



SEP

S.E.S.

TecNM

**INSTITUTO TECNOLÓGICO DE TOLUCA  
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN**

**“MODIFICACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE MEMBRANAS  
POLIMÉRICAS, UTILIZANDO RADIACIÓN IONIZANTE (RAYOS  
GAMMA), PARA PROPORCIONAR PROPIEDADES ANTIFOULING”**

**TESIS**

**QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:  
MAESTRO EN CIENCIAS EN INGENIERÍA AMBIENTAL**

**PRESENTA:**

**ISRAEL FREDY SÁNCHEZ SALINAS**

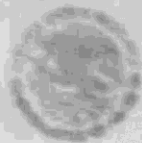
**No. CONTROL: 0828M0970**

**DIRECTOR DE TESIS:**

**DR. FRANCISCO JAVIER ILLESCAS MARTÍNEZ**

**CO-DIRECTORA DE TESIS:**

**DRA. CLAUDIA ROSARIO MURO URISTA**



**SEP**  
SECRETARÍA DE  
EDUCACIÓN PÚBLICA



TECNOLÓGICO NACIONAL DE MÉXICO

Instituto Tecnológico de Toluca

Metepéc, Méx. 07 febrero 2019

DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO  
E INVESTIGACIÓN

DEPI-395-0153/2019

DR. JOSÉ LUIS GARCÍA RIVAS  
JEFE DE LA DIVISIÓN DE ESTUDIOS  
DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN  
P R E S E N T E.

Por este medio comunicamos a usted que la Comisión Revisora designada para analizar la tesis denominada "MODIFICACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE MEMBRANAS POLIMÉRICAS, UTILIZANDO RADIACIÓN IONIZANTE (RAYOS GAMMA), PARA PROPORCIONAR PROPIEDADES ANTIFOULING", que como parte de los requisitos para obtener el grado académico de Doctor en Ciencias Ambientales presenta el C. ISRAEL FREDY SÁNCHEZ SALINAS, con número de control 0828M0970 para sustentar el acto de Recepción Profesional, ha dictaminado que dicho trabajo reúne las características de contenido y calidad necesario para proceder a la impresión del mismo.

ATENTAMENTE

DR. FRANCISCO JAVIER ILLESCAS MARTÍNEZ  
DIRECTOR DE TESIS

DRA. CLAUDIA ROSARIO MURO URISTA  
CO DIRECTORA DE TESIS



DRA. SOFÍA GUILLERMINA BURILLO  
AMEZCUA  
REVISORA

DRA. MARÍA DEL CARMEN DÍAZ NAVA  
REVISORA

SECRETARÍA DE EDUCACIÓN PÚBLICA  
TECNOLÓGICO NACIONAL  
DE MÉXICO  
INSTITUTO TECNOLÓGICO DE TOLUCA  
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE  
POSGRADO E INVESTIGACIÓN

M. en C. ROSA ELENA ORTEGA AGUILAR  
REVISORA

JLCR/magj



Av. Tecnológico S/N, Col. Agrícola Bellavista, C.P. 52149,  
Metepéc, Estado de México. Tels. Dirección (07722) 208 7205, Subd. Académica 208 7207,  
Subd. de Planeación 208 7206, Subd. Administrativa 208 7208, Conmut. 208 72 00  
e-mail: info@toluca.tecnm.mx, www.toluca.tecnm.mx





**SEP**  
SECRETARÍA DE  
EDUCACIÓN PÚBLICA



**TECNOLÓGICO NACIONAL DE MÉXICO**

Instituto Tecnológico de Toluca

"2019, Año del Caudillo del Sur, Emiliano Zapata"

Metepec, Edo. de México, **17 de Mayo 2019**

DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO  
E INVESTIGACIÓN

DEPI-395-0182/2019

ASUNTO: AUTORIZACIÓN DE IMPRESIÓN DE TESIS

C. ISRAEL FREDY SÁNCHEZ SALINAS  
CANDIDATO AL GRADO DE MAESTRO  
EN CIENCIAS EN INGENIERÍA AMBIENTAL  
PRESENTE.

De acuerdo con el Reglamento de Titulación del Sistema Nacional de Educación Superior Tecnológica de la Subsecretaría de Educación Superior de la Secretaría de Educación Pública y habiendo cumplido con todas las indicaciones que la Comisión Revisora realizó con respecto a su Trabajo de Tesis titulado "MODIFICACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE MEMBRANAS POLIMÉRICAS, UTILIZANDO RADIACIÓN IONIZANTE (RAYOS GAMMA), PARA PROPORCIONAR PROPIEDADES ANTIFOULING" la División de Estudios de Posgrado e Investigación concede autorización para que proceda a la impresión del mismo.

Sin más por el momento, quedo de usted.

ATENTAMENTE

*Educación integral a la ciencia*



DR. JOSÉ LUIS GARCÍA RIVAS DE EDUCACIÓN PÚBLICA  
TECNOLÓGICO NACIONAL  
JEFE DE LA DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN  
INSTITUTO TECNOLÓGICO DE TOLUCA

DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN

JLGR/magj



Av. Tecnológico S/N, Col. Agrícola Bellavista, C.P. 52149,  
Metepec, Estado de México. Tels. Dirección (01722) 208 7205, Subd. Académica 208 7207,  
Subd. de Planeación 208 7206, Subd. Administrativa 208 7208, Conmut. 208 72 00  
e-mail: info@toluca.tecnm.mx, www.toluca.tecnm.mx



## **DEDICATORIAS**

### **A JEHOVÁ DIOS**

Por el regalo de la vida, la familia, las personas que me ha permitido tener a mi lado  
y por el privilegio de ser padre.

### **A MI ESPOSA**

A ti mi niña Verónica Sanabria Valencia por darme todo tu apoyo, amor incondicional,  
amistad, permitirme compartir contigo mi vida para formar una familia a tu lado.

### **A MIS PADRES Y SUEGROS**

Que jamás nos han dejado solos y nos han brindado toda clase de apoyo.  
Gracias por sus consejos y amor.

### **A MIS HERMANOS**

Por ser siempre mis mejores amigos a pesar de que nuestras circunstancias  
cambien.

## **AGRADECIMIENTOS**

Al Dr. Francisco Javier Illescas Matinés por el apoyo que me brindó durante mi estancia como alumno de maestría, logrando que no solo me sintiera como en un grupo de trabajo si no como en una familia. Gracias por todo su tiempo y energías, por sus consejos y comprensión, más que mi director de tesis es mi padre en la ciencia.

A la Dra. Claudia Rosario Muro Urista por darme la confianza para volver a trabajar en su grupo de investigación, por sus consejos no solo académicos. Gracias por su tiempo y conocimientos.

A la Dra. Guillermina Burillo Amezcua por su hospitalidad y apoyo en la realización de este proyecto. Por compartir sus conocimientos, materiales y áreas de trabajo, por tomarse el tiempo para revisar y corregir cada exposición.

Al Instituto Tecnológico de Toluca, a los laboratorios de zeolitas y colorantes, y de membranas, a todo su personal por su disposición de servicio y ayuda brindada.

Al CONACyT por el apoyo otorgado, a través de la beca 824083 y por el financiamiento del proyecto “Catedras- CONACyT-3056”.

Al Tecnológico Nacional de México (TecNM) por el financiamiento al proyecto 5940.16.

## RESUMEN

La tecnología de membranas ha sustituido a diversos procesos industriales de filtrado, aclarado y concentrado. Debido al bajo costo de operación, amplia selectividad, a que no se requieren insumos térmicos o químicos y a la extensa cantidad de materiales poliméricos que se emplean para fabricar membranas, la aplicación de este proceso de separación-concentración se ha extendido en diversas áreas industriales.

Entre los materiales poliméricos empleados para la elaboración de membranas están la polisulfona, celulosa y polietileno, debido a que son económicos y poseen gran estabilidad mecánica, térmica y química. Sin embargo, en la búsqueda de mejorar el desempeño de la membrana, se han estudiado diferentes alternativas de modificación de materiales para incrementar su hidrofiliidad a fin de elaborar membranas de gran resistencia al fouling o colmatación temprana. Algunas de estas alternativas incluyen la modificación de la superficie de la membrana a través del injerto de polímeros u otros materiales mediante diferentes técnicas de radiación para proporcionar características de porosidad, resistencia, hidrofiliidad y estabilidad.

En este trabajo, se presentan resultados sobre la preparación de membranas poliméricas a partir de una película de polisulfona, mediante injertos de alcohol polivinílico, utilizando dos procesos de irradiación, preirradiación oxidativa e irradiación directa con una fuente de rayos gamma de  $\text{Co}^{60}$ .

En la preirradiación oxidativa, las películas se irradiaron con rayos gamma a dosis de 100 a 400 kGy, y a una razón de dosis de 9.6 kGy/h. Posteriormente las películas irradiadas se sometieron a reacción de injerto con alcohol polivinílico variando la concentración en la disolución de monómero (3 a 12% p/v), la temperatura (50 a 80 °C), el tiempo de reacción (4 a 21 h).

Para la irradiación directa, se utilizó alcohol polivinílico en disolución del 4%, temperatura ambiente de irradiación, variando la dosis de 100 a 400 kGy.

Después de la modificación, se lavaron las películas durante 24 h, se secaron durante 21 h a temperatura ambiente; posteriormente en un horno de vacío durante 2 h a 25 °C. Una vez secas, se determinó el porcentaje de injerto de alcohol polivinílico por diferencia de peso. Posteriormente, las películas injertadas se caracterizaron mediante las técnicas de ángulo de contacto, espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR-ATR), análisis termogravimétrico (TGA), calorimetría de barrido diferencial (DSC) y microscopía electrónica de barrido (SEM). Finalmente, se adaptaron en un proceso de filtración de agua destilada y suero láctico para evaluar sus propiedades antifouling.

Como resultado general se encontró que mediante la preirradiación oxidativa de la película de polisulfona con alcohol polivinílico, se obtuvo una membrana hidrofílica. Con 4% de alcohol polivinílico en disolución y las condiciones de 60°C y 21 h de irradiación, se obtuvo el valor más alto de hidrofiliidad. Mientras que con el 12% de alcohol polivinílico en disolución se obtuvo una membrana con menos colmatación, indicando probablemente una membrana con mayor propiedad antifouling.

## ABSTRACT

Membrane technology has replaced different industrial processes such as filtering, rinsing and concentrating. Due to the low operating cost, wide selectivity, neither thermal nor chemical inputs are required; in addition, the extensive amount of polymeric materials used to manufacture membranes and their application in the separation-concentration processes have been extended in many industrial areas.

Some of the most used polymeric materials to obtain membranes are polysulfone, cellulose and polyethylene, because they are economical and have great mechanical, thermal and chemical stability; however, in the search to improve the performance of the membrane, different alternatives for the modification of some materials have been studied to increase their hydrophilicity, in order to obtain membranes with high resistance to fouling or early clogging. Some of these alternatives include the modification of the surface of the membrane through the grafting of polymers or other materials by means of different irradiation techniques, to provide characteristics of porosity, strength, hydrophilicity and stability.

In this work, results on the preparation of polymer membranes from a polysulfone film, by means of poly(vinyl alcohol) grafts, using two irradiation processes, the oxidative preirradiation and the direct irradiation with a source of  $\text{Co}^{60}$  gamma rays, are presented.

In the case of the oxidative preirradiation process, films were irradiated with gamma rays at different doses, from 100 to 400 kGy at a dose rate of 9.6 kGy/h. Subsequently, the irradiated films were subjected to a graft reaction with poly(vinyl alcohol) with different monomer concentrations in the solution (3 to 12% w/v), different temperatures, from 50 to 80 °C, and different reaction times, from 4 to 21 h.



On the other side, in the direct irradiation process, a 4 wt-% solution concentration of poly(vinyl alcohol) was employed, varying the irradiation dose from 100 to 400 kGy at room temperature.

After their modification, films were washed for 24 h and dried for 21 h at room temperature and in a vacuum oven for another 2 h at 25 °C. Once dried, the graft percentage of polyvinyl alcohol was determined by weight difference. Then, the grafted films were characterized by means of the contact angle technique, infrared spectroscopy with Fourier transform (FTIR), thermogravimetric analysis (TGA) and differential scanning calorimetry (DSC), and scanning electron microscopy (SEM). Moreover, they were adapted in a filtration process of distilled water and lactic serum to evaluate their antifouling properties.

Finally, it was found that by the oxidative preirradiation process, a hydrophilic membrane was obtained. The best results for the hydrophilicity of the irradiated films were obtained with a solution preparation with 4 wt-% of poly(vinyl alcohol) with an irradiation dose of 200kGy for 21 h at 60 °C. Meanwhile, with a monomer solution of 12 wt-% of poly(vinyl alcohol) in solution, a membrane with less clogging was obtained which is an indication that the membrane had a higher antifouling property.

# ÍNDICE

INTRODUCCIÓN .....	1
1. FUNDAMENTOS .....	2
1.1. Procesos de membranas .....	2
1.1.1. Tipos de membranas .....	3
1.1.2. Configuración y módulos de membranas .....	5
1.2. Materiales de las membranas.....	7
1.2.1. Polisulfona .....	9
1.3. Ensuciamiento o fouling en los procesos con membranas .....	10
1.4. Incremento de la resistencia al ensuciamiento en los procesos de membranas .....	12
1.4.1. Modificación de membranas poliméricas.....	13
1.4.2. Injerto mediante radiación gamma.....	16
1.4.3. Factores que afectan el grado de injerto por radiación .....	19
1.4.3.1. Materiales de injerto en la modificación de membranas .....	22
1.5. Interacción de la radiación con la materia .....	23
1.6. Técnicas de caracterización de membranas.....	28
2. MÉTODO .....	34
2.1. Materiales.....	35
2.2. Preparación de membranas de separación a partir de una película de polisulfona.....	35
2.2.1. Método de preirradiación oxidativa .....	36
2.2.2. Método de irradiación directa.....	37
2.3. Caracterización de las películas y membranas .....	38
2.3.1. Análisis de la hidrofiliidad de las membranas .....	38
2.3.2. Análisis por espectroscopia de infrarrojo (FTIR/ATR) de las membranas.....	39
2.3.3. Análisis termogravimétrico de las membranas .....	39
2.3.4. Determinación de las características morfológicas de las membranas.....	40

2.4. Evaluación de las propiedades antifouling de las membranas.....	40
3. RESULTADOS .....	41
3.1. Preparación de membranas de separación a partir de una película de polisulfona .....	41
3.1.2. Método de irradiación directa.....	47
3.2. Caracterización de la película y membranas .....	48
3.2.1. Análisis de la hidrofiliicidad de las membranas .....	48
3.2.1.1. Determinación del porcentaje de hinchamiento.....	49
3.2.1.2. Determinación del ángulo de contacto .....	50
3.2.2. Análisis por espectroscopia de infrarrojo (FTIR-ATR) de las membranas.....	55
3.2.3. Análisis termogravimétrico de las membranas .....	58
3.2.4. Determinación de las características morfológicas de las membranas.....	60
3.3. Evaluación de las propiedades antifouling de las membranas.....	61
CONCLUSIONES .....	64
4. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	66

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1. Diagrama de selectividad en el proceso de filtración con membranas (Tomada de Carrera, 2017).	2
Figura 1.2. Tipo de membranas de acuerdo a su estructura (Tomada de Amuchastegui, 2013).	3
Figura 1.3. Estructuras de membranas porosas: a) poros ideales; b) y c) poros no ideales (Tomada de Romero, 2014).	4
Figura 1.4. Rango de filtración de membranas convencionales en procesos de separación (Tomada de Water Environment Federation, 2012).	5
Figura 1.5. Estructura molecular de la polisulfona.	9
Figura 1.6. Mecanismos de ensuciamiento en los sistemas de filtración con membranas (Melián, 2015).	12
Figura 1.7. Superficie de injerto por: a) Reacción directa de acoplamiento y b) Injerto por monómero (Tomada de Estrada, 2013).	15
Figura 1.8. Mecanismo de reacción de la irradiación directa (Tomada de González, 2012).	17
Figura 1.9. Mecanismo de reacción de la preirradiación (Tomada de González, 2012).	17
Figura 1.10. Mecanismo de reacción de la preirradiación oxidativa (Tomada de González, 2012).	18
Figura 1.11. Irradiador Gammabeam 651-PT ubicado en el Instituto de Ciencias Nucleares, UNAM (Illescas, 2008).	21
Figura 1.12. Posiciones en la cámara irradiación del Irradiador Gammabeam 651-PT.	22
Figura 1.13. Fórmula estructural del PVA (Barrón, 2015).	23
Figura 1.14. Esquema de la producción de pares electrón-positrón (Tomada de Meléndez <i>et al.</i> , 2009).	25
Figura 1.15. Esquema del efecto Compton (Tomada de Meléndez <i>et al.</i> , 2009).	25

<b>Figura 1.16. Esquema del efecto fotoeléctrico (Tomada de Meléndez et al., 2009).</b>	26
<b>Figura 1.17. Esquema de una gota sobre una superficie sólida (Ibarra, 2015).</b>	29
<b>Figura 1.18. Esquema general del sistema de termobalanza empleado en el análisis TGA (España, 2014).</b>	30
<b>Figura 1.19. Esquema representativo del funcionamiento del SEM (España, 2014).</b>	32
<b>Figura 1.20. Esquema de un espectrofotómetro de dispersión de energía, el cual consiste de un haz de electrones de alta energía, un detector generador de pulsos y un dispositivo de conteo y de clasificación de energía (Aguilar, 2012).</b>	33
<b>Figura 2.1. Metodología planteada para la obtención de membranas de polisulfona. mediante injerto por irradiación gamma.</b>	34
<b>Figura 3.1. Porcentaje de injerto de PVA en función de la dosis de radiación en el método de preirradiación oxidativa.</b>	41
<b>Figura 3.2. Porcentaje de injerto de PVA en función de la concentración del monómero.</b>	42
<b>Figura 3.3. Porcentaje de injerto de PVA en función de la temperatura de reacción.</b>	43
<b>Figura 3.4. Porcentaje de injerto de PVA en función del tiempo de reacción a 2 diferentes concentraciones.</b>	44
<b>Figura 3.5. Reacciones del proceso de injerto de PVA en películas de Pfu por el método de preirradiación oxidativa: a) Formación de peróxidos e hidroperóxidos; b) Formación de radicales; c) Copolimerización.</b>	46
<b>Figura 3.6. Porcentaje de injerto de PVA en función de la dosis de radiación en el método de irradiación directa.</b>	47
<b>Figura 3.7. Reacciones del proceso de injerto de PVA en películas de Pfu por el método de irradiación directa: a) Formación de radicales; b) Copolimerización.</b>	48

<b>Figura 3.8. Porcentaje de hinchamiento de la película sin modificar y las membranas Pfu-PVA obtenidas mediante disoluciones de 4 y 12% de PVA.</b>	<b>49</b>
<b>Figura 3.9. Ángulo de contacto de los sistemas injertados, en función de la dosis de radiación.</b>	<b>50</b>
<b>Figura 3.10. Ángulo de contacto de los sistemas injertados en función de la concentración del monómero.</b>	<b>51</b>
<b>Figura 3.11. Ángulo de contacto de los sistemas injertados en función de la temperatura de reacción para 2 diferentes concentraciones de disolución de PVA.</b>	<b>52</b>
<b>Figura 3.12. Ángulo de contacto de los sistemas injertados en función del tiempo de reacción con 2 diferentes concentraciones de PVA en disolución.</b>	<b>53</b>
<b>Figura 3.13. Ángulo de contacto de las muestras: a) Pfu, b) Membrana Pfu-PVA obtenida con una solución de PVA al 4% y c) Membrana Pfu-PVA obtenida con una solución de PVA al 12%.</b>	<b>54</b>
<b>Figura 3.14. Espectros de FTIR/ATR de la película de Pfu sin modificar y de las membranas Pfu-PVA obtenidas con 4 y 12% de PVA.</b>	<b>57</b>
<b>Figura 3.15. Termograma de la película de Pfu sin modificar y de las membranas Pfu-PVA obtenidas con 4 y 12% de PVA.</b>	<b>58</b>
<b>Figura 3.16. Análisis de calorimetría diferencial de barrido de la película de Pfu sin modificar y de las membranas Pfu-PVA obtenidas con 4 y 12% de PVA.</b>	<b>59</b>
<b>Figura 3.17. Micrografías a 20 kV y una amplitud de 5000x de la película de Pfu sin injertar y las membranas Pfu-PVA: a) sin injertar, b) 4% PVA y c) 12% PVA.</b>	<b>60</b>
<b>Figura 3.18. Sistema de filtración con películas de Pfu modificadas con PVA mediante preirradiación oxidativa.</b>	<b>62</b>

## INTRODUCCIÓN

Los sistemas de membranas tienen amplias aplicaciones en la industria, ya que son capaces de sustituir a procesos costosos, de larga duración y que en su operación producen agentes dañinos para el medio ambiente, además de que existe una amplia gama de materiales de membranas.

De acuerdo a su composición química las membranas pueden ser orgánicas (poliméricas) e inorgánicas (metálicas, cerámicas, de vidrio). El uso de membranas poliméricas ha cobrado gran interés, ya que su costo es menor al de las membranas inorgánicas y tienen la misma funcionalidad en determinados procesos; sin embargo las membranas poliméricas que muestran mayor permeación (hidrofílicas), presentan deficiencias mecánica, térmica y química, factores importantes en los procesos en que el lavado requiere de agentes químicos e incluso esterilización.

El ensuciamiento o “fouling” es la principal desventaja de los procesos con membranas, ya que los períodos prolongados de limpieza desgastan los poros y superficie de las membranas, influyen en su selectividad y tiempo de vida, así como en el costo del proceso. En la actualidad se ha investigado la síntesis y modificación de materiales poliméricos para contrarrestar y retrasar el fouling. Un material que ha resultado de interés es la polisulfona, el cual puede ser modificado para incrementar sus propiedades de hidrofiliidad y antifouling.

El objetivo del trabajo fue obtener una membrana de polisulfona con mejores propiedades antifouling para aplicación en la industria alimentaria. Como hipótesis se planteó que a partir de una película de polisulfona injertada con alcohol polivinílico mediante irradiación con rayos gamma se puede obtener una membrana con las características mencionadas.

# 1. FUNDAMENTOS

## 1.1. Procesos de membranas

Una membrana es una barrera física semipermeable que separa en dos fases el flujo de masa de diferentes especies químicas (soluto), mediante un diferencial de presión (microfiltración, ultrafiltración, nanofiltración u ósmosis inversa), potencial eléctrico (membranas intercambiadoras de iones), gradiente de concentración (diálisis y hemodiálisis) o de temperatura. Las características y elementos del caudal que atraviesa la membrana definen la velocidad por la cual se lleva a cabo la separación, si la velocidad de los elementos que no atraviesan la membrana es distante con la velocidad de los elementos que pasan al permeado, el tiempo de separación será menor. Además, juega un papel importante la capacidad de interacción de la membrana con el agua, que es el principal fluido de transporte, ya que de la presencia de hidrofiliidad o hidrofobicidad, depende su difusividad y biocompatibilidad (entre más hidrofílica es una membrana, mayor es su transporte difusivo y menor su biocompatibilidad).

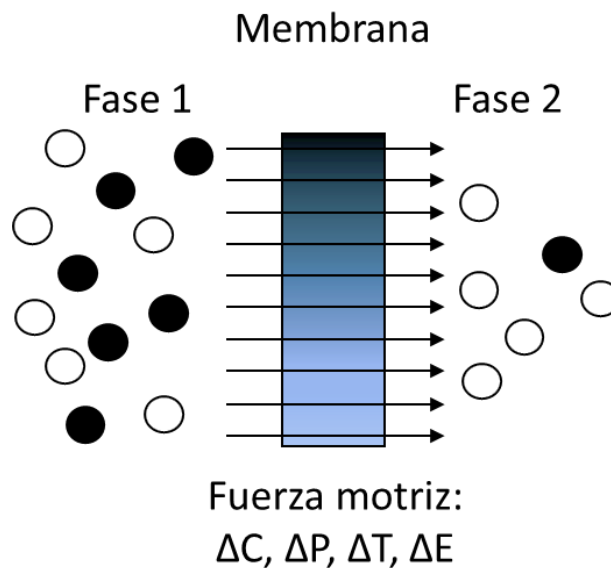


Figura 1.1. Diagrama de selectividad en el proceso de filtración con membranas  
(Tomada de Carrera, 2017).



En la Figura 1.1 se muestra el principio de selectividad de una membrana, en donde la fase de alimentación (fase 1) contiene el soluto que se desea separar, haciéndolo pasar selectivamente a la fase de recuperación (fase 2) (Carrera, 2017; Alcocer, 2015; Romero, 2014; Amuchastegui, 2013; Monter, 2013).

Las membranas se han empleado en diferentes procesos industriales. En la industria alimentaria de aclarado, fraccionado y concentrado de productos lácteos, en la desalación de agua potable mediante ósmosis inversa, sistemas de purificación de aguas de industria por micro- y ultrafiltración, separación de gases industriales, entre otros (Alcocer, 2015).

### 1.1.1. Tipos de membranas

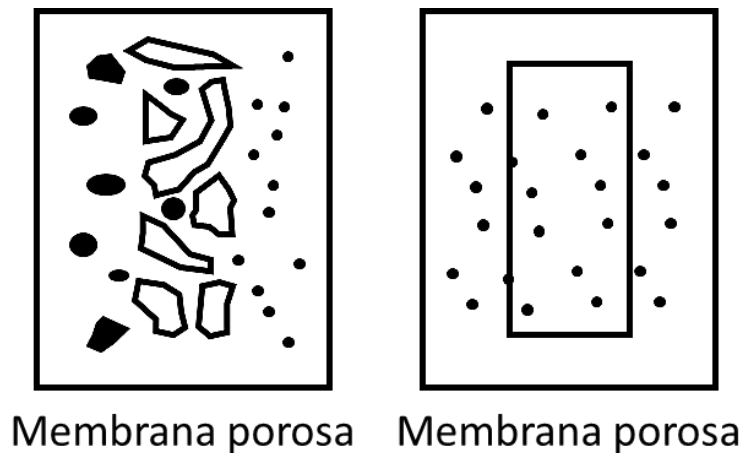


Figura 1.2. Tipo de membranas de acuerdo a su estructura (Tomada de Amuchastegui, 2013).

Existen una gran variedad de membranas, pueden estar cargadas ya sea positiva o negativamente, o no contener carga alguna; ser sólidas o líquidas, ser homogéneas o heterogéneas, tener una estructura simétrica o asimétrica, de distintos grosores desde más de 1 cm hasta menos de 100 nm (Alcocer, 2015). Sin embargo, su clasificación está principalmente determinada por la estructura y el principio de separación de las membranas. De acuerdo a la estructura que presentan, existen

dos tipos de membranas, las densas y las porosas.

### Membranas densas o no porosas

Su estructura no tiene poros definidos y su principio es la diferencia de solubilidad o difusión, constituida por una fase líquida o sólida colocada entre dos fases líquidas o gaseosas. Permiten la separación de sustancias de tamaño de moléculas e iones, así como partículas del mismo tamaño (separación de gases). Se emplean en los procesos de ósmosis inversa y la nanofiltración. En este apartado están comprendidas las membranas líquidas y poliméricas; en la Figura 1.2 se presenta el esquema de las membranas con relación a sus estructuras (Romero, 2014; Amuchastegui, 2013; Monter, 2013).

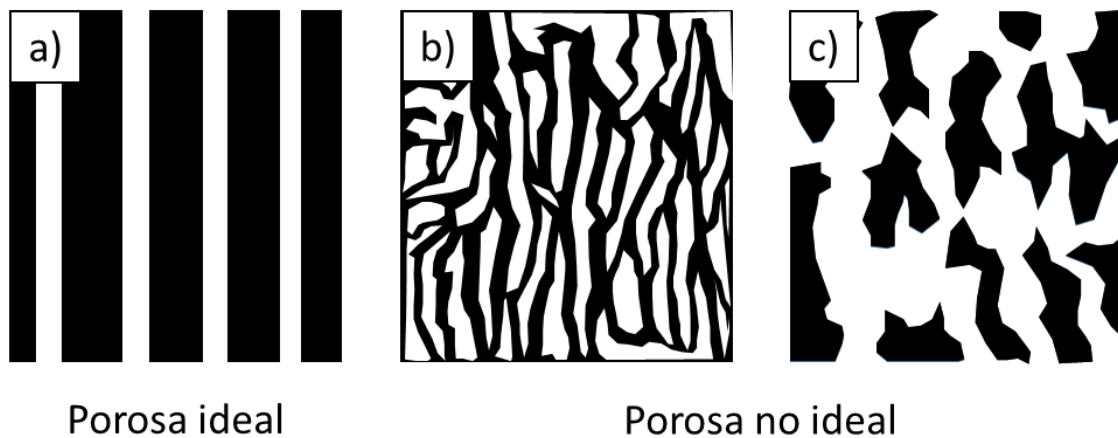


Figura 1.3. Estructuras de membranas porosas: a) poros ideales; b) y c) poros no ideales (Tomada de Romero, 2014).

### Membranas porosas

Este tipo de membranas tienen una distribución de diámetro de poro de 0.001 a 10  $\mu\text{m}$  y su principio es la discriminación de partículas por su tamaño. La mayoría de las membranas porosas no poseen una estructura de poros claramente definida (Figura 1.3b y 1.3c), que las hace ideales en los procesos de microfiltración y ultrafiltración con un rechazo de 90% de soluto. La fuerza impulsora responsable del flujo de

permeado a través de la membrana es la diferencia de presión.

Microscopio	●ST	●Electrónico	●Óptico	●Simple vista				
Rango	Iónico	Molecular	Macromolecular	Micropartícula	Macropartícula			
Micrómetros		0.001	0.01	0.1	1	10	100	1000
Angstroms		10	100	1000	10 <sup>4</sup>	10 <sup>5</sup>	10 <sup>7</sup>	10 <sup>8</sup>
Peso Molecular		100 200	1000 10000 20000	100000	500000			
Tamaño relativo de materiales comunes		Sal acuosa	Virus		Bacteria			
		Ión metálico	Ácidos húmicos			Algas	Arena	
				Arcillas		Limos		
		Moléculas		Coloides				
					Partículas suspendidas			
			Materia orgánica					
	Proceso de separación	Ósmosis inversa		Ultrafiltración	Filtración convencional			
		Nanofiltración		Microfiltración				
Electrodialisis		Coagulación						

Figura 1.4. Rango de filtración de membranas convencionales en procesos de separación (Tomada de Water Environment Federation, 2012).

En la Figura 1.4 se observa qué materiales convencionales es posible remover con cada tipo de membranas, su intervalo de tamaño y grado de visualización. Con las membranas porosas (membranas de microfiltración y ultrafiltración) se consigue retirar partículas, bacterias, la turbiedad, virus; las membranas densas (membranas de nanofiltración y ósmosis inversa) restringen el paso de sólidos en suspensión, coloides, bacterias pequeñas, y se emplean en la desalinización y potabilización de agua de mar (Rafaniello, 2016).

### 1.1.2. Configuración y módulos de membranas

Las membranas se fabrican principalmente en forma de láminas planas, tubos o fibras. Las configuraciones de las membranas dependen de los diferentes módulos en los que se colocan, destacando las configuraciones de fibra hueca, de espiral, tubulares, planas y de cartucho filtrante. A continuación, se mencionan algunas de las configuraciones de membranas más utilizadas con sus principales características.

## Membranas de fibra hueca y capilares

Estos dos tipos de módulos se basan en la misma concepción, se diferencian sólo por el tamaño del canal central que es mucho más pequeño en las fibras huecas (<1 mm) que en las capilares (>1 mm) y en la relación superficie/volumen, que es mayor en los módulos de fibras huecas. Su estructura es semejante a la de los intercambiadores de calor de tubo y coraza, se alojan tubos flexibles de membranas de fibra hueca de diámetro externo de entre 0.5 a 3 mm, en módulos rectangulares o circulares. Básicamente existen dos configuraciones, atendiendo a que la alimentación circule por el interior o exterior de las fibras, la caída de presión en este tipo de membranas va de 0.7 a 70 bares (De la Macorra y González, 2014; Monter, 2013).

## Membranas en espiral

El módulo en espiral es la evolución lógica de un módulo plano, consiste en una membrana en forma de bolsa plana con un separador interno, enrollada en espiral alrededor del tubo que colecta el permeado, unido por la parte abierta de la bolsa. Las paredes exteriores de las membranas están separadas por estructuras huecas que permiten que la alimentación y permeado fluyan a través de ellas. Se suelen utilizar típicamente para aplicaciones de alto flujo, con cantidades mínimas de sólidos en suspensión. Su principal ventaja reside en su bajo costo operativo, aunque su principal desventaja es su gran ensuciamiento y dificultad de lavado (De la Macorra y González, 2014; Monter, 2013).

## Membranas tubulares

Son carcasas cilíndricas donde las membranas se encuentran adheridas a tubos de diámetro interno de 5 a 13 mm en un soporte tubular. La alimentación se bombea por el interior de las membranas produciéndose un flujo lateral de permeado a través de las paredes y es captado por una cubierta tubular externa. Las membranas de estos

módulos son menos propensas a ensuciarse y se limpian mecánicamente de una manera más sencilla que las membranas en otras configuraciones, debido a que proporcionan un camino hidrodinámico simple al flujo (De la Macorra y González, 2014; Dacomba, 2013).

### Membranas planas

Las membranas planas generalmente son de geometría rectangular o circular (panel) de 5 a 13 mm, semirrígidas o flexibles, montadas en un marco rígido. El flujo de alimentación se hace pasar perpendicularmente por la parte externa de la membrana donde el permeado sale por la parte interna (Dacomba, 2013).

### Membranas de cartucho filtrante

Membranas plegadas que se enrollan alrededor del colector de permeado, empaquetadas en una carcasa que se disponen en línea con el flujo de entrada, quedando las partículas retenidas en la membrana y generándose un flujo de permeado (Monter, 2013).

## **1.2. Materiales de las membranas**

La estabilidad química, térmica y mecánica, son requerimientos básicos de los procesos con membranas, que están determinados por el material que constituye la membrana, pudiéndose diferenciar entre membranas inorgánicas u orgánicas.

### Membranas inorgánicas

Este tipo de membranas presentan propiedades químicas y físicas excepcionales, alta capacidad de ajuste y reutilización. Consisten principalmente en membranas cerámicas y membranas basadas en carbono, ideales para la limpieza química *in*

*situ*, donde las altas temperaturas y la posterior limpieza química pueden lograr una recuperación de flujo sostenible. Sin embargo, debido al alto costo de fabricación y las dificultades de manipulación, el uso industrial de las membranas inorgánicas es poco común en algunos procesos, como la recuperación de agua. De hecho, a escala comercial, las membranas inorgánicas solo se han utilizado de manera más aceptable en las aplicaciones que representan grandes desafíos para las membranas poliméricas, como la temperatura extremadamente alta y el entorno de alimentación áspero y altamente contaminado (Goh *et al.*, 2018).

### Membranas orgánicas

Son membranas que se obtienen a partir de diferentes polímeros amorfos, acetato de celulosa o plásticos no celulósicos (polímeros sintéticos) como acrilatos o polisulfonas. Las membranas de materiales hidrofílicos se emplean para procesos como la retención salina, mientras que las membranas hidrofóbicas, son empleadas en procesos en los que se requiera mayor resistencia mecánica y térmica. En comparación con las membranas inorgánicas su resistencia mecánica, térmica y química es deficiente, lo que puede ser un problema importante en aquellos procesos en los que la limpieza de las membranas requiera la utilización de agentes químicos o ciclos de esterilización. Sin embargo, cualquier polímero puede ser utilizado para formar una membrana, solo un número limitado de materiales son adecuados para la elaboración de membranas usadas en los procesos de separación (De la Macorra y González, 2014; Ocampo, 2014; Romero, 2014). Los materiales más comunes empleados en la fabricación de membranas de filtración son:

- Celulosa y derivados
- Poli(fluoruro de vinilo) (PVF)
- Policarbonato (PC)
- Poli(tetrafluoroetileno) (PTFE)
- Poliamida modificada (PA)
- Poli(fluoruro de vinilideno) (PVDF)

- Polietilensulfona (PES)
- Polietileno (PE)
- Polipropileno (PP)
- Polisulfona (Pfu)

En el presente trabajo de investigación se estudiará la polisulfona, de la que a continuación se mencionan sus principales características.

### 1.2.1. Polisulfona

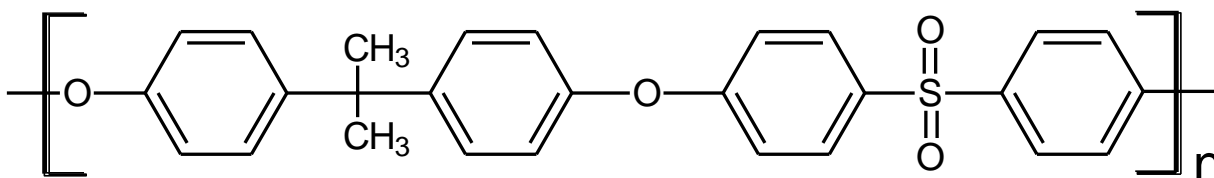


Figura 1.5. Estructura molecular de la polisulfona.

La polisulfona (Pfu) es un polímero cuya estructura está constituida por unidades de difenilsulfona (Figura 1.5), las propiedades de su estructura le confieren un alto grado de rigidez y estabilidad dimensional a la molécula, por lo que es un material mecánica, química y térmicamente resistente, con un rango de pH entre 1 y 14, y una temperatura entre 0 y 80 °C. Los átomos de oxígeno de cada grupo SO<sub>2</sub> de la Pfu tienen dos pares de electrones no compartidos, que pueden formar enlaces de hidrógeno con moléculas de soluto o disolvente.

La Pfu generalmente se utiliza en membranas de micro y ultrafiltración, siendo su mayor desventaja su carácter hidrofóbico, que incrementa el depósito de algunas partículas en la superficie de la membrana, disminuyendo hasta menos del 5% del flujo inicial de permeado con el aumento del tiempo de permeación (Obaid *et al.*, 2015; Romero, 2014; Kim *et al.*, 2002).

### **1.3. Ensuciamiento o fouling en los procesos con membranas**

Según la terminología introducida por la IUPAC (Union Internacional de Química Pura y Aplicada, por sus siglas en inglés), el ensuciamiento o fouling (en inglés) es: “el proceso resultante de la pérdida del rendimiento de una membrana debido al depósito de sustancias disueltas sobre su superficie externa y/o en sus poros”. A menudo el término fouling se emplea para referirse a cualquier fenómeno que cause la reducción de la tasa del flujo de permeado debido a los solutos disueltos en la corriente de alimentación que interaccionan con la superficie de la membrana quedando adheridos a ella mediante el proceso de adsorción, y es común en cualquier sistema con membranas.

El ensuciamiento de la membrana depende de los materiales de la membrana, el contenido y el tipo de ensuciante, el tamaño de los poros y la porosidad de la membrana, así como la morfología y estructura de la superficie de la membrana. Además, el ensuciamiento de la membrana puede ser causado por la adhesión de bio-organismos (biofluentes), la degradación de la membrana por un largo tiempo de operación, así como el daño mecánico y térmico por el ciclo de calentamiento y enfriamiento.

Dependiendo de la naturaleza del agente ensuciante o “foulant” la clasificación más común del ensuciamiento es en cuatro categorías principales: biológica, orgánica, inorgánica y materia/partículas coloidales.

#### **Ensuciamiento biológico o biofouling**

El bioensuciamiento es el más común y difícil de controlar en los sistemas de OI. Se lleva a cabo debido a la adición de microorganismos (bacterias, hongos, algas o virus) en la superficie de la membrana, que son capaces de reproducirse utilizando como nutrientes otros compuestos que el agua tiene disueltos, formando biopelículas.



## Ensuciamiento orgánico

Este tipo de ensuciamiento es común en el tratamiento de aguas superficiales, en las que se encuentran sustancias de alto peso molecular y de cadenas lineales (ácidos húmicos y fúlvicos), proporcionan nutrientes a la población microbiana. No permiten el permeado en ciertas áreas de la membrana.

## Ensuciamiento inorgánico/incrustación

También conocido como “*scaling*” en inglés, es la acumulación de sales en la superficie de la membrana, principalmente por supersaturación, se forman incrustaciones al exceder la solubilidad de sales, produciendo cristales sólidos directamente en la superficie de la membrana.

## Ensuciamiento debido a la materia o partículas coloidales

Son principalmente consecuencia de un pretratamiento deficiente, comúnmente aluminosilicatos (arcilla), subproductos de rocas erosionadas y sílice coloidal (Shen *et al.*, 2017; Lu *et al.*, 2017; Díez *et al.*, 2017; Rafaniello, 2016; Melián, 2015). La formación de la capa de ensuciamiento en la superficie de las membranas es un proceso gradual, en el cual se conjugan fenómenos como la polarización por concentración, adsorción y precipitación de solutos.

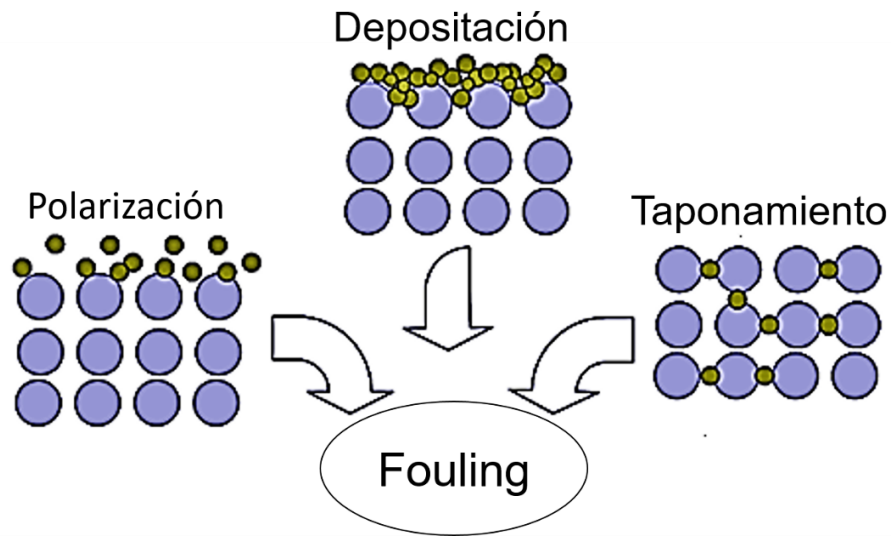


Figura 1.6. Mecanismos de ensuciamiento en los sistemas de filtración con membranas (Melián, 2015).

En los sistemas de membranas los principales mecanismos de ensuciamiento son tres: 1) debido a la carga de la alimentación (polarización), 2) a causa de la acumulación de materia retenida sobre la superficie (deposito), 3) consecuencia del bloqueo de poros (taponamiento), en este caso es necesario el lavado de la membrana. En la Figura 1.6 se muestra los diferentes mecanismos de fouling que se presentan en los sistemas de membranas (Rafaniello, 2016; Melián, 2015).

#### **1.4. Incremento de la resistencia al ensuciamiento en los procesos de membranas**

El ensuciamiento en los procesos de membranas se puede acelerar mediante una interacción hidrófoba entre los contaminantes y la superficie de las membranas. Las membranas hidrófobas son susceptibles de ensuciarse cuando se tratan soluciones acuosas que contienen materiales orgánicos como sustancias oleosas, ácidos húmicos, surfactantes, entre otros, por lo que una modificación adicional de la membrana se vuelve crítica. Por lo tanto, la modificación química de la superficie de la membrana es necesaria para mejorar las propiedades antiincrustantes y

antihumedad. Hay dos estrategias principales para la modificación de la superficie de membranas hidrofóbicas: incrementar la hidrofobicidad drásticamente (principalmente cuando el ensuciamiento es por sales o compuestos inorgánicos) o darle hidrofiliidad a las membranas.

La hidrofiliidad de las membranas permite que una capa de agua pura se forme fácilmente en su superficie, evitando la adsorción y depósito de contaminantes hidrófobos sobre la superficie de la membrana. El injerto y recubrimiento de materiales en la superficie de las membranas pueden ser efectivos para mejorar la hidrofiliidad de las membranas (Shan *et al.*, 2018; Lu *et al.*, 2017).

#### **1.4.1. Modificación de membranas poliméricas**

Es frecuente que las membranas poliméricas con propiedades sobresalientes, como gran resistencia a disolventes o buenas estructuras de poro, sean altamente hidrofóbicas y tiendan a ensuciarse prontamente, por lo que se ha buscado introducir grupos funcionales en la superficie de las membranas con el objetivo de reducir el ensuciamiento superficial. A continuación, se mencionan las técnicas más empleadas.

##### Oxidación química

Este proceso, permite aportar hidrofiliidad a la superficie de la membrana, al exponer a la membrana a agentes oxidantes como el ácido crómico, nítrico o permanganato potásico, para producir grupos carbonilos, hidroxilos y carboxilos en la superficie de membranas. No es un proceso sustentable, debido a que los reactivos que se emplean son nocivos.

## Revestimiento de la superficie

Mediante este método se deposita de forma física una capa fina en la superficie de una membrana, con el objetivo de incrementar o reducir la energía de la superficie o de cambiar su rugosidad.

## Tratamientos químicos clásicos

Dentro de este tipo de procesos se encuentran las reacciones comúnmente conocidas como la sulfonación, la nitración o las reacciones de ácido-base, que sirven para estrechar o abrir el poro de la membrana o crear superficies más reactivas.

## Inversión de fase

Mediante esta técnica, un polímero en estado líquido se transforma de manera controlada en un sólido. En este proceso entran en juego tres componentes: el polímero, el disolvente y un agente coagulante. La membrana mezclada con el disolvente se separa en dos y la fase de mayor concentración de polímero se solidifica mediante el agente coagulante hasta formarse la matriz polimérica. Permite controlar la morfología, obteniéndose membranas tanto densas como porosas.

## Electrospinning

Se emplea en la fabricación de nanofibras poliméricas, a partir de un polímero fundido o disolución polimérica, por acción de un campo eléctrico, permite fabricar materiales con elevada relación superficie/volumen, gran flexibilidad y capacidad de funcionalización.

## Proceso sol-gel

Mediante un proceso de polimerización de una disolución o dispersión monofásica homogénea (sol), de uno o varios componentes, se obtiene un “gel”, mediante transformación térmica. Entre sus aplicaciones más extendidas se distingue el recubrimiento con  $\text{SiO}_2$  y  $\text{TiO}_2$ , y la preparación de materiales orgánico-inorgánicos.

## Injerto o “grafting”

En el proceso de injerto o “grafting” (en inglés), se injertan monómeros o polímeros mediante enlaces covalentes a la superficie de la membrana. La superficie se activa mediante iniciadores químicos o irradiación con energía de tipo UV, plasma o gamma, para crear puntos activos. Después, la membrana se pone en contacto con monómeros o polímeros específicos con base en la modificación que se quiera obtener para que se lleve a cabo la polimerización. Las propiedades de la superficie de la membrana estarán determinadas por la capa polimérica que se ha creado encima de ella.

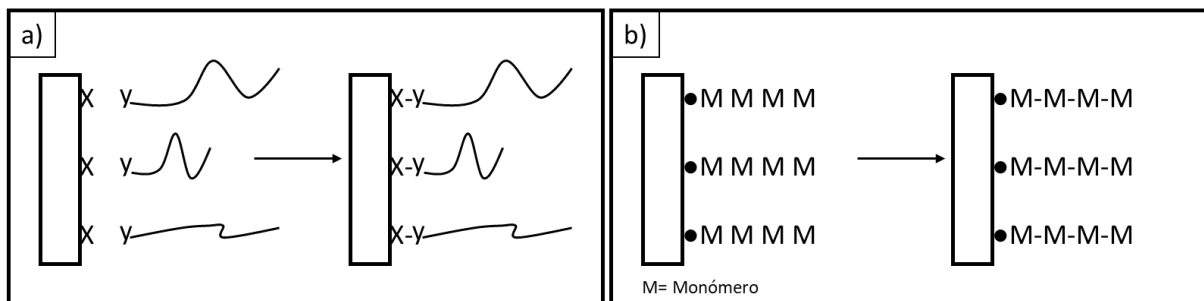


Figura 1.7. Superficie de injerto por: a) Reacción directa de acoplamiento y b) Injerto por monómero (Tomada de Estrada, 2013).

Existen dos formas por las que se lleva a cabo el injerto de un material en la superficie de otro: la reacción directa de acoplamiento (Figura 1.7a) y la polimerización por injerto de monómero (Figura 1.7b). En el injerto por reacción directa de acoplamiento, como su nombre lo indica, se lleva a cabo por reacciones de acoplamiento entre la superficie de la membrana y el o los compuestos de interés,

tales como moléculas poliméricas hidrofílicas. En cambio, la modificación de la superficie de una membrana por polimerización mediante injerto de monómero se realiza de forma química, por radiación de alta energía o el uso de agentes oxidantes (Rafaniello, 2016; Romero, 2014; Estrada, 2013).

#### **1.4.2. Injerto mediante radiación gamma**

La síntesis de copolímeros de injerto mediante radiación gamma, es una técnica versátil que permite combinar las características de la matriz como su resistencia térmica, química o sus propiedades mecánicas, con las características de los compuestos injertados. En la irradiación no se requiere el uso de iniciadores, aditivos o catalizadores químicos, además de que la superficie de la membrana o matriz se cubre y esteriliza homogéneamente.

Existen tres metodologías principales para la síntesis y/o modificación de polímeros, con injertos, utilizando radiación gamma: método directo, preirradiación y preirradiación oxidativa (Ramírez, 2013).

##### **Método directo**

En este método, la matriz polimérica se pone en contacto con una disolución del material a injertar (monómero o polímero) durante un determinado tiempo, y posteriormente son irradiados mediante radiación ionizante (Figura 1.8), el principal criterio que se toma es que el rendimiento radioquímico de formación de radicales de la matriz polimérica sea mayor al del injerto o la concentración del monómero a injertar sea mucho menor que la del polímero matriz, así los radicales formados en la matriz actuarán como iniciadores de la polimerización. En caso de que sea mayor el rendimiento radioquímico del injerto, este formará radicales y reaccionará con otros monómeros para producir mayoritariamente homopolímeros, que es principalmente la desventaja de este método. Para inhibir esta formación se adicionan algunos

compuestos como la sal de Mohr, ácidos como ácido sulfúrico o sales inorgánicas. En este método la dosis y razón de dosis de radiación son muy importantes, ya que ayudan a controlar el número y longitud de las cadenas.

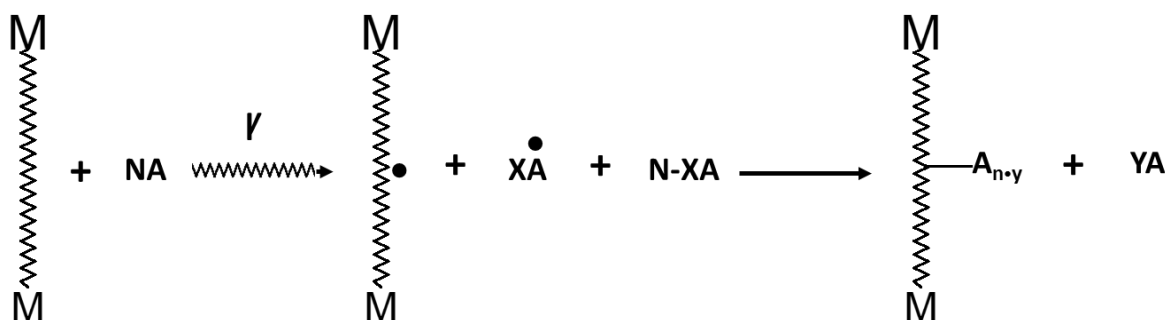


Figura 1.8. Mecanismo de reacción de la irradiación directa (Tomada de González, 2012).

#### Método de Preirradiación

En este método la matriz polimérica es irradiada al vacío o en atmósfera inerte. Los radicales que se forman son atrapados en dicho polímero, e inicia la copolimerización al adicionar el monómero que está en disolución (Figura 1.9), en estado líquido o en gaseoso. Una de las principales ventajas de este método es que prácticamente cualquier monómero vinílico o dieno reactivo puede ser injertado a diferencia de cuando se usa el método directo. Sin embargo, este método es sumamente susceptible al aire y cuando se generan los radicales libres en el polímero después de la irradiación, estos pueden comenzar a decaer por recombinación.

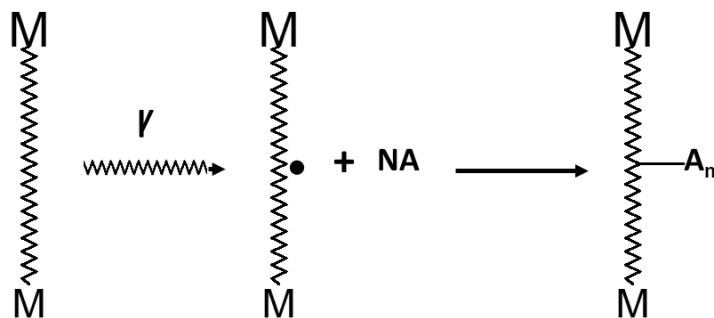


Figura 1.9. Mecanismo de reacción de la preirradiación (Tomada de González, 2012).

## Método de Preirradiación oxidativa

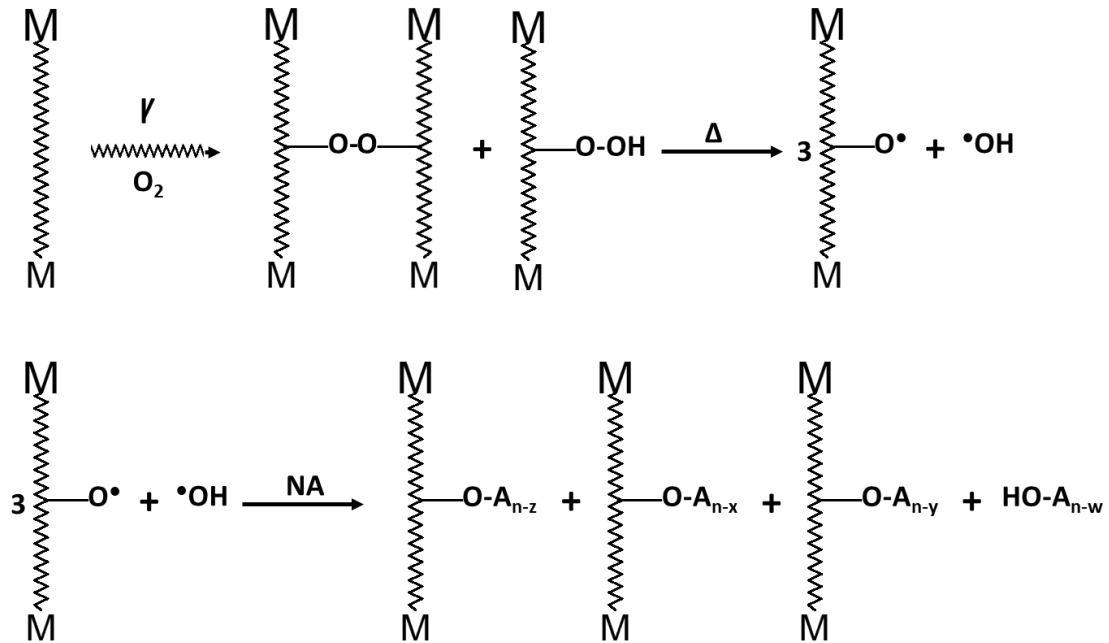


Figura 1.10. Mecanismo de reacción de la preirradiación oxidativa (Tomada de González, 2012).

En este proceso se lleva a cabo la irradiación en atmósfera oxidativa, es decir, en presencia de oxígeno, promoviendo la formación de peróxidos e hidropéroxidos, que son estables a temperaturas por debajo de los 40 °C aproximadamente, por lo que se pueden almacenar hasta el momento de iniciar la reacción. Para ello se agrega el monómero, se elimina el oxígeno y se calienta la muestra para romper los peróxidos e iniciar la copolimerización, en la Figura 1.10 se observa el mecanismo de reacción. Al irradiar el polímero en presencia de aire en el método de preirradiación oxidativa, el polímero presenta mayor degradación que en el método de preirradiación simple, por lo que es necesario que el polímero a injertar presente gran estabilidad mecánica, química y térmica (Estrada, 2013; Ramírez, 2013; González, 2012).



### **1.4.3. Factores que afectan el grado de injerto por radiación**

El control de la reacción de injerto, permite obtener determinadas arquitecturas, anteriormente ya se mencionaron algunos parámetros que al controlarse determinan la dirección de la reacción; sin embargo, existen otros factores que pueden controlar el grado de injerto.

#### Naturaleza de la cadena polimérica

La naturaleza de la matriz polimérica a injertar juega un papel fundamental en la difusión del monómero de injerto y al elegir las condiciones de injerto, ya que la interacción química que se forma entre la matriz polimérica y el monómero de injerto es un enlace covalente.

#### Efecto del monómero

Es un punto crucial para determinar el método de síntesis a utilizar, ya que depende de su reactividad, polaridad, factor estérico, capacidad de hinchamiento y la concentración. Además, la estructura del monómero permite predecir la estabilidad de los radicales formados y el grado de homopolimerización al aumentar la concentración de monómero en la solución de monómero.

#### Efecto del disolvente

Es el medio por el cual se transporta el monómero a la matriz, la elección del mismo depende de la solubilidad, miscibilidad, y además contribuye a la formación del injerto al generar radicales libres.

La eficiencia del injerto en una solución depende de la reactividad relativa del monómero y el disolvente en competencia, la formación de radicales libres en el disolvente, así como de su control de densidad y viscosidad.

## Efecto de la temperatura

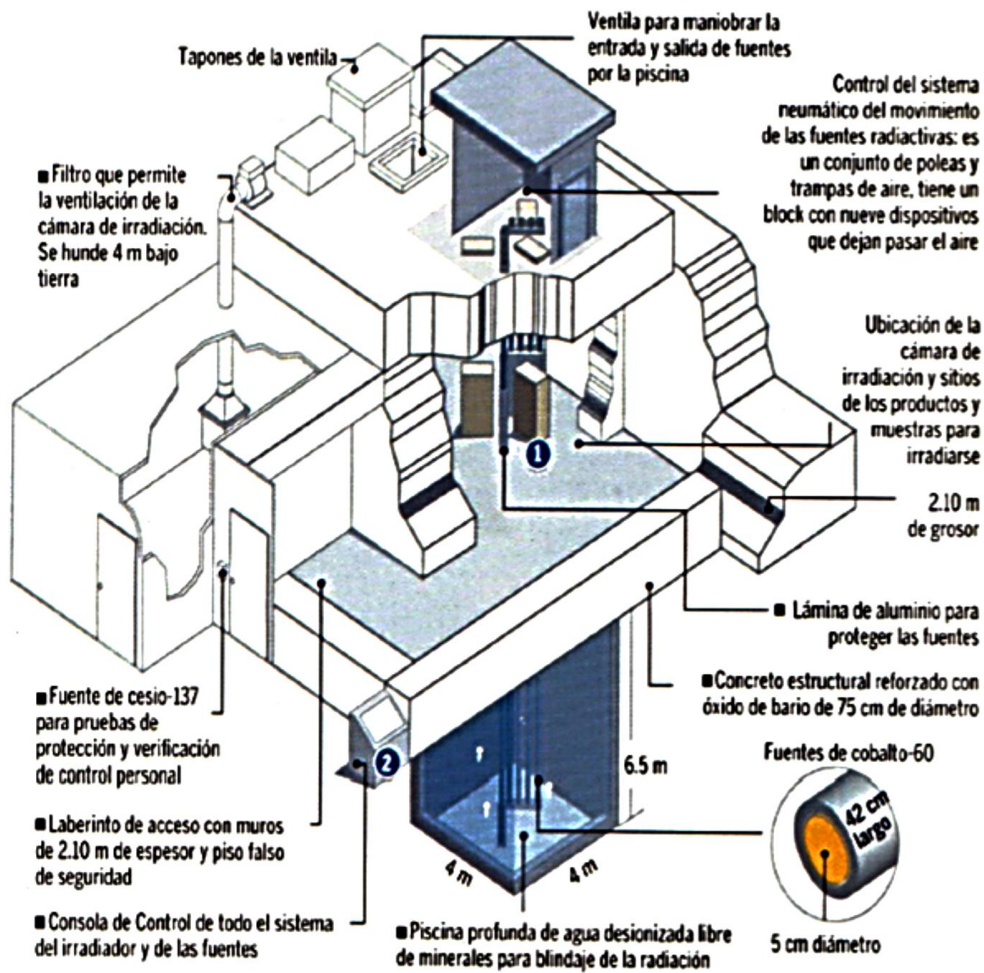
El rendimiento del injerto se incrementa cuando aumenta la temperatura hasta que se alcanza cierto límite, debido a que la difusión monomérica en la matriz es más rápida con el aumento de la temperatura.

El aumento inicial del injerto se debe a la descomposición de los peróxidos formados como resultado de la irradiación de la matriz polimérica en aire, mientras que, el decaimiento se debe al aumento del movimiento molecular con el incremento de la temperatura, disminuyendo el número de macroradicales que inician el injerto. El máximo rendimiento de injerto tiene lugar a una temperatura cercana a la de transición vítrea, cuando la temperatura está muy por debajo a la de la transición vítrea los radicales formados en la cadena polimérica reaccionan débilmente debido a la reducción en la difusión del monómero y cuando la temperatura está por encima el número de radicales disponibles disminuye al igual que la combinación de los radicales.

## Efecto de la intensidad de radiación

Permite controlar la forma en que se realiza el injerto, por ejemplo, a altas intensidades de radiación se lleva a cabo la recombinación de los radicales producidos, disminuyendo la eficiencia del injerto. Mientras que, una intensidad demasiado baja incrementa el tiempo de irradiación de la matriz polimérica a fin de lograr la dosis requerida para la formación de suficientes radicales que proporcionen un injerto eficiente. La intensidad está directamente relacionada con la tasa de radiación y depende de la distancia de la muestra con respecto a la fuente de radiación. En el presente trabajo se empleó el irradiador Gammabeam 651-PT cuya fuente de irradiación es de  $\text{Co}^{60}$  (Figura 1.11) y está ubicado en el Instituto de Ciencias Nucleares de la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM).

Aquí se localiza, desde 1986, el irradiador GAMMABEAM 651-PT de alta intensidad y dosis variable



Fuente: Dr. Efraim Cruz Zaragoza del Instituto de Ciencias Nucleares UNAM

Figura 1.11. Irradiador Gammabeam 651-PT ubicado en el Instituto de Ciencias Nucleares, UNAM (Illescas, 2008).

En el irradiador Gammabeam 651-PT la fuente de radiación (lápices de  $\text{Co}^{60}$ ) se encuentra sumergida en una piscina profunda de agua desionizada cubierta de una gruesa capa de concreto reforzado, que sirve de blindaje de la radiación. En la cámara de irradiación, se encuentran distintas posiciones bien identificadas (Figura 1.12) de acuerdo a la razón de dosis que se ha calculado por la dosimetría de Fricke. Al irradiar, la fuente de radiación se eleva de la piscina a la cámara de irradiación en donde se encuentran las muestras en diferentes posiciones de acuerdo a la dosis de radiación de cada muestra.

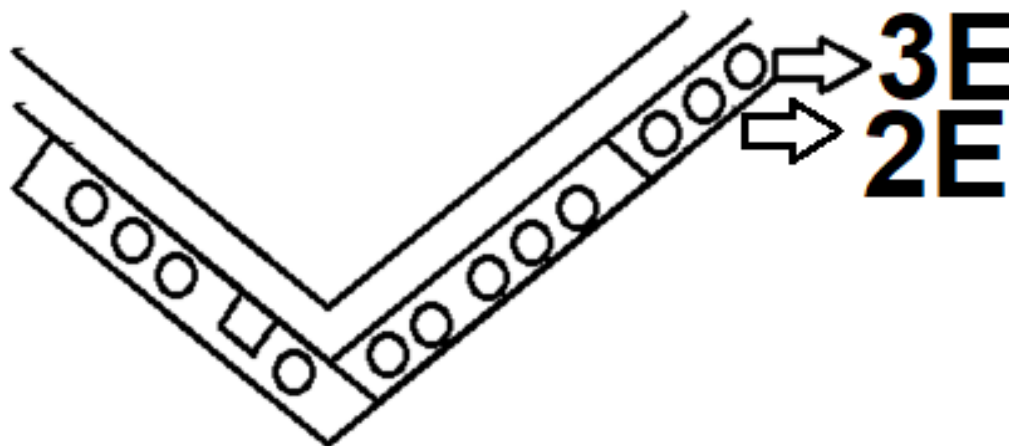


Figura 1.12. Posiciones en la cámara irradiación del Irradiador Gammabeam 651-PT.

De acuerdo a la Figura 1.12, las posiciones que se emplearon en este trabajo fueron las 2E y la 3E.

#### Efecto de la dosis de radiación

Con altas dosis de radiación la velocidad de polimerización se incrementa debido al aumento de la viscosidad del sistema, lo que puede producir un incremento en la formación de homopolímeros y en la terminación de la reacción de injerto, formando un gel. En algunos casos, a bajas dosis de radiación no se llegan a abrir los enlaces que forman los radicales de las matrices poliméricas por los cuales se injerta el monómero, por ello es recomendable conocer las propiedades radiológicas de la matriz polimérica (Estrada, 2013; González, 2012, Illescas, 2008).

#### **1.4.3.1. Materiales de injerto en la modificación de membranas**

Los monómeros o polímeros que se injertan deben de tener propiedades que mejoren la estructura, estabilidad, interacción de la membrana con el flujo de alimentación u otras propiedades. El alcohol polivinílico se empleará como material de injerto en esta investigación por lo que es importante conocer algunas de sus propiedades.

Alcohol polivinílico (PVA): El alcohol polivinílico (Figura 1.13), PVA por sus siglas en inglés, es un polímero sintético que se produce por la hidrólisis del acetato de polivinilo. El PVA es un material biodegradable, debido a su carácter hidrofílico, que permite que sea asimilado por enzimas y microorganismos. Las propiedades fisicoquímicas del PVA dependen principalmente del método de síntesis por el que se obtenga, de su peso molecular y de los grupos acetato que lo conforman. El PVA comercial se encuentra parcialmente hidrolizado (87 a 89% de grado de hidrólisis) y totalmente hidrolizado (>98% de grado de hidrólisis). La temperatura de fusión y transición vítrea, dependen del contenido y distribución de acetato, tacticidad del polímero y contenido de agua del PVA.

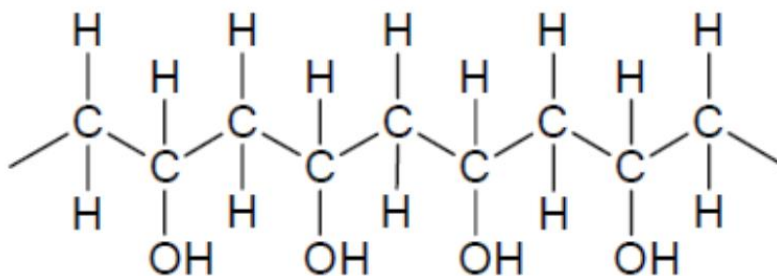


Figura 1.13. Fórmula estructural del PVA (Barrón, 2015).

El PVA se disuelve en compuestos polares como el agua, glicol, acetamida y DMSO. La solubilidad del PVA en el agua está dada por el peso molecular (a mayor peso molecular menor solubilidad), el porcentaje de hidrólisis (el PVA con alto porcentaje de hidrólisis solo es soluble en agua caliente) y el grado de polimerización. La resistencia a disolventes orgánicos aumenta con el porcentaje de hidrólisis; por su parte, la viscosidad al igual depende este porcentaje, a mayor hidrolización se obtienen soluciones más viscosas (Salgado 2017; Barrón, 2015; Reyes, 2015).

## 1.5. Interacción de la radiación con la materia

La interacción de la materia con la radiación ionizante, depende del tipo y energía de

la radiación, así como también de la naturaleza del material, ya que la radiación interactúa con los núcleos y los electrones orbitales de los átomos del material. Al irradiar un material se energizan o arrancan electrones produciendo la excitación y/o ionización de los átomos constituyentes, el proceso se repite hasta que la radiación se interrumpa.

En el proceso de excitación, la partícula que interacciona con los electrones del átomo no es lo suficientemente energética para superar la energía de enlace del electrón, pero si lo suficientemente potente para que el electrón incremente su nivel energético. Mientras que, en el proceso de ionización las partículas que atraviesan el material colisionan inelásticamente transfiriendo parte o toda su energía a un electrón, superando su energía de enlace, el electrón escapa y se origina un catión y un electrón libre (par iónico). Si el electrón tiene la suficiente energía puede interactuar con otros electrones de otros átomos circundantes (ionización secundaria).

Existen tres tipos de interacciones importantes durante la irradiación de los materiales con los fotones de alta energía (los fotones son radiaciones electromagnéticas sin masa y sin carga, indirectamente ionizantes): la formación de pares, el efecto Compton y el efecto fotoeléctrico; la probabilidad de que cada uno de estos efectos ocurran, depende de la energía de irradiación y del material a través del cual está pasando.

#### Formación de pares

Consiste en la transformación de la energía de un fotón en un par electrón-positrón, cuando interactúa con el núcleo de un átomo, este proceso también es conocido como materialización (Figura 1.14). Para que se lleve a cabo la materialización es necesario que el fotón tenga como mínimo una energía igual o superior a 1.022 MeV, que es la energía del par electrón-positrón que se produce. Por ello la producción de pares sólo se lleva a cabo para fotones de muy alta energía, como los procedentes

de los rayos gamma.

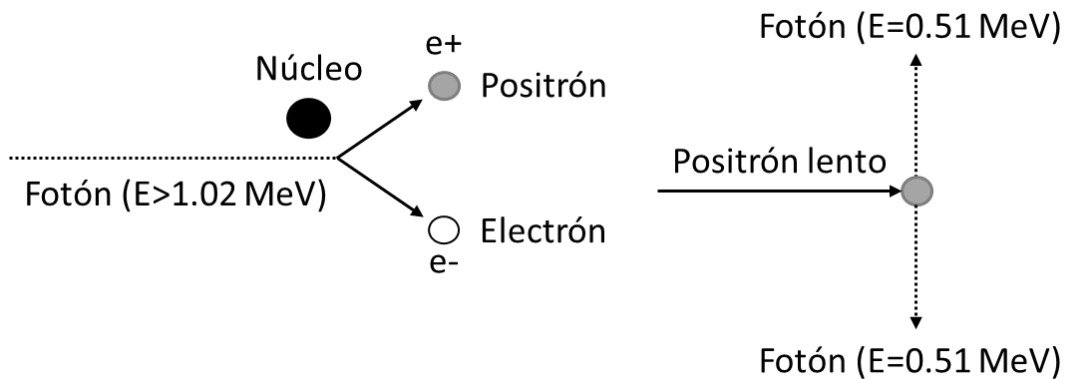


Figura 1.14. Esquema de la producción de pares electrón-positrón (Tomada de Meléndez *et al.*, 2009).

### Efecto Compton

Es cuando se lleva a cabo una colisión elástica entre un fotón y un electrón (Figura 1.15), el fotón queda con una longitud de onda distinta pero mayor que la inicial y pierde energía después del encuentro con el electrón (el fotón sólo es dispersado y sólo una parte de energía es transferida al electrón), entre mayor sea el ángulo de dispersión del fotón mayor será la longitud de onda. La energía pasa al electrón en forma de energía cinética, si es mayor que la energía de enlace el electrón quedará liberado, este proceso ocurre en los electrones de las capas más alejadas del núcleo.

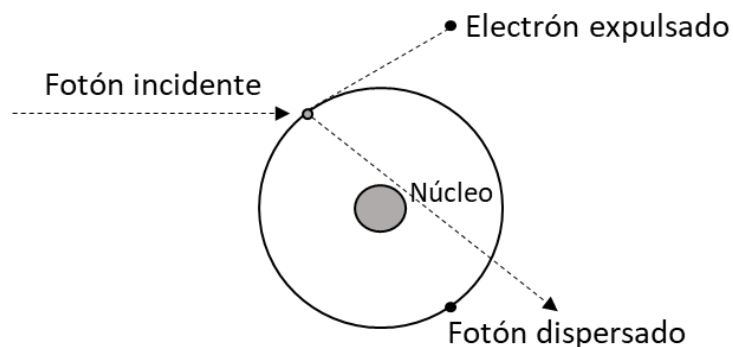


Figura 1.15. Esquema del efecto Compton (Tomada de Meléndez *et al.*, 2009).

## Efecto fotoeléctrico

El fotón incidente pasa toda su energía a un electrón de un átomo, convirtiéndose este en un fotoelectrón y escapa con una energía cinética igual a la diferencia de las energías del fotón y de enlace (Figura 1.16). Por ejemplo cuando un fotón de gran energía se encuentra con un electrón de capas cercanas al núcleo es capaz de sacarlo, este electrón absorbe la totalidad de la radiación y pasa a llamarse fotoelectrón, al dejar un orbital cercano al núcleo sin electrón, el electrón de la capa superior ocupará esa posición y a su vez el vacío que deja éste será ocupado por otro electrón de la capa superior, y así sucesivamente, por lo tanto el átomo sufrirá una reordenación que le conlleva una desexcitación y emitirá una radiación secundaria que a su vez puede interactuar con otros electrones liberándolos (electrones de Auger).

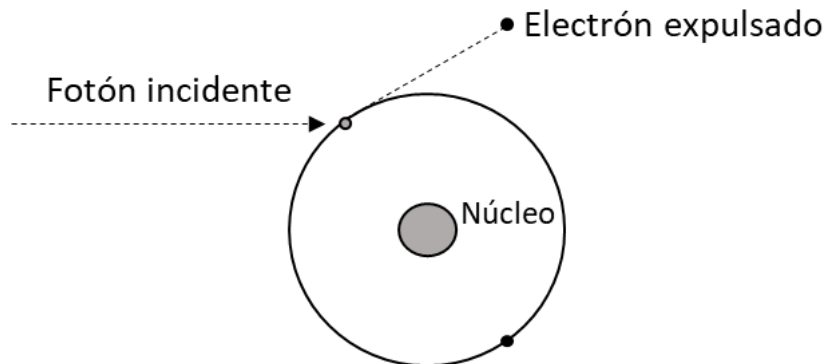


Figura 1.16. Esquema del efecto fotoeléctrico (Tomada de Meléndez *et al.*, 2009).

El proceso de degradación por el cual los núcleos emiten partículas o rayos, perdiendo masa o pura energía, es conocido como decaimiento radiactivo. Las radiaciones emitidas por el núcleo atómico son de cuatro especies: partículas alfa ( $\alpha$ ), partículas beta ( $\beta$ ), neutrones y las partículas gamma ( $\gamma$ ).

### Partículas alfa ( $\alpha$ )

Este tipo de partículas están constituidas por 2 neutrones y 2 protones y se pueden



considerar como núcleos de átomos de helio. Si un núcleo atómico es reactivo y emite dicha partícula, el átomo se convierte en otro elemento con número atómico 2 unidades menor y masa menor, 2 protones y 2 neutrones menor. Las partículas  $\alpha$  emitidas por los núcleos atómicos, presentan energía entre los 3 y los 9 MeV y se absorben fácilmente en la materia. Una hoja de papel o unos pocos centímetros de aire bastan para absorber totalmente partículas alfa producidas en reacciones nucleares.

### Partículas beta ( $\beta$ )

Poseen masa muy cercana a la de un electrón y pueden presentar carga negativa o positiva. La partícula  $\beta^-$  o negatrón, es un electrón emitido por el núcleo, que aumenta 1 unidad su carga positiva y 1 unidad su número de masa al transformar un neutrón en protón. La partícula  $\beta^+$  o positrón, se emite cuando un protón se convierte en un neutrón, y es una partícula de la misma masa que el electrón, pero con carga positiva, el número atómico decrece 1 unidad cuando es emitida. Las partículas  $\beta$  de origen nuclear, tienen velocidades que pueden llegar a ser cercanas a la velocidad de la luz, propiedad que les permite ser más penetrantes que las partículas  $\alpha$ . Pese a ello sus energías son menor a los 4 MeV.

### Neutrones

Son partículas sin carga, pero con una unidad de masa atómica (uma.) aproximadamente. Por lo que, los núcleos que pierden neutrones no cambian su número atómico pero su número de masa disminuye 1 unidad por cada neutrón emitido. La fisión nuclear de metales pesados y otras reacciones nucleares características son responsables de la emisión de neutrones.

### Rayos gamma ( $\gamma$ )

Los rayos  $\gamma$  son radiaciones electromagnéticas con menor longitud de onda y mayor

energía que los rayos X, la luz o las ondas de radio, son capaces de penetrar en la materia provocando la formación de partículas cargadas eléctricamente llamadas iones. La radiación  $\gamma$  también es conocida como radiación ionizante y generalmente es producida por la desintegración de isotopos radioactivos, como la desintegración de los isotopos del  $\text{Co}^{60}$ . Al ser los rayos  $\gamma$  producto de la transición entre niveles de energía del átomo, su energía está definida. Los rayos  $\gamma$  se consideran como paquetes de energía con valor constante emitidos por el núcleo al decaer (fotones) (Ordoñez, 2016; Ramírez, 2013; Estrada, 2013; Meléndez *et al.*, 2009).

## 1.6. Técnicas de caracterización de membranas

Para conocer las propiedades de las membranas modificadas, es necesario conocer su morfología, estructura, propiedades térmicas y químicas, y así ver si son lo suficientemente adecuadas para el proceso en el que se piensan emplear. A continuación, se mencionan algunas de las técnicas de caracterización más empleadas en membranas.

### Ángulo de contacto

La técnica de ángulo de contacto, permite determinar la afinidad de un material con algún disolvente. Para ello se realiza el análisis de una gota del fluido que se coloca en la superficie del material a analizar, se considera a la gota como una sección de una esfera, se mide su altura (h) y el radio de su base (w), para obtener mediante consideraciones geométricas el ángulo de contacto de acuerdo a la ecuación 1.1.

$$Y_{sv} = Y_{sl} + Y_{lv} \cos \theta \dots \dots \dots (1.1)$$

Donde  $Y_{sl}$  y  $Y_{lv}$  son componentes de dispersión de la energía libre superficial sólido y líquido del vector  $Y_{sv}$  (Figura 1.17).

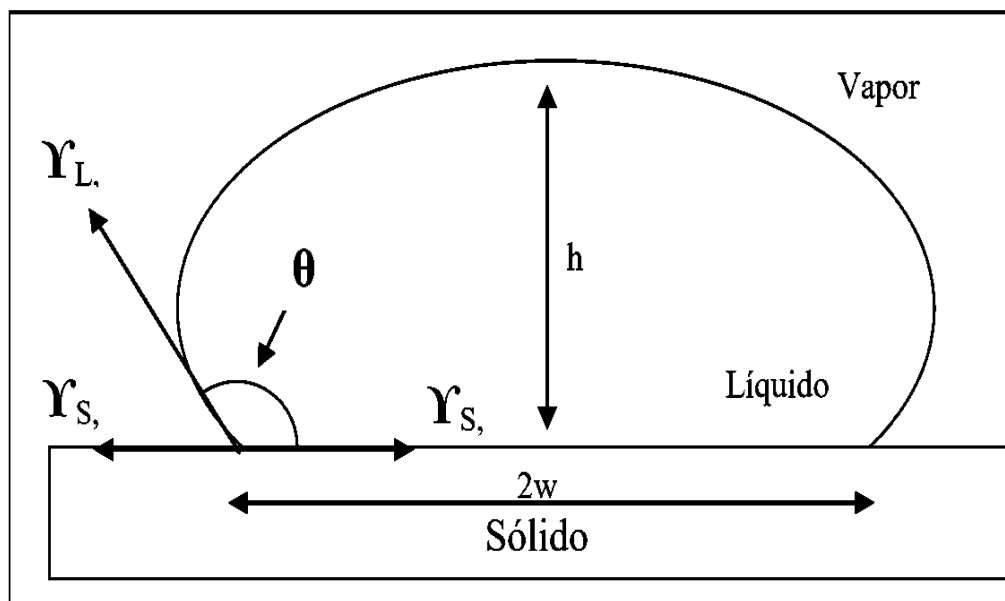


Figura 1.17. Esquema de una gota sobre una superficie sólida (Ibarra, 2015).

#### Espectroscopia de infrarrojo (IR)

Este análisis se lleva a cabo mediante la medición de la absorción de diferentes frecuencias de rayos infrarrojos (IR) de una muestra situada en la trayectoria de un haz de IR, cuyo objetivo principal es determinar los grupos funcionales en la muestra, ya que diferentes grupos funcionales absorben frecuencias características en la región IR ( $4000-400\text{ cm}^{-1}$ ). Aún una molécula relativamente sencilla puede dar lugar a un espectro de absorción IR. Además, cada señal o banda de absorción que aparece en el espectro a un número de onda determinado (o en un intervalo para el caso de señales anchas) corresponde a un grupo químico del compuesto que absorbe la radiación. Por este motivo la espectroscopía de infrarrojo, ha sido utilizada ampliamente en la caracterización de compuestos orgánicos (Ibarra, 2015; Arreola, 2013).

#### Análisis termogravimétrico (TGA)

En el análisis TGA (por sus siglas en inglés), se mide la cantidad y la tasa de cambio en el peso de un material en función de la temperatura o el tiempo en una atmósfera

controlada. El equipo en el que se lleva a cabo el análisis, es un calorímetro y consiste básicamente en un horno programable y una balanza (Figura 1.18), en los que, se pueden medir cambios de peso en función del tiempo y la temperatura, el calorímetro esta acoplado a un software que permite generar termogramas. Un termograma o curva de descomposición térmica, es la representación de la masa o del porcentaje de masa en función del tiempo.

Existen dos modalidades de prueba en el calorímetro: isotérmica y dinámica. En el primer caso, la temperatura de la muestra es constante, variando únicamente el tiempo de prueba. En el segundo caso, el tiempo y la temperatura varían según la velocidad de calentamiento establecida. Las mediciones se utilizan principalmente para determinar la composición de los materiales y para predecir su estabilidad térmica a temperaturas de hasta 1000 °C, en materiales que presentan pérdida o ganancia de peso debido a la descomposición, oxidación o deshidratación (Ibarra, 2015; Arreola, 2013).

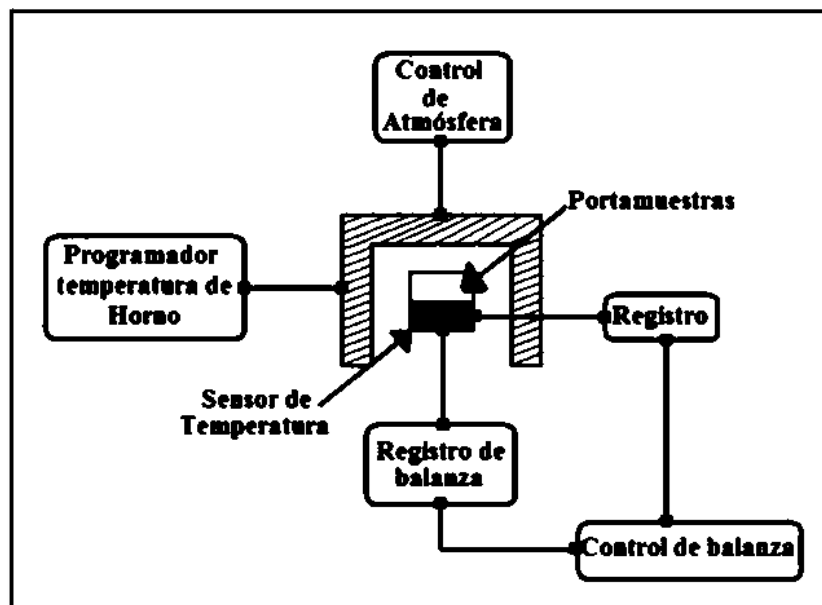


Figura 1.18. Esquema general del sistema de termobalanza empleado en el análisis TGA (España, 2014).

## Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

Un calorímetro DSC, por sus siglas en inglés, mide el flujo de calor diferencial requerido para mantener a la misma temperatura una muestra de material y una referencia. De modo que, cuando la muestra experimente algún cambio térmico, como la fusión (endotérmica), o cristalización (exotérmica), la resistencia proporcionará mayor o menor energía para mantener la temperatura constante y esta diferencia es registrada como una señal cuya área bajo la curva es una medida directa del calor requerido en la transición. Por lo que, el análisis DSC se utiliza para obtener los puntos térmicos críticos como el punto de fusión, entalpía específica de cambio de fase o la temperatura de transición vítrea de una sustancia (Ibarra, 2015; Arreola, 2013).

## Microscopia electrónica de barrido (SEM)

Microscopia electrónica de barrido (SEM por sus siglas en inglés) La técnica analítica SEM, utiliza un haz de electrones de alta energía para examinar materiales muy pequeños. Estos electrones (denominados electrones primarios) son dirigidos hacia la superficie de una muestra y colisionan para la generación de electrones secundarios, los cuales son detectados y modulados electrónicamente para generar una imagen, por lo que es indispensable que las muestras sean conductoras para poder ser analizadas mediante esta técnica.

En el caso de materiales poliméricos, dada su naturaleza aislante, es necesario realizar un recubrimiento superficial de oro-paladio que permita el desprendimiento de los electrones de la superficie, y, en consecuencia, producir una imagen detallada de la muestra. Este análisis puede proporcionar información sobre la topografía (características de la superficie), la morfología (forma y tamaño de las partículas), por mencionar algunas. En la Figura 1.19 se presenta el esquema general del proceso SEM (España, 2014; Arreola, 2013).

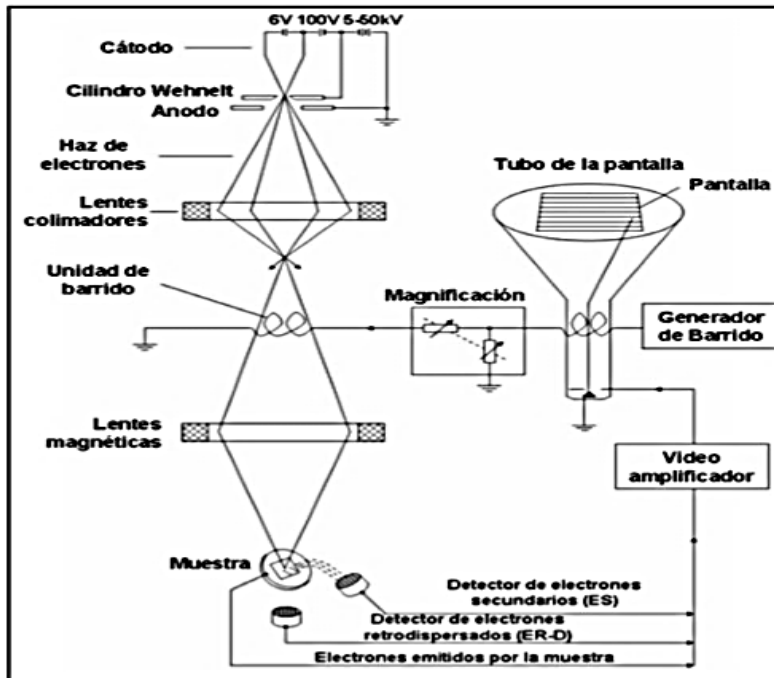


Figura 1.19. Esquema representativo del funcionamiento del SEM (España, 2014).

### Espectroscopia de Dispersión de Energía de Rayos X (EDS)

El análisis por espectroscopia de dispersión de energía de rayos X proporciona un análisis químico rápido de la composición elemental *in situ* de partículas, el cual permite identificar qué elementos están presentes en la muestra y así también sus proporciones relativas (porcentaje atómico o porcentaje en peso). Utiliza los rayos X característicos provenientes de una muestra para identificar y cuantificar los porcentajes atómicos de los elementos presentes en ella. Consiste en bombardear al objeto con electrones primarios los cuales si tienen la energía apropiada generan la emisión de rayos X característicos provenientes de la muestra bajo análisis. Cuando el haz de electrones de alta energía interactúa con la muestra, expulsa electrones de las capas internas dejando vacancias. Con esto se tiene un átomo ionizado el cual regresa a su estado fundamental emitiendo fotones de rayos X característicos. Estas transiciones electrónicas en forma de fotones de rayos X corresponden a transiciones entre capas externas y la capa K. Esta espectroscopia se realiza habitualmente en un microscopio electrónico (Arreola, 2013).

El componente principal de un espectrómetro EDS es un detector de estado sólido el cual produce por cada fotón incidente un pulso de voltaje proporcional a su energía. Cada vez que un fotón de rayos X incide sobre el detector se crea una pequeña corriente producto de la remoción de un electrón del detector hecho generalmente de silicio. Cada electrón eyectado consume una energía alrededor de 3.8 eV suministrada por el haz de rayos X.

La energía e intensidad de los rayos X característicos del material, depende de la composición de la muestra. Estos rayos X se captan en un sensor (Figura 1.20) que convierte a esta señal en un voltaje que es proporcional a la energía del fotón de rayos X (Aguilar, 2012).

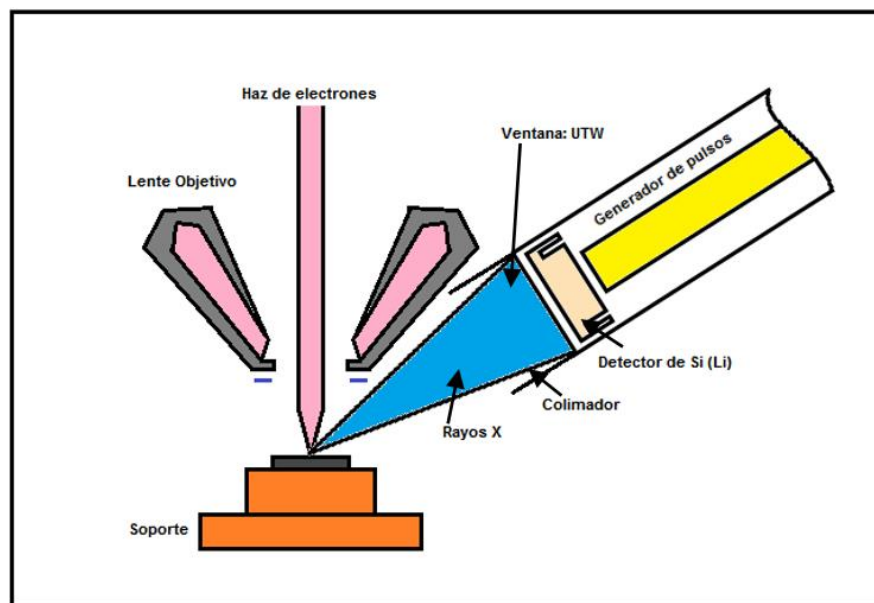


Figura 1.20. Esquema de un espectrofotómetro de dispersión de energía, el cual consiste de un haz de electrones de alta energía, un detector generador de pulsos y un dispositivo de conteo y de clasificación de energía (Aguilar, 2012).

## 2. MÉTODO

En la Figura 2.1 se presenta la metodología planteada para la obtención de membranas hidrofílicas con propiedades antifouling, a partir del injerto de alcohol polivinílico en películas de polisulfona mediante radiación ionizante (rayos gamma).

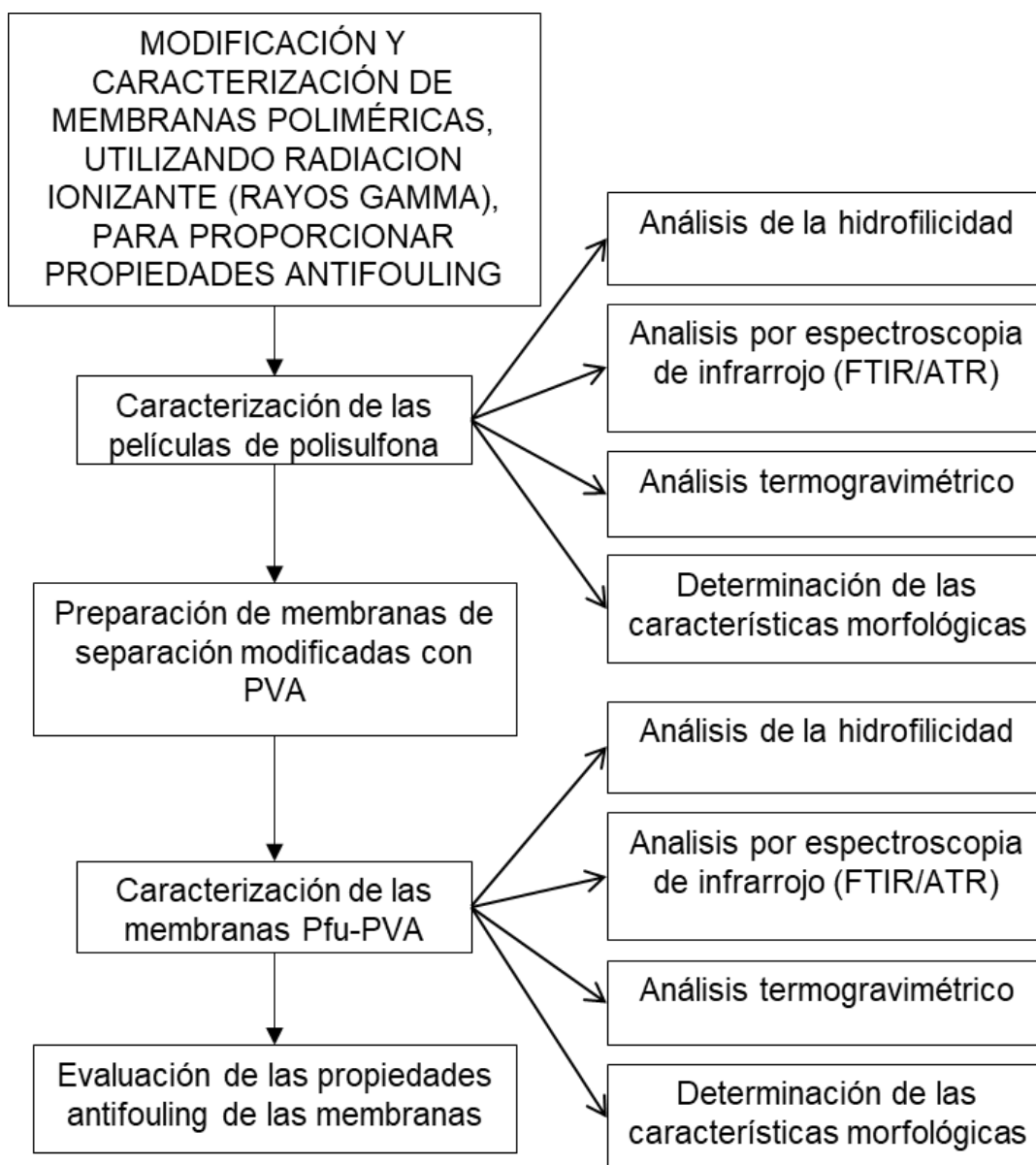


Figura 2.1. Metodología planteada para la obtención de membranas de polisulfona. mediante injerto por irradiación gamma.



A continuación, se describe la metodología empleada en la modificación de las películas con los equipos y materiales que se emplearon, la caracterización de las películas, así como la evaluación del material modificado en los procesos de membranas.

## **2.1. Materiales**

Se emplearon alcohol polivinílico (PVA) 99% hidrolizado, con peso molecular promedio de 104.5 g/mol, adquirido de Sigma-Aldrich y una película de polisulfona (Pfu) adquirida de Goodfellow, con un espesor de 0.1 mm y 1 m de largo.

## **2.2. Preparación de membranas de separación a partir de una película de polisulfona**

Las membranas de separación estudiadas se prepararon a partir de una película de Pfu. La película fue modificada mediante injerto de PVA utilizando técnicas de preirradiación y radiación directa con rayos gamma de  $\text{Co}^{60}$ . A partir de la técnica de la dosimetría de Fricke, se calculó la dosis de radiación con la que las películas fueron modificadas. Las dosis fueron determinadas según las posiciones en las que se colocaron las muestras dentro del irradiador.

El irradiador utilizado en cada caso fue un equipo Gammabeam 651-PT (ver Figura 1.11). El irradiador se encuentra en el Instituto de Ciencias Nucleares de la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM).

En la Figura 1.12 de la pagina 22 se muestran las posiciones 2E y 3E (en el irradiador) que se emplearon como base para la determinación de las dosis de radiación en la obtencion de las membranas de Pfu-PVA. Las dosis corresponden a razones de 9.248 y 9.302 kGy/h, respectivamente.

### 2.2.1. Método de preirradiación oxidativa

La preirradiación oxidativa de la película de Pfu se llevó a cabo en tres etapas. En la primera etapa, las películas de Pfu se irradiaron en ampollitas abiertas en presencia de oxígeno ambiental para abrir los enlaces en los carbonos laterales que conforman la cadena de Pfu, en los que el oxígeno se enlaza para formar peróxidos e hidroperóxidos. Posteriormente, se les agregó un volumen aproximado de 7 mL de la disolución de monómero de PVA y las ampollitas fueron selladas en atmósfera de argón. En la segunda etapa, los peróxidos e hidroperóxidos se sometieron a calentamiento para formar radicales libres. Finalmente, los radicales formados se copolimerizaron con la disolución de PVA.

Se analizaron los trabajos de González (2012) e Illescas y Burillo (2009) para proponer los mecanismos de reacción de injerto de PVA en películas de Pfu para la preparación de membranas hidrofílicas antifouling por las técnicas de preirradiación oxidativa que se presentan en la Figura 3.5. La cantidad de injerto de PVA (porcentaje de injerto) en las membranas obtenidas se determinó mediante la ecuación 2.1.

$$\% \text{ Injerto} = \frac{W_c - W_g}{W_g} \times 100 \dots \dots \dots (2.1)$$

En donde  $W_c$  es el peso de la membrana y  $W_g$  es el peso de la película sin modificar. Posteriormente, las variables del proceso (dosis de radiación, concentración de PVA en la disolución de monómero, temperatura de reacción y tiempo de reacción) se graficaron en función del porcentaje de injerto de PVA.

En la Tabla 2.1 se presentan las condiciones de injerto que se emplearon para el método de preirradiación oxidativa variando la dosis de radiación, la concentración de PVA en la disolución de monómero, la temperatura de reacción y el tiempo de reacción.

Tabla 2.1. Condiciones de injerto de PVA en películas de Pfu por preirradiación oxidativa.

Muestra	Dosis de radiación (kGy)	Concentración de PVA en solución de monómero peso/volumen (%)	Temperatura de reacción (°C)	Tiempo de reacción (h)
FrP-1	100	4	60	21
FrP-2	200			
FrP-3	300			
FrP-4	400			
FrP-5	200	3	60	21
FrP-6		9		
FrP-7		12		
FrP-8	200	4	50	21
FrP-9			70	
FrP-10			80	
FrP-11	200	12	50	21
FrP-12			70	
FrP-13			80	
FrP-14	200	4	60	8
FrP-15				12
FrP-16				16
FrP-17	200	12	60	8
FrP-18				12
FrP-19				16

### 2.2.2. Método de irradiación directa

La modificación de la película de Pfu por irradiación directa se llevó a cabo en dos etapas. La primera etapa tiene que ver con la formación de radicales libres en la superficie de las películas de Pfu, para ello a las ampollitas que contenían las películas se les agregó un volumen aproximado de 7 mL de una solución de PVA al 4%. Posteriormente, las ampollitas se desgasificaron burbujeando argón durante 15 min y fueron selladas. Entonces, se irradiaron las ampollitas a las dosis de radiación siguientes: 100, 200, 300 y 400 kGy en la posición 3E del irradiador, para generar la

mayor cantidad de radicales libres. La segunda etapa tiene que ver con la copolimerización, que se llevó a cabo durante la irradiación de las ampollitas. Finalmente, las ampollitas se abrieron y las películas se colocaron en agua de lavado durante 24 h y luego, en metanol por 2 h; a continuación, se dejaron secar a temperatura ambiente por 24 h y en una estufa de vacío por 2 h más.

Al igual que en la preirradiación oxidativa, se propusieron los mecanismos de reacción para la obtención de membranas hidrofílicas antifouling de Pfu-PVA mediante el método de irradiación directa de acuerdo a los trabajos de Gómez (2012) e Illescas *et al.* (2009), y se muestran en la Figura 3.7. La relación entre la dosis de radiación y la cantidad de injerto de PVA en el método de irradiación directa, se presentó en un gráfico de la dosis de radiación en función del porcentaje de injerto.

### **2.3. Caracterización de las películas y membranas**

Las membranas que se caracterizaron de acuerdo a sus propiedades físicas, de hidrofiliidad y antifouling, fueron previamente seleccionadas de acuerdo a su resistencia y apariencia después de la radiación. La película de Pfu también se caracterizó a fin de comparar los datos obtenidos. La caracterización se llevó a cabo en el Laboratorio de Investigación en Ingeniería Ambiental (LIIA) del Instituto Tecnológico de Toluca y en el Laboratorio de Macromoléculas del Instituto de Ciencias Nucleares de la UNAM, para conocer sus propiedades estructurales, químicas, térmicas y morfológicas a través de diferentes técnicas, que se describen a continuación.

#### **2.3.1. Análisis de la hidrofiliidad de las membranas**

Con el fin de determinar la hidrofiliidad de las películas de Pfu antes y después de injertar el PVA se usó un equipo Contact Angle Measuring System DSA 100, KRÜSS.

Para ello se colocaron las películas en portaobjetos, asegurándose de que estuvieran totalmente planas y se hizo caer una gota sobre su superficie, el tamaño de la gota fue estimado mediante el software “Drop Shape Analysis”. Posteriormente, se graficaron las variables del proceso en la obtención de las membranas (películas injertadas) en función del ángulo de contacto.

### **2.3.2. Análisis por espectroscopia de infrarrojo (FTIR/ATR) de las membranas**

Para establecer los grupos funcionales de la película sin modificar y las membranas de Pfu-PVA sintetizadas, se empleó un espectrófotometro de infrarrojo, modelo Varian 640-IR, con 16 barridos, entre 4000 y 500  $\text{cm}^{-1}$ . Consecutivamente, se graficaron y compararon las bandas de los espectros de absorción de la película sin modificar y de las membranas.

### **2.3.3. Análisis termogravimétrico de las membranas**

Para conocer la estabilidad térmica de la película de Pfu sin modificadas y las membranas de Pfu-PVA, se utilizó un analizador termogravimétrico marca TA Instruments, modelo TGAQ50, con una rampa de calentamiento de 10  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  partiendo de temperatura ambiente (25  $^{\circ}\text{C}$ ) hasta 850  $^{\circ}\text{C}$ . Posteriormente, para determinar las transiciones de fase en las membranas y la película sin modificar, se empleó un calorímetro diferencial de barrido marca TA Instruments, modelo 2010. Los estudios se llevaron a cabo con una rampa de calentamiento de 10  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  desde 25 hasta 250  $^{\circ}\text{C}$ . Finalmente, los termogramas se graficaron y compararon entre sí.

### **2.3.4. Determinación de las características morfológicas de las membranas**

Para determinar la morfología de las membranas de Pfu-PVA y de la película sin modificar, se utilizó un microscopio electrónico de barrido marca JEOL, modelo JSM-6610LV con una sonda acoplada marca Oxford. Las películas se recubrieron con oro y se observaron a diferentes ampliaciones, entre otras, 800, 5000 y 18000x, con una energía de 20 kV.

### **2.4. Evaluación de las propiedades antifouling de las membranas**

En esta etapa se evaluaron las propiedades antifouling de las membranas que presentaron mejores características físicas al modificar películas de Pfu con PVA. Para llevar a cabo la determinación de la propiedad antifouling, la membrana se colocó en un módulo de filtración, y con ayuda de una bomba de vacío VACUUBRAND modelo ME4NT, que cuenta con una capacidad máxima de aspiración de 4.04/4.4 m<sup>3</sup>/h y un vacío final de 70 mbar, se hizo pasar suero láctico previamente filtrado, y sin filtrar, a través de las membranas, para determinar el flujo de permeado. Como testigo se utilizó la película de Pfu

### 3. RESULTADOS

#### 3.1. Preparación de membranas de separación a partir de una película de polisulfona

##### 3.1.1. Método de preirradiación oxidativa

A continuación, se muestran los resultados obtenidos en la obtención de membranas Pfu-PVA por el método de preirradiación oxidativa al variar la dosis de radiación, la concentración de PVA en la disolución de monómero, la temperatura y tiempo de reacción.

Variación de la dosis de radiación

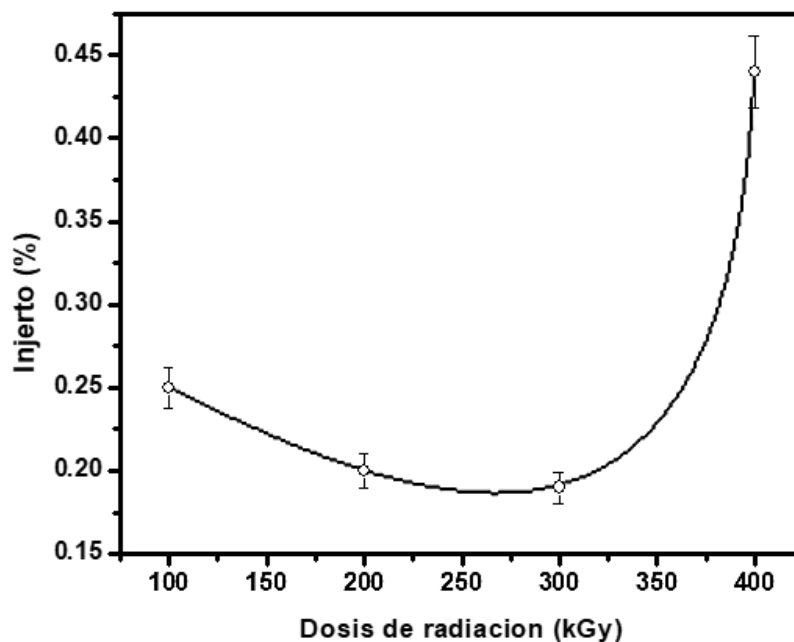


Figura 3.1. Porcentaje de injerto de PVA en función de la dosis de radiación en el método de preirradiación oxidativa.

En la Figura 3.1 se observa el porcentaje de injerto de PVA en las membranas Pfu-PVA obtenidas por el método de preirradiación oxidativa en función de la dosis de

radiación, de 100 a 300 kGy se presentan valores de injerto de entre 0.19 y 0.25%. A 400 kGy el porcentaje de injerto se incrementó a 0.44%, mostrando un incremento súbito debido a una mayor formación de peróxidos e hidroperóxidos y por lo tanto de radicales libres.

Se decidió emplear una dosis de radiación de 200 kGy ya que a esta se obtuvo el injerto suficiente para incrementar la hidrofiliidad de las películas de Pfu y el tiempo de radiación fue menor al de las dosis de radiación superiores.

Variación de la concentración de PVA en la disolución de monómero

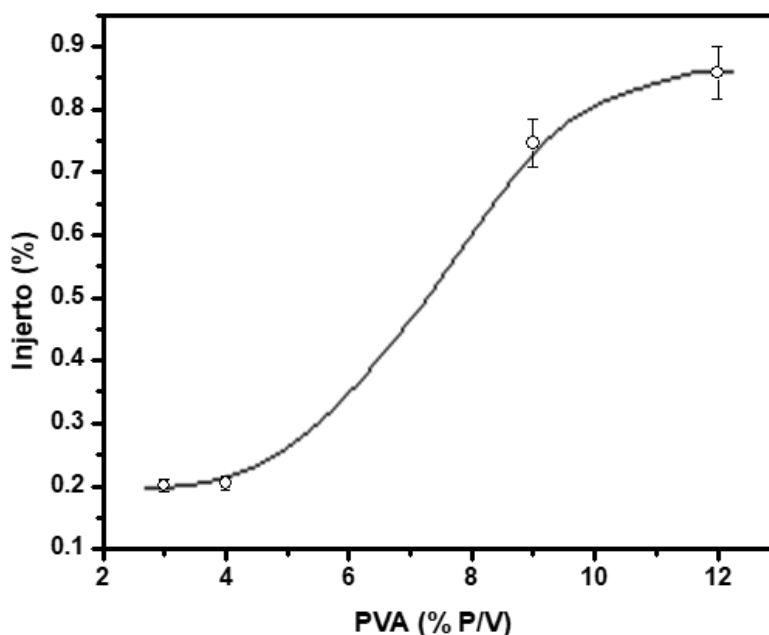


Figura 3.2. Porcentaje de injerto de PVA en función de la concentración del monómero.

En la Figura 3.2 se presenta el porcentaje de injerto obtenido por el método de preirradiación oxidativa al variar la concentración de PVA en las muestras irradiadas a 200 kGy. En el gráfico se observa que a medida que se incrementó esta concentración, el porcentaje de injerto también aumentó, ya que existe una mayor cantidad de radicales libres en la disolución. El valor más grande de injerto fue de



0.858% obtenido con una solución al 12% en peso de PVA; sin embargo, a medida que el porcentaje en peso de PVA creció en la disolución, fue más difícil diluirlo debido al grado de hidrólisis que éste presenta (99%) y a su peso molecular (104.5 g/mol); razones por las cuales la viscosidad se incrementa drásticamente favoreciendo la homopolimerización de PVA.

Como en este análisis (variación de la concentración de PVA en la disolución de monómero) las películas modificadas con las concentraciones de monómero de PVA al 4 y 12%, fueron las que menor y mayor porcentaje de injerto presentaron, respectivamente, se decidió compararlas al evaluar la temperatura y tiempo de reacción.

Variación de la temperatura de reacción

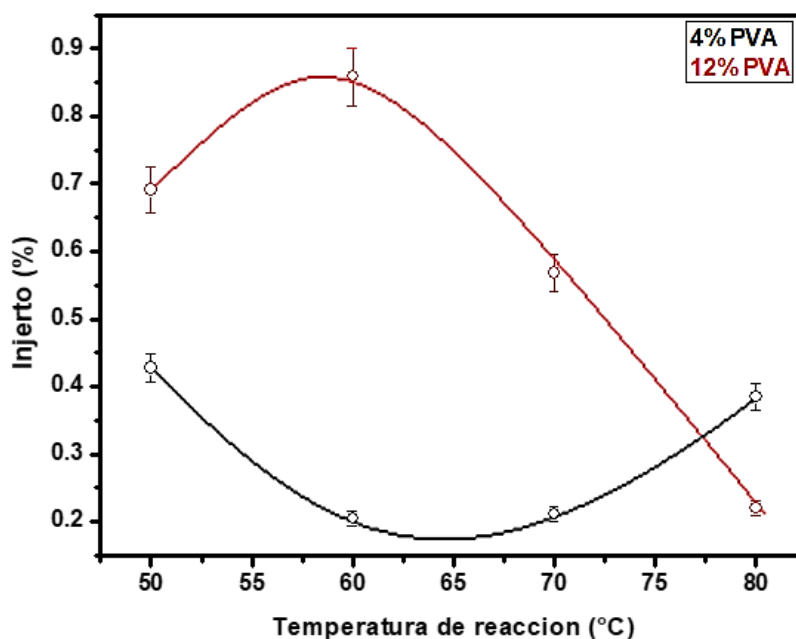


Figura 3.3. Porcentaje de injerto de PVA en función de la temperatura de reacción.

En la Figura 3.3 se muestra la gráfica de las membranas Pfu-PVA obtenidas con 4 y 12% de PVA a 200 kGy por el método de preirradiación oxidativa, variando la temperatura de reacción durante un tiempo de 21 h. El valor más alto de injerto se

obtuvo en las películas con 12% en peso de PVA a 60 °C, con un porcentaje de 0.858%. En el caso de las membranas con 4% en peso de PVA, el valor de temperatura al que se obtuvo un mayor porcentaje de injerto fue de 50 °C, y éste fue de 0.427%. Además, el incremento de la temperatura de reacción pudo haber provocado una mayor recombinación de los radicales, y, por tanto, disminuir la posibilidad de que se injerte el PVA a 50 °C, para disoluciones al 4% en peso, y de 60 °C en el caso de 12%. La temperatura de reacción elegida para el análisis de la variación de tiempo de reacción fue de 60 °C, ya que, a esta temperatura la disolución de monómero de 12% presentó el mayor porcentaje de injerto al tener la menor recombinación de radicales.

#### Variación del tiempo de reacción

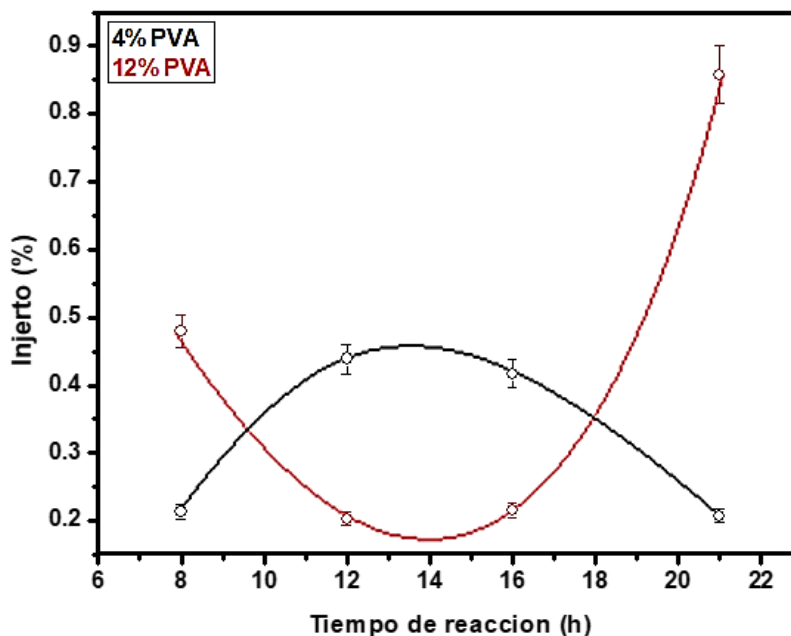


Figura 3.4. Porcentaje de injerto de PVA en función del tiempo de reacción a 2 diferentes concentraciones.

En la Figura 3.4 se observa el porcentaje de injerto obtenido en las membranas de Pfu-PVA en función del tiempo, a través del método de preirradiación oxidativa con disoluciones al 4 y 12% en peso de PVA, una dosis de radiación de 200 kGy, una

temperatura de reacción de 60 °C. La membrana con mayor porcentaje de injerto fue la que se modificó con la disolución de PVA al 12% para un tiempo de reacción de 21 h y cuyo valor resultó ser de 0.858%; cabe mencionar que, a este mismo tiempo, la membrana obtenida con la disolución al 4% de PVA presentó el porcentaje de injerto más bajo que fue de 0.205%. Para este mismo caso, se vio favorecido el injerto en un tiempo de 12 h con 0.438%. Por último, en la mayor concentración de PVA, es decir 12%, se favoreció el injerto en las membranas en un tiempo de 21 h, al lograr una mayor formación de radicales sin que se recombinaran o reaccionaran entre sí.

Por consiguiente, en cuanto a la disolución de monómero del 4% de PVA los tiempos cortos de reacción (8 h) disminuyeron la producción de radicales libres y los prolongados (21 h) favorecieron su recombinación, reduciendo la producción de injerto. Con respecto a la disolución de monómero al 12% a medida que se incrementó el tiempo de reacción se permitió que los radicales formaran mayor cantidad de injerto.

Tabla 3.1. Condiciones elegidas en la síntesis de membranas Pfu-PVA por el método de preirradiación oxidativa.

<b>Muestra</b>	<b>Dosis de radiación (kGy)</b>	<b>Concentración de PVA en solución de monómero peso/volumen (%)</b>	<b>Temperatura de reacción (°C)</b>	<b>Tiempo de reacción (h)</b>
FrP-2	200	4	60	21
FrP-7		12		

En la Tabla 3.1 se presenta el resumen de las condiciones de síntesis elegidas para membranas Pfu-PVA por el método de preirradiación oxidativa, eligiendo las membranas identificadas como FrP-2 y FrP-7 que fueron las que menor y mayor injerto presentaron, respectivamente.

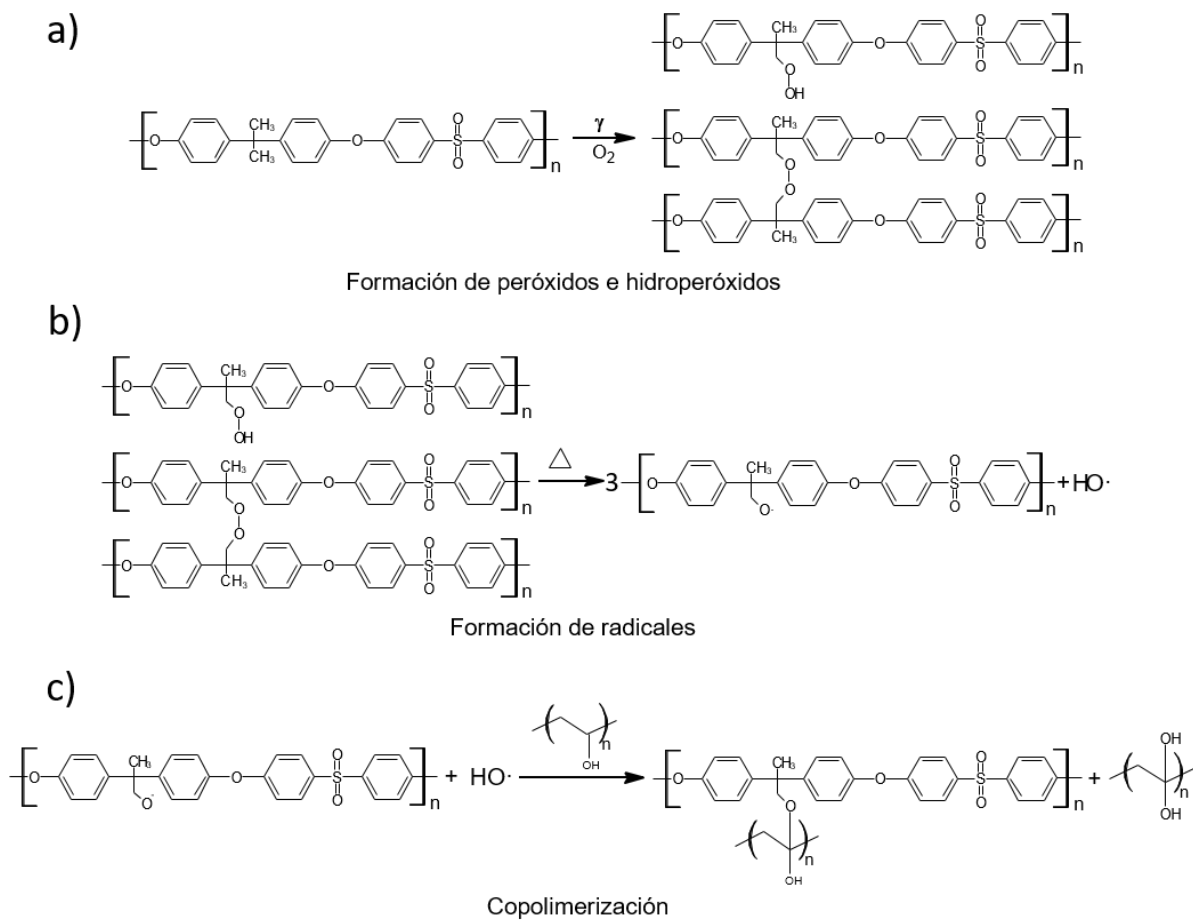


Figura 3.5. Reacciones del proceso de injerto de PVA en películas de Pfu por el método de preirradiación oxidativa: a) Formación de peróxidos e hidroperóxidos; b) Formación de radicales; c) Copolimerización.

La Figura 3.5 muestra las reacciones propuestas para la síntesis de membranas Pfu-PVA a través del método de preirradiación oxidativa que se describe en el punto 2.2.1 página 36.

En la bibliografía existen diversos trabajos de síntesis de membranas de Pfu-PVA como el de Chaudhri *et al.* (2015) en el que se obtuvieron las membranas por inversión de fase, los de Li *et al.* (2012) y Peng *et al.* (2011) que se obtuvieron por el método de fundición. Sin embargo, no se encontraron trabajos con los que se pudiera comparar el porcentaje de injerto tales como: obtención de membranas de

Pfu-PVA por el método de preirradiación oxidativa, injerto de PVA en películas o producción de dichas membranas a partir de una película de Pfu.

### 3.1.2. Método de irradiación directa

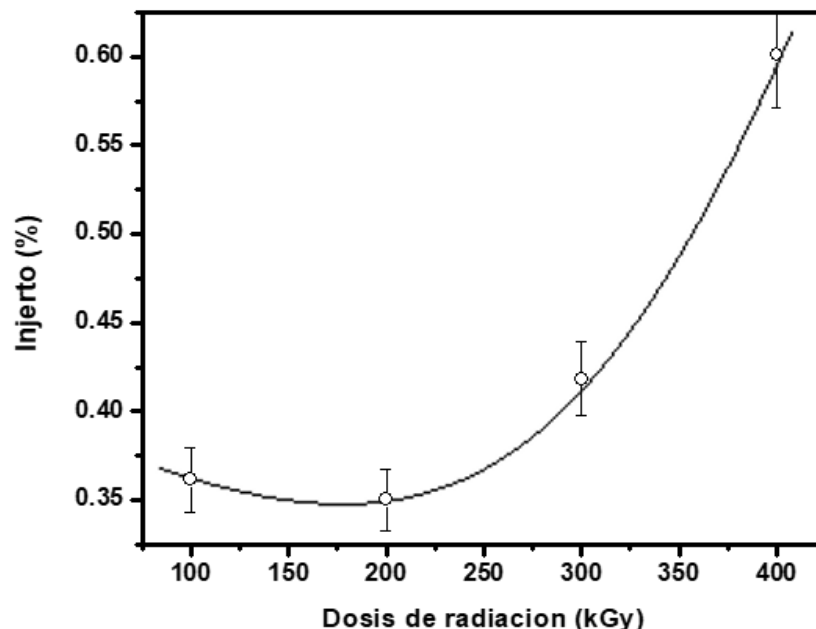
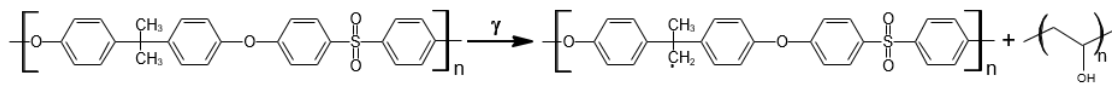


Figura 3.6. Porcentaje de injerto de PVA en función de la dosis de radiación en el método de irradiación directa.

En la Figura 3.6 se observa que, en el método de irradiación directa, el porcentaje de injerto estuvo en función de la dosis de radiación en 100, 200, 300 y 400 kGy y fue desde 0.3 hasta 0.6%, debido a que conforme se aumenta la dosis de radiación se favorece la formación de radicales libres tanto en las películas como en la solución de monómero que reaccionaron entre sí.

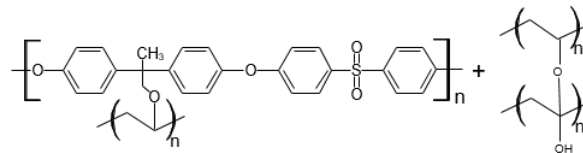
Debido a la gran cantidad de homopolimero de PVA que se formó, el método de irradiación directa fue descartado ya que, el homopolimero impidió que el PVA se injertara homogéneamente y se concentró solo en algunas partes de las membranas.

a)



Formación de radicales

b)



Copolimerización

Figura 3.7. Reacciones del proceso de injerto de PVA en películas de Pfu por el método de irradiación directa: a) Formación de radicales; b) Copolimerización.

En la Figura 3.7 se presentan las reacciones propuestas para la obtención de membranas Pfu-PVA mediante la técnica de irradiación directa descrito en el apartado 2.2.2 página 37.

## 3.2. Caracterización de la película y membranas

### 3.2.1. Análisis de la hidrofiliidad de las membranas

La determinación de la hidrofiliidad e hidrofobicidad en la película y membranas (películas injertadas con 4 y 12% de PVA) se llevó a cabo mediante las pruebas de determinación del porcentaje máximo de hinchamiento (también llamada hinchamiento límite) y del ángulo de contacto.

### 3.2.1.1. Determinación del porcentaje de hinchamiento

Se realizaron pruebas de hinchamiento a las membranas obtenidas a través del método de preirradiación oxidativa con las disoluciones de PVA preparadas al 4 y 12% en peso, a una dosis de radiación de 200 kGy, una temperatura de 60 °C y un tiempo de reacción de 21 h para comparar su hidrofiliidad de manera más específica.

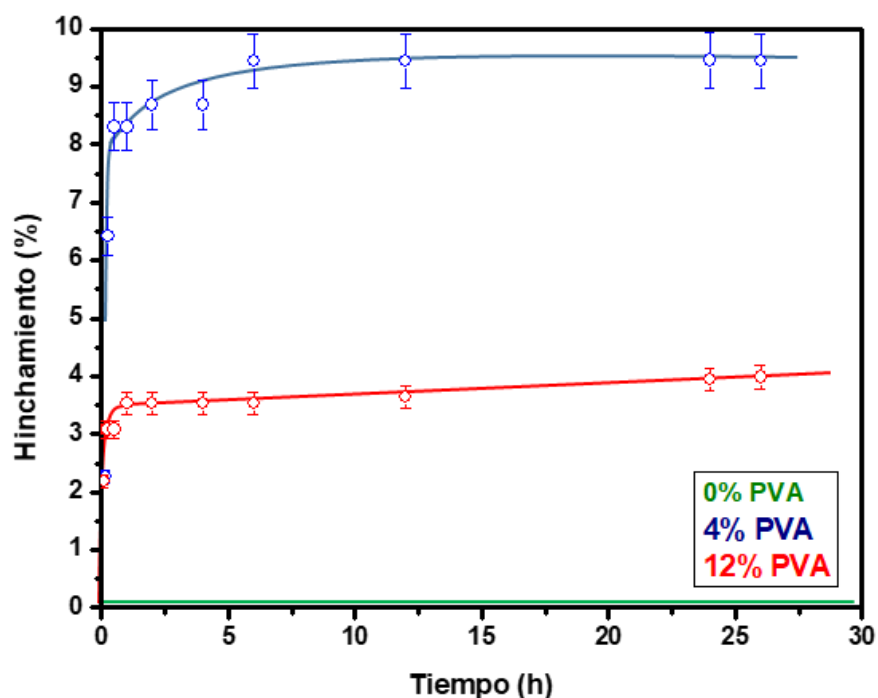


Figura 3.8. Porcentaje de hinchamiento de la película sin modificar y las membranas Pfu-PVA obtenidas mediante disoluciones de 4 y 12% de PVA.

En la Figura 3.8 se presentan las gráficas del hinchamiento límite de la película de Pfu y de las membranas Pfu-PVA, a temperatura ambiente. La membrana sintetizada con el 4% presentó los valores más altos de hinchamiento alcanzando cerca del 9.5%, mientras que en la membrana obtenida con el 12% el valor más alto fue cercano al 4%. El hinchamiento límite de la membrana Pfu-PVA con la disolución al 4% de PVA se alcanzó a las 6 h, mientras que en la membrana con la disolución al 12% se observó que la curva alcanza su equilibrio a partir de 2 h de contacto.

Mostrando así, que el injerto incrementó la hidrofiliidad de las membranas respecto a la película sin modificar y la membrana que se sintetizó con la disolución de monómero del 4% presentó la mayor hidrofiliidad superficial, debido a que el injerto cuantificado fue mínimo o nulo el que se produjo por la homopolimerización del PVA en su superficie.

### 3.2.1.2. Determinación del ángulo de contacto

A continuación, se presentan los gráficos del ángulo de contacto obtenidos de las membranas Pfu-PVA al variar la dosis de radiación, la concentración de PVA en la disolución, la temperatura y el tiempo de reacción, en donde las membranas con menor ángulo de contacto son las más hidrofílicas. En ellos se observó que la hidrofiliidad es menor en las membranas que presentaron un mayor porcentaje de injerto debido a que se formó una capa más gruesa de homopolímero de PVA sobre las membranas con un mayor porcentaje de injerto.

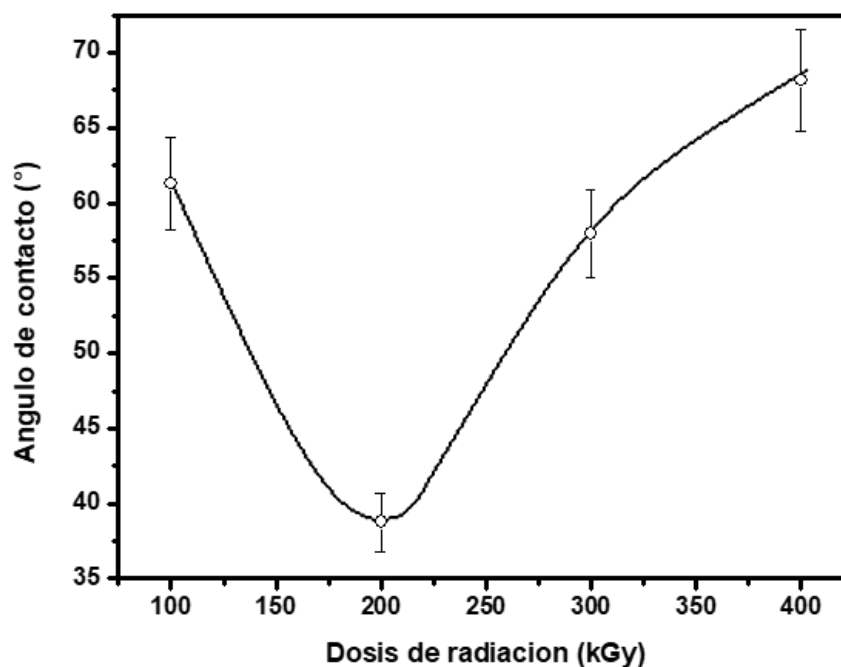


Figura 3.9. Ángulo de contacto de los sistemas injertados, en función de la dosis de radiación.



En la Figura 3.9 se muestra la gráfica del ángulo de contacto de las membranas Pfu-PVA en función de la dosis de radiación. El valor más alto de hidrofiliicidad se presentó a los 200 kGy con un ángulo de contacto de 39°, ya que a esta dosis los radicales formados permitieron que el PVA injertado en la membrana se distribuyera de tal manera que el homopolímero fuera mínimo o nulo.

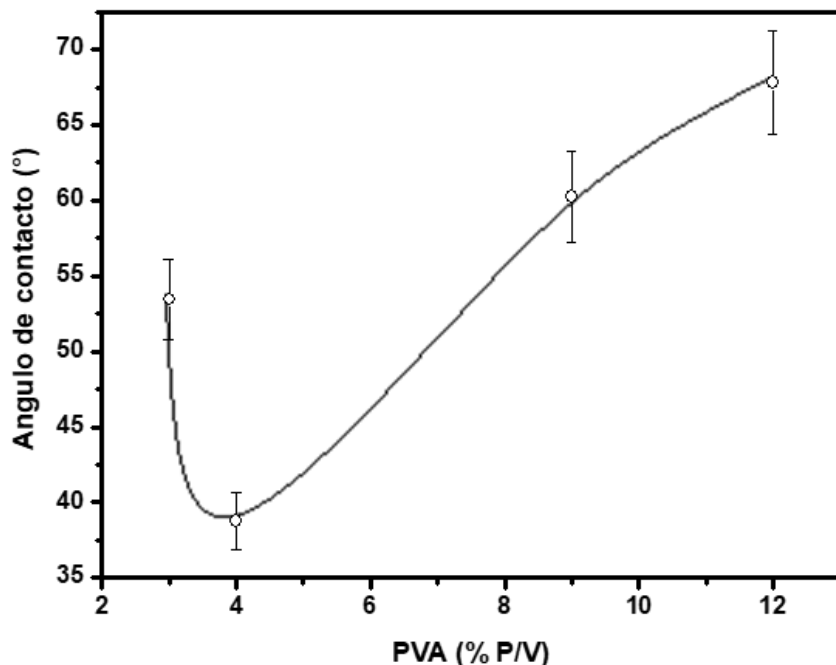


Figura 3.10. Ángulo de contacto de los sistemas injertados en función de la concentración del monómero.

En la Figura 3.10 se presentan los valores de ángulo de contacto de las membranas Pfu-PVA a diferentes concentraciones, al relacionar el porcentaje de injerto de PVA con los ángulos de contacto obtenidos. Las membranas que presentaron mayor hidrofiliicidad fueron las de menor porcentaje de injerto y especialmente la membrana obtenida con la disolución al 4% de PVA y 60 °C con un ángulo de contacto de 39°, debido a que a medida que el PVA se injerta en la superficie de las membranas se homopolimeriza reaccionando con los grupos -OH que le dan hidrofiliicidad a las membranas.

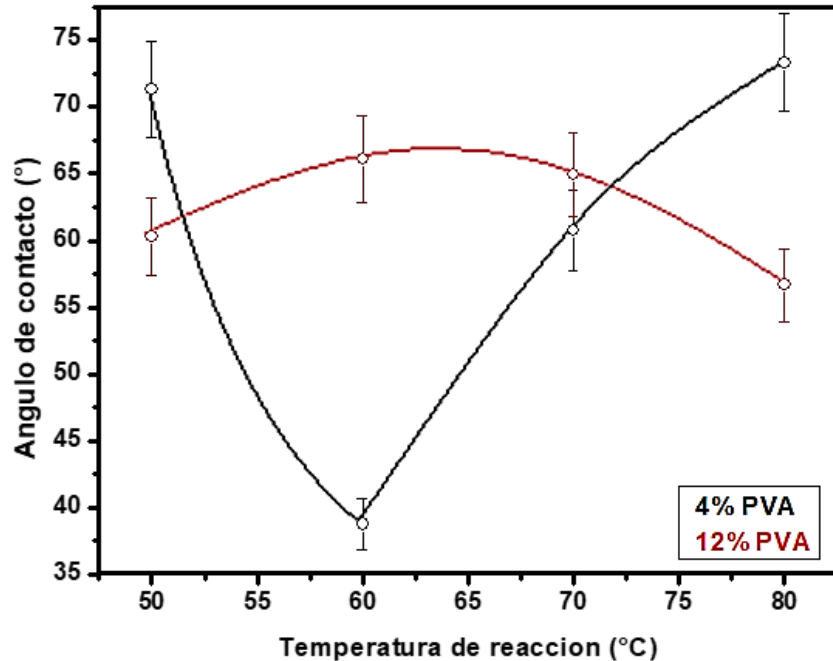


Figura 3.11. Ángulo de contacto de los sistemas injertados en función de la temperatura de reacción para 2 diferentes concentraciones de disolución de PVA.

En la Figura 3.11 se comparan los perfiles de ángulo de contacto de las membranas Pfu-PVA sintetizadas con disoluciones de monómero de 4 y 12% de PVA, a diferentes temperaturas de reacción. Los valores de ángulo de contacto se encontraron entre 57 y 68° para las membranas con la disolución al 12% de PVA; éstas presentaron una mayor hidrofiliicidad que la película sin modificar que fue de 71° (Figura 3.13a) debido a la cantidad de PVA injertado en las membranas. En el caso de las membranas con la disolución al 4% de PVA se obtuvo una mayor hidrofiliicidad con una temperatura de reacción de 60 °C, y un valor de ángulo de contacto de 39°, debido a una distribución más homogénea del PVA injertado sobre la membrana que se corroboró al obtener resultados muy cercanos en diferentes zonas de esta.

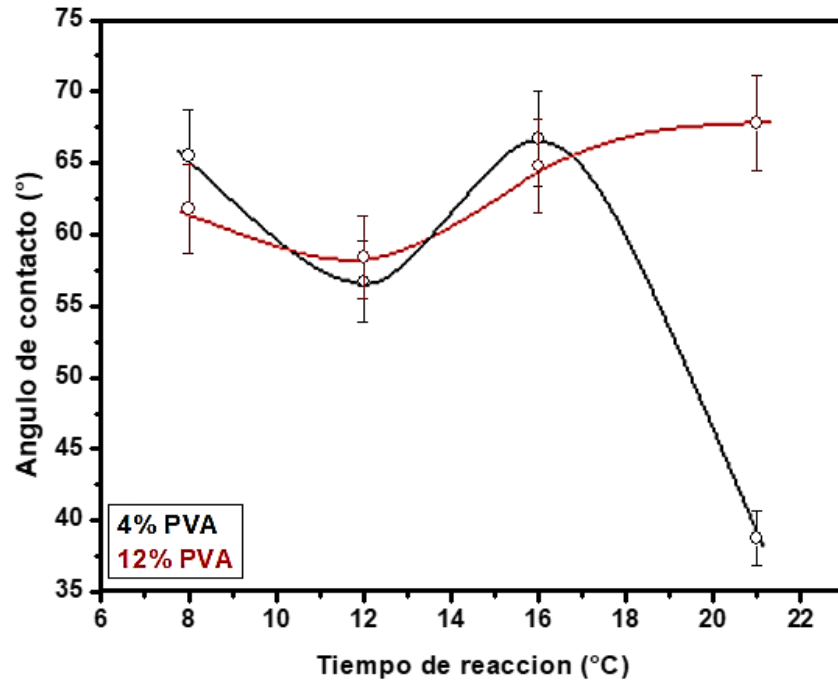


Figura 3.12. Ángulo de contacto de los sistemas injertados en función del tiempo de reacción con 2 diferentes concentraciones de PVA en disolución.

Los perfiles de hidrofiliidad obtenidos de las membranas Pfu-PVA con 4 y 12% de PVA al variar el tiempo de reacción, se observan en la Figura 3.12; en ellos se presentan comportamientos similares entre las 8 y las 16 h. No obstante, a las 21 h la membrana con el 12% de PVA presentó el valor más bajo de hidrofiliidad a diferencia de la membrana con el 4% de PVA, en la que se encontró el valor más alto de hidrofiliidad y, como ya se mencionó, por la probable cantidad de material injertado con una y con otra concentración.

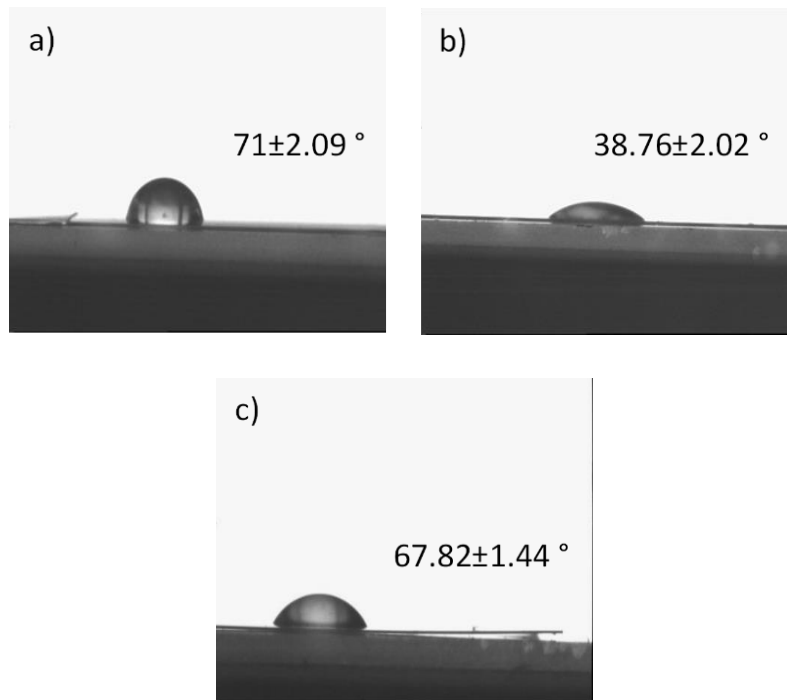


Figura 3.13. Ángulo de contacto de las muestras: a) Pfu, b) Membrana Pfu-PVA obtenida con una solución de PVA al 4% y c) Membrana Pfu-PVA obtenida con una solución de PVA al 12%.

En la Figura 3.13 se presentan las imágenes obtenidas de las gotas de las películas de Pfu sin modificar (Figura 3.13a) y de las membranas Pfu-PVA obtenidas con las disoluciones al 4 y 12% de PVA (Figuras 3.13b y 3.13c, respectivamente), que se consiguieron mediante el equipo de ángulo de contacto. En la Figura 3.13a se observa la gota semiesférica de la película sin modificar de Pfu que obtuvo  $71^\circ$  de ángulo de contacto, seguida de la membrana de la Figura 3.13c con  $68^\circ$  que fue sintetizada con la solución al 12% y que presentó el mayor porcentaje de injerto de las membranas (0.858% de injerto). La membrana de la Figura 3.13b con  $39^\circ$  tuvo los menores porcentaje de injerto (0.205% de injerto) y ángulo de contacto, y como ya se ha explicado presentó una mayor hidrofiliidad. Finalmente, se observó que la hidrofiliidad de las membranas obtenidas es mayor al de la película sin modificar y que las condiciones en las que se formó menor cantidad de homopolimero de PVA en la superficie de la película fueron más importantes que en las que se obtuvo una gran cantidad de injerto.

En los trabajos de Chaudhri *et al.* (2015) y Peng *et al.* (2011) se observó que a medida que se incrementa la cantidad de PVA en la membrana su hidrofiliidad aumenta (ángulos de contacto de 71.5 a 52.7° y de 74 a 38°, respectivamente), mientras que en este trabajo la película con mayor injerto presentó menor hidrofiliidad. Sin embargo, el ángulo de contacto fue menor que el más pequeño de Chaudhri y muy cercano al obtenido por Peng, además de que las concentraciones de PVA en las membranas de dichos trabajos fueron mucho mayores y los métodos de síntesis empleados requirieron de otras sustancias químicas.

### **3.2.2. Análisis por espectroscopia de infrarrojo (FTIR-ATR) de las membranas**

Para conocer los grupos funcionales presentes en la película de Pfu sin modificar y las membranas Pfu-PVA obtenidas con las disoluciones al 4 y 12% de PVA, se realizó el análisis espectroscópico mediante la técnica de espectroscopia FTIR-ATR.

Las bandas identificadas para la película de Pfu se presentan en la Tabla 3.2 y fueron las siguientes: se identificaron las vibraciones de estiramiento debidas al enlace C–H de los metilos a 2927 y 2968  $\text{cm}^{-1}$  y del anillo aromático a 3063  $\text{cm}^{-1}$ . a los 1011 y 1236  $\text{cm}^{-1}$  se asociaron a las vibraciones del grupo –O– que enlazan los anillos aromáticos en la estructura de la Pfu, a los 1100  $\text{cm}^{-1}$  se encontró la vibración de tensión simétrica del enlace C–O; mientras que en las bandas 1150 y 1321  $\text{cm}^{-1}$  se identificaron las vibraciones simétrica y asimétrica del enlace O=S=O; además, los sobretonos debidos a los anillos aromáticos de la estructura de la Pfu se identificaron a 1408, 1489 y 1581  $\text{cm}^{-1}$ .

Tabla 3.2. Regiones de absorción para la película de Pfu.

<b>Región del espectro (cm<sup>-1</sup>)</b>	<b>Grupo funcional</b>
3063	C-H: Anillo aromático
2968 y 2927	C-H: Estiramiento metilo
1581, 1489 y 1408	Sobretonos Pfu
1321	O=S=O: Asimétrica
1236 y 1011	-O-: De la Pfu
1150	O=S=O: Simétrica
1100	C-O: Tensión simétrica

En la Tabla 3.3. se presentan las bandas de absorción representativas del PVA las cuales están identificadas a los 846 cm<sup>-1</sup> la cual corresponde a la vibración debida a los enlaces C-C que conforma la cadena; las bandas de 917, 1239, 1329, 1419 y 3286 cm<sup>-1</sup> que corresponden a los enlaces O-H del PVA que de acuerdo a lo reportado en la literatura pertenecen a los alcoholes. Asociadas a estas, las vibraciones encontradas a los 1088 y 1142 cm<sup>-1</sup> se deben a los enlaces C-O de los alcoholes. Finalmente, a los 2925 cm<sup>-1</sup> se encontró la vibración del enlace C-H que corresponde a los alcanos presentes en la cadena de PVA.

Tabla 3.3. Regiones de absorción para el PVA.

<b>Región del espectro (cm<sup>-1</sup>)</b>	<b>Grupo funcional</b>
3286	OH Alcoholes: Banda fuerte y ancha
2925	C-H Alcano: Fuerte
1419	C-OH Alcoholes: Flexión en el plano
1329 y 917	OH Vibración de flexión
1239	C-OH Alcoholes: Flexión en el plano
1142 y 1088	C-O Alcoholes
846	C-C Mediana intensidad

En la Figura 3.14 se observan los espectros FTIR del PVA y la película de Pfu sin modificar y las membranas Pfu-PVA sintetizadas con 4 y 12% de PVA obtenidos por FTIR, que fueron comparados con los trabajos de Liu *et al.*(2017), Gong *et al.*(2016) y Pan *et al.*(2008) para determinar los grupos funcionales presentes en la película y membranas.

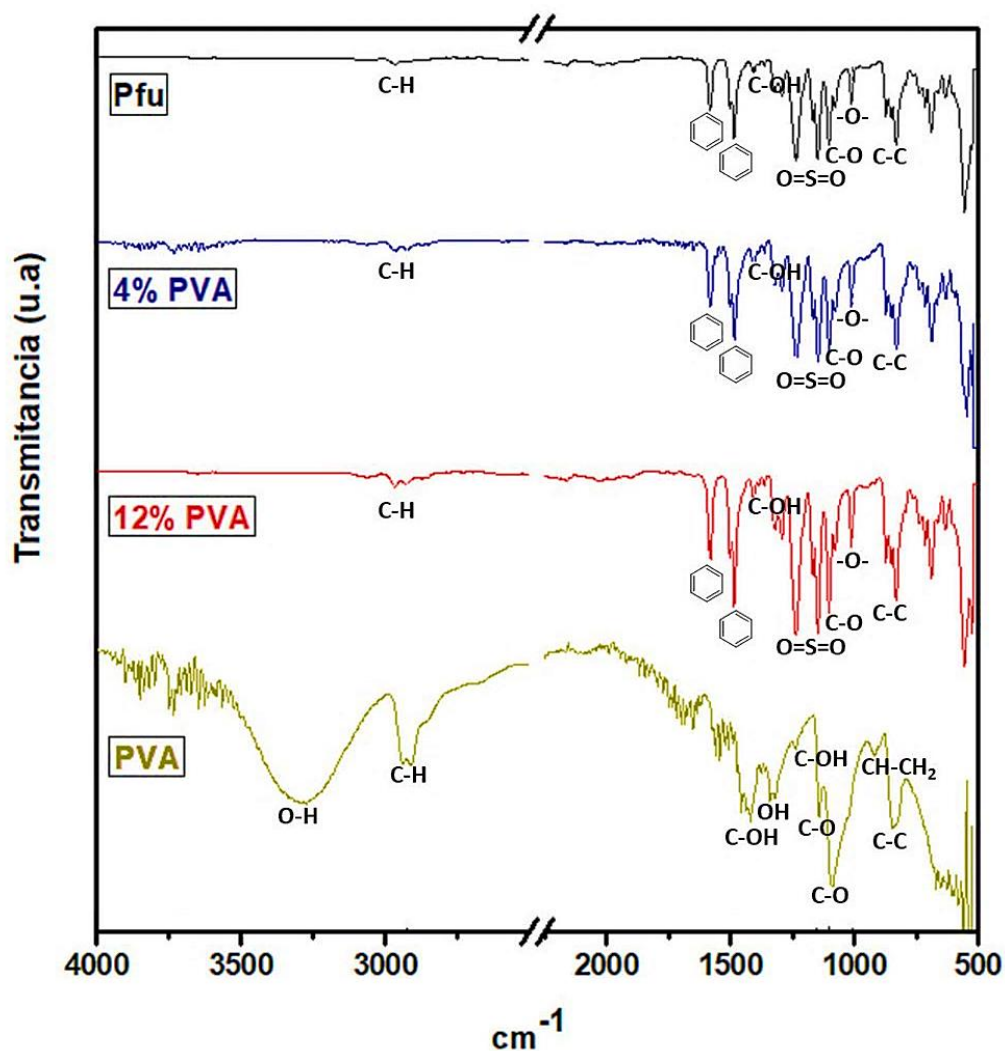


Figura 3.14. Espectros de FTIR/ATR de la película de Pfu sin modificar y de las membranas Pfu-PVA obtenidas con 4 y 12% de PVA.

Por último, en las membranas Pfu-PVA se observó la presencia de la vibración del enlace CH-CH<sub>2</sub> a 875  $\text{cm}^{-1}$  y el incremento de las bandas a 1100 y 1239  $\text{cm}^{-1}$  de las vibraciones de los enlaces C-O y C-OH respectivamente, debidas al injerto de PVA.

De acuerdo al trabajo de Peng *et al.* (2011) la banda de adsorción que se debería de presentar en las membranas obtenidas, entre los 3000 y 3600  $\text{cm}^{-1}$ , que indica el estiramiento de los grupos hidroxilo, disminuye por la reticulación. Razón por la no se observa en las membranas Pfu-PVA de este trabajo.

### 3.2.3. Análisis termogravimétrico de las membranas

En la Figura 3.15 se presentan los termogramas TGA de la película de Pfu sin modificar y de las membranas Pfu-PVA obtenidas con 4 y 12% de PVA a 60 °C y 21 h de reacción. Las curvas que muestran la degradación de la película y las membranas presentaron un valor de  $T_5$  aproximadamente a los 535 °C; dicha pérdida se extendió hasta los 800 °C con un remanente de carbono de 16% para la película sin modificar y de 31% para las membranas, siendo mayor en las membranas obtenidas debido al PVA injertado que se volvió parte del carbono residual.

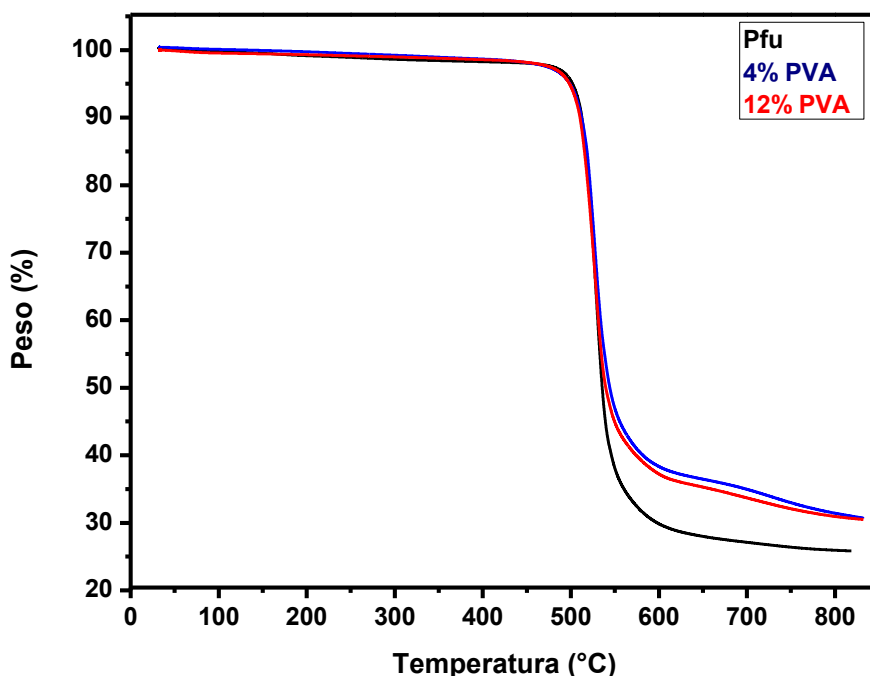


Figura 3.15. Termograma de la película de Pfu sin modificar y de las membranas Pfu-PVA obtenidas con 4 y 12% de PVA.



La estabilidad de la película y las membranas Pfu-PVA fue similar debido al bajo porcentaje de PVA injertado y la presencia del injerto se observó en la cantidad de carbono residual que fue mayor en las membranas en comparación con la película sin modificar.

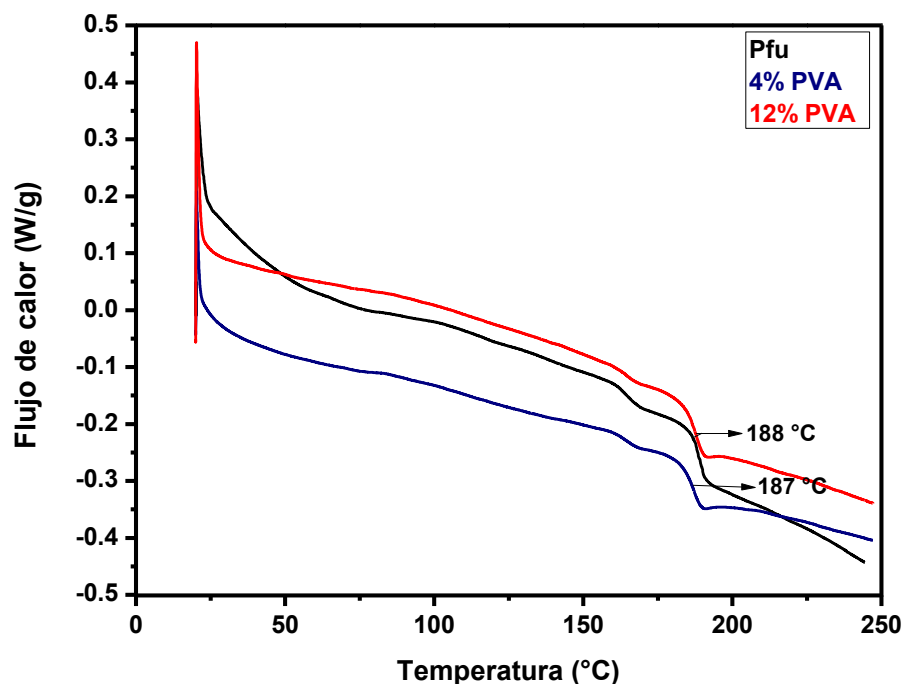


Figura 3.16. Análisis de calorimetría diferencial de barrido de la película de Pfu sin modificar y de las membranas Pfu-PVA obtenidas con 4 y 12% de PVA.

En la Figura 3.16 se presentan los termogramas del análisis por calorimetría diferencial de barrido para la película de Pfu sin modificar y las membranas Pfu-PVA sintetizadas con disoluciones de monómero de 4 y 12% de PVA. Se identificaron las temperaturas de transición vítrea a los 187 °C, para la membrana obtenida con la disolución al 4%, así como de 188 y 189 °C para la membrana con la disolución de monómero de 12% de PVA y la película sin modificar, respectivamente. A pesar de que fue muy pequeño el cambio en el valor de la temperatura de transición vítrea de las membranas (a la izquierda), se observó un claro efecto plastificante que les proporcionó el PVA cuya temperatura de transición vítrea se encuentra aproximadamente a 85 °C (Wypych, 2016).

### 3.2.4. Determinación de las características morfológicas de las membranas

Los cambios morfológicos que se observaron mediante la microscopia electrónica de barrido en las membranas Pfu-PVA sintetizadas con disoluciones de 4 y 12% de PVA respectivamente, así como la de la película sin injertar, se presentan a continuación.

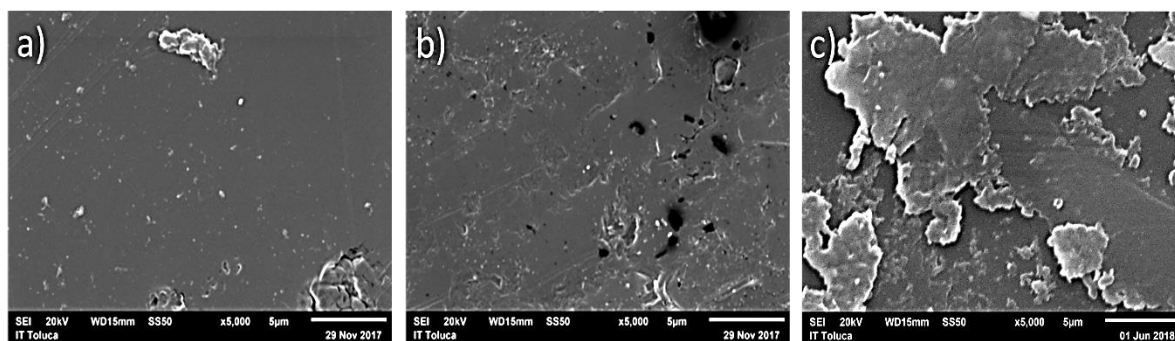


Figura 3.17. Micrografías a 20 kV y una amplitud de 5000x de la película de Pfu sin injertar y las membranas Pfu-PVA: a) sin injertar, b) 4% PVA y c) 12% PVA.

En la Figura 3.17 se observan las micrografías a 5000x que corresponden a las membranas Pfu-PVA y la película sin modificar. En la Figura 3.17a se puede apreciar la superficie lisa y sin poros que corresponde a la película sin modificar de Pfu, mientras que en la Figura 3.17b se observa la membrana obtenida con 4% de PVA, en ella se encontraron dos fases, la de la película de Pfu y la del PVA distribuido a lo largo de la película de manera irregular (0.205% de injerto). Por último, en el caso de la Figura 3.17c, que corresponde a la membrana obtenida con la solución de PVA al 12%, se observó la presencia de aglomerados con mayor uniformidad respecto a la de la membrana sintetizada con la solución al 4%, debido principalmente a la mayor cantidad de injerto del PVA (0.858% de injerto). Por lo tanto, la técnica de microscopía electrónica de barrido permitió observar el injerto presente en las membranas que fue cuantificado y al igual que en los trabajos de Chaundhri y co. (2015) y Li *et al.* (2012), en las membranas Pfu-PVA se distinguen las dos fases (la Pfu y la del PVA).

### 3.3. Evaluación de las propiedades antifouling de las membranas

Tabla 3.4. Flujo de permeado en el proceso de filtración de agua destilada con membranas Pfu-PVA.

Identificación de la muestra	PVA en la disolución de monómero (%)	Temperatura de reacción (°C)	Tiempo de reacción (h)	Porcentaje de injerto (%)	Flujo de permeado (mL/min)
FPM1	4	60	21	0.1409	0.14±0.02
FPM2				0.1339	0.21±0.01
FPM3				0.3199	0.15±0.02
FPM4	12			0.1907	0.14±0.01
FPM5				0.0923	0.11±0.03
FPM6				0.1995	0.11±0.03

En la Tabla 3.4 se presentan los resultados obtenidos en el permeado de agua destilada mediante membranas Pfu-PVA mediante el método de preirradiación oxidativa de acuerdo a sus condiciones de modificación, empleando una bomba de vacío VACUUBRAND. Las membranas obtenidas de películas cortadas de manera circular que fueron modificadas con las disoluciones de 4 y 12% de PVA, presentaron un menor porcentaje de injerto que las membranas cortadas rectangularmente (0.2% de injerto con 4% de PVA y de 0.85% de injerto con 12% de PVA), a excepción de la membrana identificada como FPM3 que fue obtenida con el 4% de PVA y presentó un valor de 0.3% de injerto. El porcentaje de injerto fue menor debido a que en las películas circulares se tuvo una mayor área superficial, y por lo tanto el injerto se presentó de una forma menos regular que en las películas rectangulares.

En la permeación de agua destilada con la película de Pfu sin modificar, el flujo de permeado fue nulo, mientras que las membranas sintetizadas con el 4% de PVA presentaron los mayores flujos de permeado, debido a que el PVA se distribuyó de una mejor forma y se tuvo una mayor hidrofiliidad. Debido a la adaptación que se le

dio al proceso como se muestra en la Figura 3.18, la presión transmembrana y el flujo de entrada, no fueron cuantificables, ni se pudieron modificar.

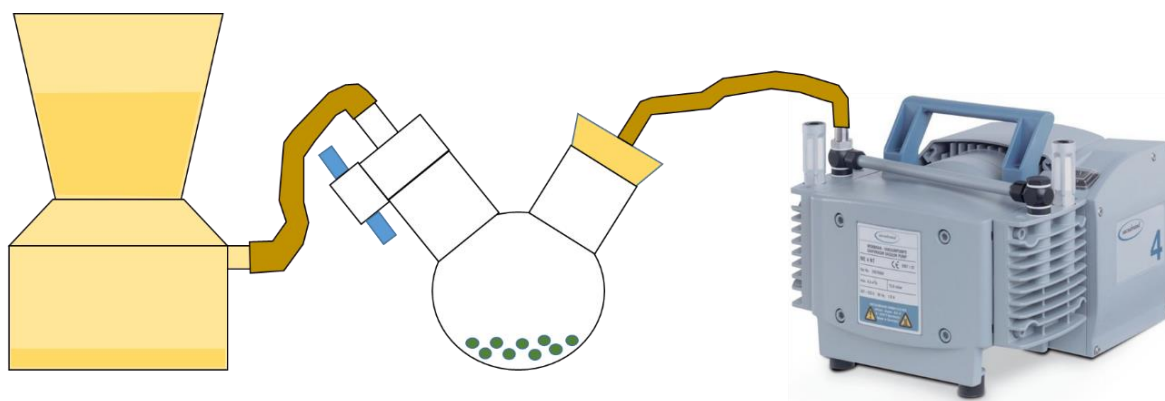


Figura 3.18. Sistema de filtración con películas de Pfu modificadas con PVA mediante preirradiación oxidativa.

Tabla 3.5. Flujo de permeado y porcentaje de fouling en el proceso de filtración de suero láctico, previamente filtrado y sin filtrar, mediante membranas de Pfu-PVA.

Identificación de la muestra	Porcentaje de injerto (%)	Flujo de permeado en suero sin filtrar (mL/min)	Porcentaje de fouling en suero sin filtrar (%)	Flujo de permeado en suero previamente filtrado (mL/min)	Porcentaje de fouling en suero previamente filtrado (%)
FPM1	0.1409	-	6.3321	0.0300	0.7985
FPM2	0.1339	-	3.5667	0.0100	1.3393
FPM3	0.3199	-	2.5968	0.0000	1.0055
FPM4	0.1907	-	0.9515	0.0200	0.6196
FPM5	0.0923	-	1.3838	0.0200	0.6464
FPM6	0.1995	-	0.7466	0.0200	1.0449

En la Tabla 3.5 se observa la relación del porcentaje de fouling en membranas de Pfu-PVA en el proceso de permeación de suero láctico previamente filtrado y sin filtrar. En la permeación de suero, el flujo de permeado fue nulo al utilizar suero sin

filtrar y las membranas que mayor colmatación presentaron fueron las obtenidas con la disolución del 4% de PVA, mostrando que las membranas sintetizadas con el 12% de PVA presentaron mejores características antifouling debido a la mayor cantidad de injerto de PVA que incrementó el rechazo de las partículas coloidales del suero láctico.

En el caso de la permeación de suero láctico previamente filtrado, las membranas que presentaron menor colmatación y mayor flujo de permeado, también fueron las obtenidas con el 12% de PVA, debido a la mayor cantidad de PVA injertado, favoreciendo la hidrofiliidad y el rechazo de partículas, que en vez de que se impregnen en la membrana son arrastradas por el flujo de suero láctico.

## CONCLUSIONES

- El método de injerto de PVA en películas de Pfu para las síntesis de membranas Pfu-PVA por el método de preirradiación oxidativa fue mejor que el de irradiación directa, ya que, en el método de irradiación directa la formación de homopolímero se favorece y el injerto se concentra solo en algunas zonas de la membrana.
- Las condiciones de modificación elegidas en el método de preirradiación oxidativa para obtener el mayor porcentaje de injerto (0.858%) en las membranas de Pfu-PVA fueron: 200 kGy de dosis de radiación, con la disolución al 12% de PVA, 60 °C de temperatura de reacción y 21 h de tiempo de reacción. Sin embargo, las condiciones de injerto de PVA para obtener la mejor hidrofiliicidad (9.5% de máximo hinchamiento y un ángulo de contacto de  $38.76 \pm 2.06^\circ$ ) fueron: 200 kGy de dosis de radiación, con una disolución al 4% de PVA, 60 °C y 21 h de reacción.
- Mediante la técnica de ángulo de contacto se observó una mayor hidrofiliicidad superficial en las membranas que presentaron un menor porcentaje de injerto, debido a la mejor distribución de los grupos del PVA presentes en la superficie de la membrana.
- Con respecto a Liu *et al.*(2017), Gong *et al.*(2016) y Pan *et al.*(2008), mediante el análisis por espectroscopia de infrarrojo se encontraron las vibraciones características de la Pfu pertenecientes a los enlaces presentes en el anillo aromático y al enlace O-S; por otra parte, en las membranas sintetizadas con el 4 y 12% de PVA se observó la presencia de la vibración del enlace CH-CH<sub>2</sub> a 875 cm<sup>-1</sup> y el incremento de las bandas a 1100 y 1239 cm<sup>-1</sup> de las vibraciones de los enlaces C-O y C-OH respectivamente, debidas al injerto de PVA.
- El análisis termogravimétrico reveló una mayor pérdida de peso en las membranas Pfu-PVA, observando así la presencia de PVA en las membranas.

Además, mediante la técnica de calorimetría diferencial de barrido se encontró la temperatura de transición vítrea de la película sin modificar y las membranas obtenidas en un valor aproximado de 187 °C para la membrana sintetizada con PVA al 4%, de 188 °C y 189 °C para la membrana obtenida con PVA al 12% y de la película sin modificar, respectivamente.

- Mediante la microscopía electrónica de barrido se observó la capa superficial de injerto de las membranas de Pfu-PVA sintetizadas con las disoluciones de PVA al 4 y 12%, teniendo una mayor uniformidad y cantidad de aglomerados la obtenida con el 12% ya que fue mayor la cantidad de PVA que se injertó.
- Finalmente, la permeación de agua destilada reveló que las membranas obtenidas con el 4% de PVA en la disolución de monómero presentaron un mayor flujo de permeado y por lo tanto una mayor hidrofiliidad superficial que las membranas sintetizadas con la disolución al 12% de PVA. Sin embargo, mostraron mejor rechazo al ensuciamiento o fouling que las membranas con el 4% de PVA de solución en el proceso de filtración de suero láctico, siendo responsable el PVA injertado que elimina las cargas de las membranas.

#### 4. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Aguilar A. (2012). “Codopaje de  $Tb^{3+}$  y  $Eu^{3+}$  trivalentes para emisión verde y roja en  $HfO_2$ ”. Tesis de Maestría. Universidad Nacional Autónoma de México, México, D. F.
- Alcocer Martínez Luis Fernando. (2015). “Preparación de membranas poliméricas a partir de reacciones de acoplamiento entre diaminas y aldehídos”. Tesis de licenciatura. Universidad Nacional Autónoma de México. México. D.F.
- Amuchástegui Tessmann M. J. (2013). “Síntesis de nanopartículas de oro utilizando membranas poliméricas de inclusión”. Tesis de licenciatura. Universidad Nacional Autónoma de México. México. D.F.
- Arreola J. E. (2013). “Adsorción de iones  $Pb(II)$  presentes en solución acuosa sobre los oxihidróxidos: boenmita ( $\gamma-AlOOH$ ), goetita ( $\alpha-FeOOH$ ) y manganita ( $\gamma-MnOOH$ )”, Tesis de maestría. Universidad Nacional Autónoma de México. México. D.F.
- Barrón Hernández R. M. (2015). “Diseño, construcción y validación de una celda para medición autorizada de migración de aroma a través de materiales de empaque”, Tesis de maestría. Instituto Politécnico Nacional. Querétaro. Querétaro.
- Carrera Oscullo Pablo Danilo. (2017). “Transporte de vanadio (V) utilizando membranas poliméricas de inclusión”. Tesis de maestría. Universidad Nacional Autónoma de México. México. D.F.
- Chaudhri, S. G., Rajai, B. H., & Singh, P. S. (2015). Preparation of ultra-thin poly (vinyl alcohol) membranes supported on polysulfone hollow fiber and their



application for production of pure water from seawater. *Desalination*, 367, 272-284.

- Dacomba Torres Pablo Daniel Roberto. (2013). "Empleo de la tecnología de reactores biológicos con membranas para el tratamiento de aguas residuales municipales". Tesis de licenciatura. Universidad Nacional Autónoma de México. México. D.F.
- De la Macorra García, C., & González, M. T. D. (2014). Utilización de membranas como tratamientos terciarios para regeneración de aguas residuales: membranas cerámicas. *Tecnología y desarrollo*, 12, 14.
- Díez, B., Roldán, N., Martín, A., Sotto, A., Perdigón-Melón, J. A., Arsuaga, J., Rosal, R. (2017). "Fouling and biofouling resistance of metal-doped mesostructured silica/polyethersulfone ultrafiltration membranes". *Journal of Membrane Science*, 526, 252-263.
- España B. L. (2014). "Actividad antimicrobiana y mecanismo de acción de nanopartículas de plata y cobre incorporadas en Polipropileno". Tesis de Doctorado. Centro de Investigaciones en Química Aplicada, Saltillo, Coahuila.
- Estrada Villegas G. M. (2013). "Modificación de membranas de PVDF mediante radiación gamma como sistema de liberación de fármacos con respuesta al pH". Tesis de Doctorado. Universidad Nacional Autónoma de México. México. D.F.
- Goh, P. S., & Ismail, A. F. (2018). A review on inorganic membranes for desalination and wastewater treatment. *Desalination*, 434, 60-80.
- Gong, Y., Liao, X., Xu, J., Chen, D., & Zhang, H. (2016). Novel anion-conducting interpenetrating polymer network of quaternized polysulfone and poly (vinyl

alcohol) for alkaline fuel cells. *international journal of hydrogen energy*, 41(13), 5816-5823.

- González Gómez R. (2012). “Inmovilización de Cu y Zn en dos tipos de Hidrogeles tipo peine, sintetizados mediante radiación gamma”. Tesis de licenciatura. Universidad Nacional Autónoma de México. México, D.F.
- Ibarra M. C. (2015). “Nanocompuestos híbridos: polietileno/arcilla/plata, utilizando diferentes agentes de acoplamiento bifuncionales”. Tesis de Doctorado. Centro de Investigaciones en Química Aplicada. Saltillo, Coahuila.
- Illescas M. J. (2008). “Hidrogeles de PAAc tipo peine, sintetizados mediante radiación gamma y estudio de sus propiedades de sensibilidad al pH y a la temperatura”. Tesis de Maestría. Universidad Nacional Autónoma de México. México, D.F.
- Illescas, J., Burillo, G. (2009). “pH-and temperature-responsive behavior of comb-type graft hydrogels of poly (acrylic acid) synthesized using gamma radiation”. *Macromolecular Materials and Engineering*, 294(6-7), 414-421.
- Kim, K. S., Lee, K. H., Cho, K., & Park, C. E. (2002). Surface modification of polysulfone ultrafiltration membrane by oxygen plasma treatment. *Journal of Membrane Science*, 199(1-2), 135-145.
- Li, Y., Jia, H., Pan, F., Jiang, Z., & Cheng, Q. (2012). Enhanced anti-swelling property and dehumidification performance by sodium alginate–poly (vinyl alcohol)/polysulfone composite hollow fiber membranes. *Journal of membrane science*, 407, 211-220.

- Liu, Z., Mi, Z., Chen, C., Zhou, H., Zhao, X., & Wang, D. (2017). Preparation of hydrophilic and antifouling polysulfone ultrafiltration membrane derived from phenolphthalin by copolymerization method. *Applied Surface Science*, 401, 69-78.
- Lu, X., Peng, Y., Qiu, H., Liu, X., & Ge, L. (2017). Anti-fouling membranes by manipulating surface wettability and their anti-fouling mechanism. *Desalination*, 413, 127-135.
- Meléndez-Ortiz, H. I., Bucio, E., Burillo, G. (2009). "Radiation-grafting of 4-vinylpyridine and N-isopropylacrylamide onto polypropylene to give novel pH and thermo-sensitive films". *Radiation Physics and Chemistry*, 78(1), 1-7.
- Melián Martel Noemí. (2015). "Caracterización y evaluación del ensuciamiento en membranas de ósmosis inversa con combinación de agentes ensuciantes". Tesis doctoral. Universidad de las Palmas de Gran Canaria. Las Palmas de Gran Canaria. España.
- Monter Guzmán Jessica Yazmín. (2013). "Remoción de aceite en aguas residuales de refinación del petróleo mediante adición de reactivos químicos y separación por membranas de ultrafiltración". Tesis de maestría. Universidad Nacional Autónoma de México. México. D.F.
- Obaid, M., Barakat, N. A., Fadali, O. A., Al-Meer, S., Elsaid, K., & Khalil, K. A. (2015). Stable and effective super-hydrophilic polysulfone nanofiber mats for oil/water separation. *Polymer*, 72, 125-133.
- Ocampo Gaspar Maribel. (2014). "Tratamiento de aguas residuales de una industria farmacéutica en biorreactores aerobios con membranas sumergidas con y sin pretratamiento anaerobio". Tesis de maestría. Universidad Nacional Autónoma de México. México. D.F.

- Ordoñez Romero A. (2016). “Efecto de las radiaciones ionizantes sobre los seres vivos”. Tesis para obtener el grado de Biólogo. Universidad de Jaén. España.
- Peng, F., Jiang, Z., & Hoek, E. M. (2011). Tuning the molecular structure, separation performance and interfacial properties of poly(vinyl alcohol)– polysulfone interfacial composite membranes. *Journal of membrane science*, 368(1-2), 26-33.
- Rafaniello Iliane. (2016). “Monitorización del fouling en superficies poliméricas utilizando QCM-D y SPR”. Tesis de licenciatura. Universidad del País Vasco. Donostia-San Sebastián. España.
- Ramírez Jiménez Alejandro. (2013). “Síntesis de copolímeros de injerto respuesta a la temperatura y posibles propiedades antitrombogénicas que contienen 2-hidroxietil metacrilato y oligoetilenglicolmetiléter metacrilatos”. Tesis doctoral. Universidad Nacional Autónoma de México. México. D.F.
- Reyes García Liliana. (2015). “Preparación y caracterización de membranas de poli(alcohol vinílico) (PVA) reticuladas con ácidos dicarboxílicos aromáticos”. Tesis de licenciatura. Universidad Nacional Autónoma de México. México. D.F.
- Romero Fernández Virginia. (2014). “Modificación de membranas artificiales y estudio de su efecto en parámetros estructurales y de transporte”. Tesis Doctorado. Universidad de Málaga. España.
- Salgado Barrios D. (2017). “Efecto del peso molecular de alcohol de polivinilo en mezcla con almidón durante la biodegradación de sus películas”. Tesis de Maestría. Instituto Politécnico Nacional. Yautepec. Morelos.
- Shan, H., Liu, J., Li, X., Li, Y., Tezel, F. H., Li, B., & Wang, S. (2018). Nanocoated amphiphobic membrane for flux enhancement and comprehensive anti-fouling

performance in direct contact membrane distillation. *Journal of Membrane Science*, 567, 166-180.

- Shen, L., Cui, X., Yu, G., Li, F., Li, L., Feng, S., Chen, J. (2017). "Thermodynamic assessment of adsorptive fouling with the membranes modified via layer-by-layer self-assembly technique". *Journal of Colloid and Interface Science*, 494, 194-203.
- Water Environment Federation. (2012). "WEF Manual of practice No 36 Membrane bioreactors". 1st ed. Alexandria, VA: WED Press.
- Wypych, G. (2016). *Handbook of polymers*. Elsevier, 2016.