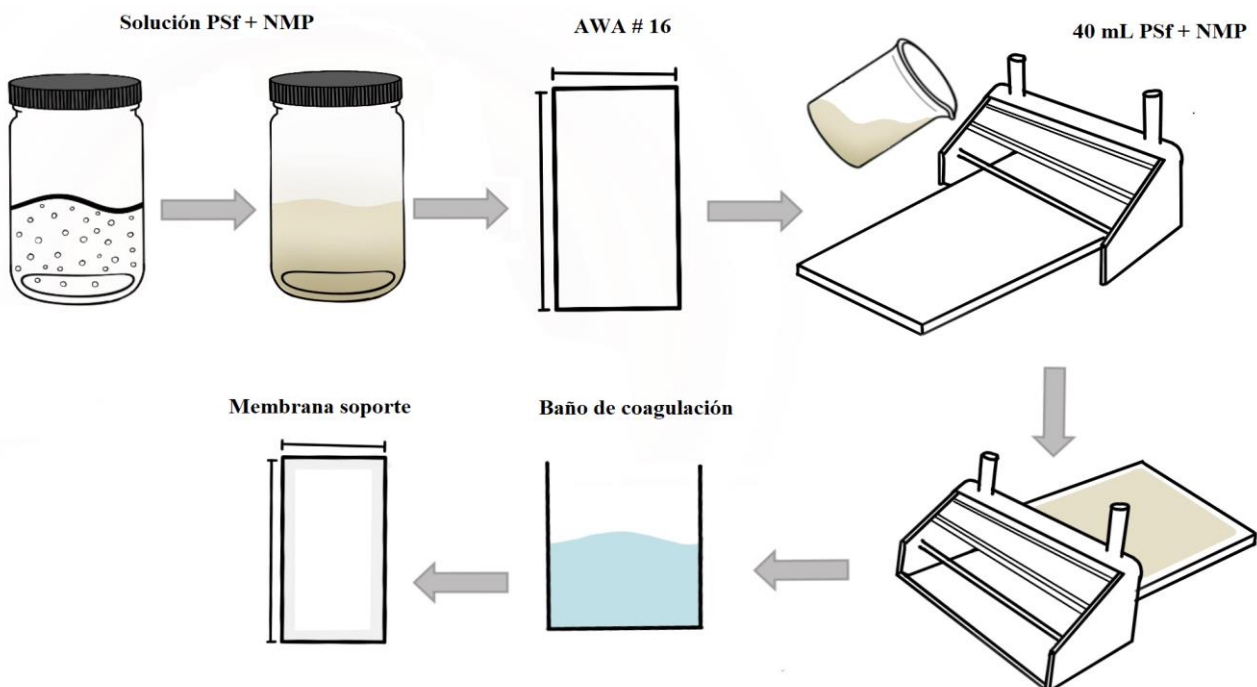
## 7.4 Preparación de las membranas soporte y NF

### 7.4.1 Preparación de membrana soporte mediante IF

Para la fabricación de la membrana soporte se preparó una solución polimérica de PSf en NMP [20]. Dicha solución se preparó con PSf al 20% p/p y NMP al 80% p/p y posteriormente se colocó en los rodillos para realizar la disolución. Luego se recortó papel soporte para membrana AWA #16, provisto por AWA Paper & Technological Company, Inc., en forma rectangular de aproximadamente 76 cm x 28 cm. Dicho papel se colocó de manera que la cara interna quedara hacia arriba, cuidando que estuviera bien sujeto y sin arrugas, sobre el vidrio de la máquina donde se fabrican las membranas soporte.

Luego, se procedió a configurar la navaja de moldeo para controlar la cantidad de solución que se impregna en dicho papel y a llenar el tanque de colado de la máquina con agua desionizada. La navaja se configuró a un espesor aproximado de 153  $\mu\text{m}$  y se agregó 40 mL de la solución polimérica en la intersección de la navaja y el papel. Posterior a ello, se procedió a accionar la parte móvil del mecanismo y de esta manera sumergir el papel de membrana, mientras la navaja controla la cantidad de solución que se adiciona al papel, generando una capa polimérica. Al entrar en contacto la solución impregnada en el papel con el agua desionizada del tanque durante 5 min, se propicia el fenómeno de inversión de fases, en el que el solvente es desplazado y solo queda el polímero sobre el papel de forma sólida con una apariencia blanca.

Finalmente, se obtiene la membrana UF, la cual debe ser enjuagada y almacenada en un baño de agua desionizada para el posterior uso como membrana soporte de la membrana de NF. El proceso de IF descrito anteriormente se ilustra en la Figura 41.



**Figura 41.** Método por IF.

#### 7.4.2 Preparación de membrana de NF mediante PI

Para la fabricación de la membrana de NF y formación de la capa de PA sobre la membrana soporte se aplicó la técnica de PI reportada por Lin *et al.*, [20]. Para ello, se prepararon dos tipos de soluciones diferentes. Una solución acuosa constituida por alcohol polivinílico

---

(PVA) al 0.25% m/v, piperazina (PIP) al 0.25% m/v e hidróxido de sodio (NaOH) al 0.50% m/v y una solución orgánica de TMC al 1% m/v en hexano.

Posterior a ello, se preparó una membrana blanco de NF sin la incorporación de las nanoestructuras para usarla de referencia y luego compararla con las membranas de NF que tienen incorporadas las nanoestructuras, es decir el OG y los NTC, en las respectivas fases.

Para preparar la membrana de NF mediante la PI, se realizaron los siguientes pasos: primero se recortó un rectángulo de membrana soporte de aproximadamente 34 cm x 21 cm sobre un vidrio y luego se humectó un poco con agua desionizada para terminar de retirar todas las posibles impurezas que estuvieran en la superficie de la membrana. Con una brocha, se esparció en la membrana la solución acuosa durante 10 s y se removió el sobrante de la solución con un rodillo de goma muy suave. Luego, dicha membrana se colocó sobre un soporte de acrílico y se procedió a colocar un marco de teflón sobre la membrana humectada para verter en ella aproximadamente 40 mL de solución orgánica y promover la formación de la capa de PA, por medio de la PI, durante 1 min. Luego, se retira todo el sobrante de la solución orgánica y se procede a secar la cara expuesta de la membrana con un flujo de N<sub>2</sub> a 20 L min<sup>-1</sup> y 3.45 bar durante 2 min. Finalmente, se lleva a la etapa de curado donde la membrana es expuesta a una temperatura aproximada entre los 65 °C-70 °C durante 10 min.

El proceso anterior se repitió 20 veces más para un total de 21 membranas de NF, con los mismos parámetros o condiciones de operación en el sistema de preparación de membranas, pero considerando para estas la incorporación o dispersión de las nanoestructuras modificadas en la respectiva fase, es decir, OG y NTC modificados con grupos amina en la fase acuosa y grupos cloruro de acilo en la fase orgánica al 0.004% m/v.

A continuación, se ilustra en la Tabla 20, la composición de las fases de cada una de las membranas de NF con las nanoestructuras de OG en la fase acuosa y orgánica.

**Tabla 20.** Composición de las fases para PI con OG funcionalizado (% p/v).

Memb	Reactivos									
	Fase acuosa						Fase orgánica			
	PIP	NaOH	PVA	OG 1	OG 2	OG 3	TMC	OG 1	OG 2	OG 3
<b>NF1</b>	0.25%	0.50%	0.25%	-	-	-	1.00%	-	-	-
<b>NF2</b>	0.25%	0.50%	0.25%	0.004%	-	-	1.00%	-	-	-
<b>NF3</b>	0.25%	0.50%	0.25%	-	0.004%	-	1.00%	-	-	-
<b>NF4</b>	0.25%	0.50%	0.25%	-	-	0.004%	1.00%	-	-	-
<b>NF5</b>	0.25%	0.50%	0.25%	-	-	-	1.00%	0.004%	-	-
<b>NF6</b>	0.25%	0.50%	0.25%	-	-	-	1.00%	-	0.004%	-
<b>NF7</b>	0.25%	0.50%	0.25%	-	-	-	1.00%	-	-	0.004%

En la Tabla 21 se muestra la composición de las membranas con grupos OG-N y OG-Cl en la fase acuosa y en la fase orgánica, respectivamente.

**Tabla 21.** Composición de las fases para PI con OG-N y OG-Cl funcionalizado (%p/v).

Memb	Reactivos									
	Fase acuosa						Fase orgánica			
	PIP	NaOH	PVA	OG-N 1	OG-N 2	OG-N 3	TMC	OG-Cl 1	OG-Cl 2	OG-Cl 3
<b>NF8</b>	0.25%	0.50%	0.25%	0.004%	-	-	1.00%	-	-	-
<b>NF9</b>	0.25%	0.50%	0.25%	-	0.004%	-	1.00%	-	-	-
<b>NF10</b>	0.25%	0.50%	0.25%	-	-	0.004%	1.00%	-	-	-
<b>NF11</b>	0.25%	0.50%	0.25%	-	-	-	1.00%	0.004%	-	-
<b>NF12</b>	0.25%	0.50%	0.25%	-	-	-	1.00%	-	0.004%	-
<b>NF13</b>	0.25%	0.50%	0.25%	-	-	-	1.00%	-	-	0.004%
<b>NF14</b>	0.25%	0.50%	0.25%	0.004%	-	-	1.00%	0.004%	-	-
<b>NF15</b>	0.25%	0.50%	0.25%	-	0.004%	-	1.00%	-	0.004%	-
<b>NF16</b>	0.25%	0.50%	0.25%	-	-	0.004%	1.00%	-	-	0.004%

La membrana de NF1 corresponde a la membrana de NF sin adición de nanoestructuras en la capa polimérica, es decir, una membrana blanco. El material OG 1 es el OG con baja funcionalización, el OG 2 con grado de funcionalización intermedio y OG 3 posee alto grado de funcionalización. Las membranas NF2, NF3 y NF4 corresponden a las membranas donde se adicionaron nanoestructuras de OG con bajo, medio y alto grado de funcionalización en la fase acuosa. NF5, NF6 y NF7 corresponden a las membranas con

adición de OG en diferentes grados de funcionalización, pero en la fase orgánica. NF8, NF9 y NF10 corresponden a la adición de OG modificado con grupos aminos, es decir, OG-N 1, OG-N 2 y OG-N 3 siguiendo el orden de nivel de funcionalización anterior en la fase acuosa. De igual manera, se hizo para las membranas con adición de grupos cloruro de acilo en la fase orgánica, NF11, NF12 y NF13 conservando el mismo orden y grado de funcionalización. Y por último las membranas combinadas, es decir, las de adición mixta, NF14, NF15 y NF16 donde se incorporan OG-N en la fase acuosa y OG-Cl en la fase orgánica. Se espera que en NF14, NF15 y NF16 se desarrolle la PI, empleando al OG como elemento de andamiaje, en donde habrá un mayor control del crecimiento de la capa de PA.

Para los NTC se consideró un solo grado de funcionalización del 4%. Se fabricaron las membranas de NF17 y NF18 las cuales contienen los NTC-F, es decir los NTC funcionalizados mediante mezcla ácida en la fase acuosa y en la fase orgánica respectivamente. La membrana de NF19 corresponde a la incorporación de los NTC modificados con grupos amina en la fase acuosa, NF 20 corresponde a los NTC modificados con grupos cloruro de acilo en la fase orgánica y finalmente NF21 contiene la combinación de ambos materiales, es decir, los NTC-N en la fase acuosa y NTC-Cl en la fase orgánica.

En la Tabla 22 se muestra la composición química de cada una de las membranas que contienen los lotes de NTC.

**Tabla 22.** Composición de las fases para PI con NTC-F, NTC-N y NTC-Cl funcionalizado (%p/v).

Memb	Reactivos							
	Fase acuosa					Fase orgánica		
	PIP	NaOH	PVA	NTC-F	NTC-N	TMC	NTC-F	NTC-Cl
NF17	0.25%	0.50%	0.25%	0.004%	-	1.00%	-	-
NF18	0.25%	0.50%	0.25%	-	-	1.00%	0.004%	-
NF19	0.25%	0.50%	0.25%	-	0.004%	1.00%	-	-
NF20	0.25%	0.50%	0.25%	-	-	1.00%	-	0.004%
NF21	0.25%	0.50%	0.25%	-	0.004%	1.00%	-	0.004%

### 7.5 Técnicas analíticas y/o caracterización de los nanomateriales

Los materiales que se obtuvieron por el método modificado de Hummer [58], tales como el OG con sus respectivos grados de oxidación, así como por el método de nebulización

pirolítica [61] para los NTC y el grado de funcionalización, fueron caracterizados mediante análisis termogravimétrico (TGA, por sus siglas en inglés), difracción de rayos X (XRD, por sus siglas en inglés), espectroscopia Raman, y espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR, por sus siglas en inglés).

Igualmente, por este método fueron caracterizados los materiales OG-N, OG-Cl y NTC-N, NTC-Cl.

La caracterización por TGA permite evaluar la descomposición térmica del material con base en la medición de la masa en función de la temperatura, logrando establecer o definir los porcentajes de oxidación que se requieren del material (OG y NTC) para poder posteriormente evaluar el efecto en las membranas de NF. Para realizar este análisis se empleó un equipo TA Instruments, modelo Q-500, con una velocidad de calentamiento de  $20\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$  en atmósfera de aire (oxidante), en un intervalo de temperatura operacional de  $30\text{ }^{\circ}\text{C}$  a  $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Se empleó la técnica de caracterización por difracción de rayos X (XRD) de polvos para determinar la estructura cristalina de los materiales OG-N, OG-Cl y NTC-N, NTC-Cl y para analizar los planos cristalinos en los que difracta o hay mayor intensidad de las señales. La medición se hizo con un equipo Bruker AXS, modelo D8 ADVANCE, con una radiación  $\text{CuK}\alpha$ , longitud de onda  $\lambda = 1.5418\text{ \AA}$ .

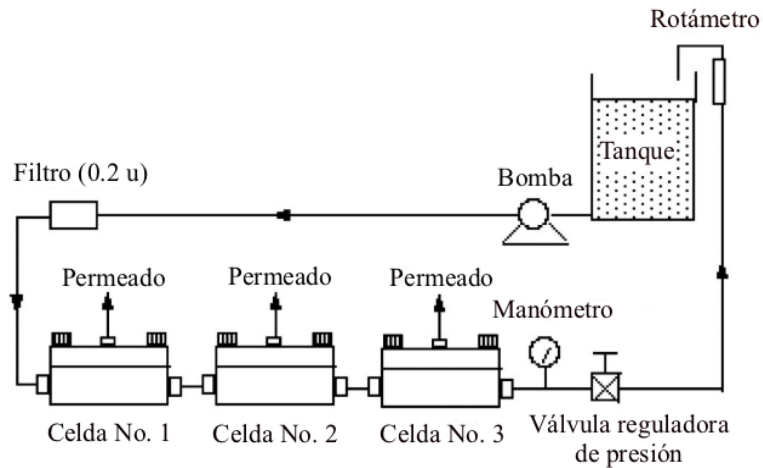
Igualmente, se evaluaron los materiales por medio de espectroscopia Raman identificando y analizando la banda D y G características de estos materiales, asociándose con el desorden estructural y la hibridación del carbono  $\text{sp}^2$  en estos materiales. La medición de las muestras se realizó con un espectrómetro Thermo Scientific, modelo DXR SmartRaman, con un láser de excitación de 514 nm.

Se realizó también la técnica analítica de espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) que indica el espectro de absorción característico y único que va a permitir la identificación del material a través de un análisis infrarrojo. Se llevó a cabo en un equipo de espectrómetro FT-IR Thermo Scientific™ Nicolet™ iS™5.

## 7.6 Técnicas para evaluar el desempeño de membranas de NF

Para evaluar el desempeño de las membranas de NF, se realizaron pruebas de PWP, rechazo de sales con  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  y  $\text{MgSO}_4$ , rechazo de azúcares con sacarosa, dextrosa y xilosa bajo condiciones controladas de temperatura y presión.

Las pruebas de desempeño para PWP, así como pruebas de rechazo de sales, y MWCO se realizaron en un sistema de celdas de flujo cruzado, diseñado por Lin *et al.*, [20] (Figura 42), bajo las siguientes condiciones: Presión transmembrana ( $P_m$ ) = 100 psi, área efectiva de celda ( $A_p$ ) = 22.5 cm<sup>2</sup>, tasa de flujo volumétrico ( $Q$ ) = 1 gal min<sup>-1</sup> y temperatura ( $T$ ) = 25°C ± 2°C.



**Figura 42.** Sistema de celdas de flujo cruzado [20].

Se realizó un muestreo de 3 mediciones por cada membrana colocada en la celda para promediar los valores. Se tomaron 5 mL de la corriente de permeado y se registró el tiempo de colección para ese volumen por muestra.

Posteriormente se aplicó la Ecuación (3) para estimar los valores de PWP de las membranas de NF [63].

$$PWP = \frac{V}{A_p \times P_m \times t_p} \quad (3)$$

Donde, en la ecuación,  $V$  es el volumen de permeado (L),  $A_p$  es el área efectiva de celda (m<sup>2</sup>),  $P_m$  es la presión transmembrana (bar) y  $t$  es el tiempo de permeado (h).

Asimismo, se evaluó el rechazo de sales en las membranas con una solución de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y MgSO<sub>4</sub> a 1000 ppm. Se obtuvo la concentración de sal tanto en la corriente de permeado como en la corriente de alimentación realizando mediciones de conductividad iónica con un conductímetro Cole-Parmer modelo EC METER 1481-61. Para evaluar la capacidad de rechazo ( $R$ , %) se empleó la Ecuación (2) (Ver página 12) [64].

Además, se evaluaron las membranas mediante el rechazo de sacáridos con la técnica de peso molecular límite (MWCO). Los sacáridos empleados para la evaluación fueron la



---

sacarosa, dextrosa y xilosa con peso molecular de 342.30, 180.20 y 150.13 g mol<sup>-1</sup>, respectivamente.

Se prepararon 50 g de cada sacárido en 5000 mL de agua desionizada. Posteriormente, se procedió a tomar la permeación de cada azúcar y evaluar la cantidad de rechazo empleando un refractómetro Milwaukee MA871.

La fórmula que se utilizó para evaluar el rechazo de cada sacárido fue la Ecuación (2). El análisis se realizó para cada azúcar y se repitió cada una por 3 veces consecutivas. Se midió la concentración inicial de azúcar por medio del refractómetro (1% grado Brix) para cada una de ellas y posteriormente se tomó 3 veces la medición de grado Brix por membrana para cada solución preparada.

La morfología y estructura de las membranas se evaluaron mediante técnicas microscópicas, como microscopia electrónica de barrido (SEM) con un microscopio marca Tescan, modelo Vega 3, operado a 20 kV con un detector de fluorescencia de rayos-X, para análisis de energía dispersiva para observar la superficie de la membrana y determinar la morfología.

También se realizó la caracterización por microscopia de fuerza atómica (AFM) en un equipo marca NanoSurf, modelo EasyScan 2, en modo contacto con punta ContAL-G para observar la topografía de las membranas de NF y de esta manera poder determinar la rugosidad promedio de las membranas.

La hidrofiliidad de las membranas fueron evaluadas mediante la técnica de ángulo de contacto, con un equipo de Datafísica, modelo OCA 15EC, implementando el software SCA20. Para minimizar el error se obtuvo un valor promedio mediante cinco mediciones en diferentes lugares de la membrana.

## VIII. Resultados y discusión

### 8.1 Caracterización de materiales basados en OG

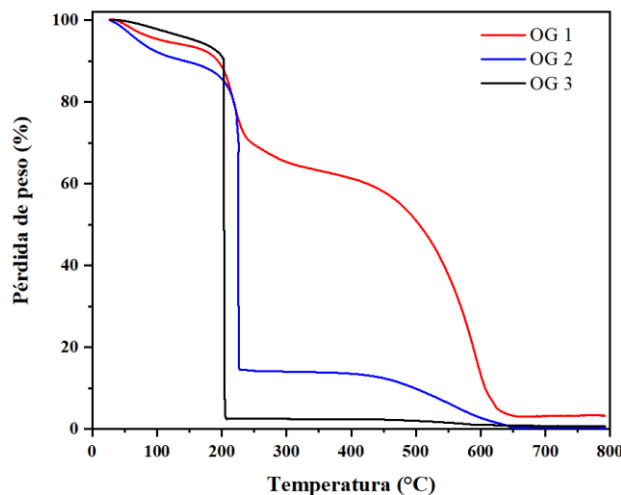
#### 8.1.1 Análisis termogravimétrico (TGA)

Para verificar la obtención de OG y sus diferentes grados de funcionalización a partir de grafito se empleó la caracterización mediante el análisis termogravimétrico (TGA).

Se obtuvieron diferentes porcentajes de oxidación para OG en las síntesis, de acuerdo con el resultado obtenido por el análisis de TGA. En la Figura 43 se pueden observar los termogramas de los distintos lotes de OG sintetizados, donde la curva de OG 1 corresponde a un grado de oxidación bajo, aproximadamente del 25.7% de oxidación a una T de descomposición aproximada de 217 °C; la curva OG 2, la cual corresponde al grado de oxidación intermedio, con 74.3% de oxidación a una T aproximada de 224 °C; y, por último, se muestra la curva OG 3, con un grado de oxidación alto, aproximadamente de 92.5% a una T aproximada de 204 °C.

En general, la primera caída para el OG se atribuye a la eliminación de los grupos funcionales tipo epoxi y moléculas de agua remanentes, posterior a la síntesis del material. La segunda pérdida de peso se relaciona con la descomposición de los átomos de carbono hibridados así como la eliminación de los grupos fenólicos [59].

La estrategia de emplear diferentes grados de oxidación para el OG, permitió obtener materiales precursores que presentaran estos mismos grados de funcionalización, pero con grupos amina y cloruro de acilo, una vez que se realizó el respectivo proceso solvotermal y de cloración, lo cual determinó la estructura, morfología y propiedades fisicoquímicas de la capa de PA en las membranas de NF.



**Figura 43.** Curvas termogravimétricas para diferentes grados de oxidación de OG.

En la Tabla 23 se resumen los valores de funcionalización de los diferentes lotes de OG durante el análisis de TGA.

**Tabla 23.** Muestras OG por TGA.

Material/Muestra	% peso oxidado
<b>OG 1</b>	25.7 %
<b>OG 2</b>	74.3 %
<b>OG 3</b>	92.5 %

De acuerdo con los resultados de TGA, en el termograma de la Figura 43 se puede apreciar que la muestra OG 2 tiene una estabilidad térmica ligeramente mayor con respecto al lote de OG 1 y significativa con respecto al lote OG 3, ya que considerando el análisis térmico diferencial se observa para OG 2 una descomposición a una T aproximada de 224°C.

Además, Farivar *et al.*, reportan que las curvas obtenidas por TGA para algunos materiales a base de carbono, como el OG, corresponde a una primera pérdida de peso significativa alrededor de los 200 °C, y se estima que el porcentaje de oxidación es superior al 90% [65].

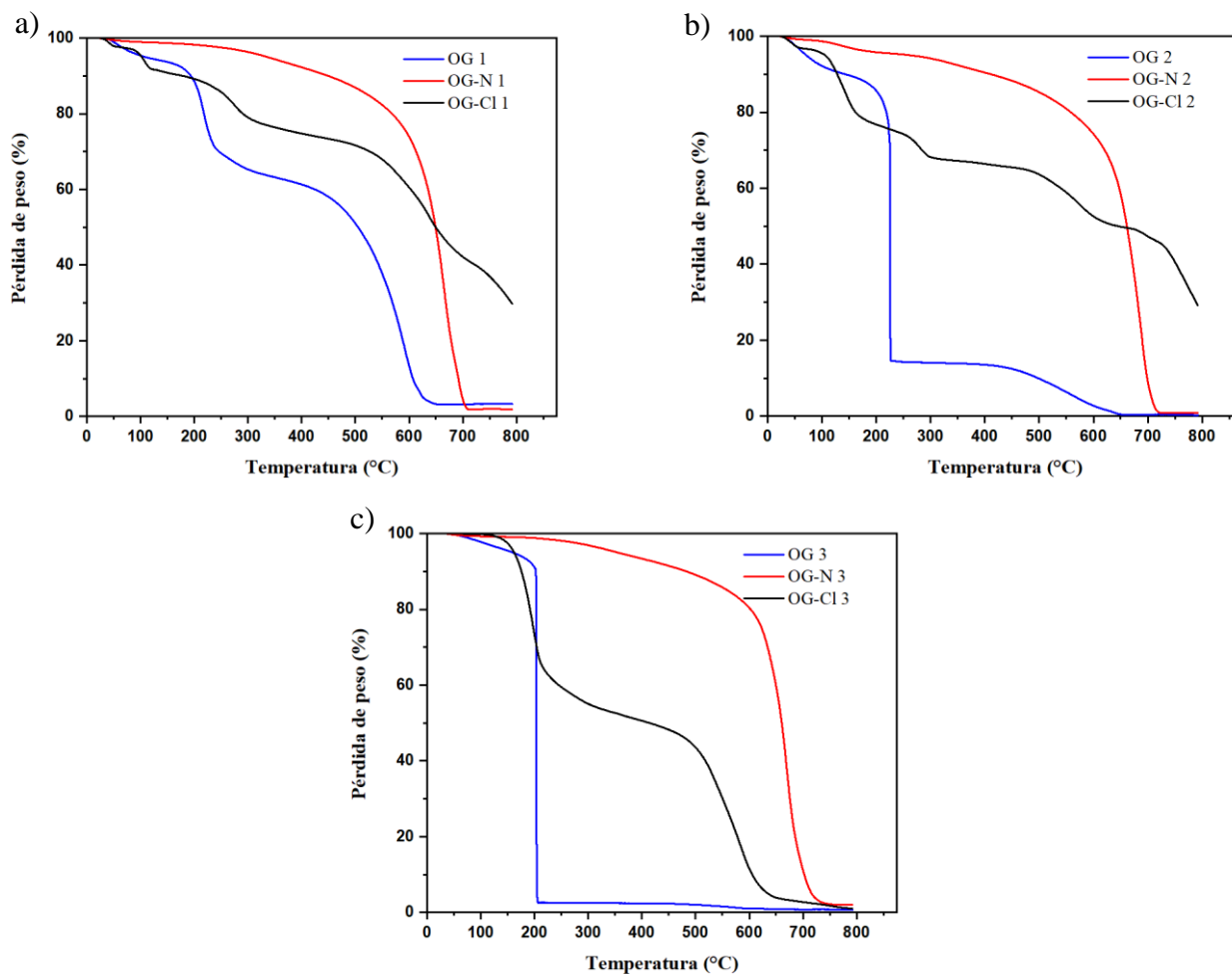
Este porcentaje de oxidación superior al 90% se puede apreciar en la muestra OG 3 de acuerdo con la gráfica mostrada en la Figura 43. En el caso de la muestra OG 1 y OG 2, la primera caída relacionada con la pérdida de peso se presenta después de los 200 °C.

Además, en el termograma se puede apreciar para la muestra OG 1 un menor grado de oxidación con respecto a las muestras OG 2 y OG 3, ya que apenas se reflejó una caída significativa alrededor del 26% a una T aproximada de 217 °C.

También es importante mencionar que los diferentes grados de oxidación que se dieron en las 3 muestras se debió a la variación de algunos factores sensibles durante la síntesis de OG, tales como la temperatura, la aproximación del pH a 7, etc.

La utilización del  $\text{KMnO}_4$  fue de vital importancia para la oxidación del grafito, ya que este compuesto es un agente oxidante excelente. Una vez mezclado el  $\text{KMnO}_4$  con  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , generan una reacción altamente exotérmica, donde todos los vapores generados ayudan en la exfoliación del grafito, para su posterior conversión a OG.

Los termogramas de los materiales sintetizados de OG y posteriormente funcionalizados con grupos amina y grupos cloruro de acilo se muestran en la Figura 44.



**Figura 44.** TGA de OG, OG-N y OG-Cl. a) OG modificado nivel bajo, b) OG modificado nivel medio, c) OG modificado nivel alto.

Se puede observar en la Figura 44 (a-c), que, sin importar el grado de funcionalización, los lotes OG-N exhiben mayor estabilidad térmica que OG y OG-Cl. También, se logra apreciar una gran caída o una gran pérdida de masa entre 600-700 °C para los lotes OG-N, relacionada con la descomposición de los carbonos unidos a grupos amina, lo que confirma que el proceso de aminación del OG se llevó a cabo en la superficie del material.

De acuerdo con el grado de oxidación, se puede observar en general, que el OG con mayor grado de oxidación, es decir, OG 3 genera OG-N 3 térmicamente más estable con respecto a OG-N 1 y OG-N 2.

El aumento en la estabilidad térmica de los lotes de OG-N funcionalizados con respecto a los lotes de OG oxidados se puede atribuir a la reducción de grupos carboxílicos (COOH) que ocurre durante el proceso de aminación, ya que el ácido carboxílico reacciona con los nitrógenos para formar grupos amina [66].

Por otra parte, los lotes de OG-Cl para los tres grados de funcionalización son los que presentan la primera pérdida de peso a una menor temperatura con respecto a OG-N y OG. Esta pérdida ocurre entre los 80 °C-180 °C.

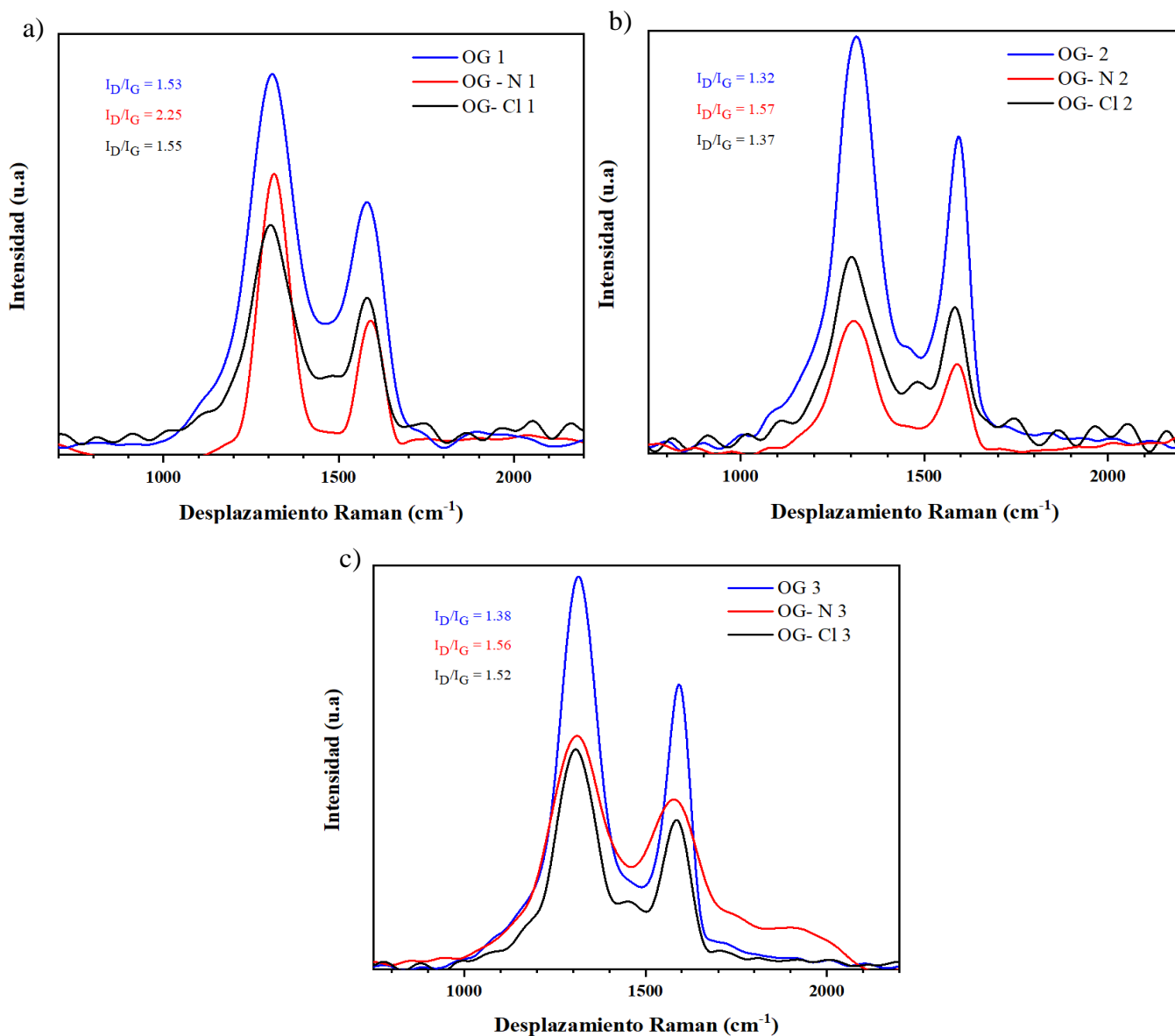
Por tanto, se puede deducir, de acuerdo con lo descrito anteriormente y basado en los termogramas de la Figura 44, que la estabilidad térmica de los grupos funcionales obedece al orden decreciente  $-NH_2 > -COOH > -COCl$ .

### 8.1.2 Espectroscopia Raman

Se caracterizaron por medio de la espectroscopia Raman los nueve lotes de OG y OG funcionalizado con grupos aminas (OG-N) y cloruro de acilo (OG-Cl), (bajo {1}, medio {2} y alto {3}). Los espectros correspondientes de OG, OG-N y OG-Cl se muestran a continuación en la Figura 45.

Los materiales a base de grafito presentan dos picos característicos, denominados banda G y banda D. La banda G alrededor de los 1580  $cm^{-1}$ , se asocia con la hibridación  $sp^2$  de los átomos de carbono y la banda D a 1350  $cm^{-1}$ , relacionado con la distorsión debido al desorden o defectos que poseen los planos del carbono [67].

En los materiales sintetizados de OG, OG-N y OG-Cl se puede observar una relación en la intensidad de los picos asociado directamente a las bandas G y D ( $I_D/I_G$ ) con una región de espectro visible entre 800-2000  $cm^{-1}$ , como se puede observar en la Figura 45(a-c).



**Figura 45.** Espectroscopia Raman de OG, OG-N y OG-Cl. a) OG Modificado nivel bajo, b) OG modificado nivel medio y c) OG Modificado nivel alto.

El pico en la banda G se debe al estiramiento de los enlaces C=C de todos los pares de átomos con hibridación  $sp^2$ , tanto en anillos como en cadenas alifáticas de carbono. El pico de la banda D se refiere a los modos de distorsión que pueden tener los átomos  $sp^2$  en los anillos o las cadenas que se formen [68].

Un incremento en  $I_D/I_G$ , es decir, la relación de intensidad defecto/grafitización, se relaciona con el aumento de defectos o desorden en la estructura de OG [68]. En cuanto a las intensidades, para los lotes de OG-N se puede apreciar una disminución en la intensidad de los picos con respecto a los lotes OG. Asimismo, el pico G en los lotes de OG-N se observa ligeramente desplazado hacia la derecha, entre  $1587\text{ cm}^{-1}$  y  $1629\text{ cm}^{-1}$ , lo que se puede atribuir a la señal mixta de la red de grafeno desordenada tras la introducción de los grupos

funcionales amina con nitrógeno [69]. Los picos asociados al OG-Cl se encuentran a  $1340\text{ cm}^{-1}$  para la banda D, y a  $1580\text{ cm}^{-1}$  para la banda G, con un ligero desplazamiento hacia la izquierda con respecto al lote OG, atribuido a la introducción de grupos cloruro de acilo [70]. Además, de manera generalizada se puede apreciar en los diversos lotes de OG-N y OG-Cl con respecto a los lotes de solo OG un aumento de defecto/grafitización en las muestras, esto como consecuencia de la incorporación de nuevos grupos funcionales a la estructura de grafeno, generando así una distorsión en el arreglo de red, generando un mayor desorden en la estructura carbonácea.

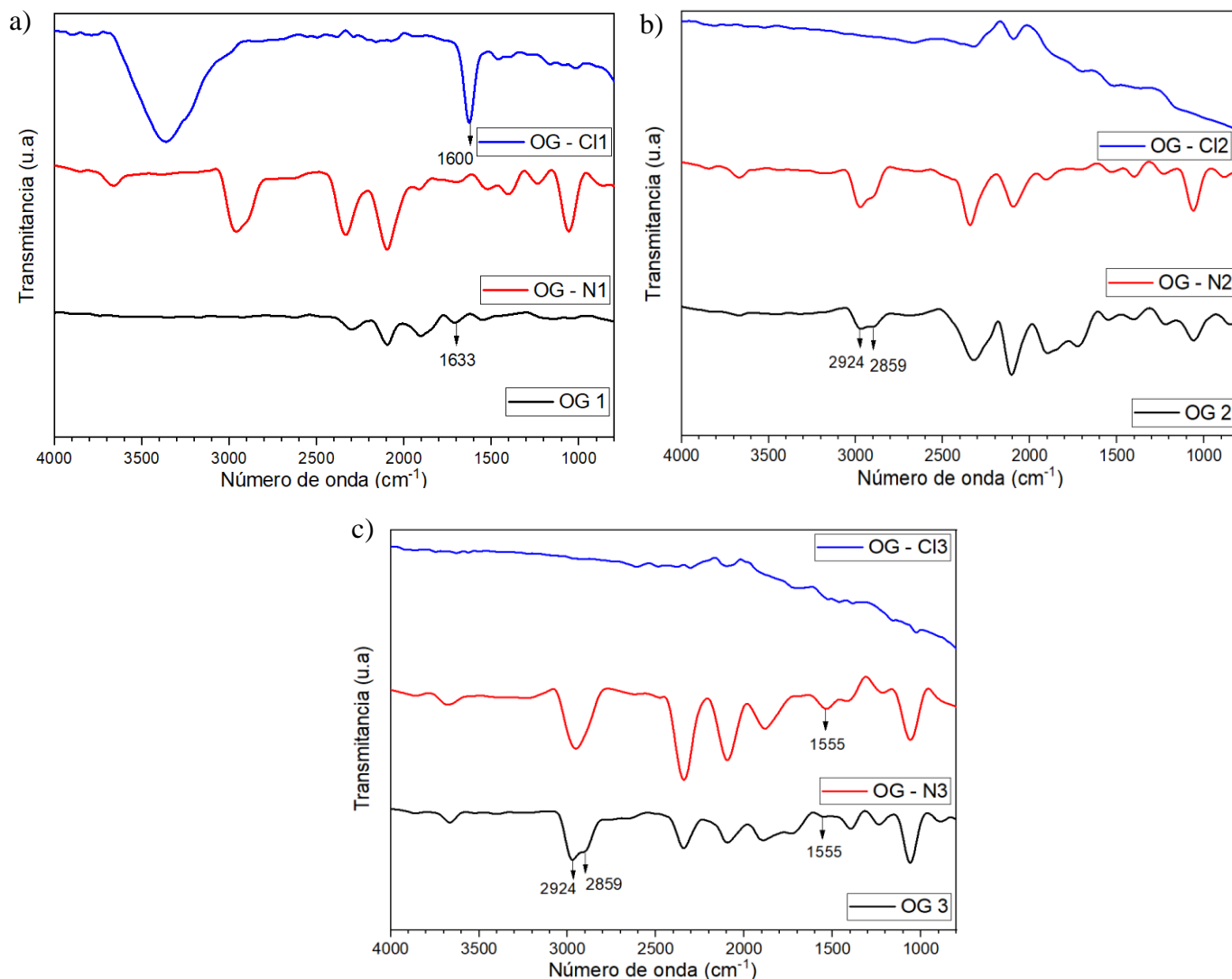
### 8.1.3 Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)

Se realizó la caracterización de espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) con el fin de identificar el espectro de absorción característico, que va a permitir la identificación de cada material, con sus respectivas señales a través de un análisis infrarrojo.

En la Figura 46(a-c) se pueden apreciar los diversos espectros FTIR para los materiales OG, OG-N y OG-Cl. Se muestran algunas señales características para el OG, las cuales se encuentran a  $1725$ ,  $1633$ ,  $1226$  y  $1055\text{ cm}^{-1}$  correspondiente a la vibración del estiramiento -COOH (-C=O), dominios grafiticos no oxidados y estiramiento C=C, estiramiento C-O (-COOH) y vibraciones de estiramiento del oxirano (grupo epoxi) C-O-C, respectivamente [70].

Para OG-N, los picos ubicados entre  $1555$  y  $1240\text{ cm}^{-1}$  se relacionan con el enlace N-H y el estiramiento C-N, respectivamente [59,70].

En OG-Cl, las señales mostrados en  $2924$  y  $2859\text{ cm}^{-1}$  corresponden a la presencia del enlace C-H y el pico en  $1600\text{ cm}^{-1}$  se atribuye a la fuerza de atracción del Cl [60]. La señal en el espectro de OG relacionada a la vibración del estiramiento -C=O cambia de  $1725$  a  $1717\text{ cm}^{-1}$  para OG-Cl, indicando la presencia del átomo de Cl en -COCl, además la banda a  $1210\text{ cm}^{-1}$  señala las vibraciones de estiramiento C-O en -COCl [70].



**Figura 46.** Caracterización FTIR de OG, OG-N y OG-Cl. a) OG modificado nivel bajo, b) OG modificado nivel medio y c) OG modificado nivel alto.

#### 8.1.4 Difracción de rayos X (XRD)

Las muestras de OG, OG-N y OG-Cl fueron analizadas mediante difracción de rayos X, con el fin de identificar a través de los difractogramas los planos en los que difracta cada muestra, para encontrar diferencias y similitudes acerca de la estructura cristalina que poseen.

Los resultados obtenidos se muestran en los difractogramas de la Figura 47. Se puede observar el pico I característico del plano (001) en las muestras de OG a  $2\theta = 13^\circ$  (Figura 47 (a-c)), con una distancia interplanar  $d = 0.68$  nm, por ley de Bragg ( $\lambda = 0.154$  nm). Por otra parte, es importante mencionar que la distancia interplanar del grafito se encuentra entre 3.36 y 3.72 Å, sin embargo, el OG oxidado, al presentar difracción a un ángulo de  $11.6^\circ$  con una mayor distancia interplanar de 7.5 Å, indicaría que el aumento se debe a una mayor presencia de grupos funcionales de oxígeno y moléculas de agua en la estructura del carbono [71].

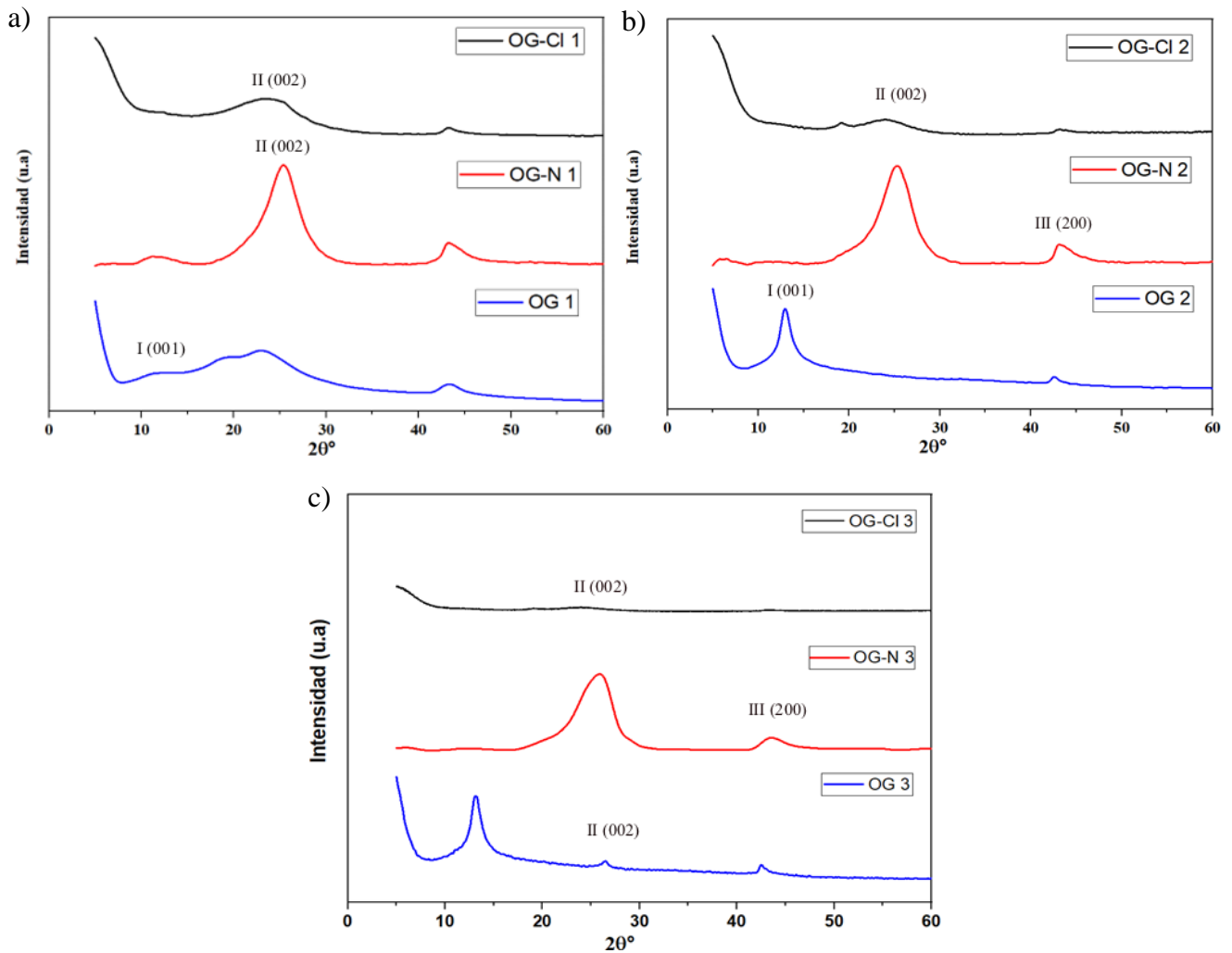


El pico I y II característico del OG asociado al plano (001) y (002) entre  $11^\circ$  y  $26^\circ$  respectivamente, se observa con menos intensidad en la muestra menos oxidada (Figura 47(a)), es decir del OG 1, lo que indicaría una reducción parcial de las láminas de OG o una menor concentración de grupos oxigenados con respecto a las muestras OG 2 y OG 3, las cuales se encuentran mayormente oxidadas y con una mayor intensidad (Figura 47 (b,c))[72].

En los tres difractogramas, también se puede apreciar un pico débil III asociado al plano (200) a  $42.5^\circ$  característico del OG (Figura 47 (a-c)), que podría deberse a un proceso de oxidación incompleto o a la presencia de una mínima cantidad de grafito en el OG [73].

El pico I en las muestras de OG-N presentan una reducción significativa en la intensidad, así como un ligero desplazamiento de  $2\theta$ , indicando la introducción del grupo funcional amina al OG. Además, comparando de manera general el pico II a  $2\theta \approx 25^\circ$  en OG-N con respecto a OG, se observa un incremento significativo en dicha intensidad, lo que se podría atribuir al cambio en la estructura al introducir el grupo funcional amina, pues este tiende a comportarse parcialmente como una estructura grafitica e indicaría la existencia de  $-NH_2$  [59].

La introducción de los grupos cloruro de acilo en OG-Cl se puede apreciar con la reducción significativa del pico II a  $2\theta \approx 25^\circ$  asociado al plano 002 (Figura 47 (c)), donde algunos COOH son reemplazados por Cl, y por tanto la cantidad de OH y los enlaces de hidrógeno presentes en las láminas pueden disminuir debilitando así la fuerza de atracción entre las láminas del OG [74].



**Figura 47.** Difractogramas de OG, OG-N y OG-Cl para a) OG modificado nivel bajo, b) OG modificado nivel medio y c) OG modificado nivel alto.

## 8.2. Caracterización de materiales basados en NTC

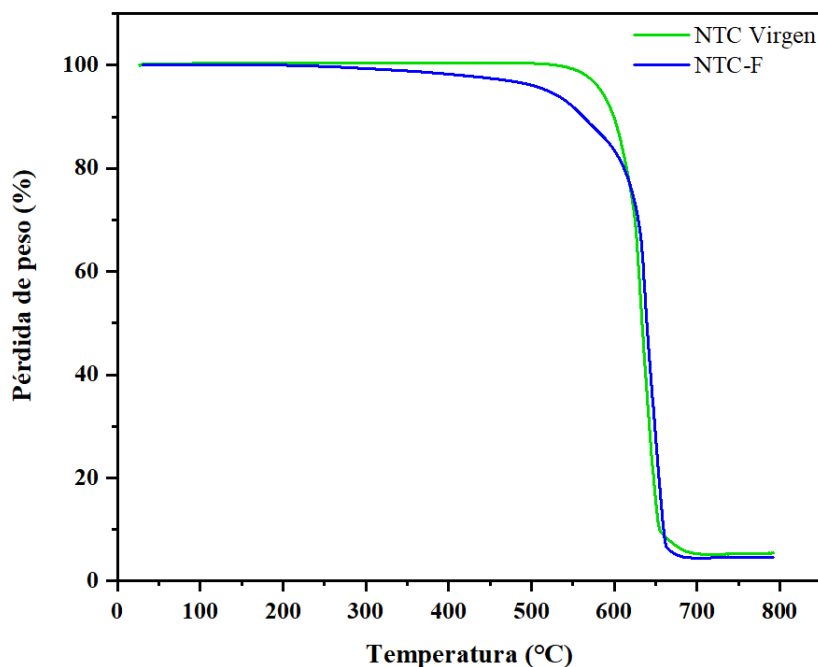
### 8.2.1 Análisis termogravimétrico (TGA)

El grado de funcionalización de los NTC se verificó por TGA, bajo las mismas condiciones que se describieron en la sección 8.1.1.

Titus *et al.*, establecen que los intervalos de temperatura reportados para la pérdida de peso de los NTC son entre los 580 °C – 650 °C, sin embargo, estos valores pueden variar mínimamente dependiendo de las condiciones [75].

En la Figura 48 se muestra el lote de NTC que se sintetizó por el método de nebulización pirolítica denominado NTC-Virgen y de los NTC oxidados (NTC-F).

Es importante mencionar que, en cuanto a la estabilidad térmica de las nanoestructuras de carbono, los NTC resultan mucho más estables térmicamente que el OG.



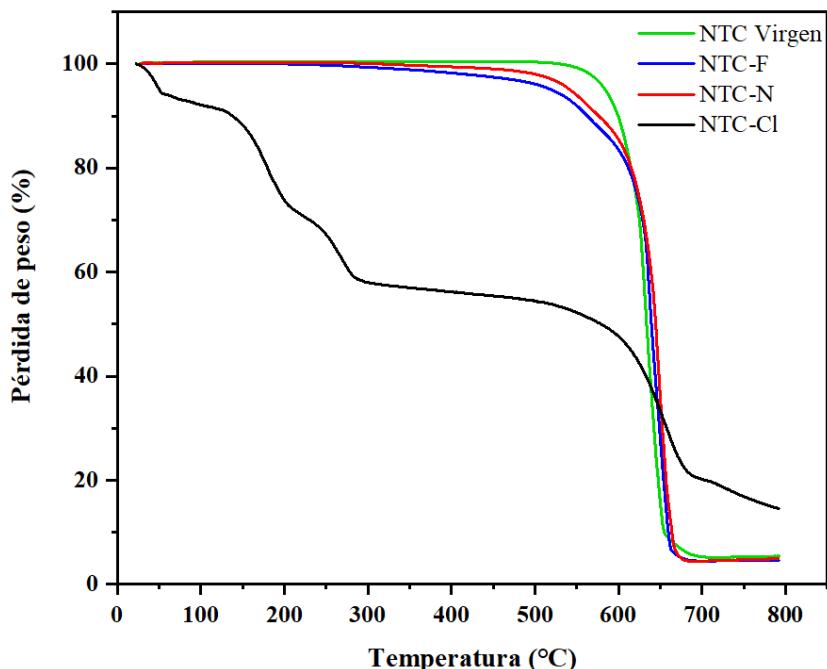
**Figura 48.** TGA de NTC-Virgen y NTC funcionalizado (NTC-F).

La formación de los NTC ocurre debido a la descomposición de las moléculas de tolueno en átomos de carbono, generando una geometría hexagonal propia de los NTC. Además, la presencia de nanopartículas de hierro provenientes de la descomposición del ferroceno usado en la síntesis, funcionan como catalizador en la formación de los NTC.

Por otra parte, se logró la modificación del NTC Virgen mediante la funcionalización aproximada de un 4% con mezcla ácida (Ver sección 7.3.2), dicha modificación se empieza a observar a una T entre 260-340 °C. Cabe mencionar que para los NTC se usó un solo grado de funcionalización al que se consideró como una funcionalización de grado intermedio de acuerdo a los resultados obtenidos por TGA.

Se realizó la modificación en la estructura de los NTC con una solución ácida de  $\text{HNO}_3$  y  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . La funcionalización covalente de los NTC implica la destrucción de algunos enlaces, a través de la oxidación o carboxilación [75].

En la Figura 49 se muestra el lote de NTC sin funcionalizar (NTC-Virgen) y el lote de NTC funcionalizado dos veces (NTC-F) como se mencionó con anterioridad en la metodología de los NTC (Sección 7.3.2).



**Figura 49.** TGA de NTC-Virgen, NTC-F, NTC-N y NTC-Cl.

En el termograma de la Figura 49, se aprecia una etapa de descomposición para NTC Virgen a temperaturas entre 450°C-650°C, típico de los NTC [76].

Se puede apreciar una caída menor para el NTC-F, aproximadamente entre 480 °C-500 °C lo que indicaría la funcionalización del mismo, alcanzando un valor aproximado del 4% con respecto al NTC-Virgen.

Sin embargo, de acuerdo a la estabilidad térmica mostrada por el TGA, el NTC-Virgen exhibe una mejor estabilidad térmica con respecto a NTC-F, ya que la descomposición se da a una mayor temperatura. Asimismo, el NTC-F es menos estable térmicamente, debido a la introducción de defectos en la superficie causado por los ácidos que se usaron en la funcionalización [77], pues los ácidos fuertes como  $\text{HNO}_3$  y  $\text{H}_2\text{SO}_4$  introducen grupos carboxílicos en la superficie de los NTC, creando defectos en las estructuras hexagonales o pentagonales de la hoja de grafeno [78].

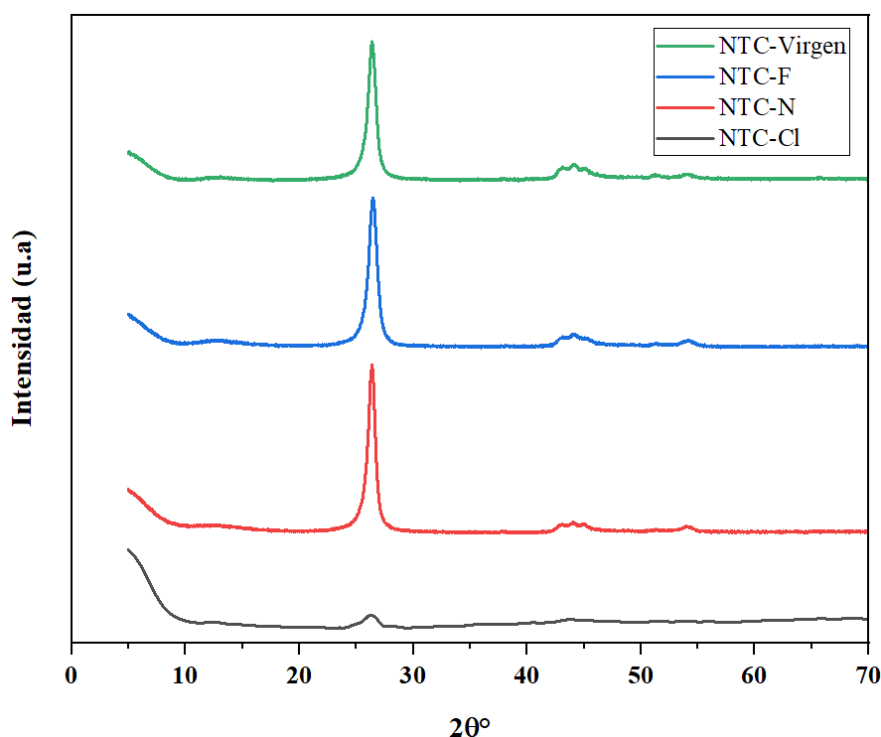
Para NTC-N se observa un ligero incremento en la estabilidad térmica con respecto a NTC-F, esto como consecuencia de la reducción de grupos carboxílicos ( $\text{COOH}$ ), que ocurre durante el proceso de aminación, así como en el caso de los lotes de OG.

En NTC-Cl se dan varias etapas de pérdida de peso asociadas a la incorporación del grupo funcional de cloruro de acilo, reduciendo de manera significativa la estabilidad térmica.

De acuerdo con lo anterior, la estabilidad térmica de los lotes de NTC, obedece al orden decreciente  $-\text{NH}_2 > -\text{COOH} > -\text{COCl}$ , misma estabilidad que se da para los lotes de OG.

### 8.2.2 Difracción de rayos X de polvos (XRD)

El pico I característico de difracción de NTC prístino y denotado en todos los lotes de NTC aparece a  $2\theta = 26.1^\circ$ , correspondiente al pico intenso del plano (002) del grafito hexagonal, y los picos agudos referentes a los planos cristalográficos (100) y (101) a  $2\theta = 42^\circ$  y  $44.9^\circ$  respectivamente, estas señales son comunes en los lotes NTC-Virgen, NTC-F y NTC-N, las cuales aparecen con intensidades similares, tal como se observa en el difractograma de la Figura 50, los cuales hacen relación a los planos de reflexión o el espaciado entre capas de grafito adyacentes revelando la naturaleza gráfica. También hay una ligera reducción de la intensidad en el plano 100 y 101 en NTC-F, con respecto a NTC-Virgen, lo que se puede atribuir a una pequeña distorsión cristalográfica tras la incorporación del grupo  $-\text{COOH}$ , es decir de la carboxilación en los NTC Virgen [79].



**Figura 50.** Caracterización XRD de NTC Virgen, NTC-F, NTC-N y NTC-Cl.

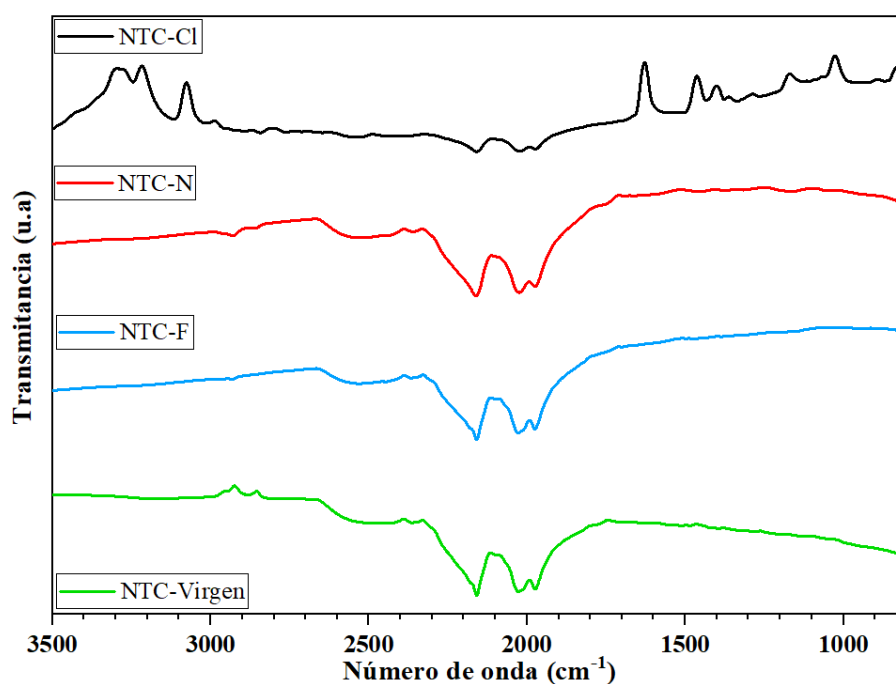
Sin embargo, cabe mencionar que se observan picos débiles para NTC-Cl, pues después del proceso de acilación, se observa una disminución significativa en la intensidad de los picos de los planos 002, 100 y 101, lo que se podría atribuir a la disminución del tamaño

crystalográfico de dicha estructura y al rompimiento de los enlaces formados por  $-\text{COOH}$  luego del proceso de alcanoilación [80].

### 8.2.3 Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)

En la Figura 51 se pueden observar las señales de excitación de las vibraciones por los grupos funcionales presentes de cada material de NTC, NTC-F, NTC-N y NTC-Cl.

Las señales de absorción a  $2318$ ,  $2351$  y  $2353 \text{ cm}^{-1}$  presentes en NTC-Virgen muestran la presencia de enlaces  $\text{C}=\text{C}$  formado por la presencia del arreglo tipo panel de los carbonos que se observa en los NTC. Asimismo, la reacción entre el tolueno y el ferroceno como catalizador también generan enlaces covalentes  $\text{C}-\text{C}$ , además de  $\text{C}=\text{C}$  [81].



**Figura 51.** FTIR de NTC Virgen, NTC-F, NTC-N y NTC-Cl.

Para NTC-F, las frecuencias de estiramiento  $\text{C}=\text{O}$  se relacionan con un pico débil a  $1707 \text{ cm}^{-1}$  y  $\text{C}-\text{O}$  a  $1200 \text{ cm}^{-1}$ . La señal a  $1600$  y  $1150 \text{ cm}^{-1}$  para NTC-N corresponde al enlace  $\text{N}-\text{H}$ , y a  $2370 \text{ cm}^{-1}$  se puede atribuir a la existencia de iones amonios [82]. El pico a  $800$  y  $1600 \text{ cm}^{-1}$  se refiere al enlace  $\text{C}-\text{Cl}$  y  $\text{C}=\text{O}$ , respectivamente [80].

## 8.3 Caracterización de las membranas de NF

### 8.3.1 Desempeño de las membranas de NF con incorporación de OG

Para evaluar el desempeño de las membranas se realizaron pruebas de PWP, rechazo de sales y rechazo de azúcares bajo las mismas condiciones para cada membrana, las cuales fueron

---

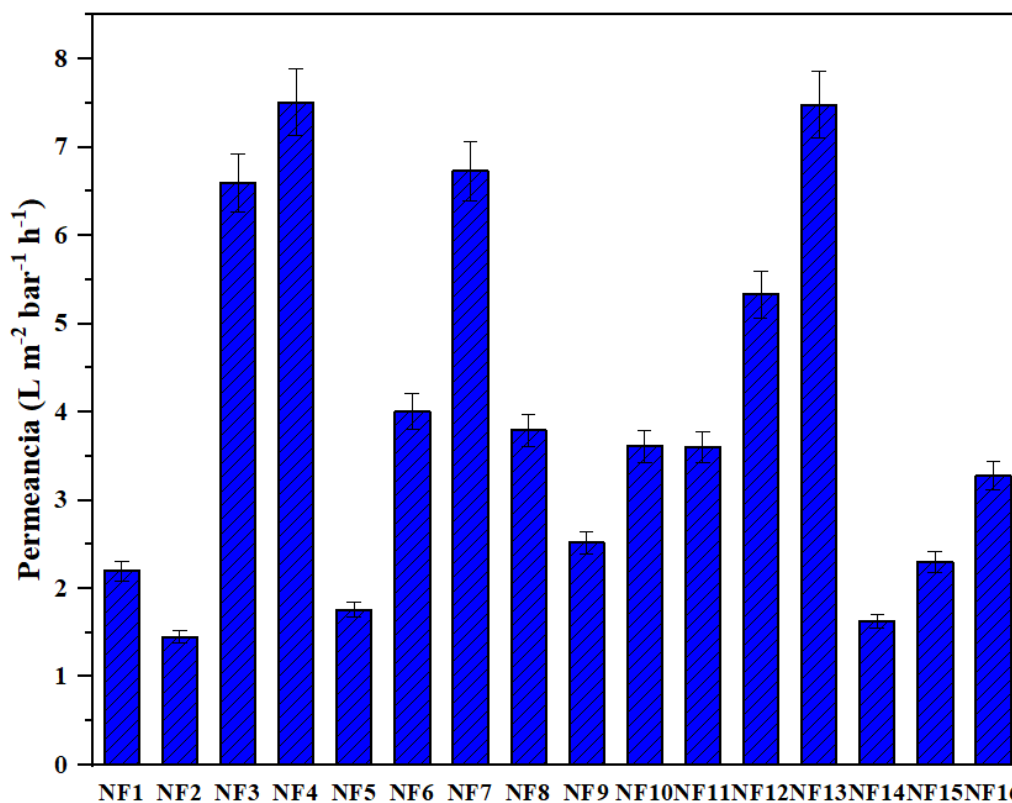
descritas en la sección 7.6. También se realizó el estudio de la superficie y rugosidad de las membranas mediante las técnicas de AFM, SEM y ángulo de contacto reportadas en la sección 7.6.

Los resultados obtenidos de la prueba de PWP se muestran en la Figura 52. Se puede observar un mayor flujo de permeado para las membranas de NF4 y NF7, donde se incorporó el OG con alto grado de funcionalización (OG 3) en fase acuosa y fase orgánica, respectivamente. El OG 3 contiene una mayor cantidad de grupos oxigenados, lo que se puede atribuir al aumento de las interacciones de las moléculas de agua con el oxígeno presente de los grupos funcionales de OG, generando una mayor hidrofiliidad en la membrana y de esta manera aumentar el valor de PWP.

Por otra parte, la membrana blanco (NF1) tuvo una PWP de  $2.20 \text{ L m}^{-2} \text{ bar}^{-1} \text{ h}^{-1}$ , y comparando de manera general este valor con las PWP de las demás membranas se tiene que la gran mayoría, en un 80% obtuvieron PWP superiores con respecto a esta. Es importante mencionar que de las membranas modificadas con OG-N en la fase acuosa (NF8, NF9 y NF10) muestran un PWP aproximadamente 2 veces mayor a la membrana blanco NF1, sin embargo, no exhiben valores tan competitivos de PWP que NF4 y NF7.

Adicionalmente, las membranas modificadas con OG-Cl en la fase orgánica (NF11, NF12 y NF13) muestran una tendencia interesante, en la cual incrementa el valor de PWP, con el incremento del grado de funcionalización.

Finalmente, las membranas modificadas con OG-N en la fase orgánica y OG-Cl en la fase acuosa muestran una tendencia similar, en la cual el valor de PWP incrementa al aumentar el grado de funcionalización, sin embargo, dicho valor representa alrededor de un 50% del valor exhibido por la NF4, aunque se debe recordar que la carga de sólido es del doble, lo cual puede obstaculizar el permeado de agua pura.



**Figura 52.** PWP de membranas de NF con OG incorporado. P=100 psi y T=25 °C.

Las membranas modificadas con OG-N presentan en general un bajo flujo de permeado con respecto a las membranas modificadas, lo que se puede atribuir a una mayor interacción de los grupos amina presentes con el TMC, generando con ello una posible reducción del tamaño de poro o aumento en la película de la membrana.

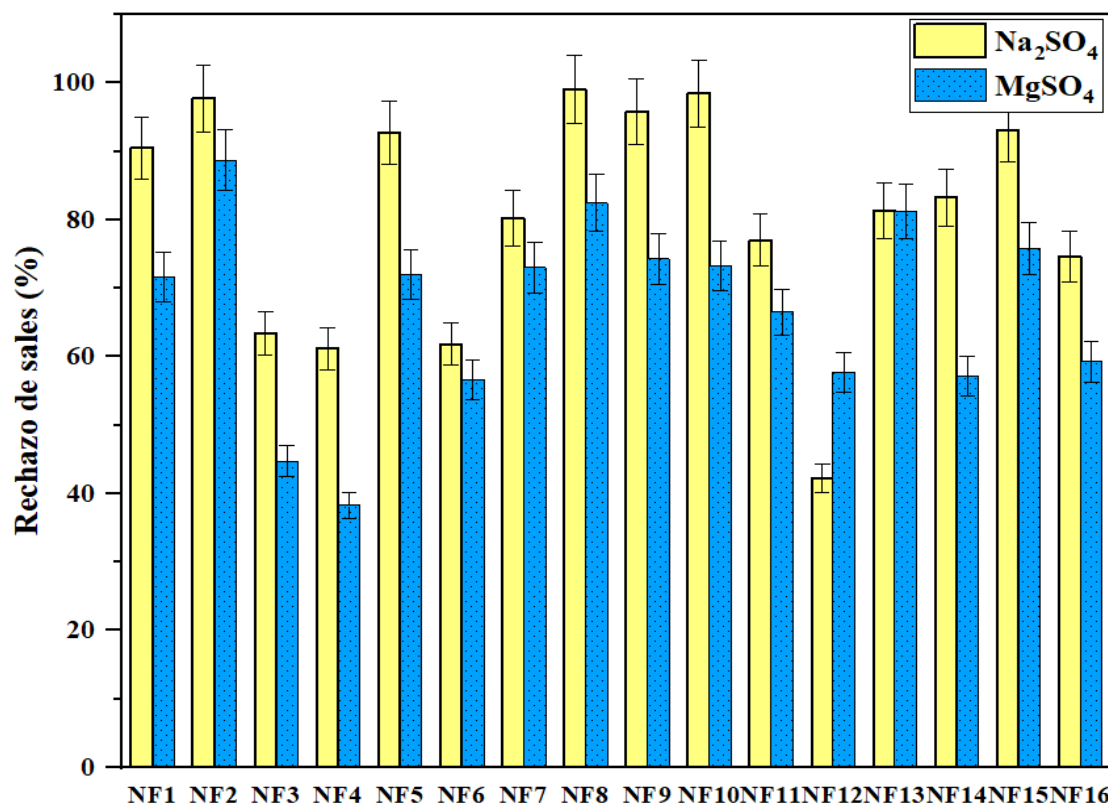
De igual manera se realizó la prueba de rechazo de sales con Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y MgSO<sub>4</sub>. En la Figura 53 se puede observar el desempeño para el rechazo de sales de cada una de las membranas de NF.

El rechazo de sal de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> es superior para las membranas donde se incorporó el OG con menor grado de funcionalización, tanto en la fase acuosa como en la fase orgánica

Las membranas con OG-N en la fase acuosa, en sus tres grados de funcionalización, obtuvieron valores similares de rechazo de sales y, a su vez, los valores de rechazo de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> fueron mayores con respecto a las demás membranas con OG en cualquiera de las fases, OG-Cl en la fase orgánica y las membranas donde se agregó simultáneamente OG-N en fase acuosa y OG-Cl en fase orgánica. Dicho incremento se puede atribuir a la polaridad negativa aportada por los grupos amina presentes en la superficie de la membrana y al interactuar con los iones divalentes de SO<sub>4</sub><sup>-2</sup> de la sal, estos son rechazados por la membrana debido a la



interacción electrostática de repulsión que existen en toda la superficie de la membrana con los iones. Además, se supone que la mayor parte de los grupos  $-NH_2$  presentes en la piperazina, reaccionan con cloruros de acilo, generando amidas, sin embargo, algunos grupos de cloruro de acilo quedan disponibles y se hidrolizan en contacto con el agua, formando el ácido carboxílico, el cual al desprotonarse, genera las cargas negativas en la superficie de la membrana y de esta manera producir la repulsión de los iones  $SO_4^{2-}$  presentes en la sal.



**Figura 53.** Rechazo de sales  $Na_2SO_4$  y  $MgSO_4$  para membranas de NF con OG.

Por otro lado, el rechazo de sal de  $MgSO_4$  fue menor que el rechazo de  $Na_2SO_4$  en casi todas las membranas de NF (con excepción de NF12 y NF13, donde el OG modificado con grupos cloruro de acilo en nivel medio y alto se incorpora en la fase orgánica), esto se explica con base en las características químicas de los iones que conforman dichas sales y al principio de exclusión de Donnan que ocurre entre los iones y la superficie de la membrana. Es importante señalar que los iones  $Na^+$  tienen mayor radio iónico que el  $Mg^{2+}$ , por lo que es menos probable que los iones  $Na^+$  atraviesen los poros de las membranas. Además, se espera que exista un mayor apantallamiento con el  $Mg^{2+}$ , disminuyendo el efecto de la densidad de carga eléctrica en la superficie de la membrana, lo que ocasiona un menor rechazo de  $MgSO_4$ . Se puede concluir que a medida que aumenta el apantallamiento entre la densidad de carga

superficial de la membrana y los iones de carga opuesta, disminuirá el rechazo de sales en las membranas. El tamaño de los iones repercute directamente en el porcentaje de rechazo de las membranas, pues el rechazo de sal está controlado por la presencia de iones cuando la superficie de la membrana de NF tiene carga negativa, la repulsión electrostática evita el transporte de la sal a través de la membrana [45].

Alrededor de dos terceras partes del número total de membranas presentan un rechazo entre 99%-80% de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , y un rechazo superior al 70% de  $\text{MgSO}_4$ .

La evaluación de MWCO permite establecer los alcances de remoción de las membranas de NF, con base en la distribución del tamaño de poro, lo cual se asocia a la capacidad de remover sacáridos de diferentes pesos moleculares.

Para la evaluación de MWCO se consideraron 3 sacáridos, tales como sacarosa, dextrosa y xilosa, con peso molecular de 342.30, 180.20 y 150.13  $\text{g mol}^{-1}$ , respectivamente. La variación del MWCO estuvo entre 150-180 Da. La membrana NF1 tuvo un valor menor a 150 Da, cuyo valor se puede relacionar directamente con el alto rechazo de sales del 90%, sin embargo, se sospecha que esta membrana tenga una baja porosidad, puesto que el valor de PWP resultó muy bajo. Para las membranas NF2, NF3 y NF4, donde el rechazo de sales para  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  va decreciendo a medida que se aumenta el grado de funcionalización de OG, el MWCO es de <150 Da, 150-180 Da y 150-180 Da, respectivamente, lo que se puede atribuir a que la membrana NF2 posiblemente presenta un tamaño de poro muy reducido y poca porosidad, ya que obtuvo un flujo de permeado bajo, pero un alto rechazo de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Asimismo, el PWP va en aumento, pero el rechazo de sales disminuye, pudiendo estar relacionado con un tamaño de poro mayor para NF3 y NF4.

Para las membranas NF5, NF6 y NF7 los valores de MWCO fueron de <150 Da, 150-180 Da y 150-180 Da, respectivamente. Pudiendo estar directamente relacionado con el PWP y el rechazo de sales. Aunque el valor de PWP fue incrementando con el grado de funcionalización del OG, se detectó que el rechazo de sales y el PWP fueron ligeramente inferiores a los valores mostrados por las membranas de NF modificadas con OG en la fase acuosa (NF2, NF3 y NF4), de lo cual se deduce que hay una mejor interacción cuando el OG se agrega en la fase acuosa.

Las membranas NF8, NF9 y NF10 presentan en general intervalos de MWCO entre 150-180 Da, por lo que se observa que estas membranas poseen la tasa de rechazo de sal más

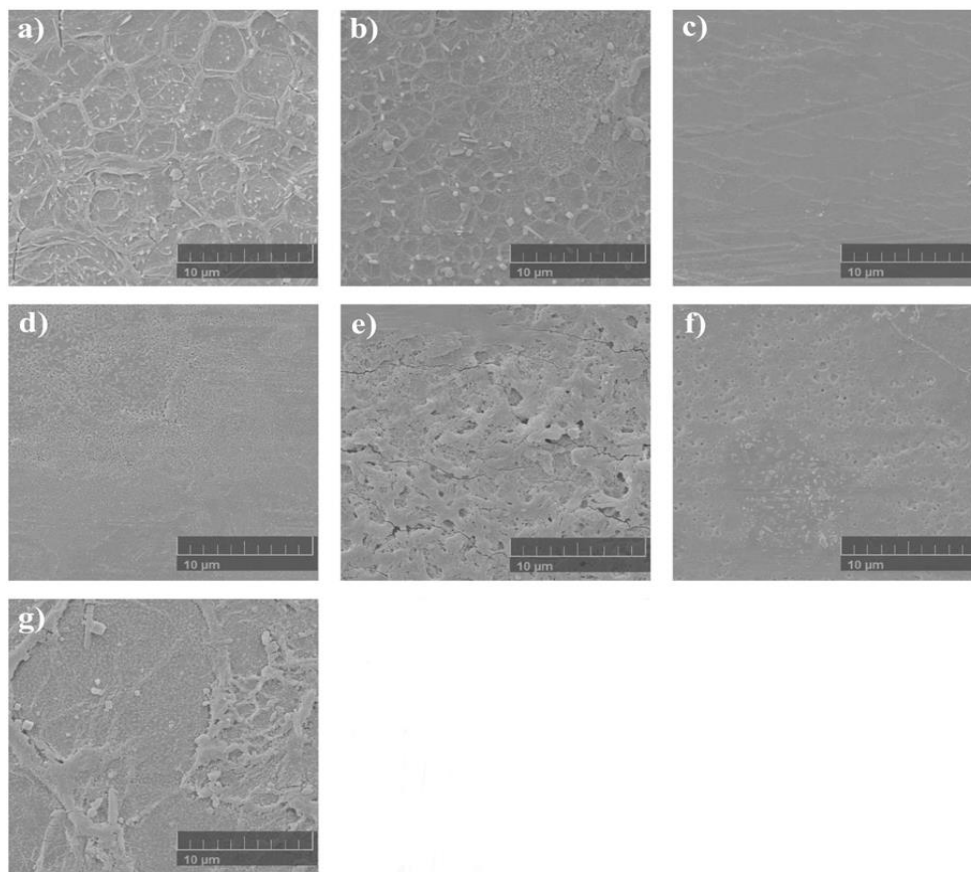
alta; sin embargo, se compromete de cierta manera el permeado de agua, pudiendo estar relacionado con un tamaño de poro inferior y una baja porosidad.

El MWCO de las membranas NF11, NF12 y NF13 fue de <150 Da, 150-180 Da y <150 Da, respectivamente, por lo que se observa que el PWP incrementó a medida que aumentó el grado de funcionalización, el rechazo de sales fue muy bajo, lo que lleva a concluir que posiblemente el tamaño de poro de estas membranas sea superior a todas las membranas de NF anteriores, es importante mencionar que en este lote de membranas se agregó OG-Cl en la fase orgánica, por lo que la adición de la nanoestructura en la fase orgánica por sí sola no impacta positivamente en las membranas de NF.

Para NF14, NF15 y NF16 el intervalo de MWCO estuvo entre 150-180 Da, puesto que dichas membranas presentaron valores de PWP y rechazo de sales intermedios, lo que posiblemente se puede relacionar con un tamaño de poro intermedio y una baja porosidad. En este grupo de membranas se realizó la adición de OG-N en la fase acuosa y OG-Cl en la fase orgánica, respectivamente, con un contenido de sólidos mayor al resto de las membranas de NF, por lo que se debe encontrar la mejor condición para la masa añadida del OG en las membranas de NF.

En la Figura 54 se pueden apreciar las micrográficas obtenidas por SEM. La Figura 54(a) corresponde a la membrana blanco NF1, en ella se puede apreciar la formación de nódulos, morfología característica de las membranas a base de PA fabricadas por PI [83]. La membrana NF2, NF3 y NF4 (Figura 54(b-d)), presentan agregados de OG, dichos agregados se evidencian con un mayor entrecruzamiento, a medida que se aumenta el grado de funcionalización, lo que a su vez también se podría relacionar con la aglomeración de OG en la fase acuosa durante la PI, promoviendo así la formación de cadenas de polímeros más compactas con mayores tasas de permeado.

Las membranas NF5, NF6 y NF7 (Figura 54(f-g)) presentan aglomeraciones y entrecruzamiento en algunas regiones de la membrana, causado posiblemente por la interacción del agregado de OG en la fase orgánica con TMC durante la PI.

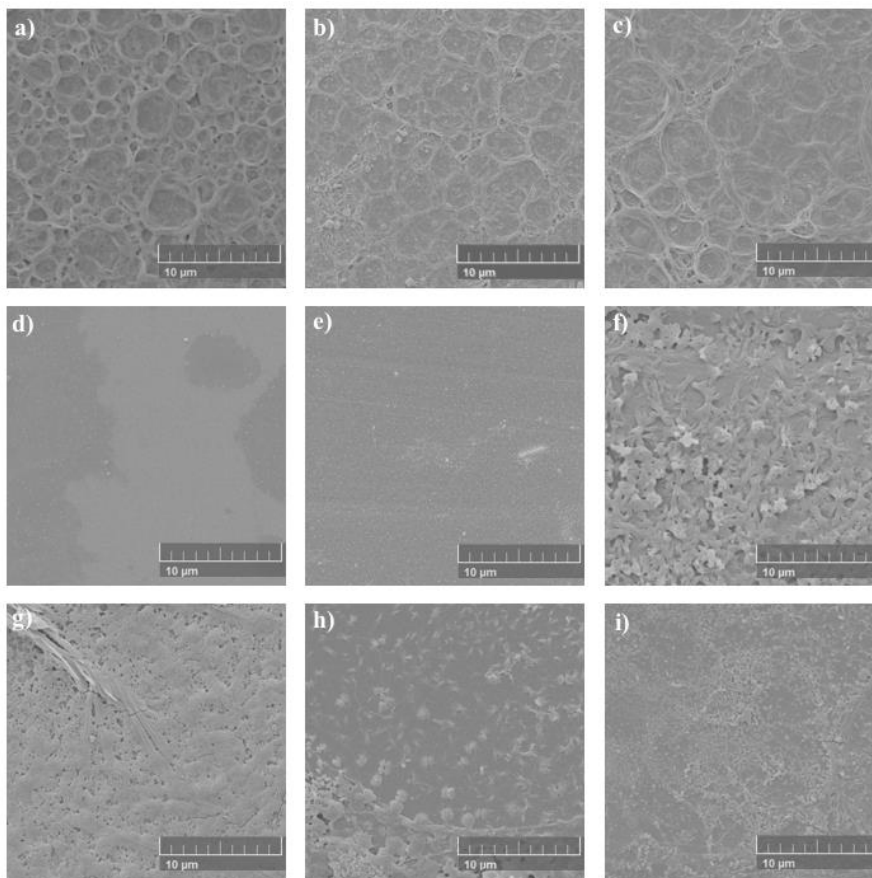


**Figura 54.** Imágenes SEM de membranas de NF con OG.

La membrana NF8, NF9 y NF10 (Figura 55(a-c)) presentan nódulos abundantes y notorios, es decir, con un mayor entrecruzamiento que las membranas anteriores, pudiéndose relacionar con una rugosidad promedio existente, así como a la posible formación de red porosa en la membrana. Además, se puede evidenciar que a medida que se aumenta el grado de funcionalización para OG-N, dichos nódulos se vuelven más delgados, sugiriendo la formación de cadenas poliméricas al agregar grupos amina en la fase acuosa [66].

Las membranas NF11, NF12 y NF13 (Figura 55(d-f)) no presentan una formación de agregados dispersos en la membrana, esto debido a la incorporación de OG modificado con cloruro de acilo en la fase orgánica, ya que al interactuar el OG-Cl con TMC, posiblemente reduzca la formación de poros durante la PI, interrumpiendo el contacto de las fases, generando menor entrecruzamiento y superficies menos rugosas con poca permeabilidad [60].

Las membranas modificadas con OG-N y OG-Cl (Figura 55(g-i)) en ambas fases presentan agregados dispersos, sugiriendo rugosidades intermedias, debido a la concentración de agregados en algunas regiones de la membrana, sobre todo al aumentar el grado de funcionalización.



**Figura 55.** Imágenes SEM de membranas de NF modificadas con OG-N y OG-Cl.

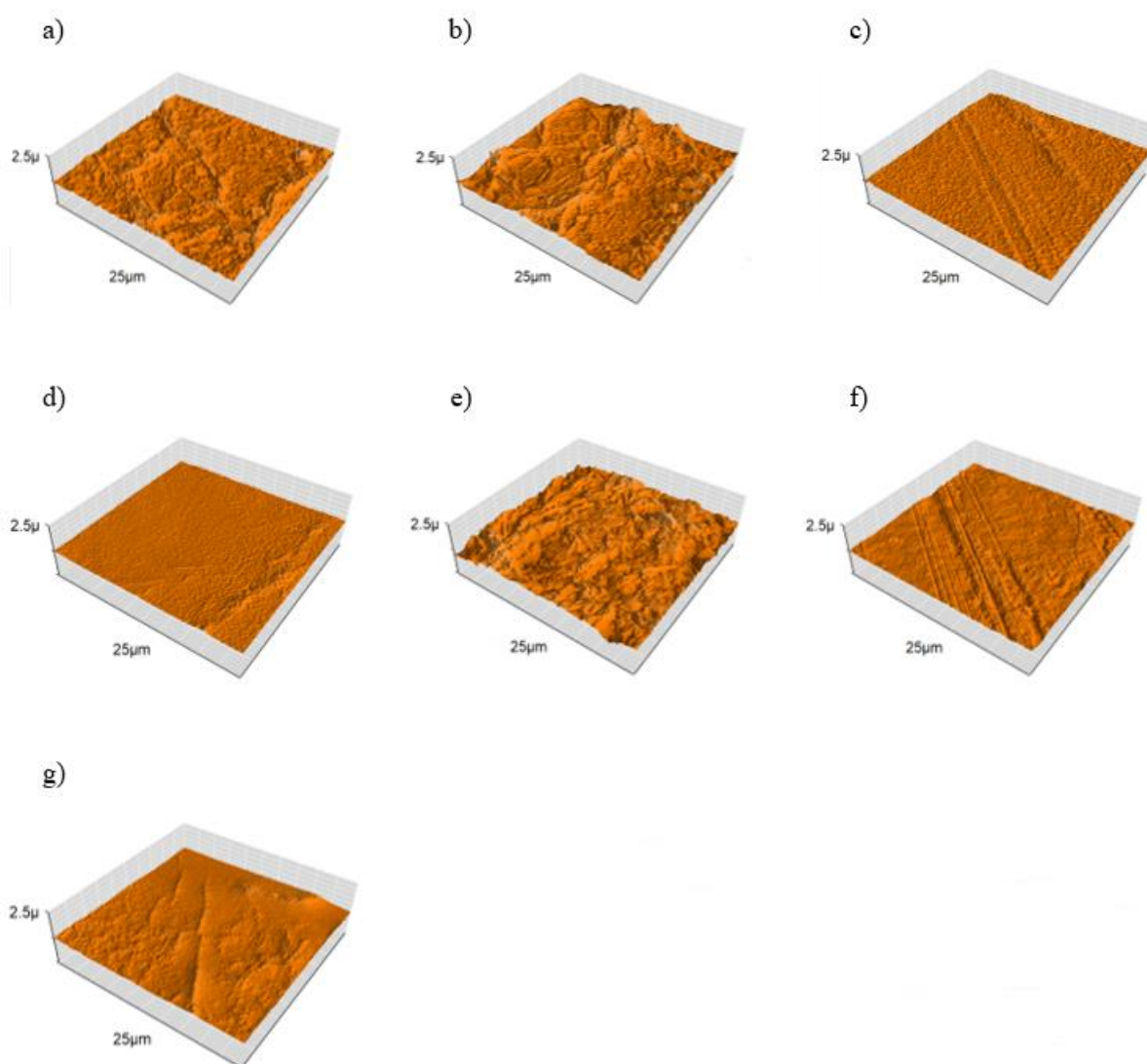
Para el análisis por AFM se tomaron imágenes de las superficies de las mismas con un tamaño de ventana o de escaneo de  $25\ \mu\text{m} \times 25\ \mu\text{m}$  y resolución de 512 puntos/línea con el fin de cuantificar la rugosidad superficial en las membranas ( $R_a$ ).

De acuerdo con los resultados obtenidos, se puede apreciar que la membrana NF1 (Figura 56(a)) muestra una rugosidad promedio de 115.66 nm, dicha rugosidad es muy similar a la reportada por Veerababu *et al.*, fabricada con el mismo polímero PSf y la correspondiente fase acuosa y orgánica sin nanoestructuras de carbono agregadas [83].

Para las membranas NF2, NF3 y NF4 (Fig 56(b-d)), donde se incorporó el OG en la fase acuosa, se puede apreciar que a medida que se aumenta el grado de funcionalización la rugosidad disminuye, lo que podría justificar el aumento consecutivo en la tasa de flujo de permeado en estas membranas y la porosidad. Además, también se podría inferir que para este lote hubo una mejor dispersión y compatibilidad de los grupos carbonáceos durante la formación de la capa de PA, sin embargo, cabe resaltar que al agregar el OG en un menor grado de funcionalización la rugosidad aumenta, lo cual coincide con los resultados reportados por Zhao *et al.*, ya que la formación de nódulos en la membrana se da por la

velocidad de reacción entre la PIP y el TMC durante la PI, factores que son difíciles de controlar durante la preparación de las membranas de NF [84].

Asimismo, para las membranas NF5, NF6 y NF7 (Figura 56(e-g)), donde se incorporó el OG en la fase orgánica, es posible inferir que al momento de adicionar más cadenas de -OH y -COOH mediante la funcionalización, esto crea una mayor hidrofiliicidad de los grupos funcionales y por esto se genere una mayor tasa de permeancia y se disminuye la rugosidad, pudiendo estar relacionado con una mejor dispersión del material de OG durante la PI sin generar aglomeraciones del mismo, un comportamiento muy similar a las membranas anteriores [84].



**Figura 56.** Imágenes tomadas por AFM en modo contacto de topología de membranas de NF con OG.

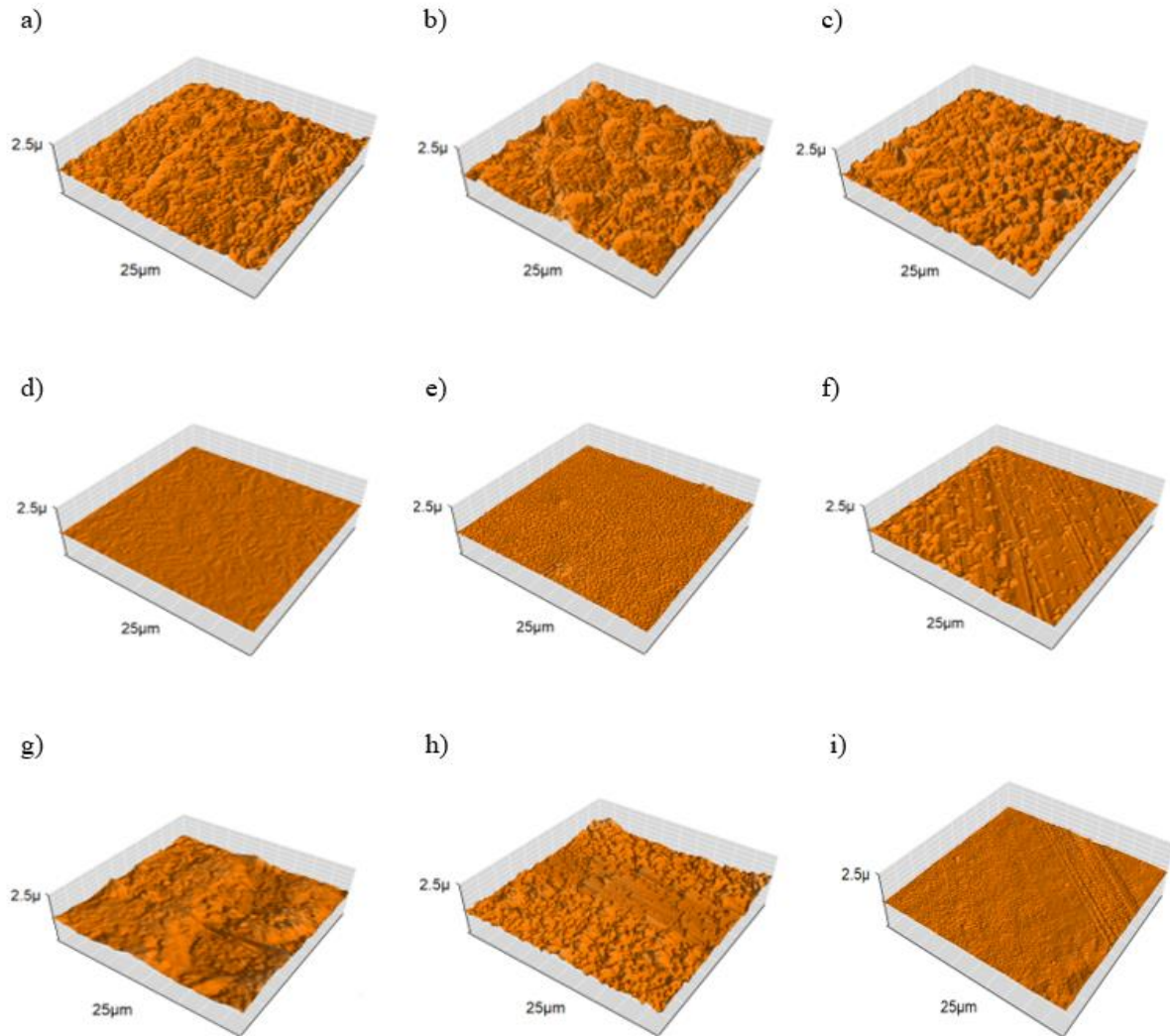
Las membranas NF8, NF9 y NF10 (Figura 57(a-c)), donde se incorporó el OG-N en sus diferentes grados de funcionalización en la fase acuosa, se observa que las membranas con el mayor y menor flujo de permeancia presentan también la mayor y menor rugosidad respectivamente, sin embargo, no se evidencia un comportamiento similar o patrón con respecto a los grados de funcionalización como en las membranas anteriores, pudiéndose atribuir a la variación en la distribución y formación de poros no uniformes en la membrana, ya que posiblemente los poros presentes en esta membrana sean de un tamaño inferior, lo que también se pudiera relacionar con una mejor retención de sales al tener superficies menos lisas.

Las membranas NF11, NF12 y NF13 (Figura. 57(d-f)), donde se incorporó el OG-Cl en sus diferentes grados de funcionalización en la fase orgánica, presentan rugosidades de 13, 29 y 47 nm, respectivamente. En general, estas membranas presentan una rugosidad promedio baja, además de presentar un comportamiento opuesto a las membranas modificadas solo con OG en la misma fase, lo que se puede atribuir posiblemente a la difusión homogénea de los agregados de grupos cloruro de acilo durante la formación de la capa, generando de esta manera posibles tamaños de poro intermedios con superficies poco rugosas como consecuencia de la formación de los poros durante la PI.

Para las membranas NF14, NF15 y NF16 (Figura 57(g-i)), donde se incorporó OG-N en la fase acuosa y OG-Cl en la fase orgánica, con sus diferentes grados de funcionalización, se observa el mismo comportamiento que las membranas que contienen solo OG en la fase acuosa, lo que se puede atribuir a la difusión homogénea en la estructura polimérica de la membrana, permitiendo que la formación de la capa de PA ocurra sobre la superficie del OG de manera controlada en el proceso de PI y así generar superficies menos rugosas, a pesar de que estas poseen un mayor contenido de OG al estar el material modificado en ambas fases. Es importante también mencionar que tener superficies menos rugosas podría beneficiar de manera significativa la vida útil de la membrana, puesto que podría reducir considerablemente la velocidad e intensidad del ensuciamiento superficial en la misma, así como evitar incrustaciones y disminuir la proliferación de actividad microbiana.

Sin embargo, tener bajas rugosidades también podría repercutir directamente en algunas propiedades importantes de las membranas de NF, así como una menor disponibilidad de área superficial, por ello se evaluaron diferentes aspectos como el alto rechazo de sales, la retención de sacáridos, flujo de permeancia y rugosidad, puesto que estos

aspectos se asocian directamente con el mecanismo de exclusión por tamaño de poro en la membrana; sin embargo, cabe mencionar que es complicado controlar con exactitud todos los parámetros que influyen al momento de preparar las membranas de NF.



**Figura 57.** Imágenes tomadas por AFM en modo contacto de topología de membranas de NF con OG-N y OG-Cl.

Se realizó el estudio de la hidrofiliicidad de las membranas mediante la técnica de ángulo de contacto. Esta técnica brinda información sobre la posible capacidad de permeación de agua pura.

De acuerdo con los resultados, a medida que aumenta la rugosidad en la membrana el ángulo de contacto disminuye, esto de acuerdo con la interpretación de la ecuación de Wenzel aplicada a todas las superficies con un ángulo de contacto menor a  $90^\circ$  para que se consideren superficies hidrofílicas [85].

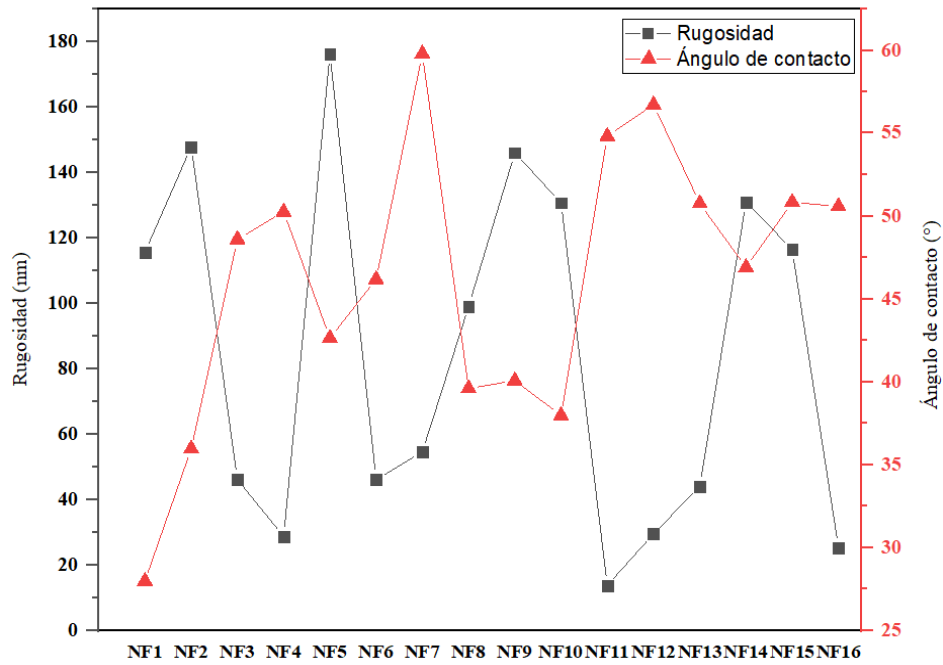


Se obtuvo un ángulo de contacto de  $27.98^\circ$  para la membrana NF1, es decir, para la membrana blanco, siendo este, un valor adecuado para una membrana de NF fabricada por PI con PIP y TMC. Posteriormente para las membranas NF2, NF3, NF4, NF5, NF6 y NF7, donde la agregación de OG se realizó tanto en la fase acuosa, como en la orgánica, respectivamente, con valores de ángulo de contacto entre  $35.96^\circ$ - $59.80^\circ$ , se pudo observar que a medida que se aumentó el grado de funcionalización, el ángulo de contacto también aumentó, lo que se puede relacionar con la posible saturación de grupos carbonáceos en la superficie de la membrana, y esto permite que la membrana sea más hidrofílica. Por otro lado, la fase orgánica se compone de cloruro de trimesoilo (TMC), la cual es más hidrofóbica que la afinidad que pudieran tener los compuestos como la PIP en la fase acuosa, es posiblemente por ello que los mayores ángulos de contacto para el agregado de OG en cada fase se dieron en la fase orgánica.

Las membranas NF8, NF9 y NF10, donde se incorporó OG-N en la fase acuosa, presentan una leve disminución de dicho ángulo de contacto, con un intervalo de  $37.98^\circ$ - $40.08^\circ$ , lo cual es inferior que el valor descrito para las membranas NF2, NF3, NF4, NF5, NF6 y NF7, pudiéndose atribuir a una mejor compatibilidad de los grupos aminos durante la PI. Sin embargo, las membranas NF11, NF12 y NF13 presentan en general un ángulo de contacto ligeramente mayor entre ellas, pudiéndose atribuir al carácter hidrofóbico que poseen los materiales de OG-Cl.

Para las membranas NF14, NF15 y NF16 se obtuvieron ángulos de contacto promedios,  $46.90^\circ$ - $50.84^\circ$ , lo que permite considerar de igual manera que todas las membranas se encuentran dentro del carácter hidrofílico.

En la Figura 58 se puede observar la evolución de la rugosidad y el ángulo de contacto de las membranas de NF modificadas con OG.



**Figura 58.** Rugosidad y ángulo de contacto de membranas modificadas con OG.

A continuación, se muestra en la Tabla 24 un resumen de los resultados de las pruebas de desempeño de las membranas de NF con la incorporación de OG, OG-N y OG-Cl.

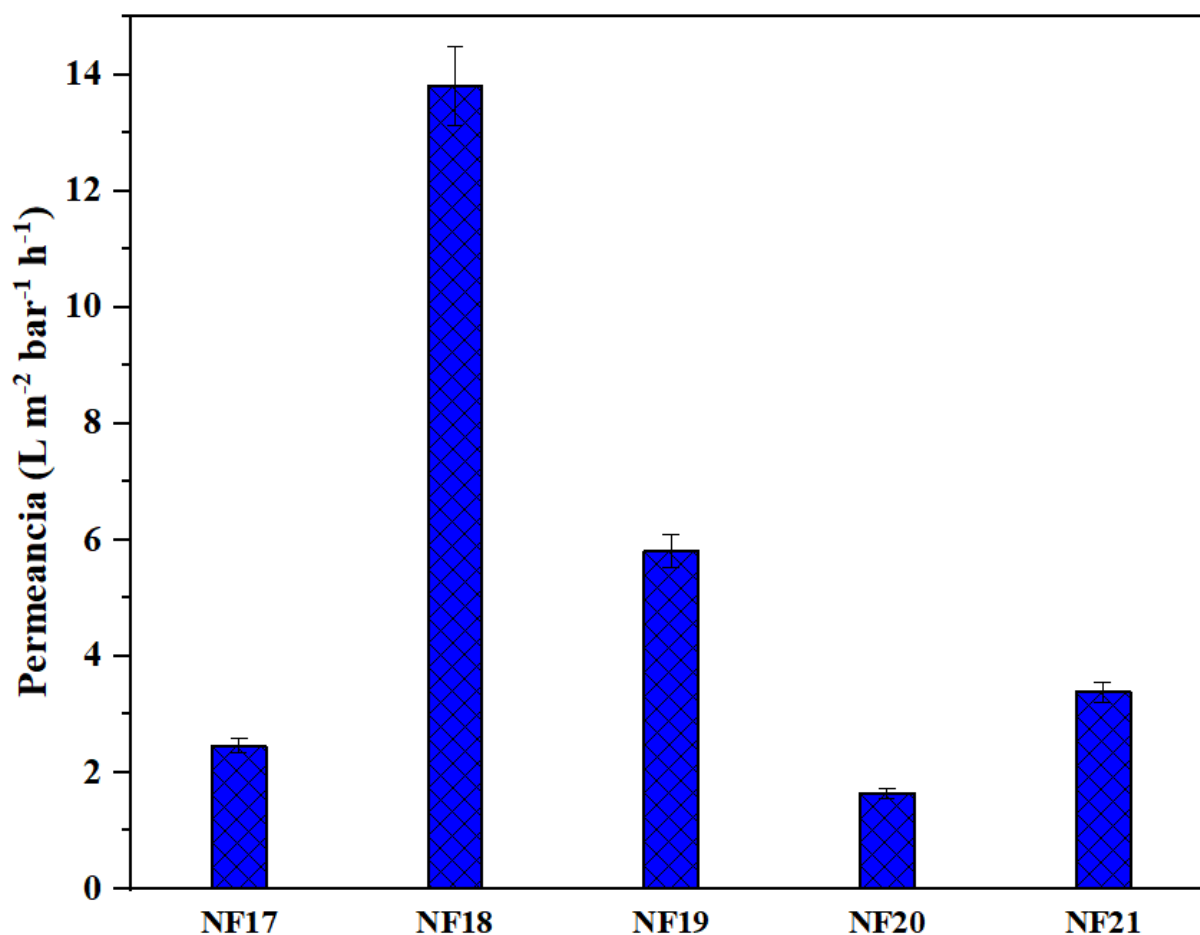
**Tabla 24.** Resumen de pruebas de desempeño para NF con OG.

<b>Memb</b>	<b>Permeancia (L m<sup>-2</sup> bar<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup>)</b>	<b>Rechazo de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (%)</b>	<b>Rechazo de MgSO<sub>4</sub> (%)</b>	<b>MWCO (Da)</b>	<b>Rugosidad (nm)</b>	<b>Ángulo de contacto (°)</b>
<b>NF1</b>	2.20 ± 0.02	90.6 ± 1.2	71.7 ± 1.6	<150	115.66	27.98 ± 3.90
<b>NF2</b>	1.45 ± 0.01	97.8 ± 0.3	88.8 ± 0.2	<150	147.81	35.96 ± 1.06
<b>NF3</b>	6.59 ± 0.04	63.5 ± 3.0	44.7 ± 1.1	150-180	46.16	48.60 ± 0.67
<b>NF4</b>	7.51 ± 0.22	61.2 ± 2.1	38.2 ± 1.0	150-180	28.69	50.26 ± 2.60
<b>NF5</b>	1.76 ± 0.10	92.8 ± 0.6	72.0 ± 0.6	<150	176.22	42.64 ± 1.94
<b>NF6</b>	4.01 ± 0.20	61.8 ± 0.3	56.7 ± 1.8	150 – 180	46.12	46.18 ± 2.92
<b>NF7</b>	6.73 ± 0.12	80.3 ± 2.0	73.0 ± 3.5	150 – 180	54.56	59.80 ± 1.60
<b>NF8</b>	3.79 ± 0.05	99.2 ± 0.2	82.6 ± 1.9	150 – 180	99.13	39.60 ± 1.46
<b>NF9</b>	2.52 ± 0.05	95.9 ± 1.0	74.3 ± 2.4	150 – 180	146.03	40.08 ± 1.59
<b>NF10</b>	3.61 ± 0.10	98.5 ± 0.2	73.3 ± 4.8	150 – 180	130.72	37.98 ± 1.21
<b>NF 11</b>	3.60 ± 0.09	77.1 ± 2.9	66.6 ± 0.8	<150	13.73	54.82 ± 1.16
<b>NF 12</b>	5.33 ± 0.30	42.3 ± 2.0	57.70 ± 2.0	150 – 180	29.56	56.72 ± 2.65
<b>NF 13</b>	7.48 ± 0.04	81.3 ± 2.1	81.3 ± 0.6	<150	44.04	50.76 ± 1.87
<b>NF 14</b>	1.63 ± 0.03	83.3 ± 0.3	57.2 ± 0.7	150 – 180	130.97	46.90 ± 1.73
<b>NF 15</b>	2.30 ± 0.07	93.2 ± 0.1	75.9 ± 0.7	150 – 180	116.38	50.84 ± 7.18
<b>NF 16</b>	3.28 ± 0.05	74.6 ± 0.2	58.3 ± 0.9	150 – 180	25.22	50.58 ± 1.46

### 8.3.2 Desempeño de las membranas de NF con incorporación de NTC

De acuerdo con la Figura 59, se puede observar que la membrana NF18, la cual corresponde a los NTC-F en la fase orgánica tuvo mayor flujo de PWP, alrededor de  $13 \text{ L m}^{-2} \text{ bar}^{-1} \text{ h}^{-1}$ , lo que puede deberse a la mayor hidrofiliicidad de los NTC-F con respecto a los materiales de OG y/o a una mejor dispersión de los NTC en esta fase.

Por otro lado, la membrana NF19 contenía NTC-N en la fase acuosa, sin embargo, el PWP no fue tan alto, esto se pudo deber a que NTC-N posiblemente sean menos hidrofílicos.

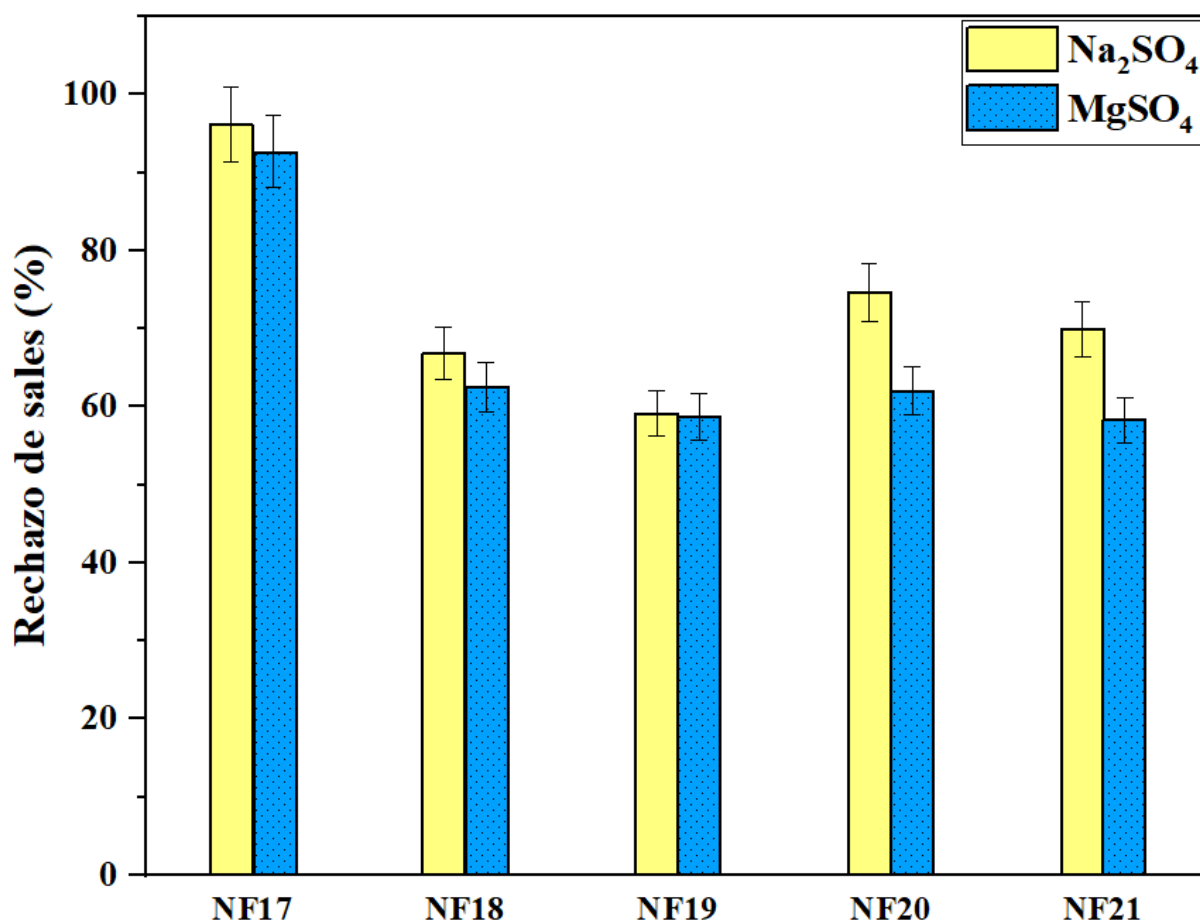


**Figura 59.** PWP de membranas de NF con NTC incorporado.  $P = 100 \text{ psi}$  y  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ .

La membrana NF17 y NF20 fueron las que obtuvieron el menor PWP,  $2.46$  y  $1.64 \text{ L m}^{-2} \text{ bar}^{-1} \text{ h}^{-1}$ , respectivamente. Dicha disminución se puede atribuir a la baja interacción de los NTC con la PIP en la fase acuosa en la NF17 y a un menor tamaño de poro para la NF20 durante la PI.

Sin embargo, a pesar de que la NF18 tuvo un mayor flujo de permeado, se comprometió de manera considerable el rechazo de sales de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  y  $\text{MgSO}_4$ , tal como se

observa en la Figura 60. La membrana NF17 contiene los NTC-F en la fase acuosa, y es la que presenta mayor rechazo de sales, lo que posiblemente se pudo dar por la presencia de cargas en la superficie de la membrana durante la PI, que al interactuar con los iones de las sales fueron rechazados por interacción electrostática. En términos generales, la modificación de membranas de NF con NTC-F en la fase acuosa mejora los porcentajes de rechazo, pero con valores bajos de PWP, mientras que membranas de NF con NTC-F en la fase orgánica mejora el PWP, pero compromete el rechazo de sales.



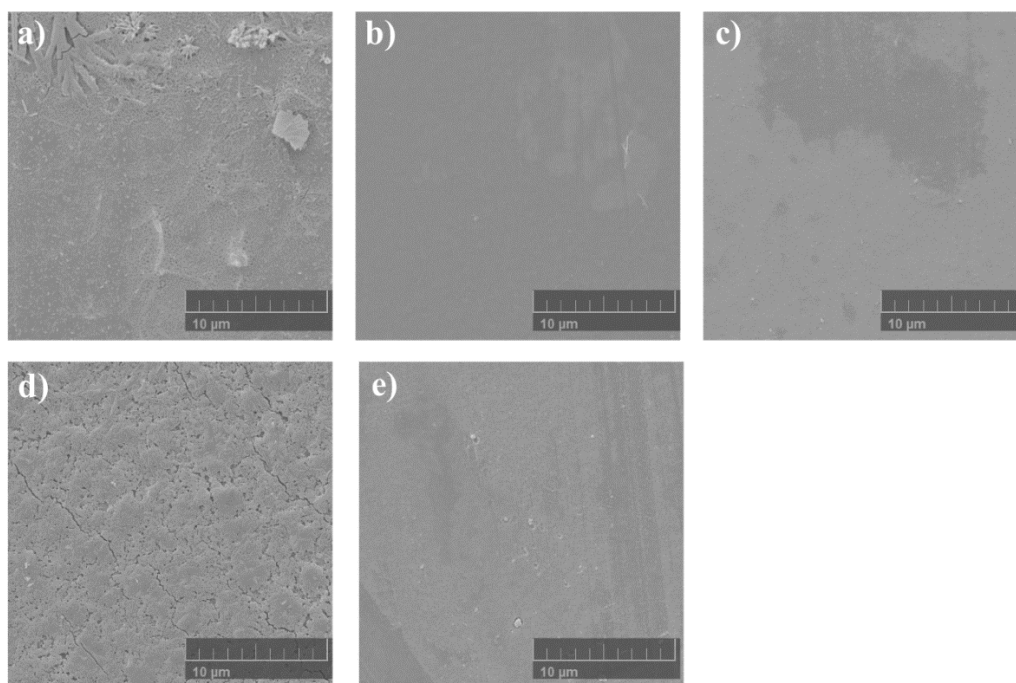
**Figura 60.** Rechazo de sales  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  y  $\text{MgSO}_4$  para membranas de NF con NTC.

Todas las membranas presentaron un mayor rechazo de sal para  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  que para  $\text{MgSO}_4$ . Sin embargo, todas las membranas con NTC presentaron rechazos de sales inferiores al 90% (excepto la membrana NF17), esto se debe posiblemente a la baja interacción de las cargas presentes en la superficie de las membranas y al tamaño de poro que se generó durante la PI.

En general, todas las membranas modificadas con NTC-F, NTC-N y NTC-Cl presentan un MWCO de  $<150$  Da, pudiendo estar relacionado con tamaños de poro pequeños

para todas las membranas, con excepción de la membrana NF18, cuya membrana posiblemente sea más porosa que las otras membranas debido al alto flujo de permeancia que presenta.

Las micrografías obtenidas por SEM se muestran en la Figura 61. La membrana NF17 y NF18 (Figura 61 (a-b)) presenta pequeños nódulos y formaciones de agregados de NTC pudiendo sugerir una interacción de NTC funcionalizado en la fase acuosa durante la PI. Por otra parte, NF18 presenta una superficie casi lisa relacionándose con una posible interrupción de las dos fases al agregar los NTC funcionalizados en la fase orgánica, reduciendo el entrecruzamiento y por ende la rugosidad en la superficie de la membrana, justificando una alta tasa de permeancia.



**Figura 61.** Imágenes SEM de membranas de NF modificadas con NTC.

NF19 (Figura 61(c)) presenta regiones lisas y NF20 (Figura 61(d)) presenta regiones más rugosas, sin embargo, NF21 (Figura 61(e)) presenta una superficie mayormente lisa, pero con presencia de agregados de NTC funcionalizado con grupos cloruro de acilo y grupos amina en ambas fases.

Según la caracterización por AFM, para las membranas con agregados de NTC, la membrana NF17 (Figura 62(a)), donde se incorporó los NTC-F en la fase acuosa, presenta una rugosidad de 82.14 nm, relacionándose a una permeancia baja y un alto rechazo de sales, posiblemente al estar más rugosa que el promedio de las membranas con NTC funcionalizado

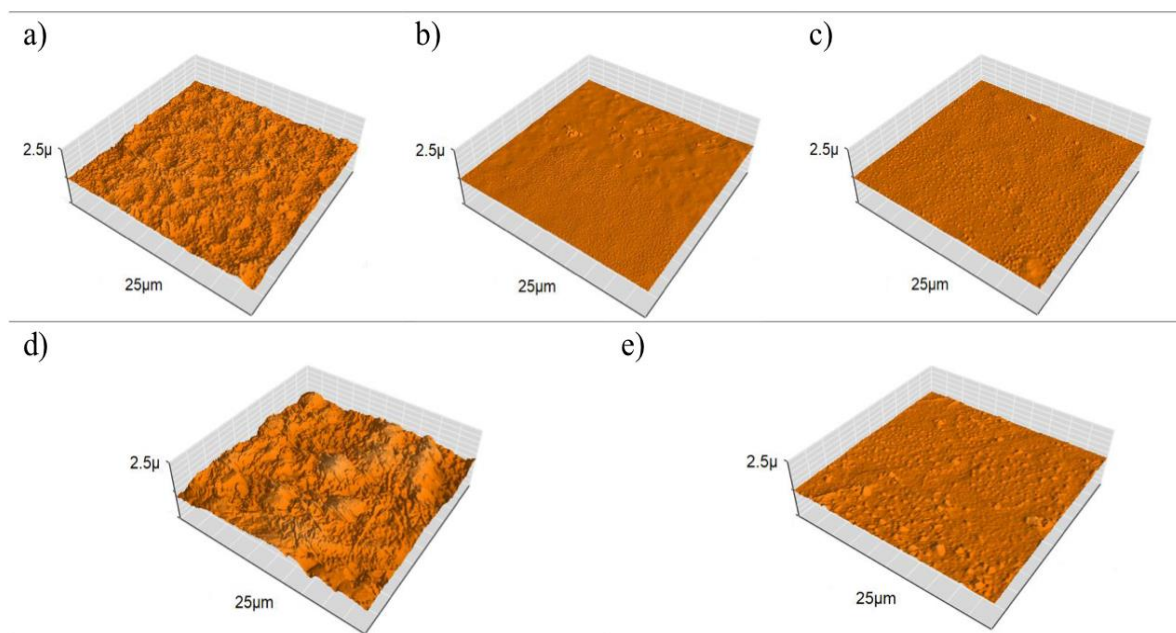
e incorporado, posee una mayor área efectiva, lo que también podría generar la acumulación de mayores densidades de carga en la superficie de la membrana y de esta manera permitir un mayor rechazo de sales, en efecto, para este lote de membranas, es la que posee el valor más alto de rechazo de sales con un 96.2% para  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . También, cabe mencionar que al interactuar los NTC funcionalizados y agregados en la fase acuosa en presencia de PIP con el TMC, posiblemente la PIP alteró la difusión de los componentes durante la PI generando una rugosidad mayor, ya que la PIP debido al bajo peso molecular es capaz de penetrar más fácilmente a través de la interfaz de agua y la fase orgánica, generando posiblemente además de superficies más rugosas, espesores más gruesos de la capa de PA, y un ángulo de contacto mayor de  $60.24^\circ$  [86].

La membrana NF18 (Figura 62(b)), donde se agregan los NTC-F en la fase orgánica posee una rugosidad baja, de 17.57 nm, por ello, se justifica una alta tasa de permeancia, pero un bajo rechazo de sales, sin embargo, esta baja rugosidad y alta permeancia se puede atribuir a una mejor incorporación de grupos hidrofílicos, como  $-\text{COOH}$ , que interactúan durante la PI con la fase orgánica, por lo que se produce una mejor difusión de las cadenas, generando menos impedimento y teniendo un ángulo de contacto inferior de  $56.72^\circ$ , haciéndola más hidrofílica con respecto a la membrana NF17.

La membrana NF19 (Figura 62(c)) que contiene los NTC-N en la fase acuosa, presenta una rugosidad de 15.62 nm, ligeramente inferior a las membranas anteriores, sin embargo, se compromete mucho el rechazo de sales, lo que se pudiera relacionar directamente con la baja rugosidad de la superficie, ya que posiblemente no habría mucha interacción de los iones en la superficie de la membrana o también se pudiera inferir una baja porosidad, sin embargo, esta membrana posee un ángulo de contacto de  $55.04^\circ$ , muy similar a la membrana NF18.

Para la membrana NF20 (Figura 62(d)), se tiene una rugosidad de 205.25 nm, en comparación con las anteriores, esta presenta una rugosidad alta, pudiendo estar relacionada con un permeado bajo y un rechazo de sales intermedio. Es importante mencionar que esta membrana contiene NTC-Cl en la fase orgánica, es por ello que, posiblemente la presencia de grupos hidrofóbicos como  $-\text{COCl}$  reduzca significativamente la atracción de moléculas de agua y por esta razón el valor PWP sea bajo, además de generar una polimerización distorsionada durante la PI dando como resultado superficies más rugosas con un ángulo de contacto intermedio de  $29.08^\circ$ .

Finalmente, al obtener una membrana combinada como lo es la membrana NF21 (Figura 62(e)) con una rugosidad de 29.20 nm, donde los NTC-N son incorporados en la fase acuosa y los NTC-Cl son incorporados en la fase orgánica, se evidencia una disminución significativa de la rugosidad, pudiendo estar relacionado con una mejor incorporación de cada uno de los grupos funcionales durante la PI, aumentando el flujo de permeado con respecto a la membrana NF20, sin embargo, tanto el valor PWP, como el rechazo de sales se obtuvo un valor promedio entre las membranas NF19 y NF20, con un ángulo de contacto promedio de 42.60°.



**Figura 62.** Imágenes tomadas por AFM en modo contacto de topología de membranas de NF con NTC incorporado.

En la Tabla 25 se presenta el resumen de las pruebas de desempeño realizadas a las membranas.



**Tabla 25.** Resumen de pruebas de desempeño para NF con NTC.

<b>Memb</b>	<b>Permeancia</b> (L m <sup>-2</sup> bar <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup> )	<b>Rechazo de</b> <b>Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></b> (%)	<b>Rechazo de</b> <b>MgSO<sub>4</sub></b> (%)	<b>MWCO</b> (Da)	<b>Rugosidad</b> (nm)	<b>Ángulo de</b> <b>contacto</b> (°)
<b>NF17</b>	2.46 ± 0.15	96.2 ± 0.9	92.8 ± 1.1	150	82.14	60.24 ± 2.25
<b>NF18</b>	13.81 ± 0.28	66.8 ± 0.3	62.6 ± 0.6	150	17.57	56.72 ± 1.30
<b>NF19</b>	5.81 ± 0.06	59.2 ± 1.7	58.7 ± 4.0	150	15.62	55.04 ± 1.37
<b>NF20</b>	1.64 ± 0.01	74.6 ± 6.6	62.1 ± 0.5	150	205.25	29.08 ± 3.00
<b>NF21</b>	3.38 ± 0.11	69.8 ± 6.0	58.3 ± 1.0	150	29.20	42.60 ± 2.44

Finalmente, en la Tabla 26 se compara el desempeño de las membranas de NF realizadas en este trabajo con respecto a las membranas de NF reportadas por la literatura, en cuanto a permeancia y rechazo de sal de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

**Tabla 26.** Tabla comparativa de membranas de NF con OG y NTC incorporado.

<b>Membrana / Material</b>	<b>Soporte</b>	<b>Método de fabricación</b>	<b>Condiciones de operación</b>	<b>Permeancia</b> (L m <sup>-2</sup> bar <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup> )	<b>Rechazo de</b> <b>Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></b> (%)	<b>Ref.</b>
MPD/TMC			P= 220 psi		94.8	
Variación T en solvente orgánico (-20 °C)	PES	PI	T= 25 °C	6.09	2000 ppm NaCl*	[32]
PIP/TMC			P = 131 psi		95.2	
OG en fase acuosa	PSf - PVP - NMP	PI	T= 25 °C	4.13	1000 ppm	[36]
0.0013% Polidopamina/TMC			P = 50 psi		90.1	
OG en fase orgánica	PSf - Dopamina	PI	T= 25 °C	8.96	1000 ppm	[42]
0.028%						

PIP/TMC (Variado)					90.5	
OG en fase acuosa	PES - PVP - NMP	PI	P = 58 psi T= 25 °C	15.36	1000 ppm	[43]
0.01%						
MPD/TMC						
OG	PSU - DMF	PI	P = 300 psi T= 25 °C	2.91	98.1 1000 ppm	[87]
0.015%						
PSf/OG	PSf – NMP	IF	P = 58 psi T= 25 °C	2.53	72 1000 ppm	[88]
2000 ppm						
PIP/TMC						
(OG-N, OG-Cl)						
Baja funcionalización	PSf - NMP	PI	P= 80 psi T= 25 °C	1.93	97.7 2000 ppm	[46]
0.004%						
PIP/TMC						
(OG-N, OG-Cl)						
Alta funcionalización	PSf - NMP	PI	P= 100 psi T= 25 °C	3.79	99.2 1000 ppm	Este trabajo
0.004%						
PIP/TMC						
(OG-N, OG-Cl)						
Alta funcionalización	PSf - NMP	PI	P= 100 psi T= 25 °C	7.51	61.2 1000 ppm	Este trabajo
0.004%						
MPD/TMC					98.6	
NTC- Zwitterión						
Pared simple	PES	PI	P= 530 psi T= 25 °C	1.32	1000 ppm	[52]
0.00075%					NaCl (Na <sup>+</sup> ) *	

## PIP/TMC

(NTC-N, NTC-Cl)	PSf - NMP	PI	P= 80 psi T= 25 °C	12.3	97.3 1000 ppm	[57]
-----------------	--------------	----	-----------------------	------	------------------	------

0.005%  
PIP/TMC

(NTC-N, NTC-Cl)	PSf - NMP	PI	P= 100 psi T= 25 °C	13.81	66.8 1000 ppm	Este trabajo
-----------------	--------------	----	------------------------	-------	------------------	-----------------

0.004%  
PIP/TMC

(NTC-N, NTC-Cl)	PSf - NMP	PI	P= 100 psi T= 25 °C	2.46	96.2 1000 ppm	Este trabajo
-----------------	--------------	----	------------------------	------	------------------	-----------------

## 0.004%

---

\*Estas investigaciones no usaron  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  sino  $\text{NaCl}$ .

## IX. Conclusiones

Mediante la incorporación de nanoestructuras de OG y NTC modificadas con grupos amina y grupos cloruro de acilo a las membranas de NF, se pudo evaluar el desempeño de las membranas de NF mediante el valor de PWP, así como el porcentaje de rechazo de sales de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  y  $\text{MgSO}_4$  y rechazo de sacáridos.

Se prepararon los materiales de OG con diferentes grados de oxidación (bajo, medio y alto) por medio del método modificado de Hummer. Dichas estructuras se modificaron con grupos amina mediante el método solvotermal y grupos cloruro de acilo, mediante la cloración de alcoholes.

Asimismo, se evaluaron las nanoestructuras obtenidas para poder prever la aportación a las membranas de NF en la formación de la capa de PA durante la interacción de los grupos funcionales en la PI. Las evaluaciones de estas estructuras se realizaron mediante diversas técnicas analíticas como espectroscopia Raman, difracción de rayos X (XRD), Análisis termogravimétrico (TGA) y espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR).

Se fabricaron los soportes de las membranas de NF, comúnmente de UF o MF, por medio del método de inversión de fases con PSf y NMP. Posteriormente, se prepararon las membranas de NF por el método de PI, incorporando los materiales sintetizados y modificados con los grupos funcionales en la respectiva fase, analizando el comportamiento o la participación de los grupos amina en la fase acuosa con PIP y los grupos cloruro de acilo en la fase orgánica con TMC.

Se evaluó el desempeño de las membranas de NF en un sistema de celdas de flujo cruzado a 100 psi y 25 °C con agua desionizada y el rechazo de sales con una solución de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  y  $\text{MgSO}_4$  a 1000 ppm. También se evaluó el rechazo de sacáridos con sacarosa, dextrosa y xilosa.

Se comprobó que la incorporación de las nanoestructuras de carbono OG y NTC funcionalizadas con grupos amina y grupos cloruro de acilo en membranas de NF mejora el flujo de permeado, así como el rechazo de sales con respecto a una membrana convencional (membrana blanco, NF1) preparada por el método de PI.

Se alcanzan mayores valores de PWP agregando nanoestructuras de OG con alto grado de funcionalización, como son las membranas de NF4, NF7 y NF13, generando posibles tamaños de poro mayores y/o mayor hidrofiliidad en la capa de PA. También, en

---

comparación con trabajos previos, se mejoraron los valores de PWP de  $1.93 \text{ L m}^{-2} \text{ bar}^{-1} \text{ h}^{-1}$  a  $7.51 \text{ L m}^{-2} \text{ bar}^{-1} \text{ h}^{-1}$  como se puede observar en la membrana de NF4 que contenía OG funcionalizado en la fase acuosa y valores de rechazo de sales de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  superiores del 90% para la gran mayoría de membranas con OG incorporado.

Las membranas preparadas con OG-N, es decir, NF8, NF9 y NF10 obtuvieron un mayor porcentaje de rechazo de sales con respecto a las demás membranas, dicho aumento se puede atribuir a las cargas negativas aportadas por los grupos amina presentes en la superficie de la membrana, que al interactuar con los iones divalentes de  $\text{SO}_4^{2-}$ , estos son rechazados por la superficie de la membrana.

Las membranas donde se incorporaron los NTC en un solo grado de funcionalización presentan PWP similares a algunas membranas de NF con OG incorporado, sin embargo, la gran mayoría de ellas no presentan un rechazo de sales superior al 90% tanto para  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  como para  $\text{MgSO}_4$ . La membrana que tuvo un mayor flujo de permeado fue la membrana donde se incorporaron los NTC funcionalizados en la fase orgánica y la que tuvo un mayor rechazo de sales fue la que contenía los NTC funcionalizados en la fase acuosa.

Finalmente, se complementó el estudio de las membranas de NF por técnicas microscópicas mediante AFM y SEM con el fin de observar la morfología de las membranas y se realizó la caracterización de propiedades de humectabilidad por ángulo de contacto.

Las diferencias observadas en la topografía de las membranas de NF, es decir, en las rugosidades y condiciones de superficies de las membranas de NF están directamente relacionadas con la nanoestructura superficial de la PA durante la preparación de las membranas por PI, así como la interacción del soporte de la PSf con la capa activa, ya que esto define la porosidad, así como el tamaño de poro que pueden llegar a tener las membranas dependiendo de las propiedades fisicoquímicas del soporte y de la capa de PA.

Se evidenció también que generalmente la rugosidad de la membrana está relacionada con el tamaño de los poros, disponibilidad de área efectiva, tasa de permeancia y rechazo de sales, así como la porosidad, puesto que dichas características convierten a la membrana de NF en una membrana más selectiva de acuerdo con los objetivos de este trabajo de tesis. Por ello, la mayoría de las membranas que presentaron rugosidades bajas, generalmente tenían tasas de flujo altas, sin embargo, no todas las membranas presentaron dicho comportamiento

debido a que el método y las condiciones de preparación fueron variables difíciles de controlar en todas las membranas.

## X. Referencias

- [1] 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. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2015.08.020>.
- [2] Sistema Nacional de Información del Agua (SINA). Distribución global del agua en el mundo. <http://sina.conagua.gob.mx/sina/tema.php?tema=distribucionAgua> (accessed 2021 -03 -20).
- [3] Shatat, M.; Worall, M.; Riffat, S. Opportunities for Solar Water Desalination Worldwide: Review. *Sustain. Cities Soc.* **2013**, *9*, 67–80. <https://doi.org/10.1016/j.scs.2013.03.004>.
- [4] Prakash, S.; Bellman, K.; Shannon, M. A. Bionanotechnology II: Global Prospects, pp 365–382.
- [5] Van der Bruggen, B. Microfiltration, Ultrafiltration, Nanofiltration, Reverse Osmosis, and Forward Osmosis. In *Fundamental Modeling of Membrane Systems: Membrane and Process Performance*; Elsevier, 1ra Edición, **2018**, pp 25–70. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-813483-2.00002-2>.
- [6] Eykamp, W. Microfiltration and Ultrafiltration. In *Membrane Science and Technology*; Elsevier 1era Edición, **1995**, pp 1–43. [https://doi.org/10.1016/S0927-5193\(06\)80003-3](https://doi.org/10.1016/S0927-5193(06)80003-3).
- [7] 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. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2006.03.420>.
- [8] 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. *Materials Today: Proceedings* **2021**, *47*, S18–S21. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.04.522>.
- [9] 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. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2010.12.036>.
- [10] 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. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2015.03.011>.
- [11] DeMeuse, M. T. Polysulfones as a Reinforcement in High Temperature Polymer Blends. In *High Temperature Polymer Blends*. Woodhead Publishing, **2014**, pp 165-

173. <https://doi.org/10.1533/9780857099013.165>.
- [12] Kyriacos, D. High-Temperature Engineering Thermoplastics. In *Brydson's Plast. Mater.* Butterworth Heinemann 8va Edición, **2017**, pp 545–615. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-35824-8.00021-9>.
- [13] Devrim, Y.; Erkan, S.; Baç, N.; Eroğlu, I. Preparation and Characterization of Sulfonated Polysulfone/Titanium Dioxide Composite Membranes for Proton Exchange Membrane Fuel Cells. *Int. J. Hydrogen Energy* **2009**, *34*(8), 3467–3475. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2009.02.019>.
- [14] Ashter, S. A. Types of Biodegradable Polymers. In *Introduction to Bioplastics Engineering*; Elsevier 1era Edición, **2016**, pp 81-151. <https://doi.org/10.1016/b978-0-323-39396-6.00005-1>.
- [15] Oh, N. W.; Jegal, J.; Lee, K. H. Preparation and Characterization of Nanofiltration Composite Membranes Using Polyacrylonitrile (PAN). II. Preparation and Characterization of Polyamide Composite Membranes. *J. Appl. Polym. Sci.* **2001**, *80*(14), 2729–2736. <https://doi.org/10.1002/app.1387>.
- [16] Mariën, H.; Verbeke, R.; Vankelecom, I. F. J. Nanofiltration Membrane Materials and Preparation. *Nanofiltration* **2021**, 35–94. <https://doi.org/10.1002/9783527824984.ch2>.
- [17] De Obaldia, E.; Miranda, A.; Boya, A. Síntesis y Caracterización de Membranas Piezoeléctricas En Base Al Polímero Polifluoruro de Vinilideno, Utilizando La Técnica de Electrospinning. *I+D Tecnológico* **2021**, *17*(1). <https://doi.org/10.33412/idt.v17.1.2989>.
- [18] Vatanpour, V.; Haghghat, N. Improvement of Polyvinyl Chloride Nanofiltration Membranes by Incorporation of Multiwalled Carbon Nanotubes Modified with Triethylenetetramine to Use in Treatment of Dye Wastewater. *J. Environ. Manag.* **2019**, *242*, 90–97. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.04.060>.
- [19] Shen, S.; Chen, H.; Wang, R.; Ji, W.; Zhang, Y.; Bai, R. Preparation of Antifouling Cellulose Acetate Membranes with Good Hydrophilic and Oleophobic Surface Properties. *Mater. Lett.* **2019**, *252*, 1–4. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2019.03.089>.
- [20] Lin, S. W.; Pérez-Sicairos, S.; Félix-Navarro, R. M. Preparation, Characterization and Salt Rejection of Negatively Charged Polyamide Nanofiltration Membranes. *J. Chem. Soc.* **2007**, *51*(3), 129–135. [http://www.scielo.org.mx/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S1870-249X2007000300001&lng=es](http://www.scielo.org.mx/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1870-249X2007000300001&lng=es).



- [21] Cadotte, J. E.; Petersen, R. J.; Larson, R. E.; Erickson, E. E. A New Thin-Film Composite Seawater Reverse Osmosis Membrane. *Desalination* **1980**, *32*, 25–31. [https://doi.org/10.1016/S0011-9164\(00\)86003-8](https://doi.org/10.1016/S0011-9164(00)86003-8).
- [22] Jeong, B. H.; Hoek, E. M. V.; Yan, Y.; Subramani, A.; Huang, X.; Hurwitz, G.; Ghosh, A. K.; Jawor, A. Interfacial Polymerization of Thin Film Nanocomposites: A New Concept for Reverse Osmosis Membranes. *J. Memb. Sci.* **2007**, *294(1–2)*, 1–7. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2007.02.025>.
- [23] Xia, L.; Vemuri, B.; Saptoka, S.; Shrestha, N.; Chilkoor, G.; Kilduff, J.; Gadhamshetty, V. Antifouling Membranes for Bioelectrochemistry Applications. In *Microbial Electrochemical Technology: Sustainable Platform for Fuels, Chemicals and Remediation*; Elsevier 1era Edición, **2019**, pp 195-224. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-64052-9.00008-X>.
- [24] Lau, W. J.; Ismail, A. F.; Misdan, N.; Kassim, M. A. A Recent Progress in Thin Film Composite Membrane: A Review. *Desalination* **2012**, *287*, 190–199. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2011.04.004>.
- [25] Pérez,-Sicairos, S.; Miranda-Ibarra, S. A.; Lin, S.W.; Alvarez-Sánchez, J.; Pérez-Reyes, J. C.; Corrales-Lopez, K. A.; Morales-Cuevas, J. B.; Membranas de Nanofiltración, Preparadas vía Polimerización en Interfase, Dopadas con Nanopartículas de ZnO: Efecto en su Desempeño. *Rev. Mex. Ing. Química* **2016**, *15(3)*, 961–975. <https://www.redalyc.org/pdf/620/62048168025.pdf>
- [26] Purait, M. K.; Sinha M. K.; Mondal, P.; Singh, R. Introduction to Membranes. In *Interface science and technology Vol.25*. Elsevier 1era Edición, **2018**, pp 1-37. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-813961-5.00001-2>.
- [27] Chiao, Y. H.; Patra, T.; Yap-Ang, M. B.; Chen, S. T.; Almodovar, J.; Qian, X.; Wickramasinghe, S. R.; Hung, W. S.; Huang, S. H.; Chang, Y.; Lai, J. Y. Zwitterion Co-Polymer PEI-SBMA Nanofiltration Membrane Modified by Fast Second Interfacial Polymerization. *Polymers* **2020**, *12(2)*, 269. <https://doi.org/10.3390/polym12020269>.
- [28] Li, L.; Zhang, S.; Zhang, X.; Zheng, G. Polyamide Thin Film Composite Membranes Prepared from 3,4,5-biphenyl triacyl chloride, 3,3',5,5'-biphenyl tetraacyl chloride and m-phenylenediamine. *J. Memb. Sci.* **2007**, *289(1-2)*, 258–267. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2006.12.007>.
- [29] Liu, L. F.; Yu, S. C.; Zhou, Y.; Gao, C. J. Study on a Novel Polyamide-Urea Reverse Osmosis Composite Membrane (ICIC-MPD). I. Preparation and Characterization of

- ICIC-MPD Membrane. *J. Memb. Sci.* **2006**, *281(1–2)*, 88–94. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2006.03.012>.
- [30] Abu-Tarboush, B. J.; Rana, D.; Matsuura, T.; Arafat, H. A.; Narbaitz, R. M. Preparation of Thin-Film-Composite Polyamide Membranes for Desalination Using Novel Hydrophilic Surface Modifying Macromolecules. *J. Memb. Sci.* **2008**, *325(1)*, 166–175. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2008.07.037>.
- [31] Li, Y.; Su, Y.; Dong, Y.; Zhao, X.; Jiang, Z.; Zhang, R.; Zhao, J. Separation Performance of Thin-Film Composite Nano Filtration Membrane through Interfacial Polymerization Using Different Amine Monomers. *Desalination* **2014**, *333(1)*, 59–65. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2013.11.035>.
- [32] Khorshidi, B.; Thundat, T.; Fleck, B. A.; Sadrzadeh, M. A Novel Approach Toward Fabrication of High Performance Thin Film Composite Polyamide Membranes. *Sci. Reports* **2016**, *6*, 22069. <https://doi.org/10.1038/srep22069>.
- [33] Jye, L. W.; Ismail, A. F. *Nanofiltration Membranes: Synthesis, Characterization, and Applications*; CRC Press: Florida, 2017.
- [34] Muzyka, R.; Kwoka, M.; Smędowski, Ł.; Díez, N.; Gryglewicz, G. Oxidation of Graphite by Different Modified Hummers Methods. *New Carbon Mater.* **2017**, *32(1)*, 15–20. [https://doi.org/10.1016/S1872-5805\(17\)60102-1](https://doi.org/10.1016/S1872-5805(17)60102-1).
- [35] Zhang, C.; Wei, K.; Zhang, W.; Bai, Y.; Sun, Y.; Gu, J. Graphene Oxide Quantum Dots Incorporated into a Thin Film Nanocomposite Membrane with High Flux and Antifouling Properties for Low-Pressure Nanofiltration. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, *9(12)*, 11082–11094. <https://doi.org/10.1021/acsami.6b12826>.
- [36] 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. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2017.12.009>.
- [37] Lai, G. S.; Lau, W. J.; Goh, P. S.; Ismail, A. F.; Yusof, N.; Tan, Y. H. Graphene Oxide Incorporated Thin Film Nanocomposite Nanofiltration Membrane for Enhanced Salt Removal Performance. *Desalination* **2016**, *387*, 14–24. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2016.03.007>.
- [38] Lau, W. J.; Ismail, A. F.; Goh, P. S.; Hilal, N.; Ooi, B. S. Characterization Methods of Thin Film Composite Nanofiltration Membranes. *Separation and Purification Reviews* **2015**, *44(2)*, 135–156. <https://doi.org/10.1080/15422119.2014.882355>.

- [39] Shon, H. K.; Phuntsho, S.; Chaudhary, D. S.; Vigneswaran, S.; Cho, J. Nanofiltration for Water and Wastewater Treatment - A Mini Review. *Drink. Water Eng. Sci.* **2013**, *6(1)*, 47–53. <https://doi.org/10.5194/dwes-6-47-2013>.
- [40] Fang, W.; Shi, L.; Wang, R. Interfacially Polymerized Composite Nanofiltration Hollow Fiber Membranes for Low-Pressure Water Softening. *J. Memb. Sci.* **2013**, *430*, 129–139. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2012.12.011>.
- [41] 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. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2017.12.012>.
- [42] Hu, M.; Mi, B. Enabling Graphene Oxide Nanosheets as Water Separation Membranes. *Environ. Sci. Technol.* **2013**, *47(8)*, 3715–3723. <https://doi.org/10.1021/es400571g>.
- [43] 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. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2018.08.047>.
- [44] Yuan, Y.; Gao, X.; Wei, Y.; Wang, X.; Wang, J.; Zhang, Y.; Gao, C. Enhanced Desalination Performance of Carboxyl Functionalized Graphene Oxide Nanofiltration Membranes. *Desalination* **2017**, *405*, 29–39. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2016.11.024>.
- [45] Chen, X.; Wang, W.; Zhu, L.; Liu, C.; Cui, F.; Li, N.; Zhang, B. Graphene Oxide/Polyamide-Based Nanofiltration Membranes for Water Purification. *ACS Appl. Nano Mater.* **2021**, *4(1)*, 673–682. <https://doi.org/10.1021/acsanm.0c02980>.
- [46] García-Picazo, F. J.; Pérez-Sicairos, S.; Fimbres-Weihs, G. A.; Lin, S. W.; Salazar-Gastélum, M. I.; Trujillo-Navarrete, B. Preparation of Thin-Film Composite Nanofiltration Membranes Doped with n-and Cl-Functionalized Graphene Oxide for Water. *Polymers*, **2021**, *13(10)*. <https://doi.org/10.3390/polym13101637>.
- [47] Lee, J.; Jeong, S.; Liu, Z. Progress and Challenges of Carbon Nanotube Membrane in Water Treatment. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* **2016**, *46(11–12)*, 999–1046. <https://doi.org/10.1080/10643389.2016.1191894>.
- [48] Wen, Y.; Yuan, J.; Ma, X.; Wang, S.; Liu, Y. Polymeric Nanocomposite Membranes for Water Treatment: A Review. *Environ. Chem. Lett.* **2019**, *17*, 1539–1551. <https://doi.org/10.1007/s10311-019-00895-9>.

- 
- [49] Zhang, L.; Shi, G. Z.; Qiu, S.; Cheng, L. H.; Chen, H. L. Preparation of High-Flux Thin Film Nanocomposite Reverse Osmosis Membranes by Incorporating Functionalized Multi-Walled Carbon Nanotubes. *Desalination Water Treat.* **2011**, *34(1–3)*, 19–24. <https://doi.org/10.5004/dwt.2011.2801>.
- [50] Liu, M. L.; Wang, J.; Guo, J. L.; Lu, T. D.; Cao, X. L.; Sun, S. P. Graphene Oxide/Cross-Linked Polyimide (GO/CLPI) Composite Membranes for Organic Solvent Nanofiltration. *Chem. Eng. Res. Des.* **2019**, *146*, 182–189. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2019.03.041>.
- [51] Wang, W.; Xie, C.; Zhu, L.; Shan, B.; Liu, C.; Cui, F. A Novel 3-Dimensional Graphene-Based Membrane with Superior Water Flux and Electrocatalytic Properties for Organic Pollutant Degradation. *J. Mater. Chem. A* **2019**, *7(1)*, 172–187. <https://doi.org/10.1039/c8ta07976e>.
- [52] Chan, W. F.; Chen, H. Y.; 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. <https://doi.org/10.1021/nn4011494>.
- [53] Vecitis, C. D.; Schnoor, M. H.; Rahaman, M. S.; Schiffman, J. D.; Elimelech, M. Electrochemical Multiwalled Carbon Nanotube Filter for Viral and Bacterial Removal and Inactivation. *Environ. Sci. Technol.* **2011**, *45(8)*, 3672–3679. <https://doi.org/10.1021/es2000062>.
- [54] Lalia, B. S.; Ahmed, F. E.; Shah, T.; Hilal, N.; Hashaikeh, R. Electrically Conductive Membranes Based on Carbon Nanostructures for Self-Cleaning of Biofouling. *Desalination* **2015**, *360*, 8–12. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2015.01.006>.
- [55] Ahmed, F. E.; Lalia, B. S.; Hilal, N.; Hashaikeh, R. Electrically Conducting Nanofiltration Membranes Based on Networked Cellulose and Carbon Nanostructures. *Desalination* **2017**, *406*, 60–66. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2016.09.005>.
- [56] Anis, S. F.; Lalia, B. S.; Hashaikeh, R. Controlling Swelling Behavior of Poly (Vinyl) Alcohol via Networked Cellulose and Its Application as a Reverse Osmosis Membrane. *Desalination* **2014**, *336*, 138–145. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2014.01.005>.
- [57] Garcia-Picazo, F. J. Funcionalización y caracterización de MWCNT para la síntesis de membranas de nanofiltración vía polimerización en interfase por asperjado, 2017.
- [58] Wang, D.; Yan, W.; Vijapur, S. H.; Botte, G. G. Electrochemically Reduced Graphene

- Oxide-Nickel Nanocomposites for Urea Electrolysis. *Electrochim. Acta* **2013**, *89*, 732–736. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2012.11.046>.
- [59] Irani, V.; Tavasoli, A.; Vahidi, M. Preparation of Amine Functionalized Reduced Graphene Oxide/Methyl Diethanolamine Nanofluid and Its Application for Improving the CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>S Absorption. *J. Colloid Interface Sci.* **2018**, *527*, 57–67. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2018.05.018>.
- [60] 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. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2017.04.043>.
- [61] Aguilar-Elguézabal, A.; Antúnez, W.; Alonso, G.; Paraguay-Delgado, F.; Espinosa, F.; Miki-Yoshida, M. Study of Carbon Nanotubes Synthesis by Spray Pyrolysis and Model of Growth. *Diam. Relat. Mater.* **2006**, *15(9)*, 1329–1335. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2005.10.011>.
- [62] Gopiraman, M.; Ganesh-Babu, S.; Khatri, Z.; Kai, W.; Kim, Y. A.; Endo, M.; Karvembu, R.; Kim, I. S. An Efficient, Reusable Copper-Oxide/Carbon-Nanotube Catalyst for N-Arylation of Imidazole. *Carbon* **2013**, *62*, 135–148. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2013.06.005>.
- [63] Nair, R. R.; Protasova, E.; Strand, S.; Bilstad, T. Implementation of Spiegler–Kedem and Steric Hindrance Pore Models for Analyzing Nanofiltration Membrane Performance for Smart Water Production. *Membranes* **2018**, *8(3)*, 78. <https://doi.org/10.3390/membranes8030078>.
- [64] Ortiz-Medina, J.; Kitano, H.; Morelos-Gomez, A.; Wang, Z.; Araki, T.; Kang, C. S.; Hayashi, T.; Takeuchi, K.; Kawaguchi, T.; Tanioka, A.; Cruz-Silva, R.; Terrones, M.; Endo, M. Nanostructured Carbon-Based Membranes: Nitrogen Doping Effects on Reverse Osmosis Performance. *NPG Asia Mater.* **2016**, *8*, e258. <https://doi.org/10.1038/am.2016.27>.
- [65] Farivar, F.; Lay Yap, P.; Karunakaran, R. U.; Losic, D. Thermogravimetric Analysis (TGA) of Graphene Materials: Effect of Particle Size of Graphene, Graphene Oxide and Graphite on Thermal Parameters. *J. Carbon Res.* **2021**, *7*, 41. <https://doi.org/10.3390/c7020041>.
- [66] Navaee, A.; Salimi, A. Efficient Amine Functionalization of Graphene Oxide through the Bucherer Reaction: An Extraordinary Metal-Free Electrocatalyst for the Oxygen

- Reduction Reaction. *RSC Adv.* **2015**, 5(74), 59874–59880. <https://doi.org/10.1039/c5ra07892j>.
- [67] Ferrari, A. C.; Meyer, J. C.; Scardaci, V.; Casiraghi, C.; Lazzeri, M.; Mauri, F.; Piscanec, S.; Jiang, D.; Novoselov, K. S.; Roth, S.; Geim, A. K. Raman Spectrum of Graphene and Graphene Layers. *Phys. Rev. Lett.* **2006**, 97, 187401. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.97.187401>.
- [68] Ferrari, A. C.; Robertson, J. Raman Spectroscopy of Amorphous, Nanostructured, Diamond-like Carbon, and Nanodiamond. *Philos. Trans. R. Soc. A* **2004**, 362, 2477–2512. <https://doi.org/10.1098/rsta.2004.1452>.
- [69] Chuang, C. H.; Ray, S. C.; Mazumder, D.; Sharma, S.; Ganguly, A.; Papakonstantinou, P.; Chiou, J. W.; Tsai, H. M.; Shiu, H. W.; Chen, C. H.; Lin, H. J.; Guo, J.; Pong, W. F. Chemical Modification of Graphene Oxide by Nitrogenation: An X-Ray Absorption and Emission Spectroscopy Study. *Sci. Rep.* **2017**, 7, 42235. <https://doi.org/10.1038/srep42235>.
- [70] Aliyev, E. M.; Khan, M. M.; Nabyev, A. M.; Alosmanov, R. M.; Bunyad-zadeh, I. A.; Shishatskiy, S.; Filiz, V. Covalently Modified Graphene Oxide and Polymer of Intrinsic Microporosity (PIM-1) in Mixed Matrix Thin-Film Composite Membranes. *Nanoscale Res. Lett.* **2018**, 13, 359. <https://doi.org/10.1186/s11671-018-2771-3>.
- [71] Siburian, R.; Sihotang, H.; Lumban Raja, S.; Supeno, M.; Simanjuntak, C. New Route to Synthesize of Graphene Nano Sheets. *Orient. J. Chem.* **2018**, 34(1), 182–187. <https://doi.org/10.13005/ojc/340120>.
- [72] Han, Y.; Jiang, Y.; Gao, C. High-Flux Graphene Oxide Nanofiltration Membrane Intercalated by Carbon Nanotubes. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, 7(15), 8147–8155. <https://doi.org/10.1021/acsami.5b00986>.
- [73] Huang, H.; Wang, Y.; Zhang, Y.; Niu, Z.; Li, X. Amino-Functionalized Graphene Oxide for Cr(VI), Cu(II), Pb(II) and Cd(II) Removal from Industrial Wastewater. *Open Chem.* **2020**, 18(1), 97–107. <https://doi.org/10.1515/chem-2020-0009>.
- [74] Gidey, A. T.; Kim, J. Y. Tuning the Crystallization Process of Perovskite Active Layer Using a Functionalized Graphene Oxide for Enhanced Photovoltaic Performance. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **2020**, 31, 12257–12268. <https://doi.org/10.1007/s10854-020-03771-3>.
- [75] Titus, E.; Ali, N.; Cabral, G.; Gracio, J.; Ramesh Babu, P.; Jackson, M. J. Chemically Functionalized Carbon Nanotubes and Their Characterization Using

- Thermogravimetric Analysis, Fourier Transform Infrared, and Raman Spectroscopy. *J. Mater. Eng. Perform.* **2006**, *15*, 182–186. <https://doi.org/10.1361/105994906X95841>.
- [76] Silva, W. M.; Ribeiro, H.; Seara, L. M.; Calado, H. D. R.; Ferlauto, A. S.; Paniago, R. M.; Leite, C. F.; Silva, G. G. Surface Properties of Oxidized and Aminated Multi-Walled Carbon Nanotubes. *J. Braz. Chem. Soc.* **2012**, *23*(6), 1078–1086. <https://doi.org/10.1590/S0103-50532012000600012>.
- [77] Lin, S. T.; Wei, K. L.; Lee, T. M.; Chiou, K. C.; Lin, J. J. Functionalizing Multi-Walled Carbon Nanotubes with Poly(Oxyalkylene)-Amidoamines. *Nanotechnology* **2006**, *17*(13), 3197–3203. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/17/13/020>.
- [78] Yildirim, A.; Seçkin, T. In Situ Preparation of Polyether Amine Functionalized MWCNT Nanofiller as Reinforcing Agents. *Adv. Mater. Sci. Eng.* **2014**, 356920. <https://doi.org/10.1155/2014/356920>.
- [79] Javed, H.; Islam, M.; Mahmood, N.; Achour, A.; Hameed, A.; Khatri, N. Catalytic Growth of Multi-Walled Carbon Nanotubes Using NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Nanoparticles and Incorporation into Epoxy Matrix for Enhanced Mechanical Properties. *J. Polymer Eng.* **2016**, *36*(1), 53–64. <https://doi.org/10.1515/polyeng-2015-0137>.
- [80] Zhang, S.; Zhang, F.; Pan, Y.; Jin, L.; Liu, B.; Mao, Y.; Huang, J. Multiwall-Carbon-Nanotube/Cellulose Composite Fibers with Enhanced Mechanical and Electrical Properties by Cellulose Grafting. *RSC Adv.* **2018**, *8*(11), 5678–5684. <https://doi.org/10.1039/c7ra11304h>.
- [81] Wulandri, S.A.; Widiyandari, H.; Subagio, A. Synthesis and Characterization Carboxyl Functionalized Multi-Walled Carbon Nanotubes (MWCNT-COOH) and NH<sub>2</sub> Functionalized Multi-Walled Carbon Nanotubes (MWCNTNH<sub>2</sub>). *J. Phys: Conference Series* **2018**, *1025*, 012005. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1025/1/012005>.
- [82] Shen, J.; Huang, W.; Wu, L.; Hu, Y.; Ye, M. Study on Amino-Functionalized Multiwalled Carbon Nanotubes. *Mater. Sci. Eng. A* **2007**, *464*(1–2), 151–156. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2007.02.091>.
- [83] Veerababu, P.; Vyas, B. B.; Singh, P. S.; Ray, P. Limiting Thickness of Polyamide – Polysulfone Thin- Film-Composite Nanofiltration Membrane. *Desalination* **2014**, *346*, 19–29. <http://doi.org/10.1016/j.desal.2014.05.007>.
- [84] Dai, C.; Zhao, D.; Wang, Y.; Zhao, R.; Wang, H.; Wu, X.; Liu, S.; Zhu, H.; Fu, J.; Zhang, M.; Ding, H. Impact of Graphene Oxide on Properties and Structure of Thin-Film Composite Forward Osmosis Membranes. *Polymers* **2022**, *14*(18).

- 
- <https://doi.org/10.3390/polym14183874>.
- [85] Chae, H. R.; Lee, J.; Lee, C. H.; Kim, I. C.; Park, P. K. Graphene Oxide-Embedded Thin-Film Composite Reverse Osmosis Membrane with High Flux, Anti-Biofouling, and Chlorine Resistance. *J. Memb. Sci.* **2015**, *483*, 128–135. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2015.02.045>.
- [86] Xue, S. M.; Xu, Z. L.; Tang, Y. J.; Ji, C. H. Polypiperazine-Amide Nanofiltration Membrane Modified by Different Functionalized Multiwalled Carbon Nanotubes (MWCNTs). *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, *8*(29), 19135–19144. <https://doi.org/10.1021/acsami.6b05545>.
- [87] Yin, J.; Zhu, G.; Deng, B. Graphene Oxide (GO) Enhanced Polyamide (PA) Thin-Film Nanocomposite (TFN) Membrane for Water Purification. *Desalination* **2016**, *379*, 93–101. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2015.11.001>.
- [88] 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. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2012.11.037>.