

SEP

SES

TECNOLÓGICO NACIONAL DE MÉXICO



**Instituto Tecnológico de Tijuana
Centro de Graduados e Investigación en Química**

TRABAJO DE TESIS

**“Preparación y caracterización de membranas poliméricas de nanofiltración
(NF) de presión ultra baja”**

Presentado por
M.C. Ana Victoria Martínez Ayala

Para obtener el grado de
DOCTORA EN CIENCIAS EN QUÍMICA

Director de Tesis
Dr. Shui Wai Lin Ho

Co-Director de Tesis
Dr. Sergio Pérez Sicaïros

Tijuana, B.C.

Junio 2021



Tijuana, Baja California, 25/junio/2021

Oficio No. 198/CG/2021

Asunto: Se autoriza impresión de trabajo de tesis

YAZMÍN MALDONADO ROBLES
JEFA DE LA DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN
PRESENTE

Los que suscriben tienen a bien informar que el manuscrito de tesis titulado **“Preparación y caracterización de membranas poliméricas de nanofiltración (NF) de presión ultra baja”**, presentado por la **C. Ana Victoria Martínez Ayala**, (con número de control D14210918), cumple con los requisitos de calidad y formato para tesis de Doctorado en Ciencias en Química. Por consiguiente, se aprueba y autoriza al interesado para que proceda a la impresión del mismo.

ATENTAMENTE

DR. SERGIO PÉREZ SICAÍROS
Presidente

DR. ARTURO ZIZUMBO LÓPEZ
Secretario del Jurado

DRA. ROSA MARÍA FÉLIX NAVARRO
Vocal del Jurado

DR. MOISÉS ISRAEL SALAZAR GASTELUM
Vocal del Jurado

DRA. EUSTOLIA RODRÍGUEZ VELÁZQUEZ
Vocal del Jurado

C.p. Oficina de Titulación
C.p. Expediente
C.p. Interesado
SPS/AZL/RMFN/MISG/ERV





Instituto Tecnológico de Tijuana

Tijuana, Baja California,

04/noviembre/2021

OFICIO No. 114/DEPI/2021

Asunto: Autorización de Impresión de Tesis

MARIBEL GUERRERO LUIS
JEFA DEL DEPARTAMENTO DE SERVICIOS ESCOLARES
PRESENTE

En lo referente al trabajo de tesis, "Preparación y caracterización de membranas poliméricas de nanofiltración (NF) de presión ultra baja". Presentado por C. **Ana Victoria Martínez Ayala**, alumna del Doctorado en Ciencias en Química con número de control **D14210918**; informo a usted que a solicitud del comité de tutorial, tengo a bien **Autorizar la impresión de Tesis**, atendiendo las disposiciones de los Lineamientos para la Operación de Estudios de Posgrado del Tecnológico Nacional de México.

Sin más por el momento le envío un cordial saludo.

A T E N T A M E N T E
Excelencia en Educación Tecnológica.
Por una juventud integrada al desarrollo de México



GUADALUPE HERNANDEZ ESCOBEDO
JEFE DE DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN

ccp. Archivo
GHE/lap



Calzada del Tecnológico S/N Esq. Av. Castillo de Chapultepec
y calle Cuauhtemotzin, Fracc. Tomás Aquino C.P. 22414,
Tijuana, Baja California.
(664) 6078400 Ext. 101 / e-mail: dir_tijuana@tecnm.mx
tecnm.mx | tijuana.tecnm.mx





INSTITUTO TECNOLÓGICO DE TIJUANA

DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN

CARTA DE CESIÓN DE DERECHOS

En la ciudad de Tijuana, B.C del 03 de noviembre del 2021, la C. Ana Victoria Martínez Ayala alumna del Programa de Doctora en Ciencias en Química con número de control D14210918, manifiesta que es el autor intelectual del presente trabajo de tesis bajo la dirección del Dr. Shui Wai Lin Ho y ceden los derechos del trabajo titulado **“Preparación y caracterización de membranas poliméricas de nanofiltración (NF) de presión ultra baja”** al Tecnológico Nacional de México / IT Tijuana para su difusión con fines académicos y de investigación.

Los usuarios de la información no deben reproducir el contenido, textual, figuras, gráficas o dato del trabajo sin el permiso expreso del director del trabajo. Este puede ser obtenido escribiendo a la siguiente dirección de correo electrónico: ana.martinez193@tectijuana.edu.mx y sl388@aol.com. Si el permiso se otorga, el usuario deberá dar el agradecimiento correspondiente y cita la fuente del mismo.

Ana Victoria Martínez Ayala



Dedicatorias

Este trabajo está dedicado primeramente a mis padres, Jovita Ayala y Víctor Manuel Martínez Molina, por su incansable apoyo y amor incondicional, que siempre han estado a mi lado de muchísimas formas y mis hermanos quienes siempre están al pendiente. A mi esposo Jesús Manuel Álvarez Gutiérrez, que inició este camino junto conmigo, y me ha brindado su apoyo incondicional todos estos años, que me ha acompañado en las buenas y las malas. A mis hijos, los cuales deseo ver triunfar en cualquier meta que se propongan. A mi familia y amigos que me han acompañado en el proceso, que ha sido largo, con cuestiones buenas, maravillosas y malas, pero siempre han estado ahí para brindar su apoyo de muchas formas.

CONTENIDO

Carta de liberación de tesis	<i>ii</i>
Carta de autorización emitida por la DEPI	<i>iii</i>
Carta de cesión de derechos	<i>iv</i>
Dedicatorias	<i>v</i>
Contenido	<i>vi</i>
Lista de símbolos	<i>ix</i>
Lista de figuras	<i>xi</i>
Lista de tablas	<i>xvi</i>
Agradecimientos	<i>xviii</i>
Reconocimientos Institucionales	<i>xix</i>
Vita, publicaciones y áreas de estudio	<i>xx</i>
Resumen	<i>xxi</i>
Hoja de publicaciones de producto de la tesis	<i>xxiii</i>
I. INTRODUCCIÓN	1
II. JUSTIFICACIÓN Y OBJETIVOS	4
2.1. Objetivo general	4
2.2. Objetivos específicos	4
III. ANTECEDENTES	6
3.1. Sistemas de filtración	7
3.2. Tipos de membranas	9
3.2.1. <i>Membranas de Microfiltración (MF) y Ultrafiltración (UF)</i>	<i>9</i>
3.2.2. <i>Membranas de Ósmosis Inversa (OI) y Nanofiltración (NF)</i>	<i>11</i>
3.3. Aplicaciones industriales y ambientales	13
3.4. Procesos de presión ultra baja	14
3.4.1. <i>Adición de materiales porosos</i>	<i>15</i>
3.4.2. <i>Composición de las soluciones monoméricas</i>	<i>18</i>
3.5. Fabricación de membranas poliméricas	24

3.5.1.	<i>Método de Inversión de Fases</i>	25
3.5.1.1.	Concentración del polímero	27
3.5.1.2.	Tipo de solvente	31
3.5.1.3.	Velocidad de moldeo de membrana	32
3.5.1.4.	Composición del baño de coagulación	33
3.5.1.5.	Temperatura del baño de coagulación	34
3.6.	Método de Polimerización en Interfase	35
3.7.	Hipótesis	38
IV.	EXPERIMENTAL	39
4.1.	Reactivos	39
4.2.	Equipo	41
4.3.	Preparación de membranas microporosas de soporte	42
4.3.1.	<i>Evaluación del efecto del periodo de secado en la membrana microporosa de soporte con y sin adición de TEA-CSA.</i>	45
4.3.2.	<i>Preparación de membranas microporosas de soporte con inclusión de tierras diatomeas</i>	45
4.3.2.1.	<i>Evaluación de distintos papeles de soporte</i>	46
4.3.2.2.	<i>Evaluación de la concentración de tierras diatomeas</i>	47
4.3.3.	<i>Caracterización de membranas microporosas de soporte</i>	48
4.4.	Preparación de membranas de NF	49
4.4.1.	<i>Variación de la concentración de TMC</i>	50
4.4.2.	<i>Variación de la concentración de TEA-CSA</i>	51
4.4.3.	<i>Variación de la concentración de PVA</i>	52
4.4.4.	<i>Variación de la concentración de PIP</i>	53
4.4.5.	<i>Variación de la concentración de Fenol</i>	53
4.4.6.	<i>Variación de la concentración de MPD</i>	54
4.4.7.	<i>Caracterización de las membranas de NF</i>	55
4.5.	Preparación de una membrana de NF a partir de la membrana de soporte con inclusión de tierras diatomeas	58

4.5.1.	<i>Caracterización de membranas de NF con inclusión de tierras diatomeas</i>	59
4.6.	Preparación de membranas de NF con adición de material poroso en soluciones monoméricas	59
V.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	60
5.1.	Evaluación del efecto del periodo de secado en la membrana microporosa de soporte con y sin adición de TEA-CSA	60
5.2.	Efecto del uso de distintos tipos de papel soporte	61
5.3.	Efecto de la concentración de diatomita	62
5.4.	Caracterización de membranas microporosas de soporte	66
5.5.	Caracterización de membranas de NF	72
5.5.1.	<i>Variación de la concentración de TMC</i>	72
5.5.2.	<i>Variación de la concentración de TEA-CSA</i>	77
5.5.3.	<i>Variación de la concentración de PVA</i>	85
5.5.4.	<i>Variación de la concentración de PIP</i>	88
5.5.5.	<i>Variación de la concentración de fenol</i>	92
5.5.6.	<i>Variación de la concentración de MPD</i>	94
5.6.	Caracterización de membrana de NF a partir de una membrana microporosa de soporte con tierras diatomeas	101
5.7.	Evaluación de membranas de NF con adición de material poroso en soluciones monoméricas.	104
VI.	CONCLUSIONES	107
VII.	REFERENCIAS	109
VIII.	ANEXOS	115

LISTA DE SÍMBOLOS

AFM	Microscopía de fuerza atómica (del inglés <i>atomic force microscope</i>)
IR	Espectroscopía de infrarrojo (del inglés <i>infrared</i>)
ATR	Reflectancia total atenuada (del inglés <i>total reflectance attenuated</i>)
BMMIC	<i>1-Butyl-3-methylimidazolium chloride</i>
CSA	<i>canphorsulfonic acid</i>
DAB	3,3'-diaminobencidina
DETA	dietilentriamina
	Separación de fases inducida por difusión (del inglés <i>diffusion-induced</i>
DIPS	<i>phase</i>)
DMAC	<i>N,N</i> -Dimetil acetamida
ES	Ahorradora de energía (del inglés <i>energy saving</i>)
GFD	<i>Gallons/ft²/day</i>
IF	inversión de fases
IPA	<i>isopropyl alcohol</i>
IPC	<i>isophthaloyl chloride</i>
MF	microfiltración
MPD	<i>m-phenylenediamine</i>
MWCO	<i>molecular weight cut off</i>
NF	nanofiltración
NMP	<i>N</i> -metilpirrolidona
OI	ósmosis inversa
PEG	polietilenglicol
PEI	polieterimida
PI	polimerización en interfase
PIP	piperazina
PS	polisulfona
PVA	<i>polyvinyl alcohol</i>

	Separación de fases inducida por reacción (del inglés <i>reaction-induced</i>
RIPS	<i>phase separation</i>)
SCC	<i>succinyl chloride</i>
	Microscopía electrónica de barrido (del inglés <i>scanning electron</i>
SEM	<i>microscopy</i>)
TAC	<i>trimellitic anhydride chloride</i>
TBAB	<i>tetrabutylammonium bromide</i>
TD	tierra de diatomeas
TEA	<i>triethylamine</i>
TEAC	<i>tetraethylammonium chloride</i>
TEPA	<i>tetraethylenepentamine</i>
TETA	<i>triethylenetetramine</i>
TFC	Capa fina compuesta (del inglés <i>thin film composite</i>)
THF	<i>tetrahydrofuran</i>
	Separación de fases inducida por temperatura (del inglés <i>temperature</i>
TIPS	<i>induced phase separation</i>)
TMC	<i>trimesoyl chloride</i>
UF	ultrafiltración
ULPRO	<i>ultra low-pressure reverse osmosis</i>
	espectrometría de fotoelectrones inducidos por rayos X (del inglés <i>X-Ray</i>
XPS	<i>photoelectron spectrometry</i>)
	Espectroscopía de rayos-X de energía dispersiva (del inglés <i>Energy-</i>
EDS	<i>dispersive X-ray spectroscopy</i>)

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.	Módulos de filtración. (a) plano (enrollamiento en espiral; (b) yubular (fibra hueca).	8
Figura 2.	Comparación entre filtración (a) frontal o en línea y (b) tangencial.	8
Figura 3.	Imagen SEM de sección transversal de una membrana comercial de ósmosis Inversa.	12
Figura 4.	Espectroscopía ATR-IR: (a) 0/100 MPD/PIP, (b) 15/85 MPD/PIP, (c) 50/50 MDP/PIP y (d) 100/0 MPD/PIP.	20
Figura 5.	Ángulo de contacto membranas de NF con distintas concentraciones de TAC, donde: NFM- 0 (0.0 %p/v), NFM- 3 (0.01 %p/v), NFM- 4 (0.03 %p/v), NFM- 5 (0.04 %p/v), NFM- 6 (0.05 %p/v), NFM- 7 (0.07 %p/v).	21
Figura 6.	Flujo de permeado y rechazo de sales, con respecto a la concentración de TAC en la solución orgánica.	22
Figura 7.	Efecto de la concentración de TMC en la síntesis de membranas a base de DAB-TMC. Con una presión de operación de 0.6 MPa; concentración de sales inicial = 1000 ppm y un pH = 7.	24
Figura 8.	Ruta de composición de una película colada inmediatamente después de la inmersión ($t < 1$ s) demostrando (a) desmezcla instantánea (b) desmezcla retardada; T y B representan la parte de arriba y el fondo de la película, respectivamente.	26
Figura 9.	Viscosidad de la PS en una solución de NMP en función de la fracción en peso de IPA a 298 K. (\square) 25 % en peso de PS y (\diamond) 15 % en peso de PS.	28
Figura 10.	Micrografías SEM de la sección transversal (izquierda) y la capa superior (derecha) de las membranas de moldeo con diferentes concentraciones de PS soluciones, PS / DMAC.	29

Figura 11.	Micrografías SEM de la superficie de las membranas con diferentes concentraciones de PS soluciones, PS / DMAC.	30
Figura 12.	Efecto de la concentración de PS en la porosidad (izquierda) y el tamaño de los poros (derecha) de las membranas de moldeo a partir de soluciones de PS/DMAC	30
Figura 13.	Imágenes SEM de membranas de PS 15 % en peso (Izquierda) y 25 % en peso (Derecha) con varios radios de NMP: IPA.	32
Figura 14.	Imágenes SEM de corte transversal de membranas de PS (20 % en peso), en NMP, en baño de coagulación con diferentes composiciones (a) Agua; (b) agua: NMP = 50:50; (c) agua : NMP : THF 50:25:25.	34
Figura 15.	Morfologías de la sección transversal de las membranas de PS formadas a diferentes temperaturas de baño de coagulación (T) cuando PS = 18 % en peso y PEG = 10 % en peso.	34
Figura 16.	La relación de la porosidad y D_a de las membranas de PS formadas a diferentes temperaturas de baño de coagulación, cuando PS = 18 % en peso y el PEG = 10 % en peso.	35
Figura 17.	Esquema general de fabricación de membrana de NF, por el método de PI.	36
Figura 18.	Representación esquemática de una membrana de capa fina compuesta con una película activa de poliamida establecida en la superficie de un sustrato microporoso.	37
Figura 19.	Diagrama esquemático del sistema de moldeo en continuo de membranas microporosas de soporte.	43
Figura 20.	Esquema del sistema en continuo de preparación de membranas microporosas de soporte por el método vía IF.	44
Figura 21.	Imagen de material de moldeo tipo “Hand-casting”; (a) Solución polimérica; (b) Navaja de moldeo (25 cm de ancho aprox.); (c) Papel soporte colocado sobre una base de cristal; (d) Medidor de espesor.	47

Figura 22.	Esquema de sistema semicontinuo de laboratorio para la fabricación de membranas por el método de IF.	48
Figura 23.	Sistema de evaluación (Valor-A, M. W. C. O. y rendimiento) de membranas microporosas de soporte y de NF.	49
Figura 24.	Imagen superficial SEM de membrana microporosa de soporte AV-10 (PS = 15 % p/v), preparada con 10 % (p/v) de diatomita en la solución polimérica, (a) 50 μm ; (b) 20 μm ; (c) 2 μm ; (d) 500 nm.	65
Figura 25.	Imágenes SEM superficie de membranas microporosas (a) PS (15 % p/v); y (b) PEI (13.91 % p/v).	67
Figura 26.	Imágenes SEM de corte transversal (a y c) PS 15 % (p/v); (b y d) PEI 13.91 % (p/v).	68
Figura 27.	Imagen AFM de (a) PS 15 % (p/v); y (b) PEI 13.91 % (p/v).	69
Figura 28.	Desempeño del rechazo de sales MgSO_4 (2000 ppm) y flujo de permeado (GFD) variando la concentración de TMC.	73
Figura 29.	Imagen AFM de (a) TMC 0.15 % (p/v); (b) TMC 0.30 % (p/v); (c) TMC 0.60 % (p/v).	74
Figura 30.	Imágenes SEM de superficie de membranas de NF (a) TMC 0.15 % (p/v); (b) TMC 0.30 % (p/v); (c) TMC 0.60 % (p/v).	75
Figura 31.	Imágenes SEM de sección transversal de membranas de NF: (a) TMC 0.15 % (p/v), (b) TMC 0.30 % (p/v) y (c) TMC 0.60 % (p/v).	76
Figura 32.	Termogramas de membrana microporosa de soporte AV-11 (PEI) y membranas de NF con variación en concentración de TMC (0.15, 0.3 y 0.60 % p/v).	77
Figura 33.	Desempeño del rechazo de sales MgSO_4 (2000 ppm) y NaCl (2000 ppm) y flujo de permeado (GFD) variando la concentración de TEA-CSA.	79
Figura 34.	Imágenes SEM de superficie de membranas de NF: (a) TEA-CSA 0.0 % (p/v); (b) TEA-CSA- 3.0 % (p/v).	79

Figura 35.	Imágenes SEM de sección transversal de membranas de NF: (a) TEA-CSA 0.0 % (p/v); (b) TEA-CSA- 3.0 % (p/v).	80
Figura 36.	Potencial Z de membranas de NF con distintas concentraciones de TEA-CSA en un intervalo de pH de 3 a 10.	82
Figura 37.	Imagen AFM de: (a) TEA-CSA 0.0 % (p/v); (b) TEA-CSA 1.5 % (p/v); (c) TEA-CSA 3.0 % (p/v).	83
Figura 38.	Termogramas de membrana microporosa de soporte AV-11 (PEI) y membranas de NF con variación en concentración de TEA-CSA 0.0, 1.5 y 3.0 % (p/v).	84
Figura 39.	Desempeño del rechazo de sales MgSO ₄ (2000 ppm) y NaCl (2000 ppm) y flujo de permeado (GFD) variando la concentración PVA.	86
Figura 40.	Imagen AFM de membranas de NF con adición de: (a) PVA 0.25 % (p/v); (b) PVA 0.5 % (p/v); (c) PVA 1.0 % (p/v).	87
Figura 41.	Termogramas de membrana microporosa de soporte AV-11 (PEI) y membranas de NF con variación en concentración de PVA 0.25, 0.5 y 1.0 % (p/v).	88
Figura 42.	Desempeño del rechazo de sales MgSO ₄ (2000 ppm) y NaCl (2000 ppm) y flujo de permeado (GFD) variando la concentración PIP.	90
Figura 43.	Imagen AFM de membranas de NF variando concentración de: (a) PIP 1.0 % (p/v); (b) PIP 2.0 % (p/v); (c) PIP 4.0 % (p/v).	91
Figura 44.	Termogramas de membrana microporosa de soporte AV-11 (PEI) y membranas de NF con variación en concentración de PIP 1.0, 2.0 y 4.0 % (p/v).	92
Figura 45.	Desempeño del rechazo de sales MgSO ₄ (2000 ppm) y NaCl (2000 ppm) y flujo de permeado (GFD) variando la concentración Fenol.	93

Figura 46.	Desempeño del rechazo de sales MgSO ₄ (2000 ppm) y NaCl (2000 ppm) y flujo de permeado (GFD) variando la concentración MPD.	95
Figura 47.	Imágenes AFM de membranas de NF con variación en la concentración de: (a) MPD 0.0 % (p/v), (b) MPD 0.06 % (p/v), (c) MPD 0.12 % (p/v) y (d) MPD 0.24 % (p/v).	96
Figura 48.	Imágenes de SEM de superficie de membranas de NF: (a) MPD 0.0 % (p/v), (b) MPD 0.06 % (p/v), (c) MPD 0.12 % (p/v) y (d) MPD 0.24 % (p/v).	98
Figura 49.	Imágenes de SEM de sección transversal de membranas de NF: (a) MPD 0.0 % (p/v), (b) MPD 0.06 % (p/v), (c) MPD 0.12 % (p/v) y (d) MPD 0.24 % (p/v).	99
Figura 50.	Potencial Z de membranas de NF con variación de concentraciones de MPD (0.06, 0.12, 0.24 % p/v) en un intervalo de pH de 3 a 10.	100
Figura 51.	Imagen de SEM de la superficie de la membrana de NF preparada utilizando una membrana microporosa de soporte con 10 % p/v de tierras diatomeas. Voltaje de aceleración 20 KV, escala 2 μm.	102
Figura 52.	Imagen de SEM de sección transversal, en el círculo se observa el rompimiento de la capa fina de la superficie por efecto de una partícula de TD. Voltaje de aceleración 20 KV, escala 10 μm.	102
Figura 53.	Imágenes de SEM de superficie de las membranas NF-8 a 11: (a) TD 0.0 % (p/v), (b) TD 2.5 % (p/v), TD 5.0 % (p/v) y TD 7.5 % (p/v).	103
Figura 54.	(Izquierda) Imagen SEM superficial de una partícula porosa de TD en la membrana NF-11-AV-15-DE (7.5), cubierta con la capa fina compuesta. (Derecha) EDS superficie de partícula porosa de en la membrana NF-11-AV-15-DE (7.5).	104

LISTA DE TABLAS

Tabla 1.	Comparación de procesos de separación de membranas.	10
Tabla 2.	Reactivos utilizados para los procesos de fabricación de membranas microporosas de soporte.	32
Tabla 3.	Reactivos utilizados para el proceso de fabricación de membranas poliméricas de NF.	33
Tabla 4.	Parámetros de fabricación de membranas microporosas de soporte.	35
Tabla 5.	Especificaciones de las membranas microporosas preparadas con distintos papeles soporte.	38
Tabla 6.	Concentraciones de TMC en solución orgánica.	43
Tabla 7.	Concentración de TEA-CSA en solución acuosa.	43
Tabla 8.	Concentración de PVA en solución acuosa.	44
Tabla 9.	Concentración de PIP en solución acuosa.	45
Tabla 10.	Concentración de Fenol en solución acuosa.	46
Tabla 11.	Concentración de MPD en solución acuosa.	46
Tabla 12.	Valor-A, espesor (de película y total) y Peso Molecular Límite.	53
Tabla 13.	Señales características de PS.	58
Tabla 14.	Señales características de PEI.	58
Tabla 15.	Rendimiento, rugosidad y ángulo de contacto de membranas con variación de la concentración de TMC.	59
Tabla 16.	Rendimiento, rugosidad y ángulo de contacto de membranas con variación de la concentración de TEA-CSA.	65
Tabla 17.	Rendimiento, rugosidad y ángulo de contacto de membranas con variación de la concentración de PVA.	73
Tabla 18.	Rendimiento, rugosidad y ángulo de contacto de membranas con variación de la concentración de PIP.	77

Tabla 19.	Rechazo de sales $MgSO_4$ (2000 ppm) y $NaCl$ (2000 ppm) y flujo de permeado (GFD) variando la concentración Fenol.	81
Tabla 20.	Rendimiento, rugosidad y ángulo de contacto de membranas con variación de la concentración de MPD.	83
Tabla 21.	Valores de permeabilidad y espesor obtenidos en la comparación del uso de distintos papeles de soporte.	90
Tabla 22.	Valores de permeabilidad y espesor de membranas microporosas de soporte preparadas con varias concentraciones de diatomita durante el proceso IF.	91
Tabla 23.	Evaluación del rendimiento de membranas de NF con adición de partículas de Al_2O_3 .	98

AGRADECIMIENTOS

Primeramente, agradezco a dios y a mis padres por mi vida, y a mi familia, mis hermanos, mi esposo, mis hijos y familiares por todo su apoyo brindado, de incontables maneras.

Quisiera agradecer a mi asesor, el Dr. Lin por transmitir tanto conocimiento y enseñarme con paciencia todo lo necesario y más allá durante todo este tiempo, por sus consejos profesionales y de vida, a mi co-asesor, el Dr. Pérez Sicaños por su apoyo y conocimientos brindados, por los consejos junto al Dr. Lin. A todos mis profesores por el aprendizaje transmitido durante mis años de estudio, sus consejos y muestras de apoyo.

Finalmente agradezco al Instituto Tecnológico de Tijuana y al Centro de Graduados por permitirme ingresar al programa del Doctorado en Ciencias en Química y finalizar este proceso, y a CONACyT por el apoyo económico y oportunidades brindadas a lo largo del programa.

RECONOCIMIENTOS INSTITUCIONALES

El presente trabajo se desarrolló en los laboratorios del Centro de Graduados e Investigación del Instituto Tecnológico de Tijuana, bajo la dirección del Dr. Shui Wai Lin Ho.

Se agradece el apoyo brindado por el CONACyT para la realización de estudios de posgrado (257261)

Asimismo, agradezco al Instituto Tecnológico de Tijuana por el apoyo brindado para la realización de estos estudios.

VITA

Nov. 14, 1988	Nacida en Cd. Obregón, Sonora.
2006 - 2010	Ingeniería en Biotecnología. Instituto Tecnológico de Sonora.
2011	Maestría en Ciencias en Recursos Naturales. Instituto Tecnológico de Sonora.
2011 – 2013	Becaria CONACyT
2014	Doctorado en Ciencias Químicas. Instituto Tecnológico de Tijuana.
2014 - 2018	Becaria CONACyT

PUBLICACIONES

1. Lin, S.W.; Martínez-Ayala, A.V.; Pérez-Sicairos, S.; Félix-Navarro, R.M. Preparation and characterization of low-pressure and high MgSO₄ rejection thin-film composite NF membranes via interfacial polymerization process. *Polymer Bulletin* **2019**, 76, 5619-5632.

ÁREAS DE ESTUDIO

Área principal: Tecnología de membranas.

RESUMEN

“Preparación y caracterización de membranas poliméricas de nanofiltración (NF) de presión ultra baja”

Por

Ana Victoria Martínez Ayala

Doctora en Ciencias en Química

Instituto Tecnológico de Tijuana, 2021

Dr. Shui Wai Lin Ho

Director de Tesis

En este trabajo se estudió el efecto de la modificación de la capa densa de poliamida de membranas de Nanofiltración (NF), variando la concentración de los monómeros utilizados y agregando aditivos como surfactantes, así como la modificación de la membrana microporosa de soporte, utilizando partículas porosas de entre 0.05 a 10 μm . Para la preparación de membranas microporosas de soporte se utilizó la técnica de Inversión de Fases (IF), usando como polímero, Polisulfona (PS) y Polieterimida (PEI). Las membranas de Nanofiltración se fabricaron por la técnica de Polimerización en Interfase (PI) utilizando las membranas microporosas de soporte a base de PS y PEI. Los monómeros utilizados fueron Piperazina (PIP) y *m*-fenilendiamina (MPD) como aminos bifuncionales en fase acuosa y Cloruro de trimesoilo (TMC) como cloruro ácido en la fase orgánica. Como aditivos se utilizó la sal de amina a base de Trietilamina y Ácido canforsulfónico (TEA-CSA), alcohol polivinílico (PVA) y Fenol. Finalmente, las partículas porosas empleadas en este trabajo fueron Tierras Deatomeas (SiO_2) y Óxido de Aluminio (Al_2O_3). Los resultados indican que la membrana de PEI tiene mayor permeabilidad, esto debido a la gran cantidad de poros

encontrados en su superficie, se encontró que su valor-A fue de $5158 \cdot 10^{-5} \text{ g/cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{atm}$. El ángulo de contacto indica que la membrana de PEI es más hidrofóbica que la membrana de PS. Para las membranas de nanofiltración se observó que la variación de monómeros como TMC, MPD y PIP incrementa la densidad de la capa fina compuesta, sin afectar significativamente el rechazo de sales polivalentes, dando un flujo de permeado máximo de 33.6 GFD y un rechazo de MgSO_4 del 98.2 %. También la adición de la sal de amina tiene un efecto positivo en el incremento del flujo de permeado ya que favorece la reacción de polimerización, debido a que presenta varias propiedades como regulador de pH, surfactante, protector de la porosidad entre otros, mejorando la difusión de las aminas en la fase orgánica. Finalmente, las membranas preparadas con material poroso de tierras diatomeas obtuvieron un flujo de permeado de 34.5 GFD y un rechazo MgSO_4 de 87.26 %.

PUBLICACIONES PRODUCTO DE LA TESIS

1. Lin, S.W.; Martínez-Ayala, A.V.; Pérez-Sicairos, S.; Félix-Navarro, R.M. Preparation and characterization of low-pressure and high MgSO₄ rejection thin-film composite NF membranes via interfacial polymerization process. *Polymer Bulletin* **2019**, 76, 5619-5632.

I. INTRODUCCIÓN

La rápida industrialización y el crecimiento económico global en las últimas décadas han aumentado la demanda de tecnologías de separación utilizando membranas con aplicaciones industriales, ambientales y domésticas. Las membranas de Ultrafiltración (UF), fueron desarrolladas por primera vez en la década de los sesenta, obteniendo una gran variedad de aplicaciones para este proceso (recuperación de compuestos, tratamiento de agua y en medicina para el crecimiento de células, entre otros).¹ Al final de la década de los ochenta, la Nanofiltración (NF) despertó un considerable interés como proceso para la eliminación de la dureza del agua y, posteriormente, para la remoción de los subproductos de la desinfección. Hoy en día la NF es la segunda mayor aplicación en procesos de membranas.

También llamada Ósmosis Inversa (OI) a baja presión, la NF relaciona la OI y la UF en términos de eficiencia (rechazo de sales y flujo de permeado), la cual está diseñada para eliminar iones polivalentes en operaciones de ablandamiento a diferencia de los iones monovalentes que presentan una remoción baja en procesos de NF.

La NF permite una contrapresión osmótica mucho menor en comparación con la OI, en consecuencia, la presión de trabajo usada en NF es mucho menor que en OI.² Es por esta razón que, para aumentar la eficiencia de las membranas poliméricas, se han considerado dos puntos fuertes como son, ahorro de energía y, por lo tanto, disminución de costos.

Los métodos más comunes en la preparación de membranas poliméricas son, el método de Inversión de Fases (IF),³ para la fabricación de membranas de UF y Microfiltración (MF) y el método de Polimerización en Interfase (PI),⁴ por el cual se lleva a cabo la preparación de membranas de NF y OI.

Algunas propuestas para el mejoramiento de la eficiencia de membranas poliméricas incluyen el uso de nuevos monómeros a través de la técnica de PI y

nanopartículas inorgánicas.⁵⁻⁶ Sin embargo, el uso de estos materiales comúnmente introducidos en el formato de la capa fina compuesta implica cambios en la permeabilidad y selectividad de la membrana.⁵⁻⁷

En el caso específico de las membranas poliméricas, comúnmente el 75 % de la superficie (capa fina compuesta) se considera área inerte, es decir, el área activa corresponde solo al 25 % de la superficie, que se refiere al área de la capa fina compuesta que se encuentra en los poros de la membrana microporosa de soporte.

Buscando mejorar la eficiencia de las membranas, sin afectar sus propiedades (rechazo de sales y flujo de permeado), se han utilizado materiales porosos como las zeolitas, cerámica y nanopartículas porosas (sílice, aluminio, zinc,).⁸ Sin embargo, la configuración de estas membranas novedosas comúnmente introduce el material poroso en la capa fina compuesta, lo que puede modificar sus propiedades y selectividad. Un material novedoso en la fabricación de membranas de NF es la diatomita, comúnmente utilizada en sistemas convencionales de filtración, para tratamiento de agua residual.⁹⁻¹⁰

Otra parte importante en la fabricación de las membranas poliméricas de NF, es la composición química de las soluciones monoméricas. En la fabricación de membranas poliméricas de NF los monómeros más utilizados son el ácido 1,3,5-bencenotricarboxílico (TMC), como cloruro ácido en la fase orgánica, y la piperazina (PIP), como amina en la fase acuosa.¹¹ Sin embargo se han agregado numerosos aditivos para mejorar las propiedades de estas membranas.¹²

Un compuesto comúnmente utilizado en la formación de la capa densa de poliamida en membranas de OI es la *m*-fenilendiamina (MPD), el cual permite la formación de una capa densa de poliamida no porosa, que permite el rechazo de iones monovalentes.¹³ Por otro lado, el uso de surfactantes como sales de amina en la preparación de estas membranas ha mostrado resultados que favorecen la reticulación de la capa fina compuesta.¹⁴

Por lo tanto, en este trabajo se plantea el uso de distintas aminas, buscando mejorar el rechazo de sales en membranas poliméricas de NF, así como el uso de algunos aditivos que ayuden a conservar las propiedades mecánicas de la membrana como son la trietilamina (TEA) y el ácido canforsulfónico (CSA), alcohol polivinílico (PVA) y fenol. Además del uso de distintas partículas porosas entre ellas tierra de diatomeas, como también algunos óxidos de metales utilizando métodos novedosos para la formación de películas sobre las membranas microporosas de soporte, con el fin de utilizar estas membranas en la fabricación de membranas poliméricas de NF, buscando obtener un porcentaje de área activa mayor al 25 %, evitando modificar las propiedades químicas de la membrana, y mejorar su rendimiento.

II. JUSTIFICACIÓN Y OBJETIVOS

El paso del permeado a través de la capa densa de poliamida que conforma la superficie de la membrana requiere de cierta cantidad de presión aplicada que conduzca el permeado a través de la superficie hasta la ubicación de los espacios (poros) que se encuentran tanto de manera superficial como interna en la estructura de la red polimérica. La aplicación de esta fuerza de empuje requiere de una presión de operación, por lo tanto, consumo energético y costos que pueden ser elevados. Es por eso, que es necesario innovar el diseño de una membrana de NF de manera estructural, ya sea mediante el uso de partículas porosas o modificando las soluciones monoméricas, que mejoren la eficiencia de la membrana y aumenten el flujo del agua a través de los poros de esta.

2.1. Objetivo general

Fabricar una membrana de poliamida de nanofiltración (NF) de presión ultra baja (~75 psig) con un flujo de permeado ~24 GFD y rechazo de sales >96 % para una solución de alimentación que contiene 2000 ppm de $MgSO_4$.

2.2. Objetivos específicos

1. Fabricar membranas microporosas de soporte a base de polisulfona (PS) y polieterimida (PEI) con un valor-A $>3\ 000 \times 10^{-5}$ ($g/cm^2 \cdot s \cdot atm$).
2. Caracterizar las membranas microporosas de soporte obtenidas en el objetivo 1, determinando el valor-A, peso molecular límite (M.W.C.O.), microscopía electrónica de barrido (SEM) y microscopía de fuerza atómica (AFM).
3. Fabricar una membrana de NF convencional por la técnica de PI, utilizando la membrana con mayor Valor-A obtenida en el objetivo 1, como membrana de control.

4. Fabricar una membrana de NF por la técnica de PI utilizando la membrana microporosa de soporte obtenida en el objetivo 1 con un valor-A mayor, variando las concentraciones de los monómeros en la solución.
5. Caracterizar la membrana obtenida en el objetivo 3 y 4, por SEM, AFM y evaluar su rendimiento (rechazo de sales y flujo de permeado) utilizando una solución de alimentación de MgSO_4 con una concentración de 2000 ppm.
6. Fabricar distintas membranas microporosas de soporte con la adición de partículas porosas (Diatomita, óxidos de metales) con un valor-A $>3000 \times 10^{-5}$ ($\text{g}/\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{atm}$).
7. Caracterizar las membranas microporosas de soporte obtenidas en el objetivo 6, determinando el valor-A, peso molecular límite (M.W.C.O.), microscopía electrónica de barrido (SEM) y microscopía de fuerza atómica (AFM).
8. Fabricar distintas membranas de NF de presión ultra baja (~ 75 psig), utilizando las membranas microporosas de soporte obtenidas en el objetivo 6.
9. Caracterizar las membranas de NF obtenidas en el objetivo 7, por SEM y AFM y evaluar su rendimiento utilizando una solución de alimentación de MgSO_4 a una concentración de 2000 ppm.
10. Desarrollar un método fisicoquímico para la aplicación de una capa de partículas porosas sobre la membrana microporosa de soporte fabricada en el objetivo 1, para su posterior aplicación en la fabricación de membranas de NF.
11. Evaluar las membranas de NF obtenidas y comparar su rendimiento, contra la membrana de control.

III. ANTECEDENTES

Una membrana se define como una película delgada que separa dos fases y actúa como una barrera selectiva de transporte de materia. Es importante puntualizar que una membrana no es un material pasivo, sino un material funcional, ya que la separación se puede dar no solo por la diferencia de tamaño entre partícula y poro, sino también por la presencia de cargas superficiales en la membrana que son capaces de rechazar especies iónicas de acuerdo con la carga que presente la superficie. El transporte de sustancias a través de una membrana depende de varios factores como gradientes de presión (ΔP), concentración (ΔC), temperatura (ΔT) y potencial eléctrico ($\Delta \mathcal{E}$).¹⁵

Por otra parte, las referencias sobre investigaciones relacionadas con el campo de las membranas datan de mediados del siglo XVII. Jean Antoine Nollet (1700-1770), fue el primer investigador en acuñar la palabra “ósmosis” para describir el permeado del agua a través de un diafragma, estableciendo los principios básicos.¹⁶

Posteriormente, en el siglo XIX y hasta principios del siglo pasado la investigación sobre membranas se centró en las propiedades de estas como “barreras físicas” y en el desarrollo de teorías y leyes que describieran los procesos de membranas (difusión, presión osmótica y transporte electrolítico).^{2, 17}

Entre la década de los sesenta y ochenta, las investigaciones se centraron en la búsqueda de materiales con propiedades químicas adecuadas para el desarrollo de las membranas de tipo asimétrica; Loeb y Sourirajan^{18,3} desarrollaron la técnica de Inversión de Fases (IF), utilizada para la fabricación de membranas microporosas que posteriormente John E. Cadotte⁴ utilizó como soporte para el desarrollo de membranas de capa fina compuesta (TFC por sus siglas en inglés), cuya capa de poliamida exhibía mayores porcentaje de rechazo de sales y contaminantes orgánicos que el resto de las membranas, además de conseguir un mejor rendimiento, eran más resistentes a la temperatura y a los agentes químicos.

En la actualidad se han desarrollado membranas de NF y OI de Presión Ultra Baja (ULPRO) (~75 psig). Con estas últimas se logró aumentar los niveles de rechazo con un menor gasto energético,¹⁹ sin embargo, el costo de estas membranas para su venta pública es muy elevado.

3.1. Sistemas de filtración

Para llevar a nivel práctico las membranas poliméricas se deben colocar en una unidad de operación llamada módulo, los dos tipos principales son: plano (enrollamiento en espiral) y fibra hueca (tubular) como se muestra en la figura 1. En el primer caso, la membrana se fabrica sobre un soporte o membrana de soporte dependiendo la aplicación final (UF o NF), la cual se enrolla en un tubo que cuenta con perforaciones para coleccionar el permeado, se colocan capas alternadas de membrana y malla espaciadora para facilitar el flujo de agua a través del módulo. Por otro lado, las membranas de fibra hueca se fabrican mediante el uso de un sistema especial que le da la forma de tubo o fibra hueca a la solución polimérica y solidificando en forma de fibras delgadas, que posteriormente se empacan en un módulo de plástico. Estas últimas son utilizadas comúnmente en procesos de UF o MF.

En el caso particular de este trabajo, se utilizan las membranas de tipo plano, para sistemas en espiral, y el mecanismo de filtración en estas membranas es del tipo tangencial. Cabe mencionar que en este trabajo no se fabricaron los módulos membranales.

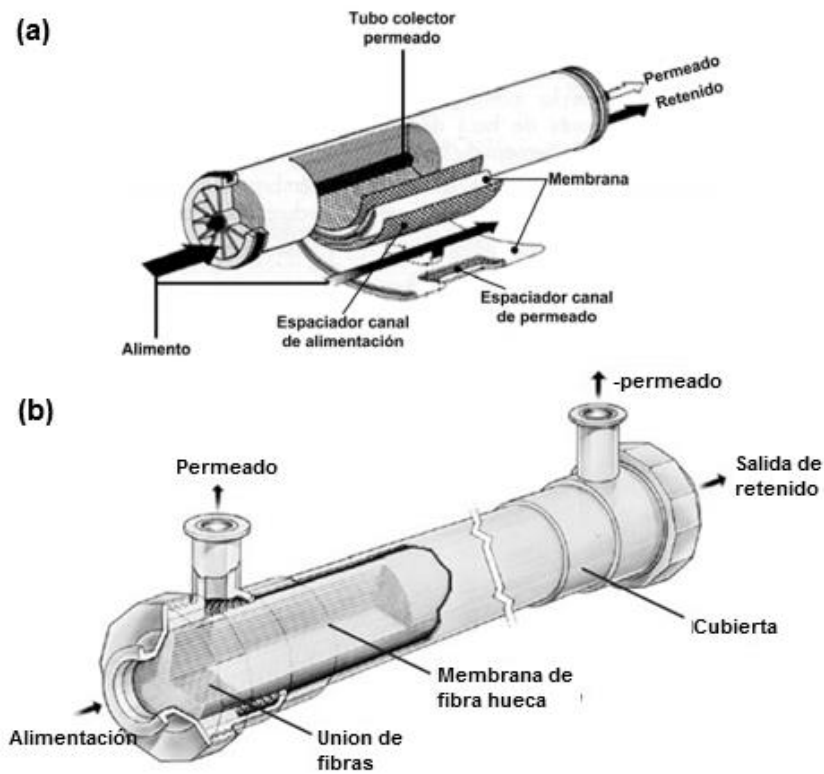


Figura 1. Módulos de filtración: (a) plano (enrollamiento en espiral) y (b) tubular (fibra hueca).²⁰

El proceso de filtración se divide a su vez en dos principales tipos: a) en línea o frontal y b) tangencial (figura 2).

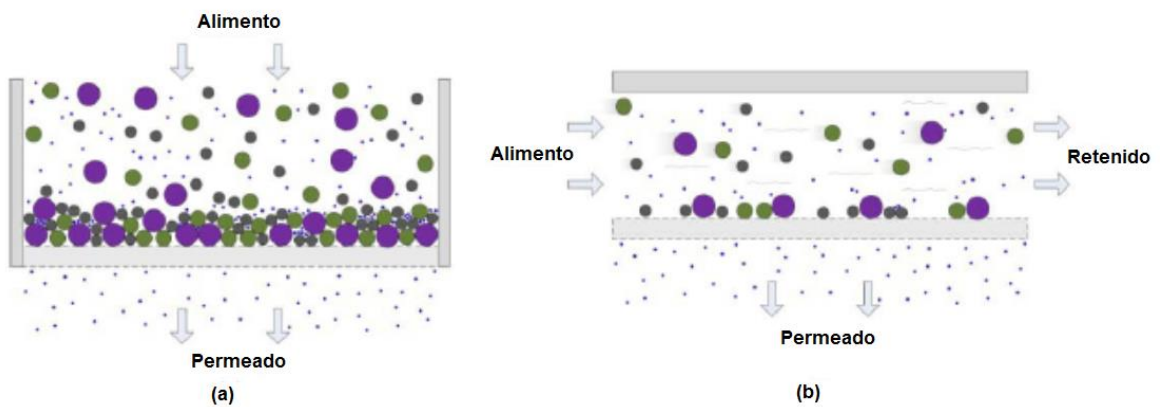


Figura 2. Comparación entre filtración (a) frontal o en línea y (b) tangencial.²⁰

3.2. Tipos de Membranas

Existen varios criterios para clasificar los tipos de membranas, los cuales pueden ser de acuerdo con: su naturaleza (biológica o sintética), composición (inorgánica, orgánica, polimérica o mixtas), estructura (laminar, tubular o fibra hueca) y con base en su morfología (simétrica o asimétrica).

Con base en esta última clasificación, las membranas simétricas son aquellas que mantienen homogeneidad estructural en todas las direcciones, mientras que las asimétricas poseen una estructura no uniforme en todo su espesor. Así mismo, estas membranas pueden ser de tipo porosas y no porosas, de acuerdo con su tamaño de poro estas membranas se clasifican como membranas de Microfiltración (MF), Ultrafiltración (UF), Nanofiltración (NF) y Ósmosis Inversa (OI), esta clasificación es básica para comprender el mecanismo de separación que se lleva a cabo. En la tabla 1 se muestran las especificaciones de cada tipo de membrana, con base en su morfología y de acuerdo al tamaño de poro que presentan.

3.2.1. Membranas de Microfiltración (MF) y Ultrafiltración (UF)

Tanto las membranas de UF como de MF comúnmente son fabricadas por el método de IF, el cual consiste en la separación de fases inducida por difusión. Una solución de polímero se cuele como una película delgada posteriormente se sumerge en un baño de coagulación que contiene un no disolvente.

Todo el proceso está gobernado por la difusión de los diversos componentes de bajo peso molecular. Debido al intercambio de disolvente y no disolvente entre la solución polimérica y baño de coagulación, la composición de la película cambia y la separación de fases se induce. Después de algún tiempo, la composición de la fase rica en polímero alcanza la composición de transición vítrea y el sistema solidifica.

Tabla 1. Comparación de procesos de separación por membrana.¹⁵

	Ósmosis Inversa	Nanofiltración	Ultrafiltración	Microfiltración
Membrana	Asimétrica	Asimétrica	Asimétrica	Asimétrica
Tamaño de poro (μm)	<0.001	0.001-0.01	0.01-0.1	0.1-10
Estructura	Densa	Microporosa	Mesoporosa	Macroporosa
Naturaleza química	Orgánica	Orgánica	Inorgánica Orgánica	Inorgánica Orgánica
Presión (psig)	145-1450	72.5-145	14.5-72.5	<29
Permeabilidad normalizada ($\text{L/h}\cdot\text{m}^2\cdot\text{bar}$)	0.05-1.4	1.5-15	10 y 50	> 50
Retención de compuestos	Sales, compuestos orgánicos de bajo peso molecular	Sales multivalentes, compuestos orgánicos de bajo peso molecular	Contaminantes microbiológicos, coloides, macromoléculas , proteínas	Partículas en suspensión, bacterias

Debido a este último mecanismo, la estructura se congela al llegar a ese punto. En el caso de un polímero amorfo, el sistema vitrifica cuando la composición de la fase rica en polímero supera la de transición vítrea. Para los polímeros semicristalinos, un cambio en la composición puede conducir a la vitrificación o cristalización.²¹

Las membranas del tipo asimétrica fueron desarrolladas a partir de los años sesenta, consiguiendo su aplicación en ósmosis inversa. Loeb y Sourirajan,¹⁷ desarrollaron la técnica de IF permitiendo la obtención de membranas integrales con

morfología anisotrópica (con distinta composición a lo largo del espesor de la membrana), que mejora la permeabilidad de las membranas isotrópicas.^{3, 18}

Los mecanismos de separación de fases se pueden subdividir generalmente en tres categorías principales, dependiendo de los parámetros que inducen la separación: (a) Mediante el cambio de la temperatura en la interfase de la solución polimérica, se intercambia calor y la separación de la mezcla puede ser inducida (separación de fases inducida por temperatura o TIPS), (b) la solución de polímero original también puede ser sometida a una reacción que provoca la separación de fases (separación de fases inducida por reacción, RIPS) y (c) la técnica más utilizada, se basa en la separación de fases inducida por difusión (DIPS).²²

3.2.2. Membranas de Ósmosis Inversa (OI) y Nanofiltración (NF)

Tanto las membranas poliméricas de OI como NF se fabrican vía método de Polimerización en Interfase (PI), el cual se lleva a cabo mediante una reacción de polimerización entre una amina en una solución acuosa y un cloruro de acilo en una solución orgánica. Más adelante en la sección 3.7 se describe a detalle esta reacción. Estas membranas entran en la clasificación de tipo asimétricas, también llamadas de capa fina compuesta (TFC por sus siglas en inglés) y constituyen las llamadas membranas anisotrópicas formadas por láminas planas o fibras huecas desarrolladas en un diseño ultra-delgado de película, cuya composición cambia a lo largo de su espesor (figura 3).²⁴

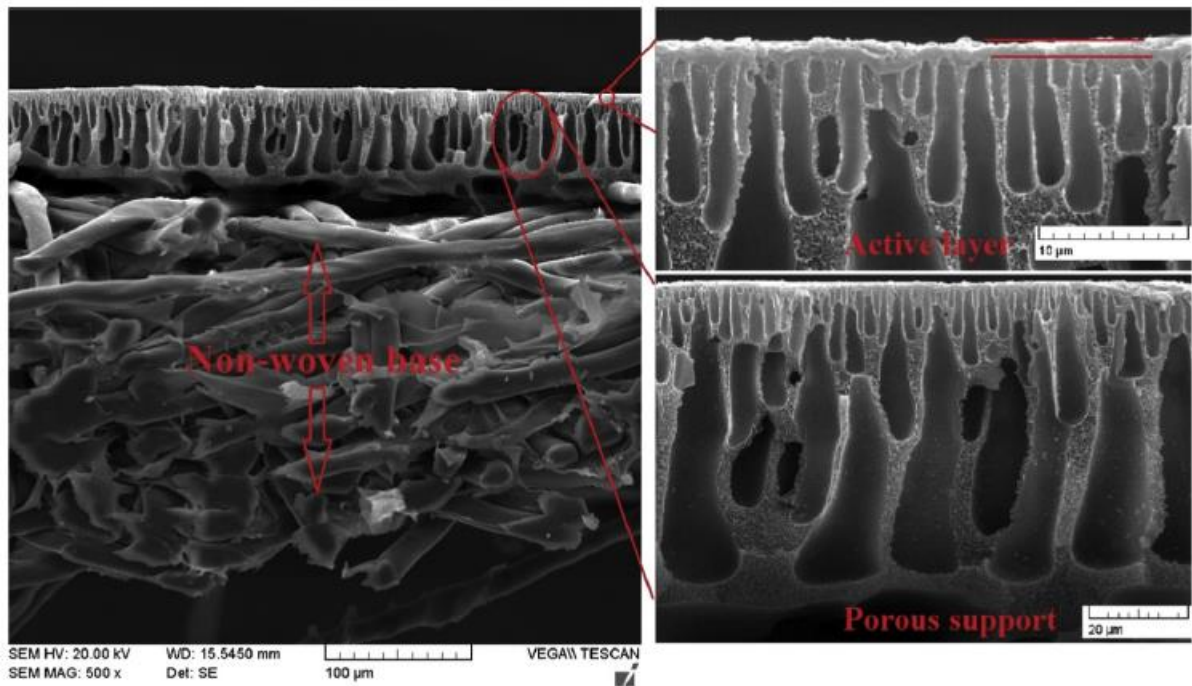


Figura 3. Imagen SEM de sección transversal de una membrana comercial de ósmosis Inversa.²⁵

Estas membranas están constituidas por tres secciones: a) capa de poliamida aromática (actúa como barrera selectiva), b) membrana microporosa de polímero (PS, PEI, PES, etc.), que actúa como soporte para la capa selectiva, y c) soporte de membrana (comúnmente se adquiere de manera comercial, y suele ser de poliéster o acetato de celulosa).

La estructura de la poliamida presenta ácidos carboxílicos libres y grupos primarios capaces de reaccionar, confiriendo a la superficie selectiva cierta modificación del potencial eléctrico.²⁶

Estas membranas se diferencian entre sí por el intervalo de presión que manejan (tabla 1), además de la selectividad de sales disueltas, ya que las membranas de OI pueden llevar a cabo la separación de iones monovalentes. A diferencia de las membranas de NF, las membranas de OI son semipermeables, reteniendo la mayor

parte de sales disueltas, al ser membranas densas, no porosas, muestran una resistencia hidráulica mayor. El rechazo de solutos ocurre mediante la disolución-difusión a través de la membrana, es decir, los componentes se disuelven en la membrana y posteriormente se difunden a través de ella.^{24,18}

3.3. Aplicaciones industriales y ambientales

Si bien existen referencias sobre la investigación en este campo que datan de mediados del siglo XVIII, no fue hasta el siglo XX cuando se comercializaron las primeras membranas. En el año 1936 John D. Ferry presentó, en una revista científica, una revisión acerca de la ultrafiltración, describiendo el uso de la tecnología de membranas para la concentración de enzimas, análisis de bacteriófagos y virus y la preparación de ultrafiltrados libres de células y proteínas a partir de soluciones biológicas; sin embargo, era un proceso restringido a escala de laboratorio debido a la importante limitación respecto a la disponibilidad de membranas y módulos para una aplicación a mayor nivel.²⁵

Algunos ejemplos de la aplicación de las membranas de NF son: ablandamiento del agua, tratamiento previo para un posterior proceso de desalinización, eliminación de microcontaminantes para purificación y reutilización del agua, extracción y separación de sales y soluto de bajo peso molecular, etc. Las industrias en las que se aplican estas tecnologías son muy diversas y van desde la: textil, productos lácteos, embotellamiento de agua natural, vinícola, papel, farmacia, etc.

En la actualidad es común el uso de sistemas de separación para el tratamiento de agua residual en la industria, dada la creciente atención prestada en el control de contaminantes al ambiente. La Constitución Política de los Estados Unidos Mexicanos reconoce en su artículo 4o., párrafo quinto, el derecho humano al medio ambiente sano para el desarrollo y bienestar. El Estado garantizará el respeto a este derecho. El daño

y deterioro ambiental generará responsabilidad para quien lo provoque en términos de lo dispuesto por la ley. Si bien, podemos decir que el origen de la gestión ambiental en México data de los años setenta, no es hasta hace algunos años que México ha logrado estar a la par de manera internacional en cuanto a la cantidad de normas, reglamentos y leyes en materia de protección ambiental.

3.4. Procesos de presión ultra baja

Existe un nuevo tipo de membranas llamadas “ahorradoras de energía (Energy Saving ó ES)” desarrolladas por primera vez en el año 1995, estas membranas de capa fina compuesta (TFC), utilizan presiones mucho más bajas en comparación con las membranas compuestas convencionales.²⁸ Estas membranas fueron comercializadas por empresas como Hydranautics Nitto Group Company® y Filmtec®, que manejan presiones de ~75 psig (NF) y ~150 psig (OI), con un flujo de permeado de 13 GFD, sin embargo, las membranas de NF comerciales utilizadas bajo estas condiciones de operación aún mantienen un rechazo de sales menor al 95 %.²⁹

La línea NANO-BW de Hydranautics Nitto Group Company® ha logrado remociones de 99.7 % de sales polivalentes como $MgSO_4$, sin embargo, la presión de operación de estas membranas de NF es de 130 psig, muy similar a una membrana de RO, aumentando el consumo energético requerido.

The Dow Chemical Company® es una empresa por excelencia reconocida a nivel mundial. Las presiones de operación de las membranas de NF que han modificado alcanzan los 70 psig, con un rechazo de sales 98.5%, sin embargo, el flujo de permeado de estas membranas es de 24 GFD.²⁹

Las investigaciones enfocadas a la fabricación de membranas que manejen presiones de operación ultra bajas y mayor flujo de permeado en los últimos años han utilizado métodos como: adición de partículas porosas y modificación de los parámetros del método de polimerización en interfase (monómeros, concentraciones, tiempo de reacción, temperatura, etc.).

3.4.1. Adición de materiales porosos

La incorporación de material poroso durante la fabricación de membranas poliméricas depende en gran medida del tamaño del material que se adiciona. En el caso de materiales microporosos, es común la incorporación de partículas durante la fabricación de membranas de ultrafiltración. Este proceso consiste en preparar las soluciones de polímeros con partículas en el disolvente a distintas proporciones de ambos.^{30,31} Estas membranas comúnmente son utilizadas como membranas microporosas de soporte en la fabricación de membranas poliméricas de NF.

Lai y col.³¹ Utilizaron las membranas microporosas de soporte (UF) modificadas con material poroso y reportaron un aumento significativo al agregar láminas de óxido de grafeno en la solución polimérica a base de polisulfona. Las membranas de NF alcanzaron un rechazo de sales entre 90 % y 96 %.

Por otro lado, en los métodos utilizados en la fabricación de membranas poliméricas de NF, las partículas o material poroso son agregadas en alguna de las soluciones monoméricas, para posteriormente llevar a cabo la reacción de polimerización.

Estudios recientes han reportado que el uso de nanopartículas de titanio y plata, son ideales para la incorporación en las membranas con el fin de reducir la contaminación biológica de las membranas poliméricas.³² Sin embargo, la incorporación de nanopartículas de plata puede reducir el tamaño de poro de la membrana y, por lo tanto, la permeabilidad de las membranas fabricadas.³³

Se ha demostrado que las nanopartículas de sílice que ayudan en la producción de membranas libres de impurezas de gases. Debido a su capacidad para atrapar las impurezas de tamaño molecular, las nanopartículas de sílice podrían utilizarse más ampliamente en procesos tales como remediación del medio ambiente, la desalinización de agua de mar, y los productos químicos derivados del petróleo y la producción de combustible.³⁴⁻³⁷

El uso de nanopartículas inorgánicas en la fabricación de membranas poliméricas de NF es un tema hoy en día estudiado ampliamente; sin embargo, se han encontrado algunos inconvenientes que afectan la eficiencia de estas membranas. El más importante hasta hoy es la aglomeración, este tipo de partículas tiende a presentar aglomeraciones a ciertas concentraciones afectando seriamente la capa de poliamida que proporciona las propiedades características a las membranas de NF. Por lo tanto, distintas técnicas se utilizan en la fabricación de membranas poliméricas, los monómeros utilizados en su fabricación, sus concentraciones y tiempos de reacción dependen de la aplicación final de la membrana fabricada. En la búsqueda por mejorar la eficiencia de las membranas poliméricas de NF, se han realizado numerosas investigaciones, que van desde el uso de distintos monómeros y su aplicación,¹¹ inclusión de partículas microporosas (zeolitas y algunos óxidos de metales).^{38, 39}

Ma y col.⁸ reportaron el uso de partículas de zeolitas añadidas a la fase orgánica durante el proceso de PI, utilizando distintas concentraciones disueltas en la fase orgánica (1,3,5-bencentricarbonilo (TMC) en *n*-hexano). Reportaron cambios en la morfología de la membrana a medida que aumenta la concentración de zeolita. En cuanto al rendimiento, se observó que el punto máximo alcanzado en la permeabilidad fue a concentración de 0.1 % (p/v) de zeolita. Sin embargo, el rechazo de sales fue menor al 80 %. Por otro lado, a una concentración de 0.4 % (p/v) el rechazo de sales fue > 90 %, pero la permeabilidad disminuyó significativamente. Ma y col.⁸ explicaron que, a concentraciones altas de zeolita, ésta puede interferir en la formación de la capa fina de poliamida.

Por otro lado, Bao y col.³⁸ siguieron la misma metodología de fabricación de membranas poliméricas que Ma y col.⁸ con la adición de nanoesferas de sílice mesoporosas. Los resultados mostraron que a concentraciones altas de nanoesferas, éstas tienden a aglomerarse en la superficie de la membrana polimérica, lo cual interfiere con la formación de la capa fina compuesta, dando en los resultados de rendimiento, un aumento en el permeado de 19 a 53 L·h⁻¹ m⁻², y una disminución mínima en el rechazo de sales de >99 % a 96 %, aproximadamente.

Wu y col.⁴⁰ estudiaron los efectos al cambiar la configuración de la capa fina compuesta, en donde se llevó a cabo la polimerización en interfase capa tras capa, con un total de cuatro ciclos, además se estudió la aplicación invertida de los monómeros (polietilenimina (PEI) y 1,3,5-bencentricarbonilo (TMC)) al momento de su fabricación. Los efectos de la adición de ciclos a las capas previas, y la inversión en la adición de los monómeros, mostraron una clara disminución en la permeabilidad conforme se van agregando los ciclos y un aumento en el rechazo de sales. En la inversión de la adición de los monómeros, se observó el mismo comportamiento. Los autores concluyeron que, al aumentar los ciclos, la capa fina compuesta se vuelve más densa y gruesa dificultando el paso tanto del agua como de las sales a través de los poros.

La incorporación de nanopartículas inorgánicas en las membranas poliméricas ha sido considerada una alternativa que hace más atractivas comercialmente a las membranas, ya que les da ciertas características de resistencia a condiciones extremas (temperatura, pH, solventes) y alta selectividad. Algunas de las desventajas de estas membranas híbridas son el alto costo de fabricación y bajo control, en cuanto a la distribución del tamaño de poro, lo que puede llevar a una permeabilidad baja. Algunas combinaciones que han favorecido las propiedades de las membranas son el óxido de zinc (buenas propiedades mecánicas y actividad antibacteriana alta) y óxido de aluminio (buena permeabilidad y alta porosidad).⁴¹

3.4.2. Composición de las soluciones monoméricas

Las propiedades de la capa fina compuesta pueden ser manipuladas cambiando parámetros como tamaño, solubilidad y forma, y su estructura química.⁴²

Para la preparación de membranas utilizando como amina bifuncional PIP y cloruro ácido TMC, la presencia de un aceptor ácido es necesaria para incrementar el rechazo de sales.²

Cadotte y col.⁴⁵, descubrieron que cuando se utiliza una diamina aromática como MPD no es necesario el uso de un aceptor de protones, reportan que utilizando un ratio de 15/85 de MPD/PIP, el uso de aceptores de protones como TEA, afectaba el flujo de permeado. Cabe mencionar que se utilizó solo TEA, sin la adición de CSA para la formación de una sal. Los resultados mostraron que el coeficiente de partición del MPD es mayor al de la PIP, es decir que la reacción en la interfase ocurre más rápidamente entre el MPD y el TMC.

Otro aspecto de gran importancia son los monómeros utilizados en la fabricación de las membranas poliméricas. Li y col.¹¹ llevaron a cabo la investigación del efecto que tiene el variar la amina utilizada en las propiedades de las membranas poliméricas, utilizando tres aminas lineales (dietilentriamina (DETA), trietilentetramina (TETA) y tetraetilenpentamina (TEPA)) y una amina cíclica (piperazina (PIP)). Encontraron que la migración de la amina durante la PI se rige principalmente por la difusión y convección simple, esta rápida migración puede empujar y girar alrededor de la película ultra fina reticulada, por lo tanto, las moléculas más disueltas forman mayor cantidad de poliamida, mejorando los nódulos y la estructura granulada.

En los casos en los que se utilizan aminas lineales, la hidrofiliidad en la fase orgánica al momento de la PI, depende de los grupos amino en la superficie de la membrana y depende del número de grupos amino en la cadena, a mayor número de grupos amino se tendrá una mayor hidrofiliidad. Por otro lado, la solubilidad de las

aminas cíclicas en la fase orgánica es mayor en comparación con las aminas lineales por lo cual, la PIP es una de las aminas más solubles en el solvente de la fase orgánica y es por eso que produce un efecto de expansión y ampliación que da el tamaño de poro y la densidad de poro de la membrana.

La presencia de más de una amina en la cadena polimérica es crucial, ya que los grupos funcionales que están expuestos y los que se encuentran dentro de la cadena varían, Kim y col.⁴³ utilizaron distintas proporciones de amina alifática (PIP) y aromática (MPD), con el fin de identificar la composición de la cadena de polimérica realizaron una caracterización por ATR-IR, identificando los enlaces de amidas. Las bandas más evidentes aparecieron a 1650 cm^{-1} , correspondientes a la amida I asociada con el estiramiento del grupo carbonilo, y la banda a 1550 cm^{-1} de amida II, de la vibración del enlace N-H. Como se muestra en la figura 4, hay una ausencia total de la banda amida II, en la membrana formada solo por TMC y PIP debido a la naturaleza secundaria de la amida formada, (ecuación 1) y conforme incrementa la concentración de MPD con respecto a PIP aumenta la intensidad de la señal.

El rendimiento de las membranas poliméricas de NF básicamente depende de las propiedades de la capa fina compuesta (TFC), es por eso por lo que la composición de las soluciones monoméricas juega un rol importante en la fabricación de estas membranas. Importantes investigaciones se han realizado, variando las concentraciones las aminas utilizadas,¹⁹ así como del cloruro ácido, encontrando que el incremento en la concentración de este genera una película con mayor espesor y menor flujo de permeado.⁴⁶⁻⁴⁸

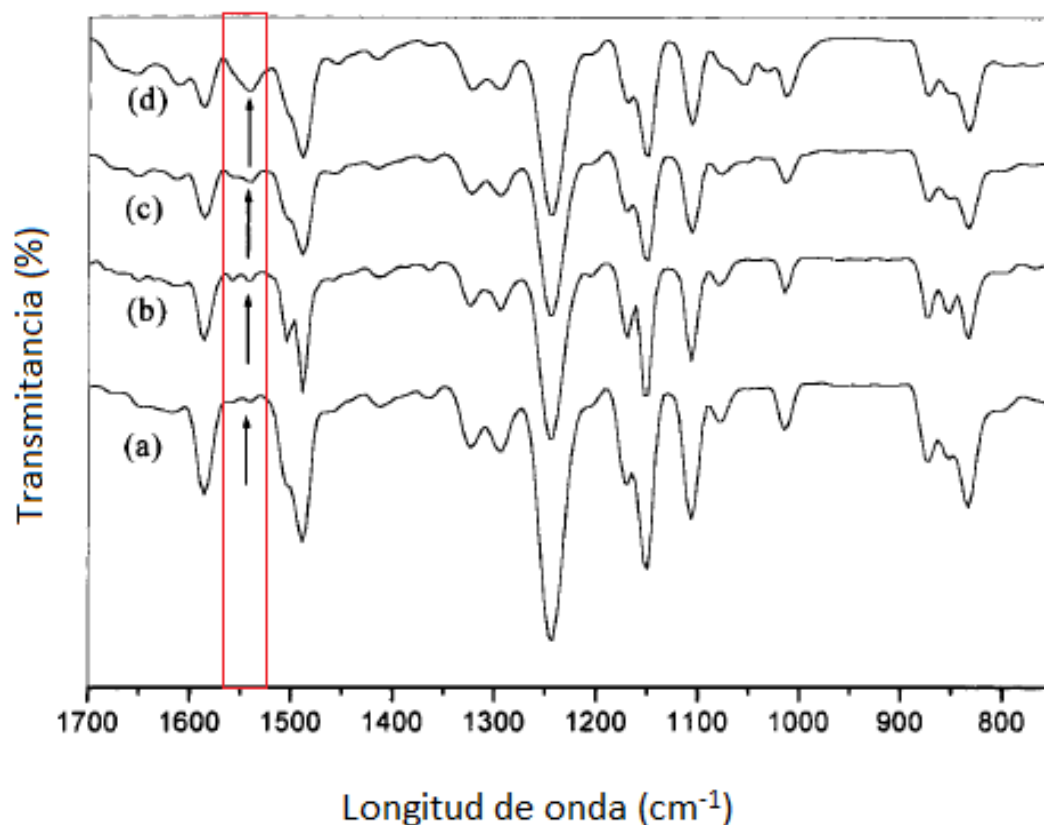


Figura 4. Espectroscopía ATR-IR: (a) 0/100 MPD/PIP, (b) 15/85 MPD/PIP, (c) 50/50 MDP/PIP y (d) 100/0 MPD/PIP.⁴³

Zhang y col.⁴⁹ varían la concentración de cloruro de anhídrido trimelítico (TAC), un novedoso cloruro de acilo en combinación con el TMC, obteniendo un aumento en el flujo de permeado de $13.2 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{bar}^{-1}$, sin embargo, el rechazo de sales (MgSO_4) fue de solo 92.7%, por debajo del comercial de 98 %. El método utilizado fue de PI, utilizando una membrana microporosa de soporte de polisulfona, con una concentración de PIP de 1 % p/v y variando el radio de concentración de TAC de 0 a 0.07 % p/v en la solución orgánica, con una concentración constante de 0.15 % p/v de TMC. El análisis de XPS mostró la existencia de mayor cantidad de grupos carboxilo al tener mayor concentración de TAC. En la membrana compuesta solo por TMC los

grupos carboxilo derivan de la hidrólisis de los grupos de cloruro ácido sin reaccionar durante el proceso de IP, mientras que en la membrana con mayor cantidad de TAC se observaron grupos carboxilo derivados de los grupos de cloruro ácido sin reaccionar y de los grupos anhídrido de TAC con PIP, Tales resultados se corroboran mediante el análisis del ángulo de contacto en la figura 5, observando una disminución del ángulo de contacto que indica que la superficie tiende a ser más hidrofílica por la presencia de estos grupos, mientras aumenta la concentración de TAC.

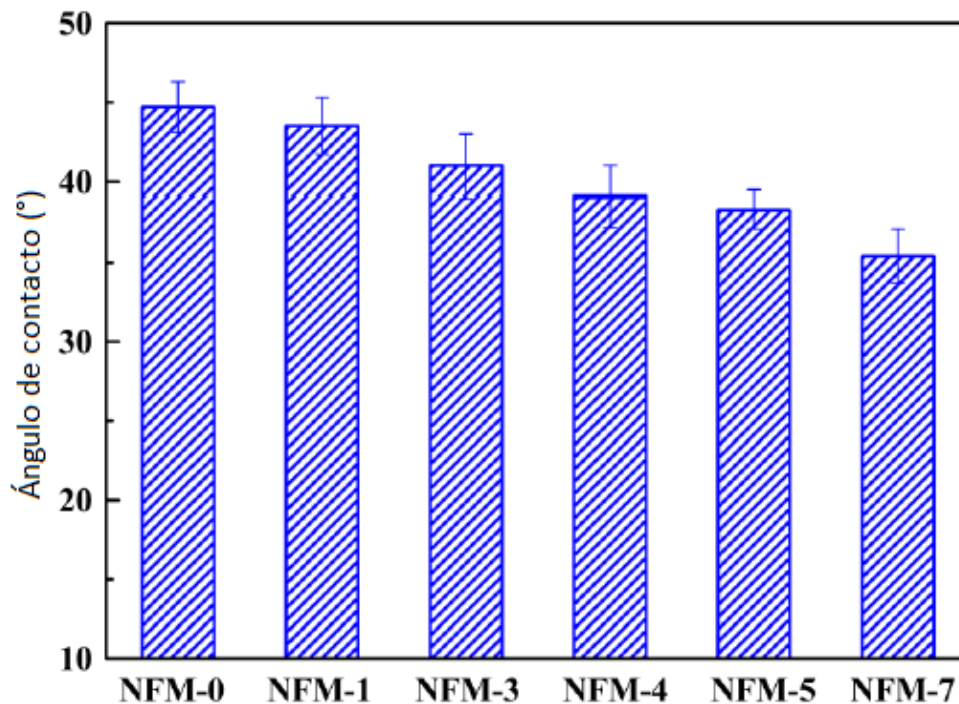


Figura 5. Ángulo de contacto membranas de NF con distintas concentraciones de TAC, donde: NFM- 0 (0.0 %p/v), NFM- 3 (0.01 %p/v), NFM- 4 (0.03 %p/v), NFM- 5 (0.04 %p/v), NFM- 6 (0.05 %p/v), NFM- 7 (0.07 %p/v).⁴⁸

Un factor importante en el rendimiento de las membranas de NF es el rechazo de sales. Se sabe que el estándar comercial que se maneja para el rechazo de $MgSO_4$

es de 98 %, en el caso de las membranas obtenidas por Zhang y col.⁴⁹, se observa en la figura 6, que, al aumentar el flujo de permeado, el rechazo de sales disminuye.

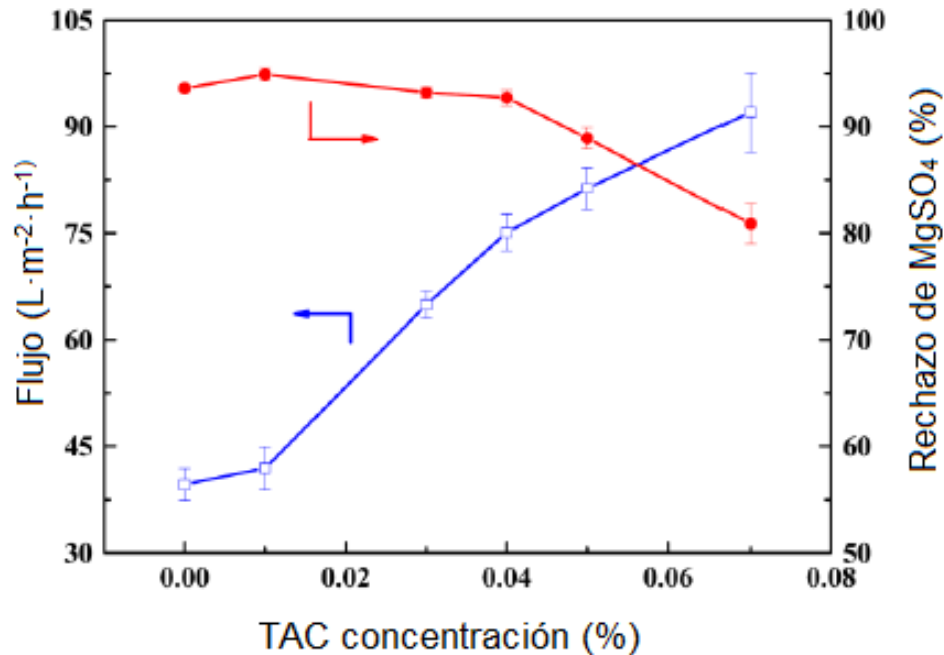


Figura 6. Flujo de permeado y rechazo de sales, con respecto a la concentración de TAC en la solución orgánica.⁴⁹

Por otra parte, Ghosh y col.⁴⁷ estudiaron el efecto del tiempo de reacción, temperatura de curado, adición de surfactantes y concentración de amina, en la preparación de membranas de OI. Encontraron que las condiciones de tiempo de reacción y temperatura de curado son importantes para la fabricación de una membrana con alto flujo de permeado, además reportaron que el espesor de la película no tiene una correlación directa con el rendimiento de la membrana.

Por otro lado, el uso de surfactantes como las sales de aminas no ha sido estudiado ampliamente, Xiang y col.¹⁴ reportan el uso de tres sales de aminas, cloruro de tetraetilamonio (TEAC), bromuro de tetrabutilamonio (TBAB), sal de ácido

camforsulfónico y sal de trimetilamina y ácido canforsulfónico (TEA-CSA) y cloruro de 1-butil-3-metilimidazolio (BMMIC). En todos los casos el rechazo de sales fue mayor al 95%, las sales de amina se eliminan durante las primeras horas de permeado, y no forman parte de la estructura de la capa fina compuesta, por lo tanto, pueden ser utilizadas exitosamente como catalizadores, encontrando también que la TEA-CSA es capaz de formar un par iónico con la piperazina aumentando su difusividad a través de la solución orgánica, favoreciendo la reticulación y aumentando la porosidad de la membrana debido a que su configuración estérica interfiere durante la formación de la capa fina compuesta.

Ji y col.⁵⁰, utilizaron como amina bifuncional 3,3'-diaminobencidina (DAB), comúnmente utilizada en la síntesis de membranas de NF en la fase acuosa y una variación del cloruro de acilo, utilizando TAC (IPC), cloruro de succinilo (SCC) y 1,3,5-becentricarbonilo (TMC). Se variaron las concentraciones de cloruro de acilo de 0.1 – 1.5 % p/v, la concentración de 0.1 – 0.5 % p/v; tiempo de inmersión en solución acuosa de 1 – 7 minutos y el tiempo de reacción de 10 – 90 segundos. Los resultados muestran un rechazo de sal (Na_2SO_4) siguiendo el orden: DAB-TMC (85.4 %) > DAB-IPC (44.5 %) > DAB-SCC (1.6 %), debido a que el TMC tiene mayor cantidad de grupos cloruro de acilo, y reacciona más rápido con el DAB en comparación con el IPC y SCC. Se observó en los antecedentes que la concentración y el tipo de cloruro de acilo juega un papel importante en la síntesis de membranas de NF, ya que el uso de cloruros de acilo con menor cantidad de grupos funcionales lleva a cabo una polimerización más lenta, y el flujo de permeado se ve afectado de manera negativa, Ji y col.⁵⁰ muestran que, al aumentar la concentración de TMC, el flujo de agua pura decrece mientras el rechazo de sales polivalentes aumenta como se muestra en la figura 7.

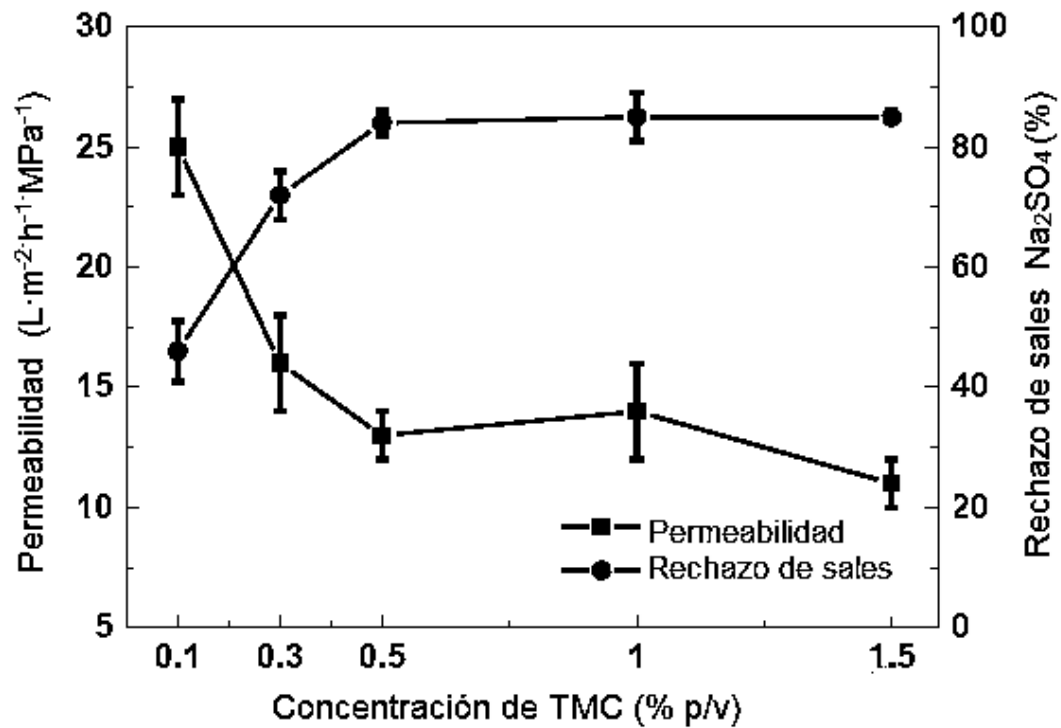


Figura 7. Efecto de la concentración de TMC en la síntesis de membranas a base de DAB-TMC. Con una presión de operación de 0.6 MPa; concentración de sales inicial = 1000 ppm y un pH = 7.⁵⁰

3.5. Fabricación de membranas poliméricas

Los procesos de fabricación de las membranas poliméricas dependen de la aplicación final de la misma. Los métodos más comunes para la fabricación de membranas poliméricas son: el de IF para la fabricación de membranas microporosas, y el método de PI para la fabricación de membranas de NF y OI.

3.5.1. Método de Inversión de Fases (IF)

Los procesos y mecanismos de separación de fases inducidos por no disolvente han sido estudiados por más de cincuenta años. Hoy en día el método de Inversión de Fases (IF) es la técnica más utilizada con aplicaciones industriales, biotecnológicas, y medio ambientales en procesos de separación.⁵¹

En algunas publicaciones sobre los principios básicos de tecnología de membranas se utiliza un diagrama de fases ternario (figura 4) para discutir los aspectos termodinámicos de la desmezcla instantánea y el proceso retardado de desmezclado, que conducen a distintos tipos de estructura de membranas.²

Las esquinas en el diagrama representan los tres componentes (polímero, solvente y no solvente), mientras cualquier punto dentro del triángulo representa una mezcla de los tres componentes. El sistema consiste en dos regiones: región de una fase, en donde todos los componentes son miscibles y la región de dos fases, en donde el sistema se separa en la fase con mayor concentración de polímero y la de menor concentración formando dos fases. La línea que conecta un par de composiciones en equilibrio en el diagrama de fases es llamada "línea de enlace". El límite de la fase líquido-líquido es llamado binodal. Cada composición dentro de la curva binodal se desmezclará dentro de dos fases que difieren en composición, pero están termodinámicamente en equilibrio la una con la otra. Usando este diagrama, la ruta de composición de una película polimérica se puede expresar esquemáticamente en un momento determinado de inmersión en un baño de no solvente.²

En la figura 8a, se observa que a un tiempo $t < 1$ s, la ruta de composición atraviesa la línea binodal, lo que significa que la desmezcla de líquido-líquido empieza inmediatamente después de la inmersión. La figura 8b, muestra que todas las composiciones directamente debajo de la capa superior permanecen en la región de una sola fase y son todavía miscibles, lo que significa que no hay separación de la mezcla inmediatamente después de la inmersión.

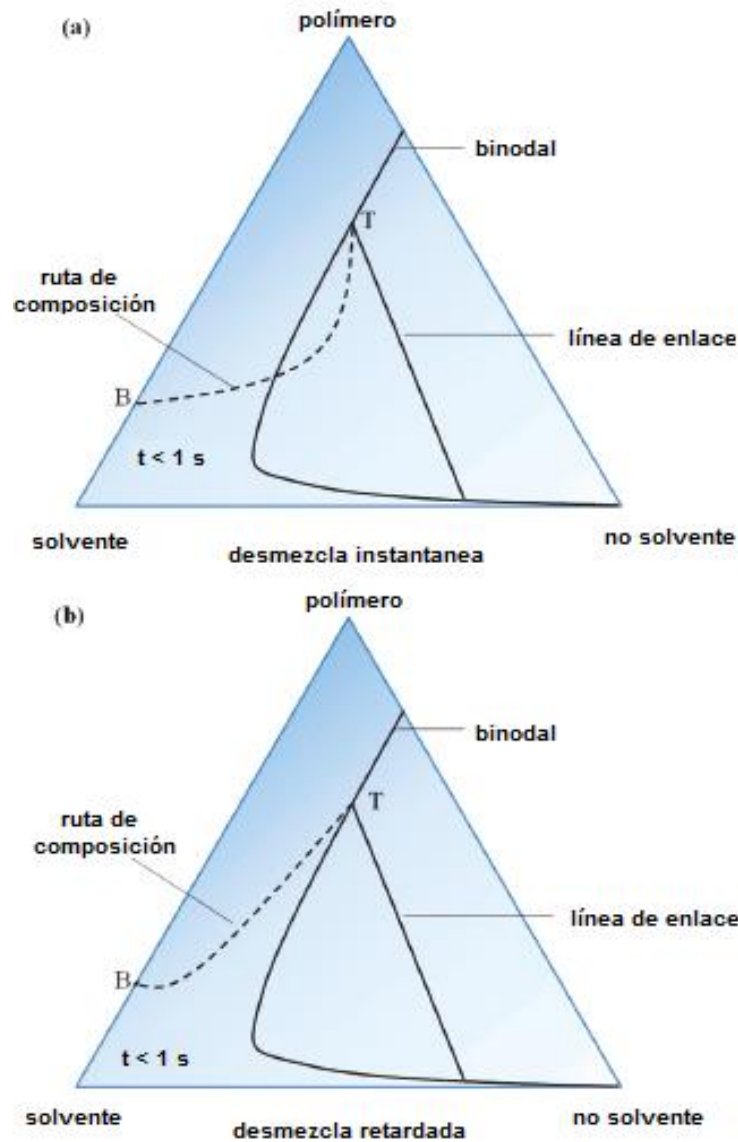


Figura 8. Ruta de composición de una película colada inmediatamente después de la inmersión ($t < 1$ s) demostrando (a) desmezcla instantánea (b) desmezcla retardada; T y B representan la parte de arriba y el fondo de la película, respectivamente.²

Muchos factores pueden afectar la estructura y rendimiento de las membranas durante este proceso, los principales son: la concentración del polímero y su

naturaleza química, tipo de solvente, velocidad de moldeo, composición y temperatura del baño de coagulación.

3.5.1.1. Concentración de polímero

Se ha reportado que, a una alta concentración de polímero, la capa formada en la superficie tiene mayor espesor, menor porosidad y, por lo tanto, su permeabilidad es más baja.²¹ Este fenómeno se puede atribuir al aumento en la viscosidad de la solución polimérica (también llamada solución de moldeo), lo cual puede alterar el intercambio entre los componentes durante el proceso de separación de la mezcla, por lo tanto, influye en la morfología de la membrana. Esto se puede relacionar con una disminución en la estabilización termodinámica, lo que produce acelerando el proceso de IF.

En la figura 9 se muestra una gráfica de la viscosidad en función de la concentración de polímero. Donde η es la viscosidad (cP) y ω fracción en peso, reportada por Kools²¹ en donde se realizó una comparación de la viscosidad a distintas relaciones en peso de polímero (Polisulfona o PS), usando además distintos solventes. En los tres casos en donde se usaron distintos solventes, se observó que efectivamente conforme aumenta la concentración de polímero la viscosidad aumenta.

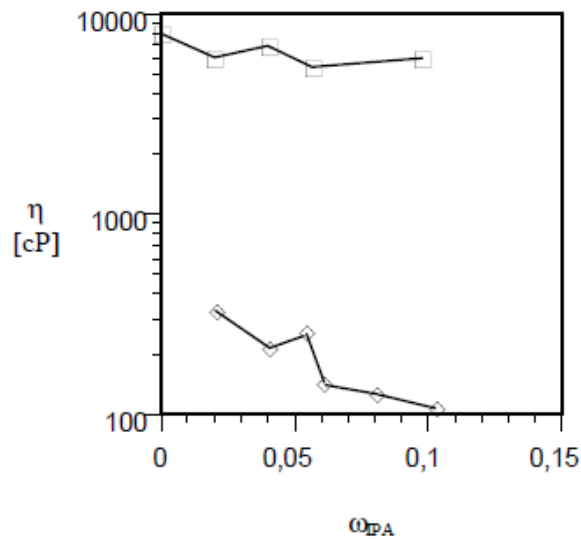


Figura 9. Viscosidad de la PS en una solución de NMP en función de la fracción en peso de IPA a 298 K. (□) 25 % en peso de PS y (◇) 15 % en peso de PS.²¹

En la figura 10 (imágenes SEM de sección transversal) se hace la comparación de la estructura interna de cuatro membranas con distintas concentraciones de PS (polisulfona) (10, 15, 20 y 25 % en peso, las cuales corresponden a F1, F2, F3 y F4, respectivamente), en DMAC (*N,N*-Dimetil acetamida),²¹

Se observa en la primera figura una estructura asimétrica (también conocida como “dedos”), éstas primeras fotos corresponden a una concentración de 10 % en peso de PS. También se observa que al aumentar la concentración hasta 25 % en peso del polímero, la estructura (aún asimétrica) se vuelve más compacta. El efecto de la concentración sobre la porosidad y el tamaño de poro se muestran en las figuras 10 y 11, donde se aprecia una disminución de la porosidad y tamaño de poro con el incremento de la concentración.

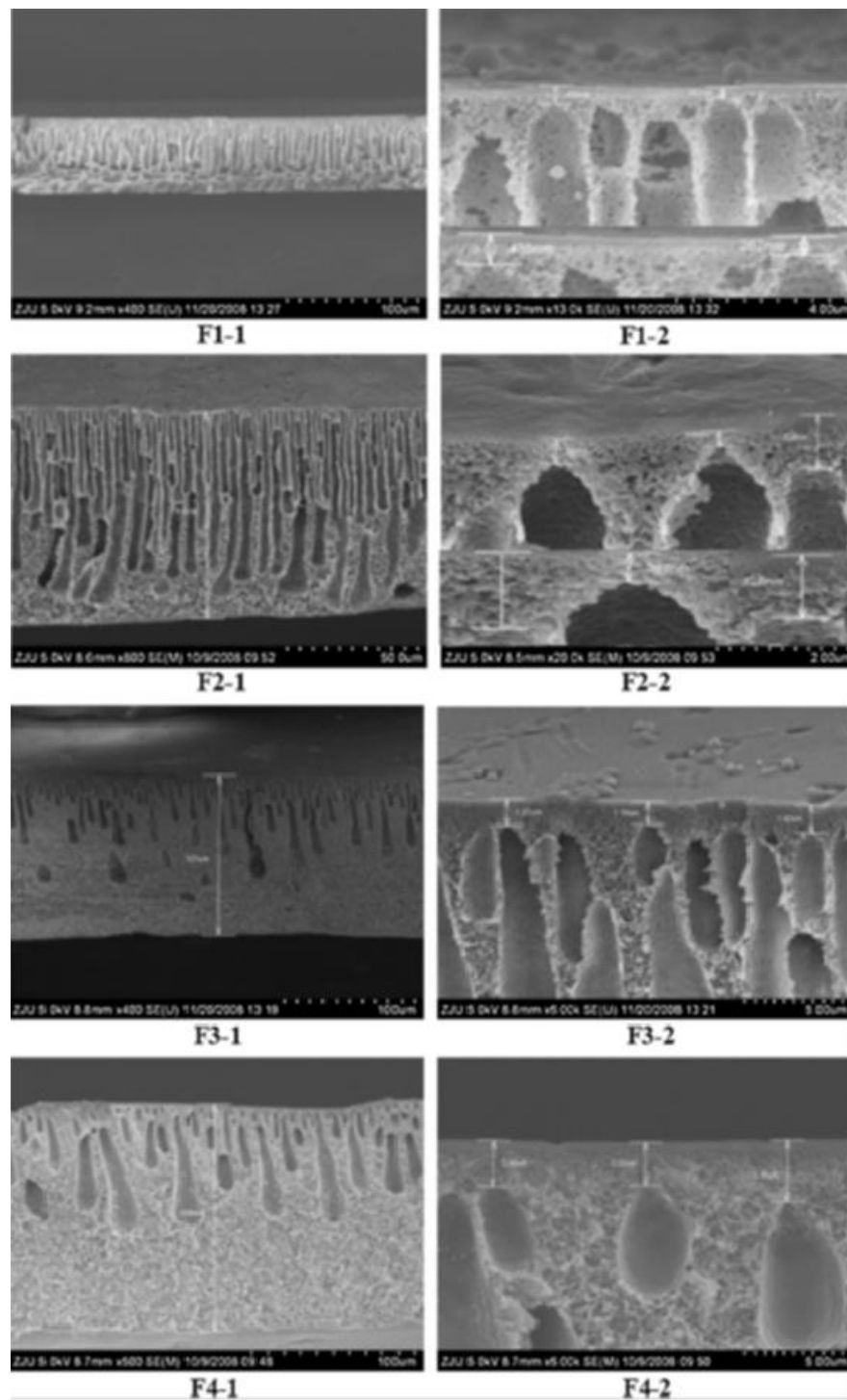


Figura 10. Micrografías SEM de la sección transversal (izquierda) y la capa superior (derecha) de las membranas de moldeo con diferentes concentraciones de PS soluciones, PS / DMAC.²¹

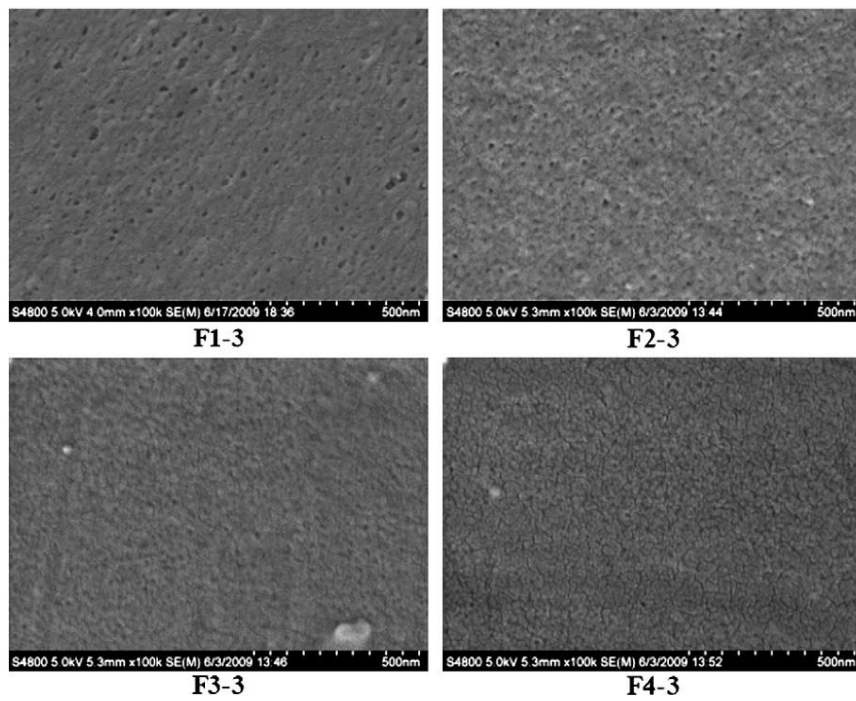


Figura 11. Micrografías SEM de la superficie de las membranas con diferentes concentraciones de PS soluciones, PS / DMAC.²¹

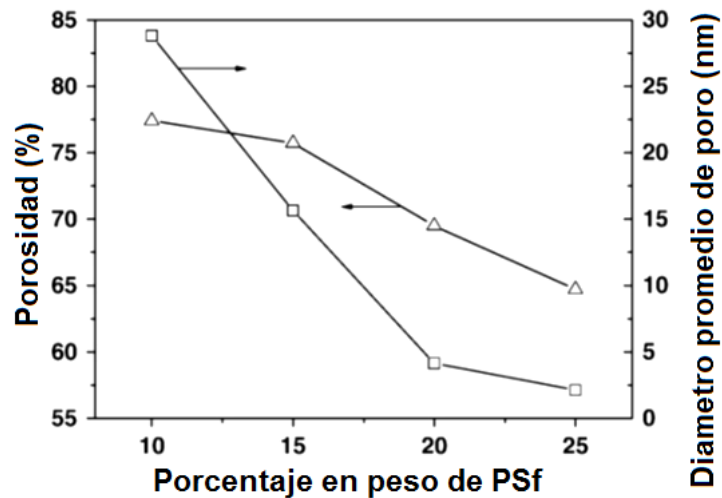
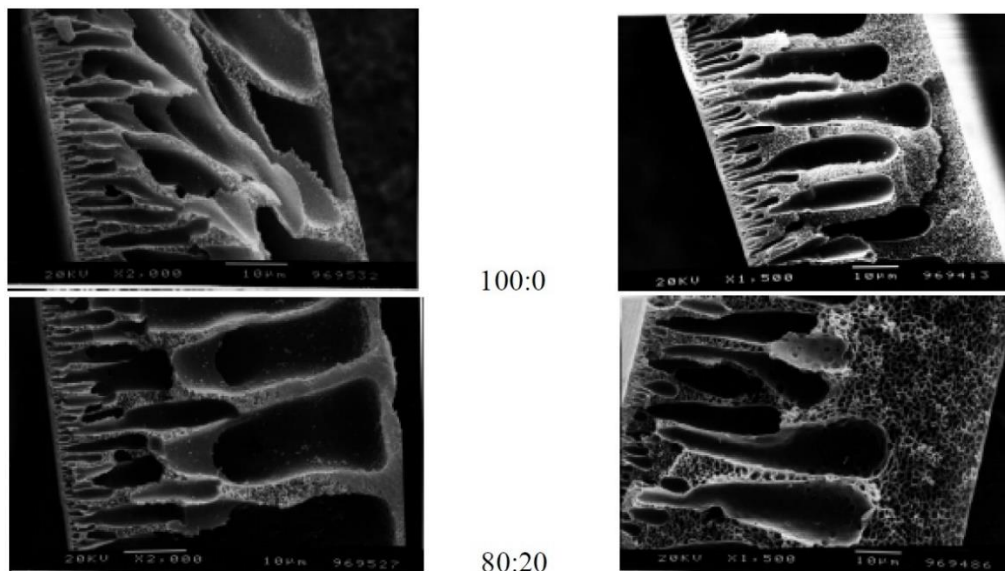


Figura 12. Efecto de la concentración de PS en la porosidad (izquierda) y el tamaño de los poros (derecha) de las membranas de moldeo a partir de soluciones de PS/DMAC.²¹

Finalmente, la figura 12 muestra una gráfica en donde se puede apreciar la caída drástica en la línea de tendencia de la porosidad conforme aumenta la concentración del polímero en la solución.

3.5.1.2. Tipo de solvente

El tipo de solvente es un punto clave en la morfología de las membranas asimétricas, dependiendo del tipo y las mezclas de estos, se pueden obtener distintas estructuras, que le pueden favorecer la permeabilidad de la membrana, así como aumentar su porosidad y variación en el tamaño del poro. Varios componentes de bajo peso molecular han sido utilizados como disolventes y no disolventes para distintos polímeros: 2-propanol (IPA), agua, *N*-metil-pirrolidona (NMP), *N,N*-dimetilacetamida (DMAC), tetrahidrofurano (THF), cloroformo (CHCl_3) y acetona, son los más comunes. En la figura 13 se muestra una comparación entre dos membranas preparadas con dos de los solventes comúnmente utilizados (NMP, IPA) en la fabricación de membranas de ultrafiltración. Se muestran distintas concentraciones de solventes utilizadas en la solución polimérica.



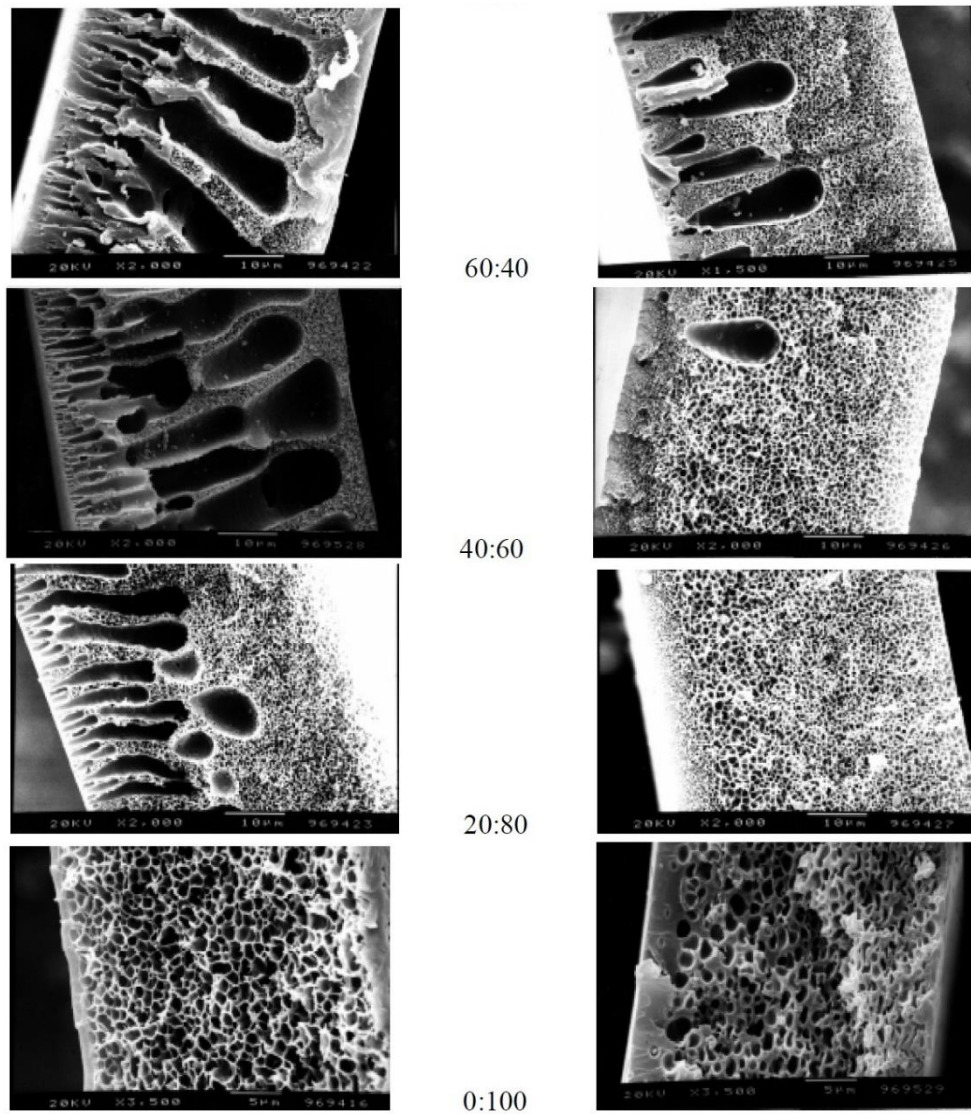


Figura 13. Micrografías SEM de la sección transversal de membranas de PS 15 % en peso (izquierda) y 25 % en peso (derecha) con diferentes relaciones de NMP:IPA.²¹

3.5.1.3. Velocidad de moldeo de membrana

La solución del polímero también presenta viscoelasticidad, que se refiere a un proceso de relajación y, por lo tanto, el nivel de orientación molecular induce a un bajo cizallamiento. El moldeo de la membrana se da entonces a través de la evaporación

convectiva forzada, durante la cual, el disolvente más volátil es impulsado fuera para formar película nueva con concentración de polímero elevado en la superficie más externa de la membrana.

3.5.1.4. Composición del baño de coagulación

El baño de coagulación o coagulado es un paso importante en el proceso de fabricación de membranas poliméricas por el método de IF, ya que en éste ocurre la separación de las fases. La solución más utilizada para este paso en el proceso de fabricación es agua, sin embargo, se ha reportado que la adición de una cantidad de disolvente en el baño de coagulación reducirá la tendencia a formar macro-huecos, en la estructura de la membrana.²²

La figura 14 muestra las morfologías de distintas membranas preparadas a partir de soluciones de PS-NMP sumergidas en distintos baños de coagulación utilizando: agua pura, NMP y mezcla de disolventes de NMP y THF. Se muestran las secciones transversales de las películas, en el caso de la adición de 50 % de NMP para el baño de coagulación, se confirma la tendencia de la formación de macro-huecos en la estructura interna. Posterior a la adición de la misma cantidad total de disolvente, pero variando la concentración a 25 % en peso de NMP y 25 % en peso de THF, la morfología obtenida no cambia mucho, aunque el tamaño de los macro-huecos se reduce ligeramente, en comparación con la estructura preparada por inmersión en agua-NMP.²¹

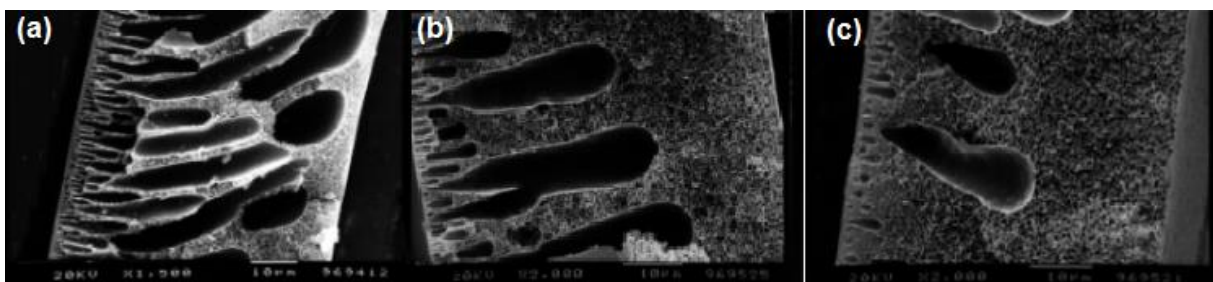


Figura 14. Imágenes SEM de corte transversal de membranas de PS (20 % en peso), en NMP, en baño de coagulación con diferentes composiciones (a) Agua; (b) Agua:NMP 50:50; (c) Agua:NMP:THF 50:25:25.²¹

3.5.1.5. Temperatura del baño de coagulación

La figura 15 ilustra como el tamaño de los macro-huecos en forma de dedos aumenta a medida que se incrementa la temperatura del baño de coagulación (de M1 a M3). Además, D_a (parámetro de la cinética de formación de la membrana) y la porosidad de las membranas preparadas a diferentes temperaturas de baño de coagulación, indican que D_a y la porosidad de la membrana aumentan simultáneamente con la temperatura del baño de coagulación creciente (Figura 16).

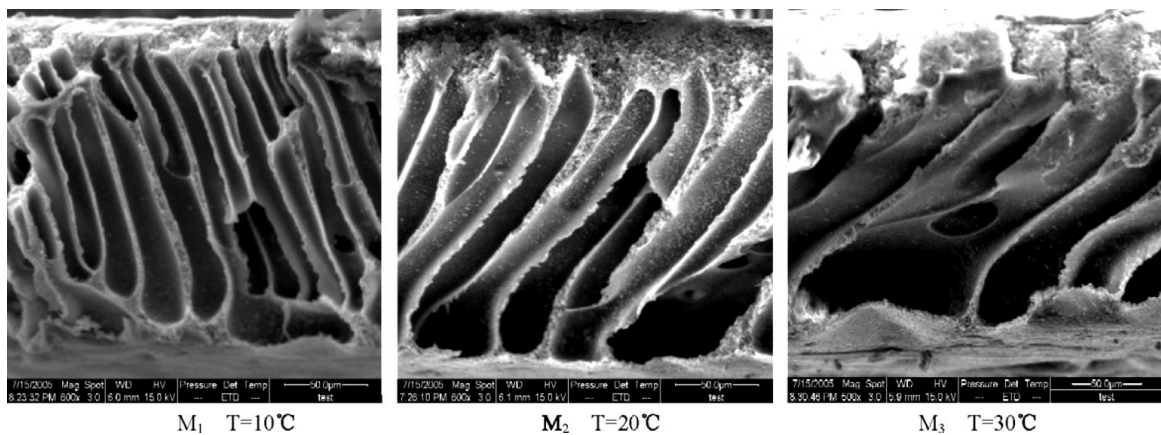


Figura 15. Morfologías de la sección transversal de las membranas de PS formadas a diferentes temperaturas de baño de coagulación (T) cuando PS = 18 % en peso y PEG = 10 % en peso.²¹

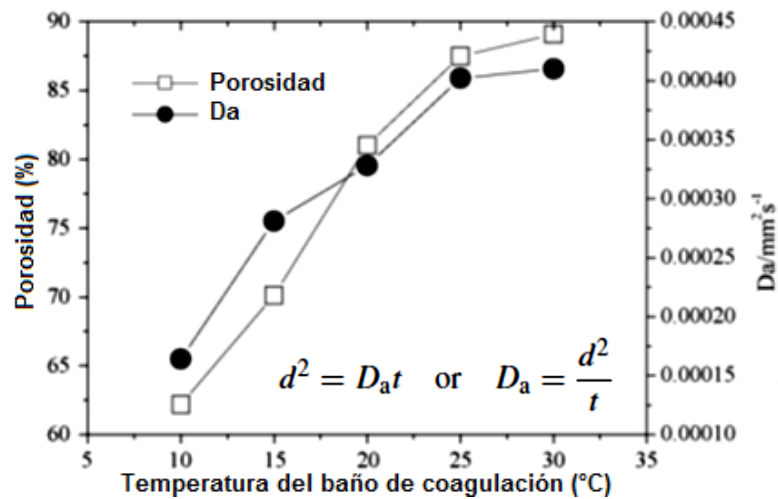


Figura. 16. La relación de la porosidad y D_a de las membranas de PS formadas a diferentes temperaturas de baño de coagulación, cuando PS = 18 % en peso y el PEG = 10 % en peso.²¹

3.6. Método de Polimerización en Interfase (PI)

A finales de los setenta, John E. Cadotte desarrolló el proceso de polimerización en interfase (PI) para la formación de una capa fina de poliamida sobre la superficie microporosa de las membranas desarrolladas por Loeb y Sourirajan,³ para la fabricación de membranas de nanofiltración y ósmosis inversa, estas últimas con aplicación en la desalinización de agua.⁴ Tanto las membranas de NF como de OI son fabricadas comúnmente por este método, llevando a cabo una reacción de polimerización entre una amina en solución acuosa y un cloruro ácido en solución orgánica, formando una capa fina compuesta (TFC por sus siglas en inglés) en la interfase de ambas soluciones. Es necesario que la amina tenga al menos dos grupos funcionales amino y de igual forma el cloruro ácido debe contar con dos grupos de acilo que puedan formar cadenas poliméricas como se muestra en la ecuación 1, como se muestra en la figura 17, la membrana microporosa se impregna en solución acuosa conteniendo el monómero de amina; posteriormente se elimina el excedente con rodillo de silicón suave y se coloca una solución orgánica conteniendo el segundo monómero

(cloruro de acilo) llevándose a cabo la reacción de polimerización. En general, para la preparación de las membranas de OI comúnmente se utilizan *m*-fenilendiamina (MPD) y 1,3,5-bencentricarbonilo (TMC) como monómeros, sin embargo, se pueden utilizar distintos monómeros. En la figura 18 se muestra esquemáticamente la estructura de la película activa de poliamida en el sustrato poroso.

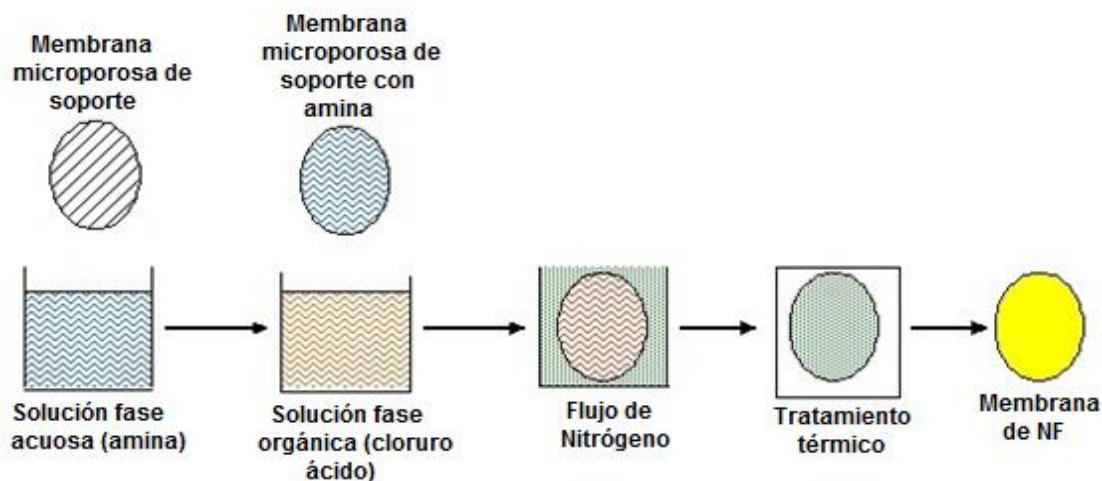
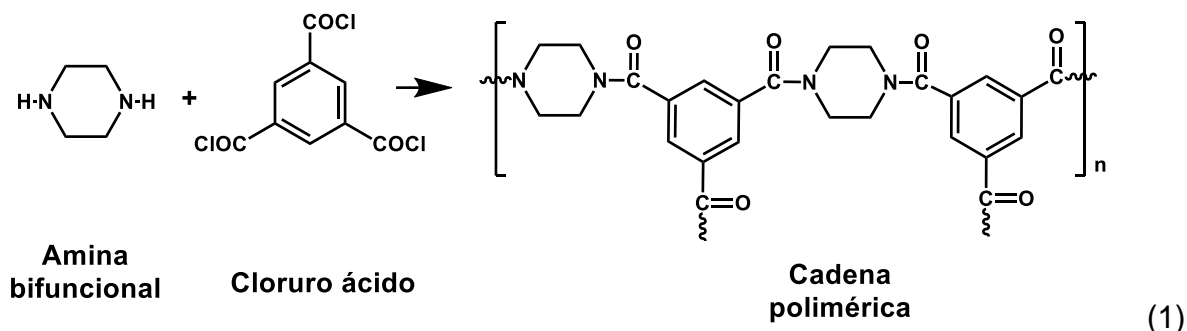


Figura 17. Esquema general de fabricación de membrana de NF, por el método de PI.

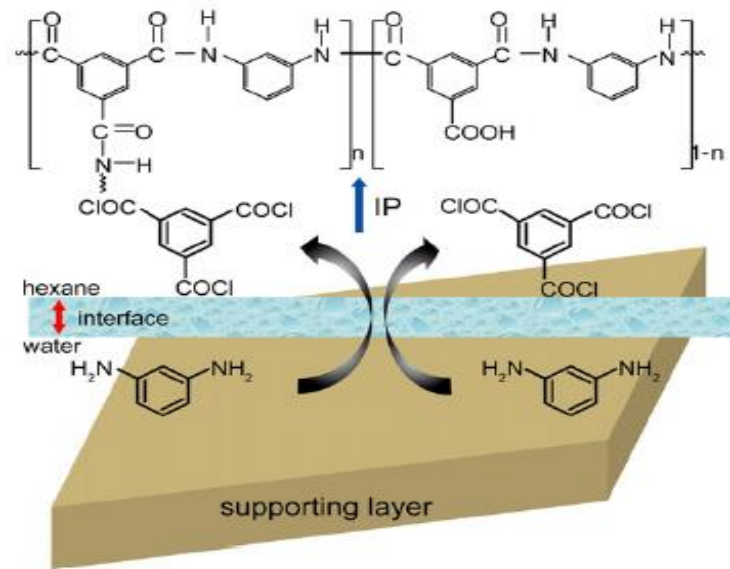


Figura 18. Representación esquemática de una membrana de capa fina compuesta con una película activa de poliamida establecida en la superficie de un sustrato microporoso.³⁹

3.7. Hipótesis

La modificación de las soluciones monoméricas durante la fabricación de membranas poliméricas de NF, aumentará el flujo de permeado de la membrana mejorando el rechazo de sales.

IV. EXPERIMENTAL

4.1. Reactivos

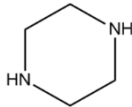
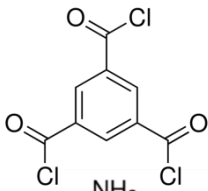
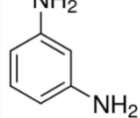
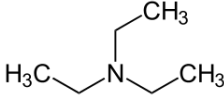
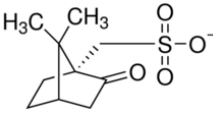
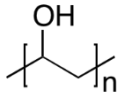
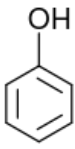
Las especificaciones de los reactivos utilizados en todas las soluciones se muestran en la tabla 2 y 3.

Tabla 2. Reactivos utilizados para los procesos de fabricación de membranas microporosas de soporte.

Nombre de reactivo	Estructura	Peso molecular
Polieterimida (PEI)		...
Polisulfona (PS)		35 000
Solvente		
<i>N</i> -metil-2-pirrolidona (NMP)		99.13
Ácido propiónico (PA)		74.08
Bromuro de Litio	LiBr	86.85
Tierra de Diatomeas	SiO ₂ _nH ₂ O	N/D

ND: No determinado

Tabla 3. Reactivos utilizados para el proceso de fabricación de membranas poliméricas de NF.

Nombre de reactivo	Estructura	Peso molecular
Piperazina (PIP)		86.14
Ácido 1,3,5-benzenotricarboxílico (TMC)		265.48
<i>m</i> -fenilendiamina (MPD)		108.14
Trietilamina (TEA)		101.19
Ácido canforsulfónico (CSA)		249.33
Óxido de Aluminio (0.05 μ m)	Al_2O_3	101.96
Alcohol polivinílico (PVA)		205
Fenol		94.11
VM&P Naptha	Mezcla de solventes orgánicos	N/D

ND: No determinado

4.2. Equipo

A continuación, se muestran las especificaciones de los equipos utilizados para la caracterización de las membranas microporosas de soporte y de nanofiltración.

- a) Valor-A (permeabilidad); se lleva a cabo una filtración de flujo cruzado con una presión aplicada de 40 psig a 25 °C, usando agua desionizada como alimentación (figura 19).
- b) Microscopía electrónica de barrido (SEM) (TESCAN, VEGA3); las micrografías de superficie y sección transversal de las membranas poliméricas se analizaron por dicho método, investigando la estructura física de las membranas.
- c) Microscopía de fuerza atómica (AFM) (AFM WorkShop, CS-3230), equipado con un escáner de 50 μm (modelo: PS 50-50-15); las muestras fueron analizadas por AFM para determinar la rugosidad en la superficie de las membranas, se utilizó el software Gwydion 2.40 para procesar los datos.
- d) Espectroscopia de Infrarrojo (FT-IR) (Termo Fisher, Modelo; Nicolet iS5); los espectros de IR corroboraron la formación de la película formada y su composición.
- e) Medidor de Ángulo de Contacto (Dataphysics Instruments GmbH, OCA 15 SEC); nos proporcionó la hidrofiliidad o hidrofobicidad de la membrana.
- f) Potencial Z. (Anton Paar GmbH, Graz Austria, model: SurPASS); para establecer el potencial eléctrico en la superficie de los materiales.

4.3. Preparación de membranas microporosas de soporte

Las membranas microporosas de soporte de PS (P3500) y PEI se prepararon vía IF. En la tabla 4 se muestran los parámetros de fabricación.

Tabla 4. Parámetros de fabricación de membranas microporosas de soporte.

Membrana	Polímero	Material poroso (% p/v)	Aditivos	Solvente	Papel soporte	Espesor de navaja (1/1000 ")
AV-1	PEI			NMP:PA	AWA # 16-1	8
AV-2	PS			NMP:PA	AWA # 16-1	8
AV-3	PS			NMP:PA	AWA # 16-1	8
AV-4	PEI			NMP:PA	AWA # 16-1	8
AV-5	PS		LiBr	NMP:PA	Hollytex 3329	8
AV-6	PS	D.E.=1.0	LiBr	NMP:PA	Hollytex 3329	8
AV-7	PS	D.E.=5.0	LiBr	NMP:PA	Hollytex 3329	8
AV-8	PS	D.E.=10.0	LiBr	NMP:PA	Hollytex 3329	8
AV-9	PS	D.E.=9.5	LiBr	NMP:PA	AWA # 61	8
AV-10	PS	D.E.=10.0		NMP:PA	AWA # 61	8
AV-11	PEI			NMP:PA	AWA # 61	6
AV-12	PEI			NMP:PA	Ahlstrom 3706	5
AV-13	PEI	D.E.=2.5		NMP:PA	Ahlstrom 3706	5
AV-14	PEI	D.E.=5.0		NMP:PA	Ahlstrom 3706	5
AV-15	PEI	D.E.=7.5		NMP:PA	Ahlstrom 3706	5
AV-16	PEI			NMP:PA	Ahlstrom 3706	6

* Velocidad de moldeo = 25 ft/min

PEI = 13.91 % (p/v)

PS = 15.0 % (p/v)

La solución de moldeo de la membrana de PS se preparó disolviendo 15.0 % (p/v) en una mezcla de solventes de 1-metil-2-pirrolidona (NMP): ácido propanoico (PA) con una relación molar 1:1, colocándola en una botella de vidrio color ámbar, bajo una lámpara a una temperatura ~50 °C, por alrededor de 48 horas hasta obtener una

solución polimérica uniforme. Por otro lado, un proceso similar se llevó a cabo para la fabricación de la membrana de PEI, excepto que se obtiene una solución de PEI de 13.91 % (p/v), disuelta en una mezcla de NMP: PA con una relación molar 2.38:1.

Se utilizaron distintos tipos sistemas en la fabricación de las membranas microporosas de soporte, de los cuales son dos sistemas continuos (figura 19 y 20) y un sistema semicontinuo mostrado en la figura 22 para las membranas con Tierras diatomeas.

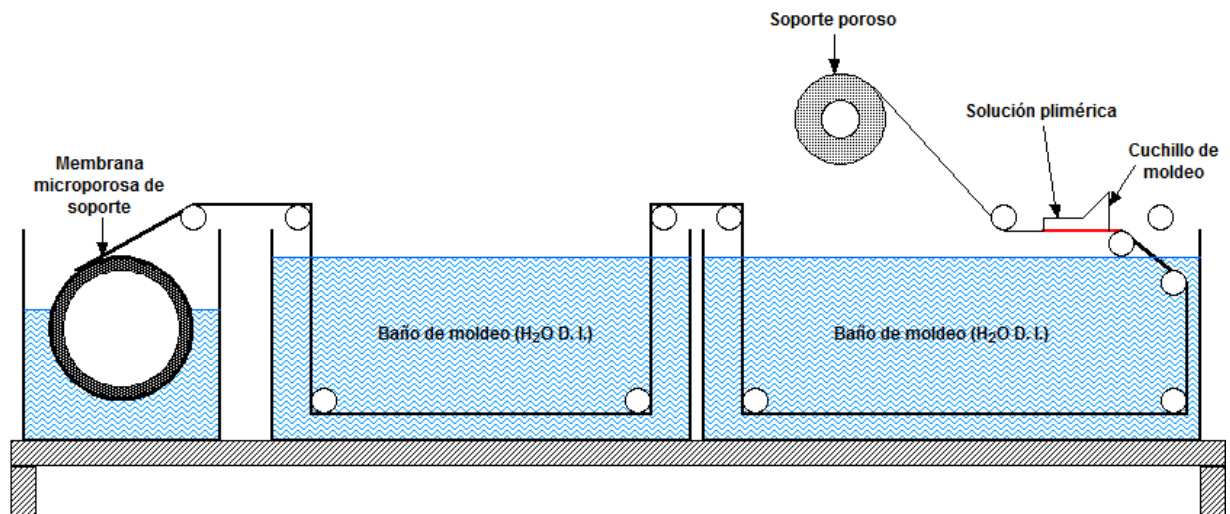


Figura 19. Diagrama esquemático del sistema 1 de moldeo en continuo de membranas microporosas de soporte, por método de IF.

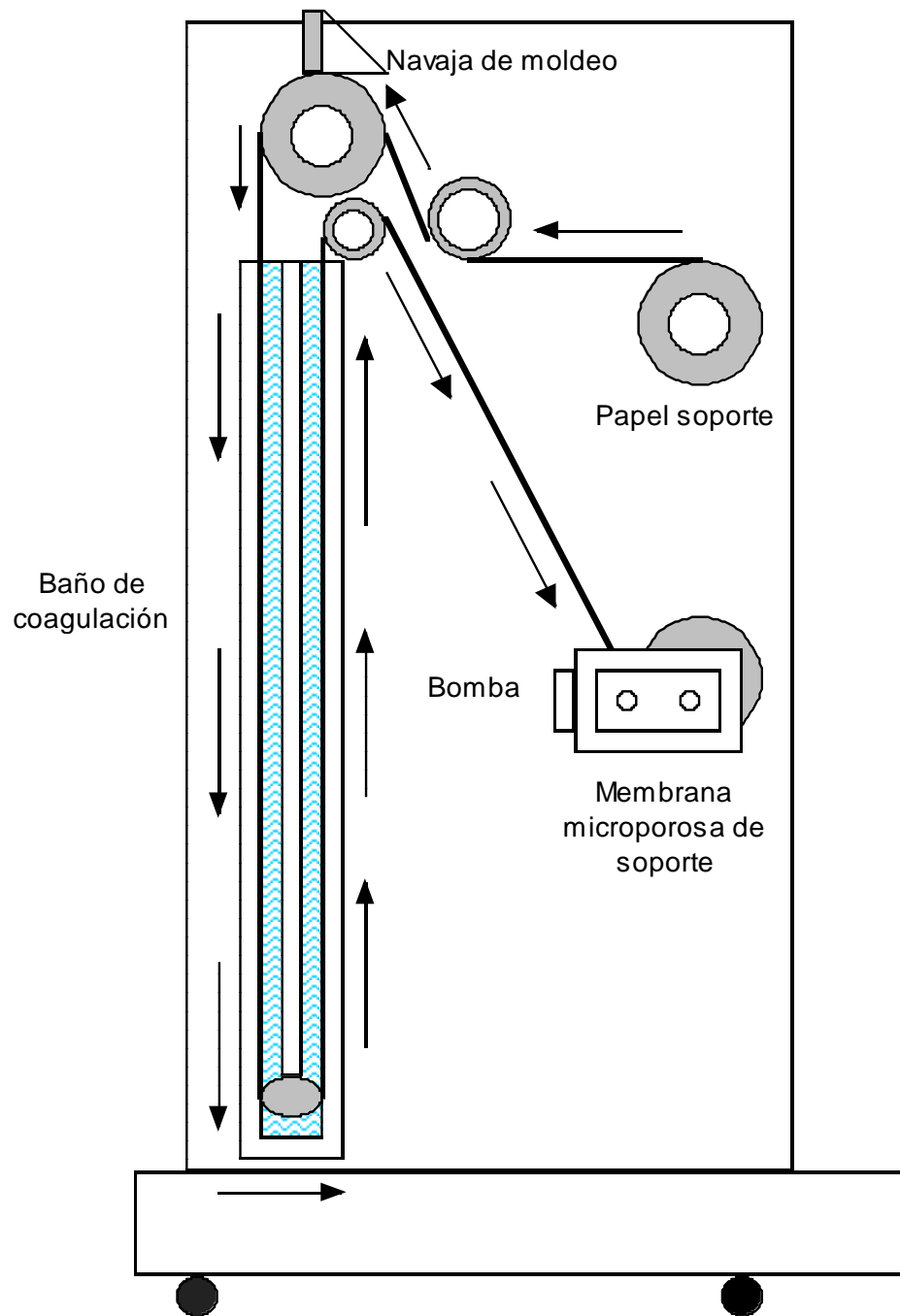


Figura 20. Diagrama esquemático del sistema 2 de moldeo en continuo de membranas microporosas de soporte, por método de IF.

4.3.1. Evaluación del efecto de secado en las membranas microporosas de soporte con y sin adición de TEA-CSA.

El tratamiento térmico dado a la membrana de nanofiltración como etapa final del proceso, es primordial para la eliminación de restos de solvente y detener cualquier tipo de reacción que continúe llevándose a cabo al final del proceso de polimerización. Este último paso afecta a toda la estructura de la membrana, por lo tanto, en este apartado se evaluó el efecto de la adición de la sal de amina TEA-CSA directamente sobre la membrana microporosa de soporte.

Para esta sección se utilizaron las membranas microporosas de soporte fabricadas utilizando el polímero PEI.

Para llevar a cabo esta prueba se preparó una solución de 3 % p/v de TEA-CSA en agua destilada. La membrana húmeda se sumergió en la solución de TEA-CSA 3 % p/v durante 10 minutos. Finalmente, la membrana se secó a 80 °C.

Para la evaluación de estas membranas se determinó el valor-A a una presión de operación de 40 psig.

4.3.2. Preparación de membranas microporosas de soporte con inclusión de tierras diatomeas

Para la fabricación de membranas microporosas de soporte se llevó a cabo la evaluación del uso de distintos papeles de soporte, así como el efecto de la concentración de tierras diatomeas en las propiedades mecánicas (espesor) de las membranas. Las metodologías utilizadas se explican en los siguientes puntos.

4.3.2.1. Evaluación del uso de distintos papeles de soporte

En esta sección del trabajo experimental se evaluó el uso de distintos papeles de soporte con diferentes espesores, usando una solución de PS = 15.5 % (p/v), NMP = 83.5 % (p/v) y LiBr = 1.0 % (p/v), con una concentración de diatomita del 10 % (p/v). Los papeles de soporte evaluados fueron, las características de los papeles soporte utilizados se muestran en la tabla 5.

Tabla 5. Especificaciones de las membranas microporosas preparadas con distintos papeles soporte.

Membrana microporosa de soporte	Soporte	Espesor
AV-x	Hollytex 3329	5/1000 "
AV-y	AWA #61	3.2/1000 "

Estas membranas se fabricaron por el método de "Hand-Casting", es decir, de manera manual utilizando los materiales que se muestran en figura 21, el cual consiste en colocar la solución polimérica por debajo de la navaja de moldeo y arrastrar la misma con la navaja a lo largo de la superficie del papel soporte. Inmediatamente es colocada en un baño de coagulación (H₂O D.I.) y se deja un par de minutos para eliminar el solvente presente aun en la membrana formada.

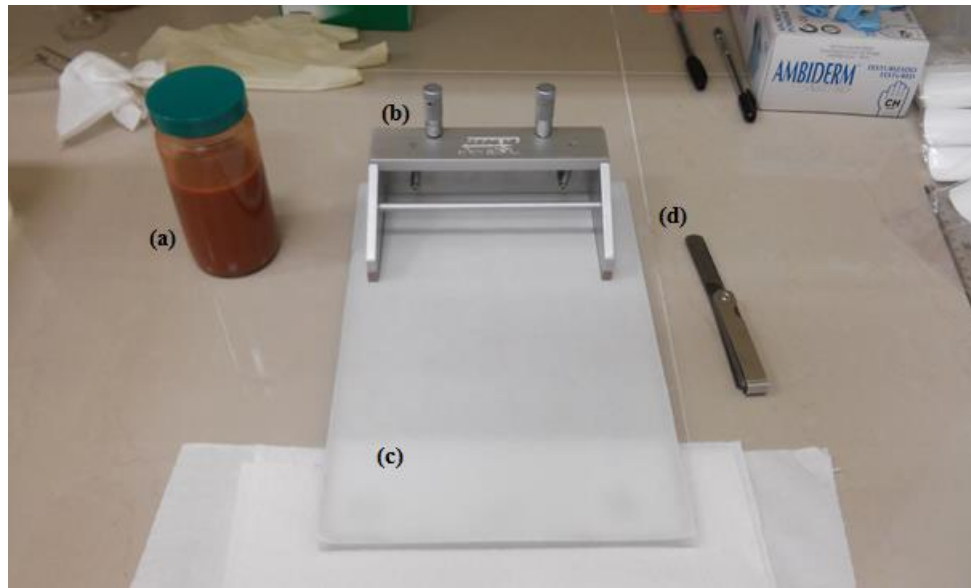


Figura 21. Imagen de material de moldeo tipo “Hand-casting”; (a) Solución polimérica; (b) Navaja de moldeo (25 cm de ancho aprox.); (c) Papel soporte colocado sobre una base de cristal; (d) Medidor de espesor.

4.3.2.2. Evaluación de la concentración de tierras diatomeas

Se prepararon membranas microporosas de soporte a distintas concentraciones de diatomita dispersas en las soluciones poliméricas.

Las primeras membranas se prepararon en una solución de PS (15.5 % (p/v)), NMP (83.5 % (p/v)) y LiBr (1.0 % (p/v)), las concentraciones de diatomita utilizadas se muestran en la tabla 4, que corresponden a las membranas AV 5 a 8. Posteriormente se prepararon membranas microporosas de soporte en solución de PEI (13.91 % p/v), NMP:PA (2.38:1), las concentraciones utilizadas en estas membranas se muestran en la tabla 4 que corresponden a las membranas AV-12 a 15.

Ambas soluciones se mantuvieron en agitación por 72 horas aproximadamente, hasta obtener una solución completamente homogénea, y se dejó reposar 1 hora aproximadamente antes de la preparación de la membrana para eliminar las burbujas

presentes en el medio. Se utilizó un sistema semicontinuo esquematizado en la figura 22 para la fabricación de estas membranas.

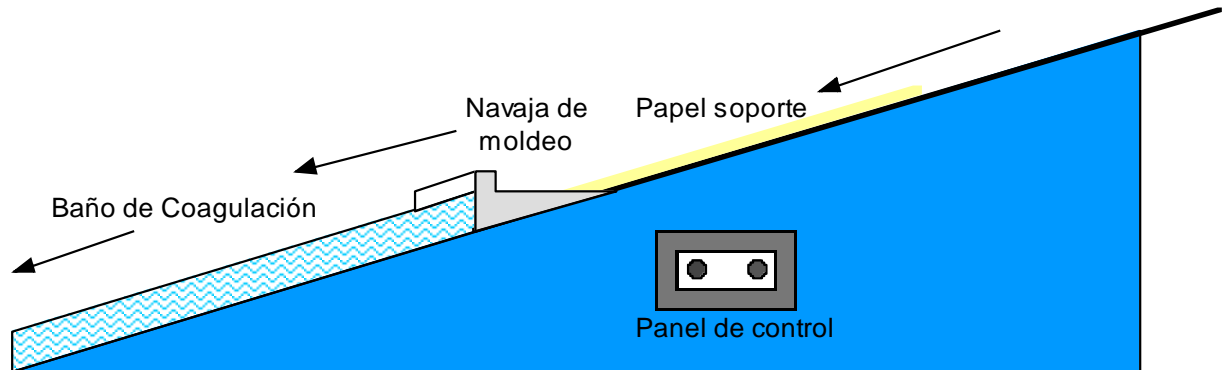


Figura 22. Esquema de sistema semicontinuo de laboratorio para la fabricación de membranas por el método de IF.

4.3.3. Caracterización de membranas microporosas de soporte

Las membranas microporosas de soporte fabricadas se caracterizaron determinando su valor-A en un sistema de flujo cruzado (figura 23) con el fin de determinar el flujo de permeado de agua pura, este sistema también se utilizó para la determinación del peso molecular límite (M.W.C.O. por sus siglas en inglés); se utilizaron soluciones de 1 % (p/v) de dextranos de tamaños conocidos y posteriormente se determinó el tamaño de poro promedio de las membranas porosas. Además, se llevó a cabo la medición del espesor de película y espesor total de las membranas, con el fin de evaluar las propiedades mecánicas de las membranas.

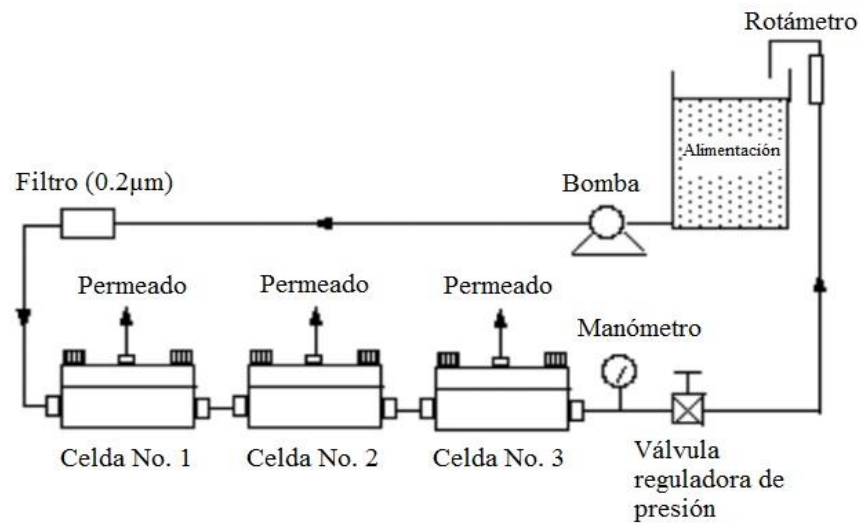


Figura 23. Sistema de evaluación (Valor-A, M.W.C.O. y rendimiento) de membranas microporosas de soporte y de NF.

Por otro lado, se realizó la caracterización por FT-IR de las membranas AV-1 y AV-2 con el fin de identificar las señales características correspondientes a los dos distintos polímeros utilizados (PS y PEI). Finalmente se seleccionaron las membranas microporosas de soporte con mejores características (permeabilidad, espesor) para la fabricación de las membranas de NF y se caracterizaron por SEM y AFM.

4.4. Preparación de membranas de NF

Todas las membranas de NF se fabricaron vía PI. Este proceso involucra la reacción Shotten-Baumann llevando a cabo una polimerización entre una solución acuosa de amina en solución acuosa y un cloruro ácido en solución orgánica, como se indica en la ecuación 1. El proceso de PI se describe en la figura 13. Se seleccionó la membrana de PEI para la preparación de la membrana de NF convencional, ya que presentó un valor-A más alto que la membrana de PS. A continuación, se corta una sección de 25.4 cm x 30.4 cm, se coloca en la solución acuosa conteniendo una mezcla de aminas

(PIP y MPD) y aditivos (TEA-CSA, PVA o Fenol), se elimina el exceso manualmente con un rodillo, para el caso de las membranas 1 a 30, y para el resto de las membranas el exceso se elimina colocando de manera vertical el vidrio que contiene la membrana de soporte con un ángulo de $\sim 90^\circ$ por 5 minutos. Posteriormente se sumerge en una solución orgánica utilizando el solvente (VM&P Naphta) con el cloruro ácido (TMC) con un tiempo de reacción de 1 minuto para todas las membranas, se coloca de manera vertical para eliminar el exceso de solución bajo flujo de nitrógeno por 1 minuto y de manera horizontal por 2 minutos.

Finalmente, las membranas reciben un tratamiento térmico a 80°C por 10 minutos. La membrana se corta en cupones pequeños $1.5 \times 3.5''$ ($3.81 \text{ cm} \times 8.89 \text{ cm}$) para ser evaluada y caracterizada.

4.4.1. Variación de la concentración de TMC

Un parámetro importante para la fabricación de una membrana de NF con alto rendimiento, es la concentración de sus monómeros, en este caso se variaron las concentraciones del cloruro ácido, uno de los más comunes en la fabricación de membranas de NF es el ácido 1,3,5-bencenotricarboxílico (TMC). Manteniendo la concentración constante de todos los compuestos en la solución de amina, se utilizaron las siguientes concentraciones que se muestran en la tabla 6, con los nombres de control respectivos de las membranas.

Tabla 6. Concentraciones de TMC en solución orgánica.

Membrana	Concentración de TMC (% p/v)
NF-12-AV-11-TMC(0.15)	0.15
NF-13-AV-11-TMC(0.3)	0.30
NF-14-AV-11-TMC(0.6)	0.60

La composición de la solución acuosa fue de: piperazina 3.0% (p/v), *m*-fenilendiamina (MPD) 0.06 % (p/v), sal de ácido canforsulfónico y trietilamina (TEA-CSA) 3-0 % (p/v).

4.4.2. Variación de la concentración de TEA-CSA

Como se mencionó en la sección III de este trabajo, la adición de sales de amina favorece significativamente las propiedades de las membranas poliméricas de NF, estas actúan como reguladores de pH durante la reacción, brindando además un soporte para la preservación de los poros de la membrana durante el tratamiento térmico final. En este caso se utilizó la sal formada por ácido canforsulfónico y trietilamina con una relación molar 1:1, las concentraciones utilizadas son mostradas en la tabla 7.

Tabla 7. Concentración de TEA-CSA en solución acuosa.

Membrana	Concentración de TEA-CSA (% p/v)
NF-15-AV-11-TEACSA(0.0)	0.0
NF-16-AV-11-TEACSA(1.5)	1.5
NF-17-AV-11-TEACSA(3.0)	3.0

La concentración de la amina PIP y MPD se mantuvieron constantes, utilizando como referencia los puntos anteriores en esta sección, con el fin de seleccionar las concentraciones de PIP y TMC que mostraron propiedades favorables en la eficiencia de las membranas obtenidas.

4.4.3. Variación de la concentración de PVA

Para la preparación de estas membranas se utilizó el PVA (21-205), el cual es soluble en agua aplicando calor, dicha la solución se preparó a un porcentaje de 1.0 % (p/v), y se diluyó para la preparación de todas las soluciones acuosas preparadas en esta sección. Utilizando esa solución como medio acuoso, se procedió a agregar el resto de los compuestos. Cabe mencionar que las concentraciones del resto de los monómeros permanecieron constantes, utilizando PIP 3.0 % (p/v), MPD 0.06 % (p/v), TEA-CSA 3.0 % (p/v), para la solución acuosa, y en fase orgánica se utilizó TMC 3.0 % (p/v).

Los nombres de las membranas y la concentración de PVA utilizados se muestran en la tabla 8.

Tabla 8. Concentración de PVA en solución acuosa.

Membrana	Concentración de PVA (% p/v)
NF-18-AV-11-PVA(0.25)	0.25
NF-19-AV-11-PVA(0.50)	0.50
NF-20-AV-11-PVA(1.0)	1.0

4.4.4. Variación de la concentración de PIP

Otro factor importante es la concentración de la amina. Para este trabajo en particular se utilizó una amina secundaria bifuncional, cíclica como la piperazina (PIP), utilizada comúnmente en la fabricación de membranas de NF, reportada como la amina más soluble en comparación con las aminas de cadenas lineales.¹¹ Las concentraciones utilizadas se muestran en la tabla 9.

Tabla 9. Concentración de PIP en solución acuosa.

Membrana	Concentración de PIP (% p/v)
NF-21-AV-11-PIP(1.0)	1.0
NF-22-AV-11-PIP(2.0)	2.0
NF-23-AV-11-PIP(3.0)	3.0

La concentración de los aditivos en la solución acuosa como MPD y TEA-CSA permaneció constante a 0.06 % (p/v) y 3.0 % (p/v), respectivamente, así como la concentración de TMC de 0.30 % (p/v).

4.4.5. Variación de la concentración de Fenol

En este trabajo se utilizó como aditivo adicional el Fenol, el cual se espera participe durante la formación de la capa fina compuesta, ayudando a la difusividad de los compuestos en la interfaz, favoreciendo la polimerización. Este aditivo se agregó en la fase acuosa, mientras que la concentración de PIP 3.0 % (p/v), MPD 0.06 % (p/v), TEA-CSA 3.0 % (p/v), para la solución acuosa, y en fase orgánica se utilizó TMC 3.0 % (p/v). Permaneció constante para todas las membranas de esta sección. La nomenclatura de las membranas, así como las concentraciones de fenol utilizadas, se muestran en la tabla 10.

Tabla 10. Concentración de Fenol en solución acuosa.

Membrana	Concentración de Fenol (% p/v)
NF-24-AV-11-Fenol(0.05)	0.05
NF-25-AV-11-Fenol(0.10)	0.10
NF-26-AV-11-Fenol(0.20)	0.20

4.4.6. Variación de la concentración de MPD

El MPD es la amina más utilizada en la fabricación de membranas de OI, ya que forma una capa fina compuesta tan densa, que impide el paso de iones monovalentes, permitiendo el uso de estas membranas en procesos de desalinización.

En este trabajo se utilizaron concentraciones muy bajas de MPD durante la preparación de todas las membranas de NF, sin embargo, se evaluó el efecto la concentración utilizada, considerando su participación en la formación de la cadena polimérica en conjunto con una amina cíclica como la PIP. Las concentraciones utilizadas se muestran en la tabla 11.

Tabla 11. Concentración de MPD en solución acuosa.

Membrana	Concentración de MPD (% p/v)
NF-27-AV-11-MPD(0.0)	0.0
NF-28-AV-11-MPD(0.06)	0.06
NF-29-AV-11-MPD(0.12)	0.12
NF-30-AV-11-MPD(0.24)	0.24

4.4.7. Caracterización de las membranas de NF

Las membranas obtenidas en esta sección fueron caracterizadas mediante las siguientes técnicas:

a) Rendimiento de las membranas

El rendimiento de las membranas fue evaluado utilizando una solución de alimentación de 2000 ppm de Mg_2SO_4 (sal polivalente estándar utilizada en la evaluación de membranas de nanofiltración comerciales) y una solución de 2000 ppm de NaCl para determinar el rechazo de sales monovalentes, la presión se mantuvo constante a 70 psig y una temperatura de 25 °C. Se utilizó agua desionizada para preparar la solución de alimentación. Mismas condiciones de utilizaron para determinar el flujo de permeado.

Las membranas se dejaron acondicionar a presión en el sistema por una hora, con el fin de eliminar la sal de amina utilizada durante su fabricación, y finalmente se toma la muestra en ml/min. La concentración se determinó mediante la relación de la conductividad de la solución de alimentación y el permeado obtenido. El rechazo de sales se calculó utilizando la ecuación 2.

$$R = [(1 - (C_p/C_f)] * 100 \quad (2)$$

Donde C_p es la concentración del permeado y C_f es la concentración de la solución de alimentación

b) Microscopía electrónica de barrido (SEM).

Con el fin de determinar el efecto de la concentración de los monómeros en la morfología de las membranas de NF elaboradas, se realizó una microscopía electrónica de barrido (SEM), tanto de manera superficial como de sección transversal. Todas las muestras se almacenaron en seco y sin presencia de luz, con el fin de evitar la posible degradación o pigmentación de la capa fina compuesta.

En el caso de las imágenes de sección transversal, se realizó una fractura superficial de la película delgada utilizando nitrógeno líquido para congelar y fracturar la membrana con el fin de preservar y mantener intacta la estructura interna y externa de cada muestra. Se colocaron muestras de $\sim 25 \text{ mm}^2$, en un porta muestras soportadas en una cinta conductora de grafito. Posteriormente las muestras son recubiertas con Au mediante *sputtering* y se procedió a colocarlas en el equipo para su análisis.

c) Microscopía de fuerza atómica (AFM).

Otra técnica importante en la caracterización de las membranas poliméricas es la microscopia de fuerza atómica (AFM), ya que proporciona datos importantes en cuanto a la morfología de la membrana, analizando la rugosidad de la superficie, en este caso de la capa fina compuesta. Factor importante, ya que entre mayor sea la rugosidad de una membrana, se cuenta con un área de contacto mayor y lo cual tiene un efecto positivo en cuanto a la permeabilidad de la membrana.

Para este análisis se cortaron muestras de 1 cm^2 de membrana, las cuales se colocan en un porta muestras y de manera manual se colocan en el equipo para su posterior análisis. Se realizó el análisis en al menos 3 puntos por muestra.

d) Ángulo de Contacto.

El análisis del ángulo de contacto es un factor que nos ayuda a conocer la hidropatía de las membranas, dándonos una idea de las condiciones que podrían favorecer el rendimiento de las membranas.

Para la preparación de las muestras, se hizo un lavado con agua desionizada durante 2 horas previo al análisis y secado, con excepción de la membrana NF-15-AV-11-TEACSA (0.0). El previo lavado tuvo como finalidad la eliminación de la sal formada

por el ácido canforsulfónico y la trietilamina, ya que debido a la desprotonación del grupo sulfóxido, las moléculas de agua son fácilmente atraídas hacia la superficie y poros de la membrana, alterando los resultados.

Para este análisis se colocó una muestra (previamente lavada) de membrana de 3 x 2 cm sobre un soporte. Posteriormente se agregó una gota de 6 μL a una velocidad de 7 $\mu\text{L/s}$ sobre la superficie de la membrana por el método de gota sésil, instantáneamente se toma una fotografía de la gota y se procede a hacer el cálculo del ángulo de contacto interno. Finalmente se tomaron lecturas del ángulo de contacto en al menos 3 puntos de la muestra por triplicado.

e) Potencial Z

La potencial zeta nos indica el potencial necesario para poder penetrar la capa iónica formada en la superficie de la membrana que corresponde al potencial donde se unen la capa difusa y la capa de Stern. Identifica de manera indirecta la carga superficial de la membrana.

Para esta técnica se colocaron dos muestras de membrana de 1 X 2 cm sobre dos soportes, que posteriormente se colocan dentro de una celda a un espesor no mayor a 1 mm, finalmente esta celda es montada en el equipo para llevar a cabo el análisis.

Se utilizó una solución electrolítica de KCl 0.001M y se controló el pH utilizando una solución de NaOH 1 M y HCl 1 M. Finalmente el potencial Z se determinó en un intervalo de pH de 3 a 10, se tomaron 3 lecturas para cada pH.

f) Espectroscopía de Infrarrojo (FT-IR)

Para corroborar la formación de la capa fina compuesta, se llevó a cabo la caracterización de las membranas por espectroscopía de infrarrojo. Para este análisis se desprendió la película delgada y se cortaron muestras de ~ 3 mm de la misma, colocándolas en el equipo para su posterior análisis.

g) Análisis Termogravimétrico (TGA)

Otro método de comprobación de la formación de la capa fina compuesta utilizado es el TGA, basado en la medición de la variación de la masa de una muestra, la cual se somete a distintas temperaturas que van en aumento de manera exponencial a una atmósfera controlada, identificando los componentes que se degradan conforme la temperatura aumenta.

Se llevó a cabo la caracterización de las membranas por TGA, para este análisis se separó cuidadosamente la película delgada del soporte, colocando 2 mg de muestra en el equipo. Todas las muestras se corrieron a una rampa de temperatura de 20 °C/min hasta alcanzar los 800 °C.

4.5. Preparación de una membrana de NF a partir de la membrana de soporte con inclusión de tierras diatomeas

En este apartado se prepararon membranas de NF utilizando las membranas microporosas de soporte con distintas concentraciones de tierras diatomeas, con base en la caracterización se seleccionaron las membranas con valor-A mayor, y mejores condiciones mecánicas (espesor, fragilidad y facilidad del desprendimiento de la película).

Estas membranas fueron fabricadas por el método de PI con una solución acuosa compuesta de PIP 3.0 % (p/v), MPD 0.06 % (p/v) y TEA-CSA 3.0% (p/v), y TMC 0.15 % (p/v) en VM&P Naphta para la solución orgánica.

4.5.1. Caracterización de membranas de NF con inclusión de Tierras Diatomeas

Estas membranas fueron caracterizadas evaluando su rendimiento utilizando una solución de alimentación de 2000 ppm de Mg_2SO_4 (sal polivalente estándar utilizada en la evaluación de membranas de nanofiltración comerciales a presión constante de 70 psig y una temperatura de ~ 25 °C. Se utilizó agua desionizada para preparar la solución de alimentación. Se dejó acondicionar a presión en el sistema por una hora, con el fin de eliminar la sal de amina utilizada durante su fabricación, y finalmente se toma la muestra en ml/min.

Para la evaluación de su morfología se caracterizaron por microscopía electrónica de barrido (SEM) además se realizó un mapeo por Espectroscopía dispersiva de energía de Rayos-X (EDS), con el fin de identificar fracturas en la capa fina compuesta debido al tamaño de las partículas de Diatomita.

4.6. Preparación de membranas de NF con adición de material poroso en soluciones monoméricas

Estas membranas fueron fabricadas por el método de PI utilizando Al_2O_3 con un tamaño de $0.05 \mu m$, con una concentración de 1.0 % p/v, el cual fue agregado a la solución acuosa con una concentración de PIP (3.0 % p/v), MPD (0.06 % p/v) y TEA-CSA (3.0 % p/v), variando la concentración de PVA de 0, 0.25, 1.0 y 2.0 % p/v. Por otro lado, la solución orgánica se mantuvo constante con una concentración de TMC de 0.30 % p/v en el solvente VM&P Naptha. Además, se preparó una membrana control siguiendo el mismo método, pero sin presencia de PVA y Al_2O_3 .

V. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1. Evaluación del efecto del periodo de secado en la membrana microporosa de soporte con y sin adición de TEA-CSA.

El efecto del uso de la sal TEA-CSA mostró grandes cambios en el flujo de permeado, cabe aclarar que las membranas utilizadas en esta prueba fueron fabricadas con el polímero PEI y mostrando un alto valor-A (tabla 12). Por otro lado, el polímero PEI es de naturaleza hidrofóbica cuando se encuentra seco, por lo que al ser utilizado en este estado como material de soporte dificulta el paso a través de la membrana formando una burbuja de aire dentro de los poros difícil de romper a una presión de operación de 70 psi (presión utilizada en las pruebas de permeabilidad de las membranas de NF), dando como resultado un valor-A de $23.0 \cdot 10^{-5} \text{ g/cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{atm}$ mostrado en la tabla 12, a una presión de 40 psi utilizados en este experimento. Por otro lado, la adición de esta sal permite un porcentaje de recuperación del 61.5 %, debido a, que es altamente soluble, permite con mayor facilidad el paso del agua a través de los poros de la membrana, ya que la membrana de soporte se encuentra cubierta de la misma. Los valores obtenidos en esta prueba se muestran en las tablas 12 y 13.

Tabla 12. Efecto del uso de TEA-CSA en la membrana AV-11 durante el tratamiento térmico comparada con la membrana sin tratamiento.

Membrana	Valor-A ($10^{-5} \text{ g/cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{atm}$)
AV-11 (húmeda sin TEA-CSA)	6578
AV-11 (seca a 80 °C/10 min)	23
AV-11 (Seca a 80 °C/10 min, con TEA-CSA)	4046

Tabla 13. Efecto del uso de TEA-CSA en la membrana AV-12 durante el tratamiento térmico comparada con la membrana sin tratamiento.

Membrana	Valor-A (10^{-5} g/cm ² ·s·atm)
AV-12 (húmeda sin TEA-CSA)	8929
AV-12 (seca a 80 °C/10 min)	35.6
AV-12 (Seca a 80 °C/10 min, con TEA-CSA)	5100

Keuhne y col.⁴⁹ reportan dos métodos para la adición de la sal de amina TEA-CSA, observando que, al utilizarlo previo a un tratamiento térmico, siendo un compuesto termoestable, protege la estructura de la membrana, evitando el colapso de los poros y manteniendo el flujo de permeado alto. Aunado a lo anterior Sun y col.⁵⁰ también observaron un efecto en la morfología de las membranas fabricadas con la adición de esta sal, mejorando su rendimiento en un 20 %.

5.2. Efecto del uso de distintos tipos de papel soporte

El uso de un soporte adecuado es de suma importancia, ya que confiere las primeras propiedades mecánicas a la membrana, si el soporte no permite la adecuada adhesión del polímero en el transcurso al baño de coagulación, es probable que el polímero una vez solidificado no se adhiera de manera adecuada y ocurra un desprendimiento. Por otro lado, si el soporte permite el paso de una cantidad excesiva de polímero a través del mismo se obtendrá una membrana rígida y difícil de manipular, ya que el polímero solidificaría dentro y fuera del soporte. Cabe mencionar que todas estas condiciones que se mencionan aplican para el proceso de IF utilizando una solución polimérica sin material poroso de ningún tipo. Al agregar Tierras diatomeas, que presentan un tamaño promedio de 0.3 μm , es posible que, teniendo un soporte con un tejido abierto, permita la incrustación de las partículas porosas. La tabla 14 muestra que el papel soporte Hollytex 3329 no permitió la determinación del espesor de la película, lo cual puede dar un indicio a una penetración más profunda del polímero en las fibras del papel soporte, a pesar de que esta podría ser una

característica positiva, el espesor total de la membrana podría afectar las propiedades mecánicas de la misma, ya que si esta es muy gruesa podría llegar a fracturarse durante la manipulación.

Tabla 14. Valores de permeabilidad y espesor obtenidos en la comparación del uso de distintos papeles de soporte.

Membrana	Soporte	Espesor de soporte	Valor-A	Espesor total	Espesor de película
AV-x	Hollytex 3329	5/1000 "	4667	8.5	N.D*
AV-y	AWA #61	3.2/1000 "	6755	6.1	3.3

N.D* en esta membrana no fue posible separar la película del soporte, por lo que no se determinó su espesor.

Todos los papeles soporte utilizados son de denominación “Non-woven” o no tejido, lo que ayuda a retener la solución polimérica en la superficie por más tiempo antes de llegar al baño de coagulación.

5.3. Efecto de la concentración de tierras diatomeas en la fabricación de membranas de soporte por el método de IF.

Los valores de permeabilidad obtenidos en la caracterización de las membranas microporosas de soporte (modificadas con tierras diatomeas) muestran un aumento significativo en el valor-A al aumentar la concentración de tierras diatomeas, lo cual favorece el flujo; sin embargo, el espesor aumenta al aumentar también la concentración de diatomita, lo cual puede resultar perjudicial para las propiedades

mecánicas de la membrana y durante su manipulación, los resultados obtenidos en esta prueba se muestran en la Tabla 15.

Los resultados obtenidos muestran una disminución del valor-A entre la membrana AV-5 y AV-6, así como un aumento en el espesor de la membrana. Este último podría explicar la disminución en la permeabilidad al agregar las tierras diatomeas y aumentar el espesor de la película, dado que al aumentar la concentración de tierras diatomeas en la membrana AV-7 podemos ver el aumento de la permeabilidad, el cuál en esta ocasión podemos atribuir a la porosidad que confieren las tierras diatomeas a la película polimérica.

Tabla 15. Valores de permeabilidad y espesor de membranas microporosas de soporte preparadas con varias concentraciones de diatomita durante el proceso de IF.

Membrana	Concentración diatomita (% p/v)	Valor-A	Espesor total (1/1000")	Espesor de película
AV-5	0	5423	8	ND
AV-6	1	4648	9	ND
AV-7	5	6972	10	6
AV-8	10	9484	12.7	ND

N.D* en esta membrana no fue posible separar la película del soporte, por lo que no se determinó su espesor.

El aumento en la concentración de la diatomita afecta la viscosidad de la solución, lo cual a su vez provoca un esfuerzo cortante mayor que favorece más arrastre de solución a través de la navaja de moldeo, y como consecuencia formando una membrana mucho más gruesa.

Una vez obtenidos los resultados, se optó por elegir la concentración más favorable y se preparó una membrana con una concentración del 10 % p/v de diatomita en una solución polimérica de PS (3500) = 15 % p/v, NMP:PA (85 % p/v), en relación molar

1:1. Esta membrana fue preparada en un sistema continuo que se muestra esquematizado en la figura 24.

Como parte de la caracterización de estas membranas se tomaron imágenes SEM de la membrana seleccionada para la fabricación de las membranas de NF (Figura 24), donde se puede observar que, en comparación con las imágenes SEM superficiales de las membranas preparadas sin tierras diatomeas, se tiene una mayor cantidad de grietas en la superficie, lo cual puede ser un factor importante en la formación de la capa fina de poliamida. Al presentar mayor cantidad de huecos o grietas en este caso, se aumenta el área activa de la membrana, favoreciendo el flujo de permeado de la membrana de NF. Sin embargo, en los círculos de color rojo se señalan grietas de gran tamaño que fracturan la película, permitiendo el paso libre del agua, y evitando el rechazo de cualquier tipo de soluto, lo cual podría ser perjudicial para la formación de la capa fina compuesta, ya que al ser demasiado grandes esta podría crecer durante la reacción hacia el interior de la grieta, ~~sin~~ alcanzar a cubrirla la película de poliamida.

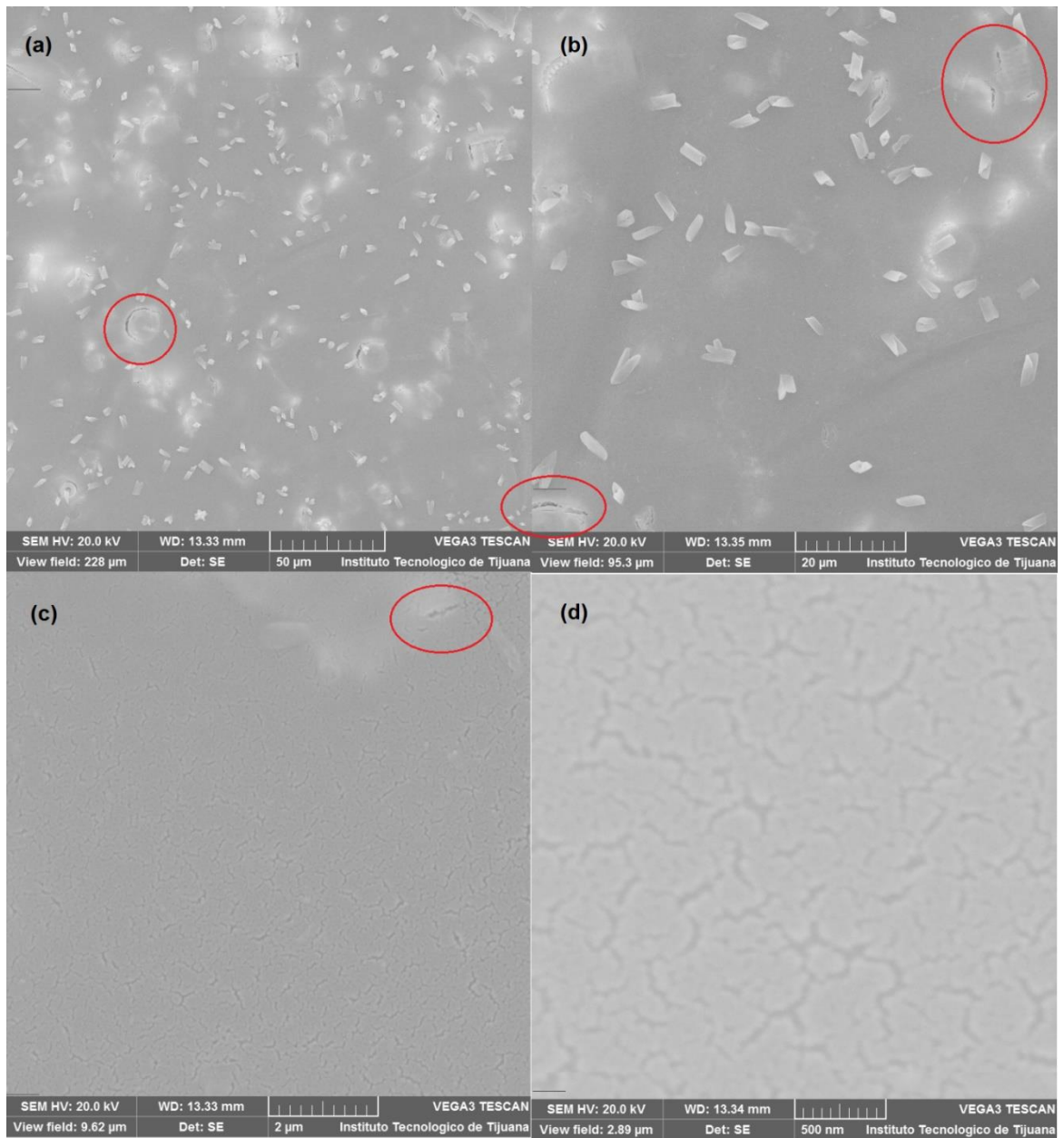


Figura 24. Imagen superficial SEM de membrana microporosa de soporte AV-10 (PS = 15 % p/v), preparada con 10 % p/v de diatomita en la solución polimérica, (a) 50 μm; (b) 20 μm; (c) 2 μm; (d) 500 nm.

5.4. Caracterización de membranas microporosas de soporte

Los resultados muestran que la membrana de PEI presenta mayor permeabilidad en comparación con la membrana de PS, lo cual puede indicar una estructura con mayor cantidad de poros o imperfecciones en la superficie o la presencia de poros de mayor tamaño en la membrana de PEI como se muestra en la Tabla 16.

Tabla 16. Valor-A, espesor (de película y total) y Peso Molecular Límite.

Membrana	Polímero	Valor-A (10^{-5} g/cm ² ·s·atm)	Espesor (μm)		Peso Molecular Límite
			Total	Capa fina	
AV-1	PEI	5158	165	97	500<MWCO>2000 KDa
AV-2	PS	3679	167	109	

Las micrografías SEM de la superficie de ambas membranas (figura 25) corroboran que la membrana de PEI presenta mayor cantidad de poros e imperfecciones en la superficie, en comparación con la membrana de PS, coincidiendo con lo reportado por Hwang y col.⁵³ en donde las membranas de PEI presentan macroporos que facilitan el paso del agua a través de esta.

Como se puede observar en la figura 25, los poros que presenta la membrana fabricada con PEI, son de mayor tamaño, los cuales favorecen la permeabilidad de la membrana de acuerdo con los resultados del rendimiento. Sin embargo, no todos los poros presentes en la superficie permiten el paso libre del agua a través de esta, esto se le contribuye en mayor medida a la estructura interna de la membrana. Lo anterior se muestra en las siguientes micrografías SEM de corte transversal que revelan que no hay una diferencia significativa en la estructura formada al utilizar distintos polímeros (figura 26).

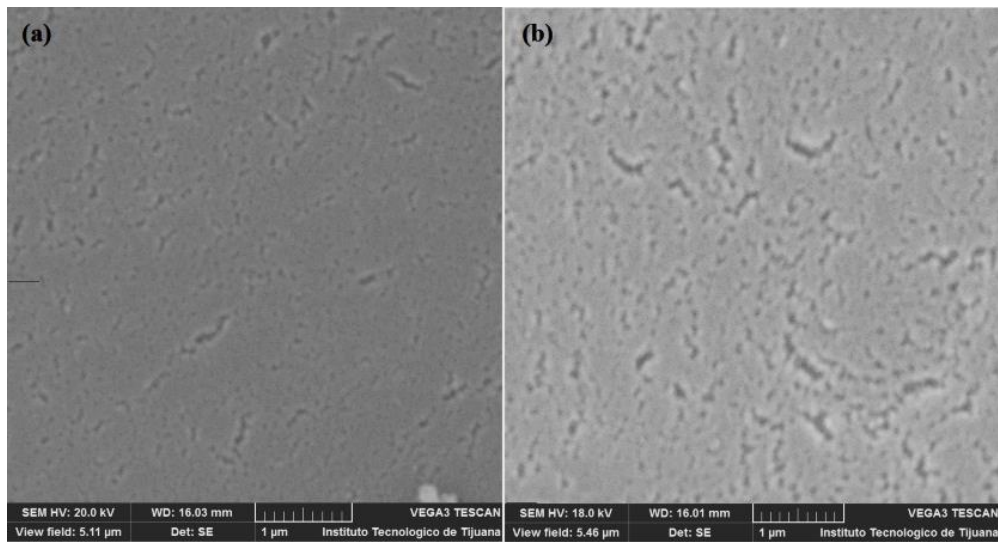


Figura 25. Imágenes SEM superficie de membranas microporosas (a) PS (15 % p/v); y (b) PEI (13.91 % p/v).

Por otro lado, la estructura de la membrana de PS parece ser más compacta, lo que también concuerda con la baja permeabilidad obtenida en comparación con la membrana de PEI. Kools²¹ reporta que el uso del solvente NMP en la solución polimérica para la fabricación de estas membranas promueve una estructura llamada en forma de “Dedos”; sin embargo, al cambiar el radio molar de los solventes con un compuesto ácido, la estructura de la membrana microporosa tiende a adquirir una forma más esponjosa, como se muestra en los resultados obtenidos, esto debido a que la solidificación del polímero será mucho más rápida si solo se tiene el solvente NMP. Kools²¹ menciona que al agregar otro solvente a la fase orgánica donde se encuentra el polímero este retrasa el proceso de solidificación y deposición del polímero. Por lo cual, entre mayor sea la velocidad en la que se separan el solvente del polímero mayor cantidad de canales (estructura de “dedos”) se observaron en la estructura de la membrana, por lo tanto, al agregar otro solvente que retrase el proceso, la separación será más lenta y la estructura tendera a ser tipo “esponja”.

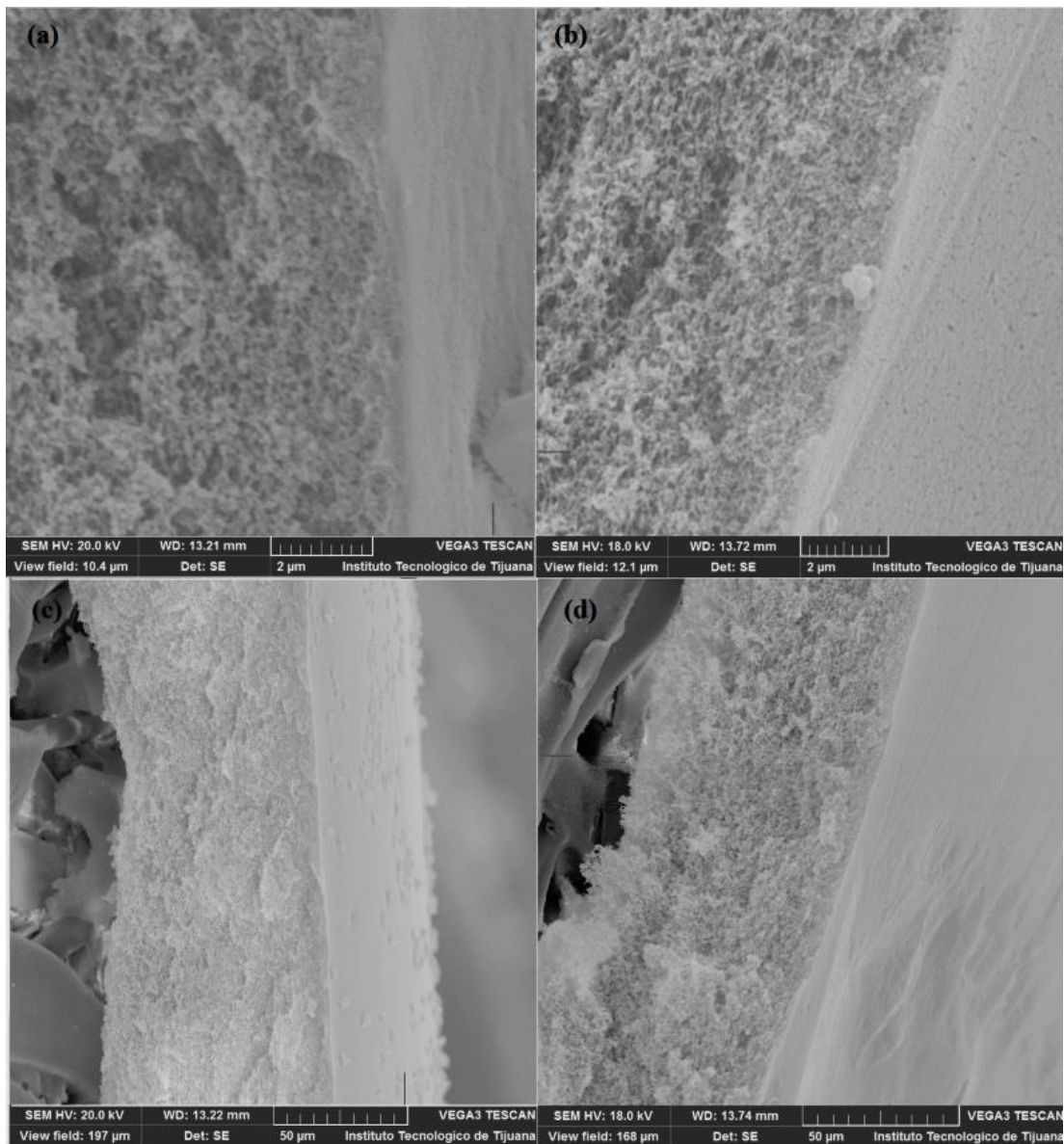


Figura 26. Imágenes SEM de corte transversal (a y c) PS 15 % (p/v); (b y d) PEI 13.91 % (p/v).

El estudio de AFM, revela que la membrana de PEI presenta una mayor rugosidad, en comparación con la de PS, esto causado posiblemente por la presencia de macroporos o canales en la superficie de la membrana. Los valores de la rugosidad promedio obtenidos fueron 202.3 nm para la membrana de PS y 89 nm para la membrana de PEI. Sin embargo, aún se consideran de muy baja rugosidad, lo que

podría favorecer un trabajo futuro en donde se evite el bioensuciamiento (figura 27), mientras que, por otro lado, la rugosidad aumenta el área superficial de contacto, por lo cual habría mayor superficie donde se podría formar la capa fina compuesta, mejorando muy probablemente el rendimiento en cuanto a rechazo de sales, de una membrana de nanofiltración fabricada usando este tipo de membranas como soporte.

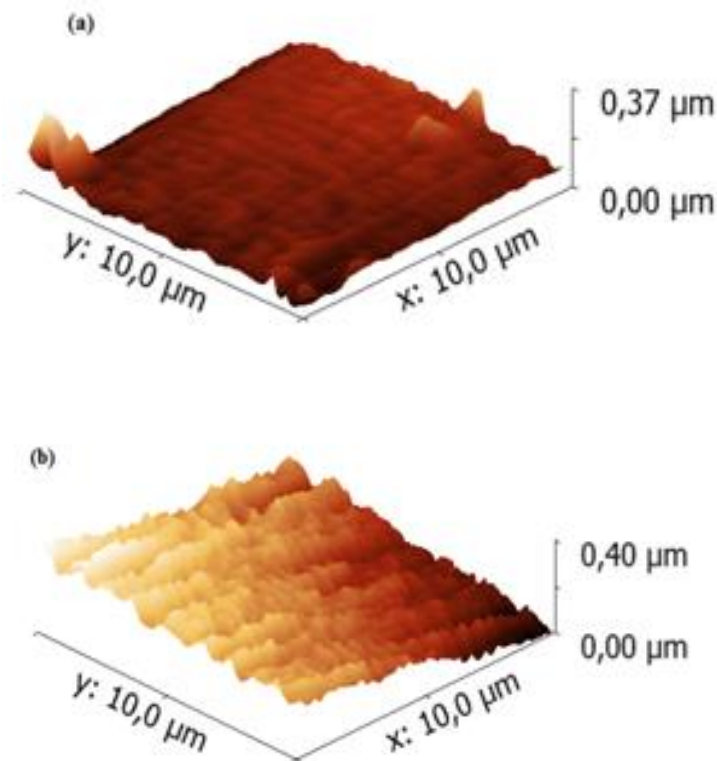


Figura 27. Imagen AFM (a) PS 15 % (p/v) y (b) PEI 13.91 % (p/v).

Por otro lado, al utilizar membranas con inclusión de material poroso en la superficie, dando como resultado una membrana más rugosa favorecería el contacto de este material en la superficie facilitando su adhesión. Además de proporcionar un área superficial activa y de contacto mucho mayor.

El estudio del ángulo de contacto revela que la membrana de PEI es ligeramente más hidrofóbica, en comparación con la membrana de PS, obteniendo ángulos de contacto de $75.4^\circ \pm 8.63$ y $63.18^\circ \pm 1.75$, respectivamente. Los resultados indican que, al tener un ángulo de contacto menor, la membrana de PS es menos hidrofóbica, lo cual no coincide con reportes anteriores, donde se reportan un ángulo de contacto para membranas de PS en NMP cercano a los 85° , y para las membranas de PEI por debajo de los 65° .⁴⁵

Lo anterior mencionado se puede deber en gran medida a factores como: polímero, solvente y no-solvente (baño de coagulación), utilizados en la fabricación de la membrana, ya que en trabajos anteriores se ha reportado el uso de solventes en el baño de coagulación y las mezclas de solventes en la solución polimérica.⁵³

Por otro lado, el alto ángulo de contacto de las membranas de PEI puede ser debido a la presencia de protuberancias en la superficie de la membrana, encontradas tanto en las imágenes SEM como en AFM. Estas pequeñas protuberancias producen un rompimiento de la gota haciendo que se expanda y el análisis del ángulo de contacto se vea alterado. Hwang y col.⁵³ presentan ángulos de contacto para las membranas de PEI y PS en solución con NMP de 63° y 85° , respectivamente; sin embargo, la membrana de PEI presentó una permeabilidad mucho mayor con respecto a la membrana de PS. Con base en los resultados observados durante las pruebas de permeabilidad, se decidió utilizar la membrana AV-1 (PEI) para la preparación de la membrana convencional de NF, como blanco de referencia de las membranas de NF de presión ultra baja con partículas porosas.

Finalmente, para corroborar la formación de la película en ambas membranas se realizó un estudio de IR. Los espectros se muestran a detalle en los anexos 1 y 2. Las señales características para ambas membranas se muestran en la tabla 13 y 14.

Tabla 13. Señales características de PS.

Posición de la banda (cm ⁻¹)	Grupo funcional	Asignación
2967.88	CH ₃	Estiramiento asimétrico o simétrico
1324, 1294	Ar-SO ₂ -Ar	Estiramiento asimétrico del grupo sulfona
1244	Ar-O-Ar	Estiramiento éter unido a grupo aromático
1169, 1151	Ar-SO ₂ -Ar	Estiramiento simétrico del grupo sulfona

Tabla 14. Señales características de PEI.

Posición de la banda (cm ⁻¹)	Grupo funcional	Asignación
2988	CH ₃	Estiramiento grupo metilo
1778	C=O	Estiramiento asimétrico
1478	C-H	Estiramiento (anillo aromático)
1358	C-N	Estiramiento (anillo ftalimida)
1275	C-O-H	Estiramiento
1237, 1076, 1014	Ar-O-Ar	Estiramiento éter unido a grupo aromático
848	-	Deformación del anillo aromático
743	-	Bending ftalimida

5.5. Caracterización de membranas de NF

5.5.1. Variación de la concentración de TMC.

Se observó en la figura 28, que la variación de TMC no tiene un efecto significativo en el rechazo de sales, no obstante, al aumentar su concentración se favorece el flujo de permeado de la membrana de NF. Ahmad y col. ⁴⁶ reportaron que el aumento en la concentración de TMC afecta el flujo de permeado negativamente, a tiempos de reacción menor a los 30 s se ve un cambio drástico en comparación con un tiempo de reacción de 60 s como en este caso. Debido a que la solución acuosa contiene surfactantes, que favorecen el transporte de las aminas a través de la interfase, el aumento de la concentración del TMC podría involucrar un aumento en la velocidad de la reacción.

Los resultados de la evaluación del rendimiento de las membranas de NF con variaciones en la concentración del TMC se muestran en la tabla 15.

Tabla 15. Rendimiento, rugosidad y ángulo de contacto de membranas de NF con variación de la concentración de TMC.

Membrana	GFD	Rechazo	Rugosidad (μm)		Angulo de contacto
		(%) MgSO ₄	Rms (sq)	Ra (Sa)	
NF-12-AV-11-TMC(0.15)	26.6	97.32	0.778	0.646	37.2°
NF-13-AV-11-TMC(0.30)	33.6	98.2	0.692	0.562	13.9°
NF-14-AV-11-TMC(0.60)	36.4	97.61	0.668	0.558	19.9°

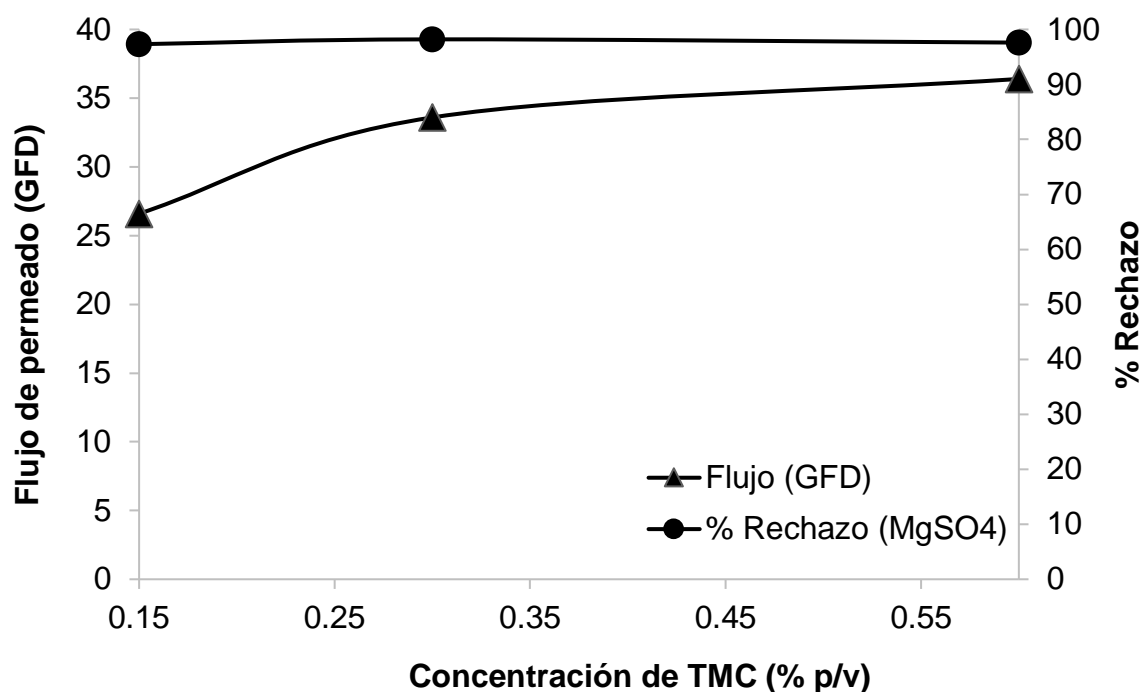


Figura 28. Desempeño del rechazo de sales MgSO_4 (2000 ppm) y flujo de permeado (GFD) variando la concentración de TMC.

En la figura 29 se observa una rugosidad que disminuye gradualmente al aumentar la concentración de TMC, lo cual puede ser indicador de lo anteriormente mencionado, ya que al haber mayor cantidad de moléculas disponibles la distribución podría ser más uniforme al llevarse a cabo la polimerización.

Por otro lado, al aumentar la concentración de TMC la cantidad de grupos carboxílicos e hidroxilos expuestos en la superficie también podría incrementar, disminuyendo el ángulo de contacto como se muestra en la tabla 15, lo cual tiene como resultado una membrana más hidrofílica debido a que la carga superficial tendería a ser más negativa.

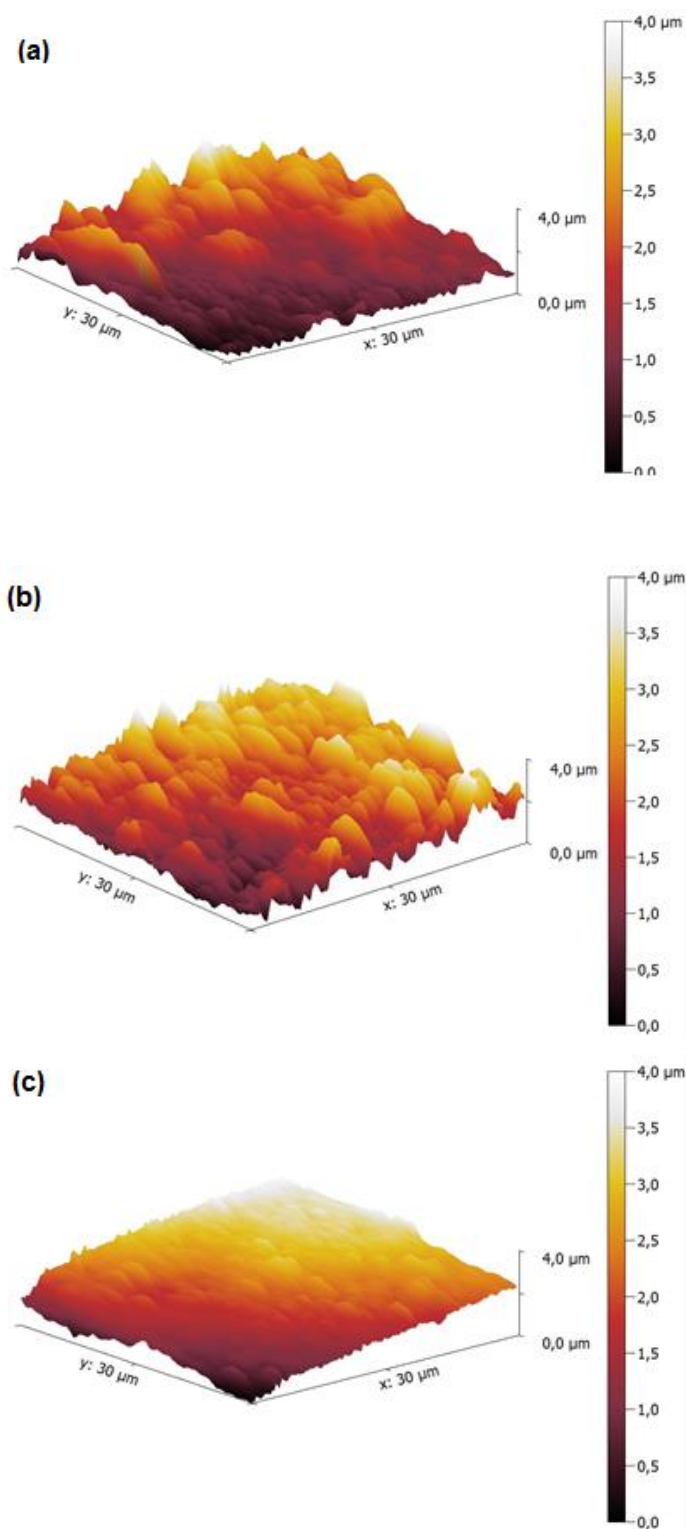


Figura 29. Imagen AFM de (a) TMC 0.15 % (p/v); (b) TMC 0.30 % (p/v); (c) TMC 0.60 % (p/v).

Las imágenes de SEM de superficie (figura 30) muestran la formación de nódulos al aumentar la concentración de TMC se observa la formación. Cuando pasa de una concentración de 0.15 % p/v a una concentración de 0.30 % p/v los nódulos tienden a estar más separados; sin embargo, cuando la concentración es mayor que 0.60 % p/v, la cantidad de nódulos se intensifica y estos se ven más uniformes en la superficie. Este cambio se observa claramente también en las imágenes SEM de sección transversal (figura 31) en donde se ve que la capa fina compuesta en la concentración menor es más uniforme, por otro lado, al ir aumentando la concentración de TMC esta capa superficial se ve más aglomerada formando los nódulos. Los resultados de AFM, sugieren que la capa fina formada con menor concentración puede ser más delgada, obteniendo una rugosidad mayor, influido por el soporte de PEI que reporta una alta rugosidad. Por otro lado, conforme aumenta la concentración de TMC Ahmad y col.⁴⁵ sugieren la formación de una capa de poliamida más gruesa, y la rugosidad disminuye como se observó en los resultados de AFM.

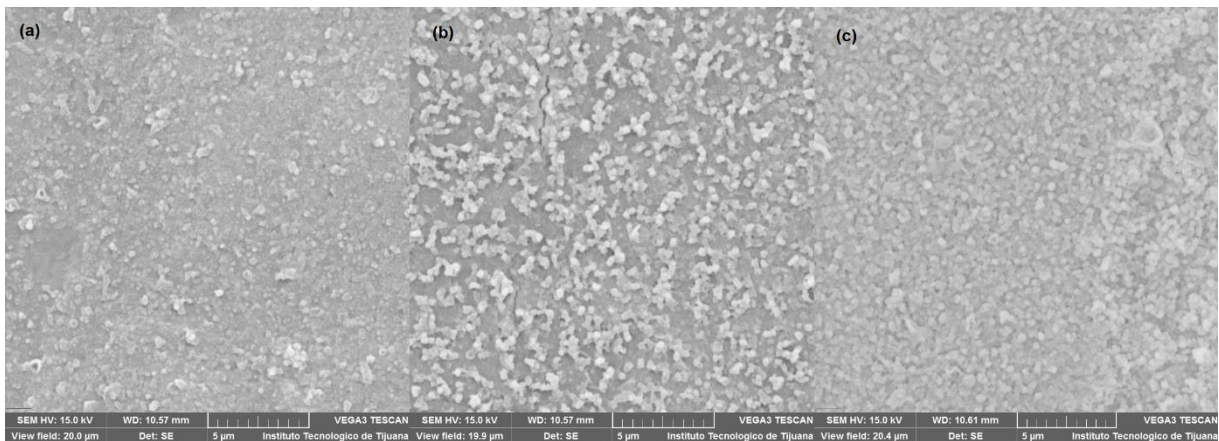


Figura 30. Imágenes SEM de superficie de membranas de NF: (a) TMC 0.15 % (p/v), (b) TMC 0.30 (% p/v) y (c) TMC 0.60 (% p/v).

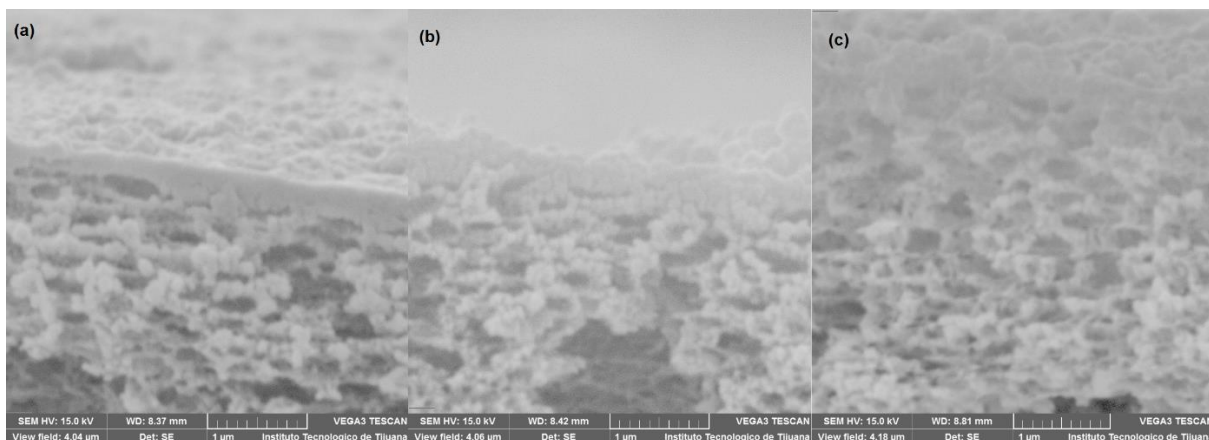


Figura 31. Imágenes SEM de sección transversal de membranas de NF: (a) TMC 0.15 % (p/v), (b) TMC 0.30 % (p/v) y (c) TMC 0.60 % (p/v).

Se realizó además un análisis termogravimétrico en donde se compararon los termogramas de las tres membranas con variación en la concentración de TMC, con respecto al soporte de PEI sin la capa fina compuesta, como se muestra en la figura 32. Se encontró que la degradación a 516 °C, que corresponde al polímero de PEI de la membrana microporosa de soporte, se desplaza alrededor de 10 °C hacia la derecha, esto probablemente debido a la presencia de la capa fina compuesta. Por lo tanto, la descomposición de la cadena polimérica comienza alrededor de los 433 °C aproximadamente. Al contrastar los termogramas (figura 32) de las membranas con la capa fina compuesta se atribuyó las pérdidas a 153, 213 y 316 °C a la presencia del solvente VM&P Naphta que contiene una mezcla de compuestos derivados del petróleo, como Xilenos con grados de descomposición casi de 200 °C, ya que en el termograma de la membrana microporosa de soporte no se muestra ninguna pérdida a estas temperaturas.

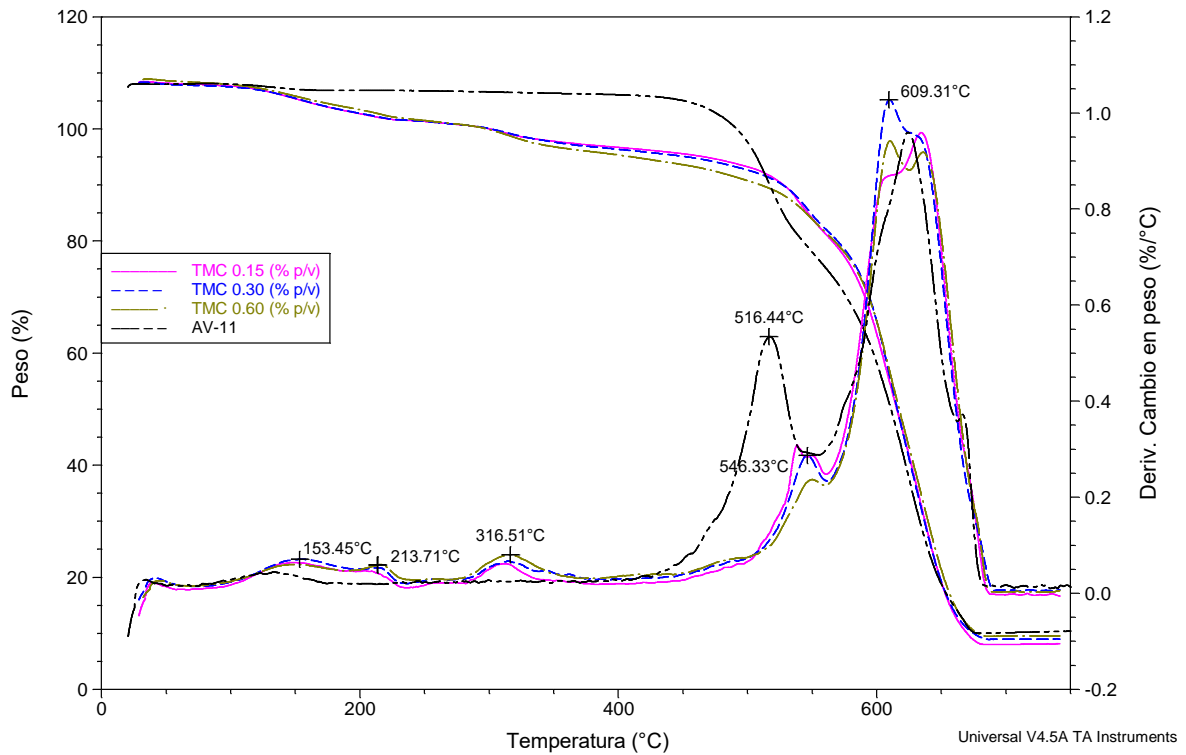


Figura 32. Termogramas de membrana microporosa de soporte AV-11 (PEI) y membranas de NF con variación en concentración de TMC (0.15, 0.3 y 0.60 % p/v).

5.5.2. Variación de la concentración de TEA-CSA

En la tabla 16 se muestran los valores del rendimiento de las membranas con variación de TEA-CSA.

En el caso particular de estas membranas se observa un incremento en el flujo de permeado al incrementar la concentración de la sal de amina; El rechazo de sales polivalentes como el caso del $MgSO_4$ no muestra un cambio significativo, mientras que sí hay una caída pequeña en el porcentaje de rechazo del NaCl al incrementar el flujo de las membranas (Figura 34), debido a que la sal de amina tiene varias funciones durante la PI, se observó además que al modificar otros parámetros como en el caso

del TMC, favorecen el flujo sin afectar el rendimiento de la membrana. Además, se observó una disminución en el ángulo de contacto, lo cual contribuye al aumento en el flujo de permeado, esto se podría deber a la presencia de los grupos sulfóxido desprotonados de la sal, que atraen fuertemente a las moléculas de agua, favoreciendo el transporte a través de los poros.

Tabla 16. Rendimiento, rugosidad y ángulo de contacto de membranas con variación de la concentración de TEA-CSA.

Membrana	GFD	Rechazo (%)		Rugosidad (μm)		Ángulo de contacto
		MgSO ₄	NaCl	Rms (sq)	Ra (Sa)	
NF-15-AV-11-TEACSA(0)	9.5	95.1	38.57	0.765	0.638	11.9°
NF-16-AV-11-TEACSA(1.5)	14.6	97.7	40.56	0.697	0.561	9.1°
NF-17-AV-11-TEACSA(3.0)	18.3	97.7	34.75	0.693	0.554	4.8°

Las imágenes SEM de superficie y sección transversal (figura 34 y 35) muestran un aumento en la cantidad de nódulos cuando se agrega la sal de amina TEA-CSA. Feinberg y Hoek⁵⁴ describen la función de la TEA como un eliminador del ácido al llevarse a cabo la reacción de polimerización, mientras que el CSA provee protección a la estructura de la poliamida durante los tratamientos térmicos. Por otro lado, Gosh y col.⁴⁷ mencionan que la TEA que no se encuentra emparejada con el CSA puede competir con el MPD cuando se tienen altas concentraciones de esta amina bifuncional; Sin embargo, las concentraciones utilizadas son demasiado pequeñas, permitiendo que el TEA actúe como un catalizador de la reacción entre el MPD y el TMC, mejorando los rendimientos de las membranas de NF.

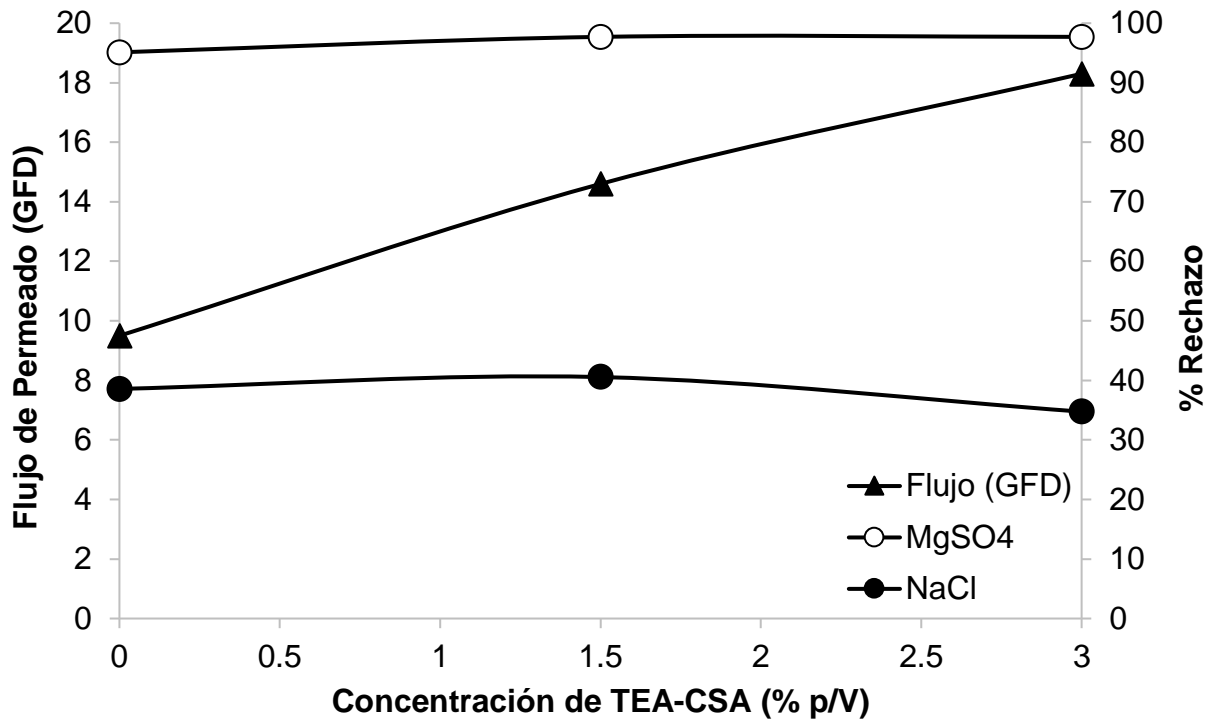


Figura 33. Desempeño del rechazo de sales $MgSO_4$ (2000 ppm) y $NaCl$ (2000 ppm) y flujo de permeado (GFD) variando la concentración de TEA-CSA.

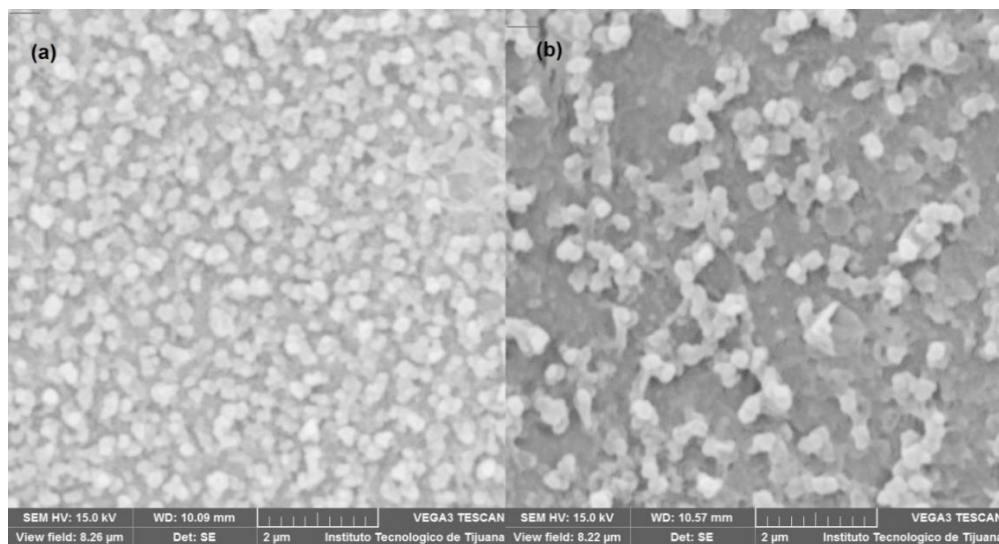


Figura 34. Imágenes SEM de superficie de membranas de NF: (a) TEA-CSA 0.0 % (p/v); (b) TEA-CSA- 3.0 % (p/v).

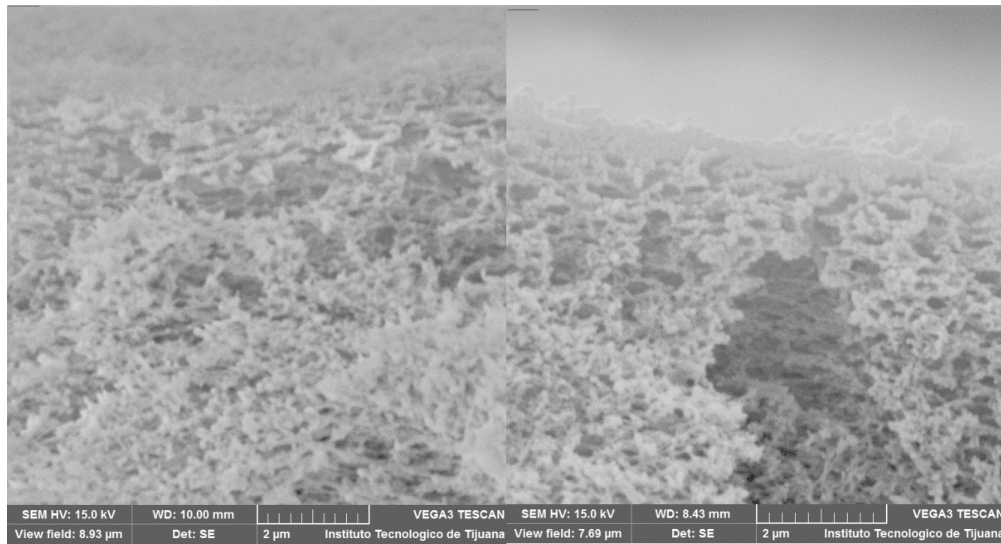


Figura 35. Imágenes SEM de sección transversal de membranas de NF: (a) TEA-CSA 0.0 % (p/v); (b) TEA-CSA- 3.0 % (p/v).

Xiang y col. ¹⁴ reportaron que el uso de sales de aminas como la TEA-CSA favorece significativamente las propiedades de las membranas, ya que este funciona como solución amortiguadora al momento de la polimerización en interfase, controlando el pH de la interfase y regulando el contenido de HCl, además funciona como un protector térmico, evitando el colapso de los poros durante el tratamiento térmico que se le da a la membrana de NF. Por último, cabe mencionar que promueve el flujo del agua a través de los poros por primera vez, eliminando la resistencia que podría causar la presencia de burbujas de gas dentro de las estructuras de la membrana.

En el análisis de potencial Z se observó que al aumentar la concentración de TEA-CSA, como lo muestra la figura 36, el punto isoeléctrico de las membranas se desplaza de un pH de 4.1 a 4.4 y 5.1 para las concentraciones de 0.0, 1.5 y 3.0 % (p/v), respectivamente. Todas las membranas presentan características de naturaleza anfótera de la superficie, es decir, que contiene tanto grupos ácidos (-COOH), como básicos (-NH₂/-NH- sin reaccionar y -CONH, NCON- formados tras la polimerización). Se sabe que -NH₂/-NH-, -CONH y NCON- contribuyen a un potencial superficial

positivo, mientras que $-\text{COOH}$ es responsable del potencial de superficie negativo. A un valor de pH más bajo, el ácido carboxílico no se disociará y la carga del grupo amino se convierte en predominante. Como resultado, las membranas muestran potencial de superficie positivo.⁵⁵ Sin embargo, como las membranas muestran un potencial más negativo en condiciones alcalinas, en comparación al potencial positivo en condiciones ácidas, es decir, que la densidad de grupos carboxílicos en la superficie es más fuerte que el grupo amino.

Al aumentar el pH la membrana con una concentración de 1.5 % (p/v) el potencial superficial de la membrana se vuelve más negativo en comparación con las otras, lo cual sugiere una mayor presencia de grupos carboxílicos en la superficie.

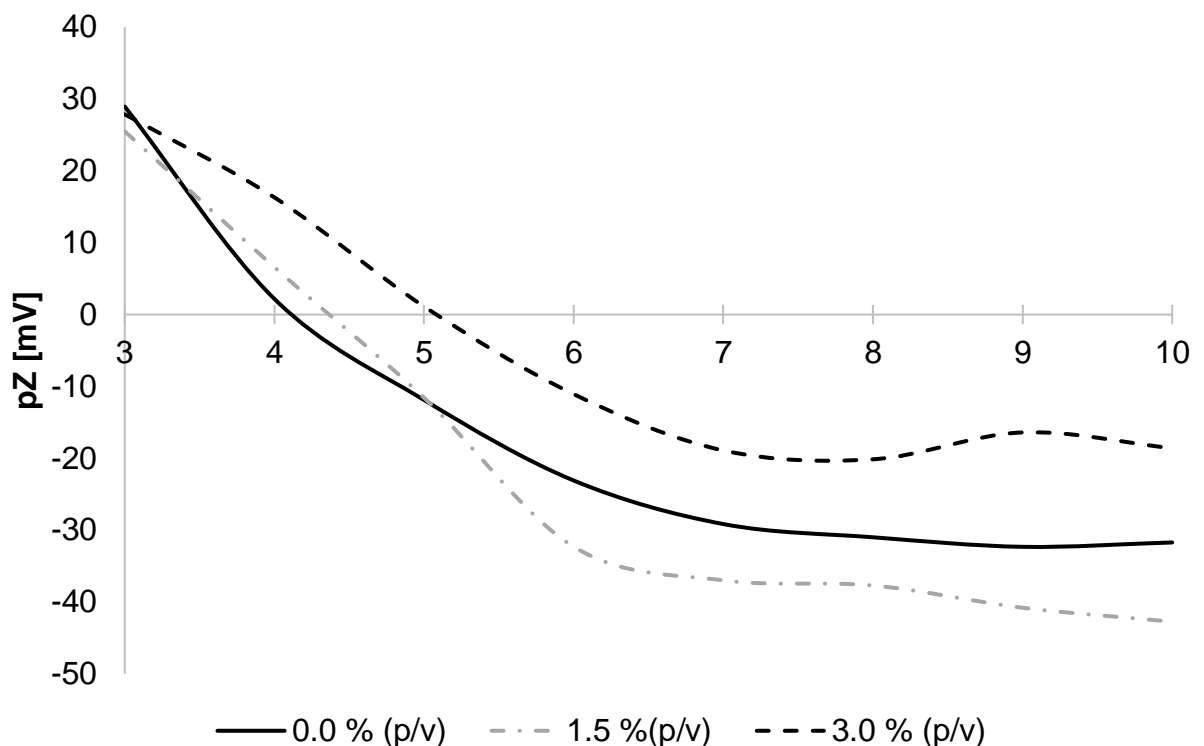


Figura 36. Potencial Z de membranas de NF con distintas concentraciones de TEA-CSA en un intervalo de pH de 3 a 10.

En el análisis de la rugosidad, no se observa ningún cambio significativo entre las membranas que contienen TEA-CSA, pero, si una ligera disminución al comparar las membranas que no contienen la sal, esto se podría deber al fenómeno antes explicado en cuanto al transporte de los monómeros. Esto se puede ver en las imágenes de AFM en la figura 37.

Por otro lado, si bien no forma parte de la cadena polimérica, la TEA-CSA funciona como catalizador de la reacción de polimerización mejorando el rendimiento y la morfología de las membranas de NF.

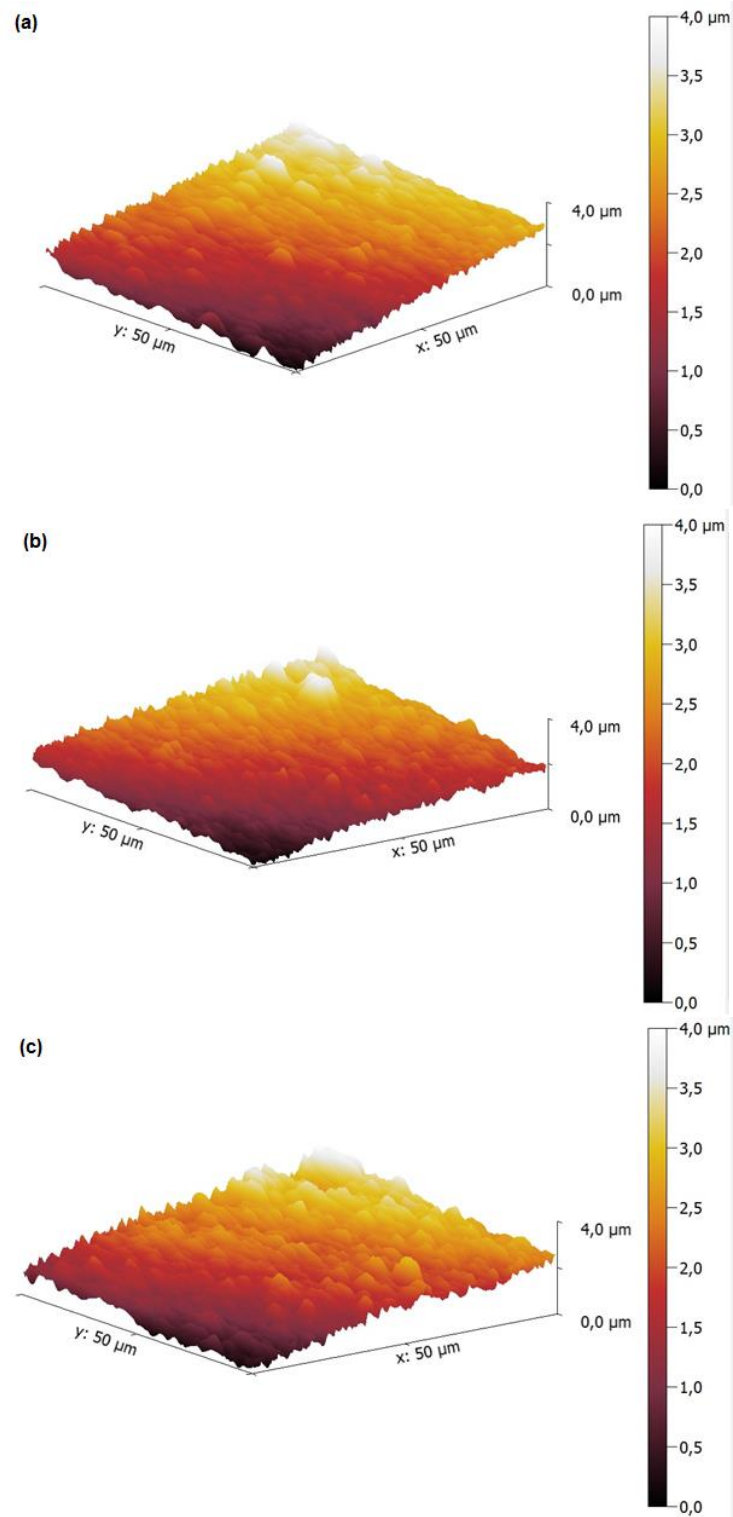


Figura 37. Imagen AFM de: (a) TEA-CSA 0.0 % (p/v); (b) TEA-CSA 1.5 % (p/v); (c) TEA-CSA 3.0 % (p/v).

Mientras tanto, en el análisis termogravimétrico mostrado en la figura 38, se observaron las pérdidas en porcentaje en peso similares a los resultados de variación de TMC, mismo caso para los solventes y la descomposición de las cadenas poliméricas. Sin embargo, al llegar a los 604 °C se observa un porcentaje de 54 % correspondiente a la membrana con mayor concentración de TEA-CSA 3.0 % (p/v), la cual se desplaza hasta los 638 °C para las membranas con concentraciones de TEA-CSA 0.0 y 1.5 % (p/v).

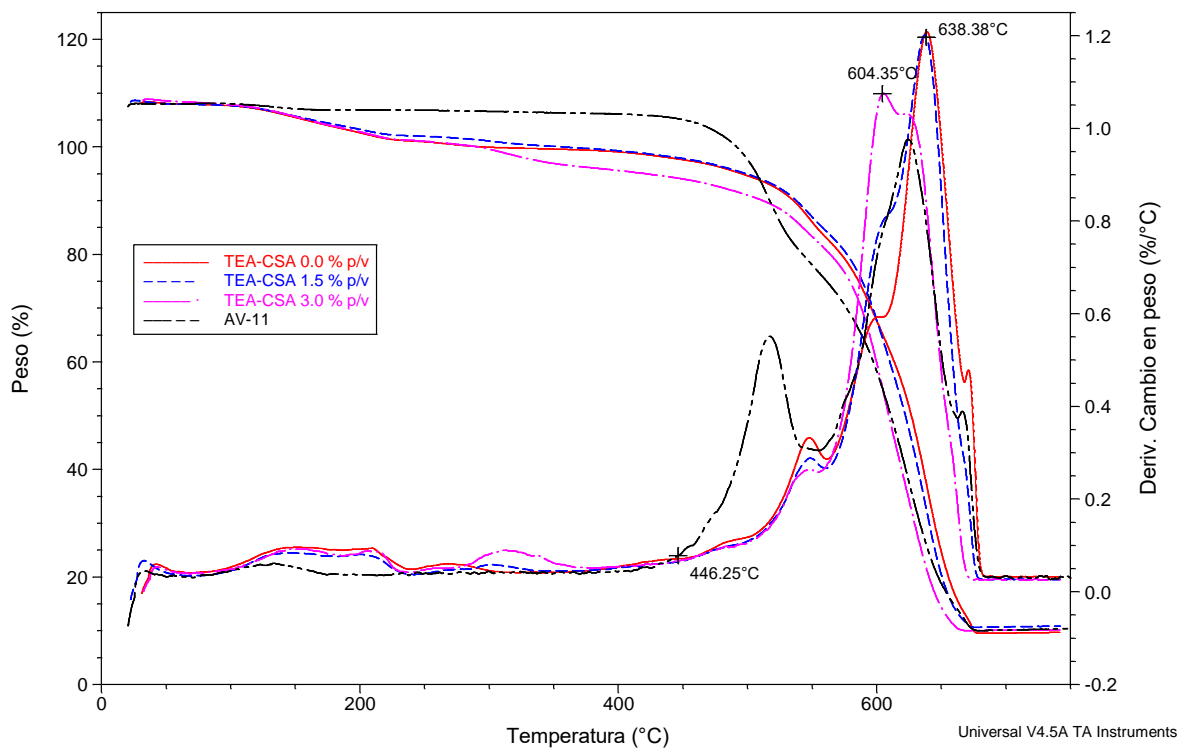


Figura 38. Termogramas de membrana microporosa de soporte AV-11 (PEI) y membranas de NF con variación en concentración de TEA-CSA 0.0, 1.5 y 3.0 % (p/v).

5.5.3. Variación de la concentración de PVA

Los resultados de la evaluación de las membranas con variación de la concentración de PVA se muestran expresados en la tabla 17 y figura 39.

An y col.⁵⁴ han reportado que al aumentar la concentración de PVA, esta confiere mayor carga negativa a la superficie de la membrana y una mayor permeabilidad. Sin embargo, también forma parte la estructura, y debido a la presencia de otros aditivos en la membrana, la reacción de polimerización se puede ver interrumpida debido a la acción del MPD y la TEA-CSA en conjunto con el PVA, durante la formación de la capa fina compuesta.

Tabla 17. Rendimiento, rugosidad y ángulo de contacto de membranas con variación de la concentración de PVA.

Membrana	GFD	Rechazo (%)		Rugosidad (μm)		Ángulo de contacto
		MgSO ₄	NaCl	Rms (sq)	Ra (Sa)	
NF-18-AV-11-PVA(0.25)	26.45	97.85	38.4	0.515	0.409	12.1°
NF-19-AV-11-PVA(0.5)	24.5	97.8	35.1	0.621	0.51	8.6°
NF-20-AV-11-PVA(1.0)	24.1	96.7	37.8	0.751	0.64	16.2°

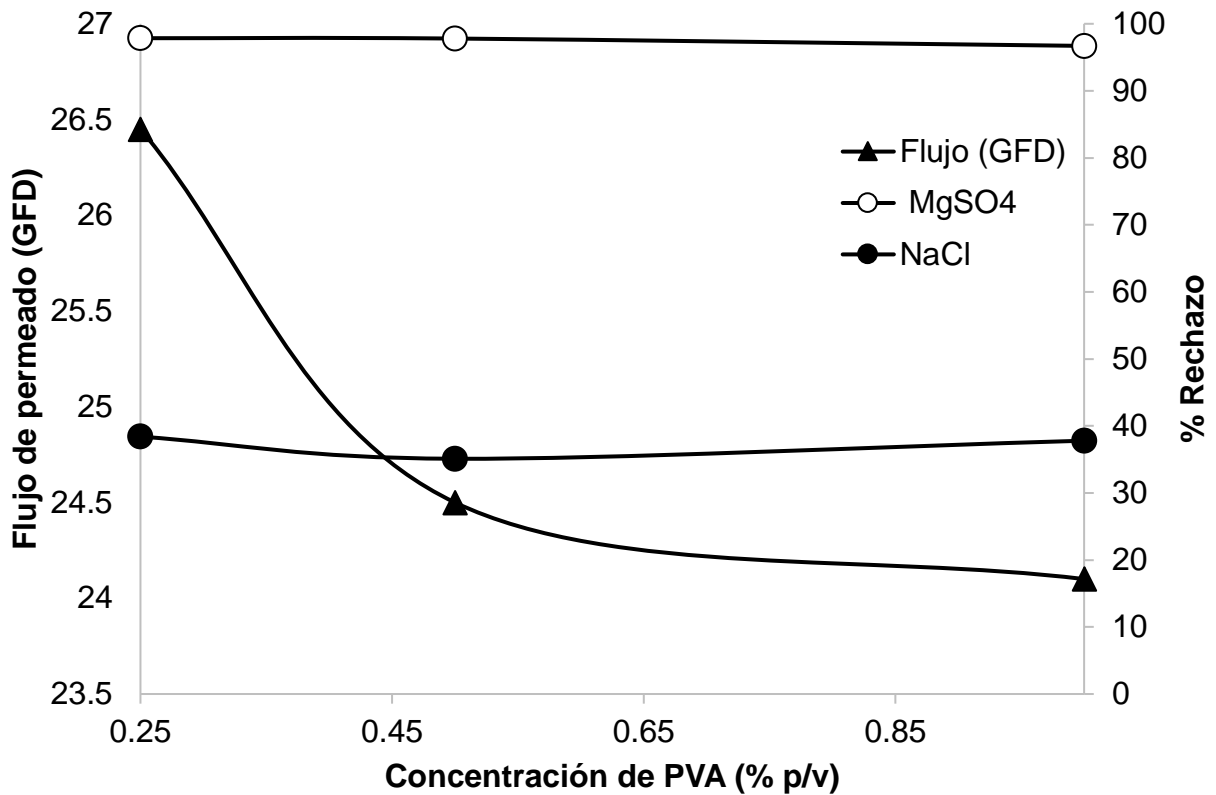


Figura 39. Desempeño del rechazo de sales MgSO₄ (2000 ppm) y NaCl (2000 ppm) y flujo de permeado (GFD) variando la concentración PVA.

Por otro lado, se puede observar en la tabla 18 que no hay una tendencia en cuanto al ángulo de contacto, por lo cual no se puede relacionar directamente con la disminución del flujo de permeado. Sin embargo, se puede notar que conforme aumenta en la concentración más alta de 4.0 % (p/v), el ángulo de contacto también aumenta, por lo cual, se da un fenómeno inverso, volviendo a la membrana más hidrofóbica, aunque este siga siendo muy pequeño. Mientras que se puede observar en los resultados mostrados en la tabla 18, que se corroboran con las imágenes AFM (figura 40) de rugosidad, en donde se ve un incremento en la rugosidad conforme aumenta la concentración de PVA en la solución acuosa. Esto podría sugerir la formación de una capa más densa o irregular en la superficie que afectaría el flujo de permeado.

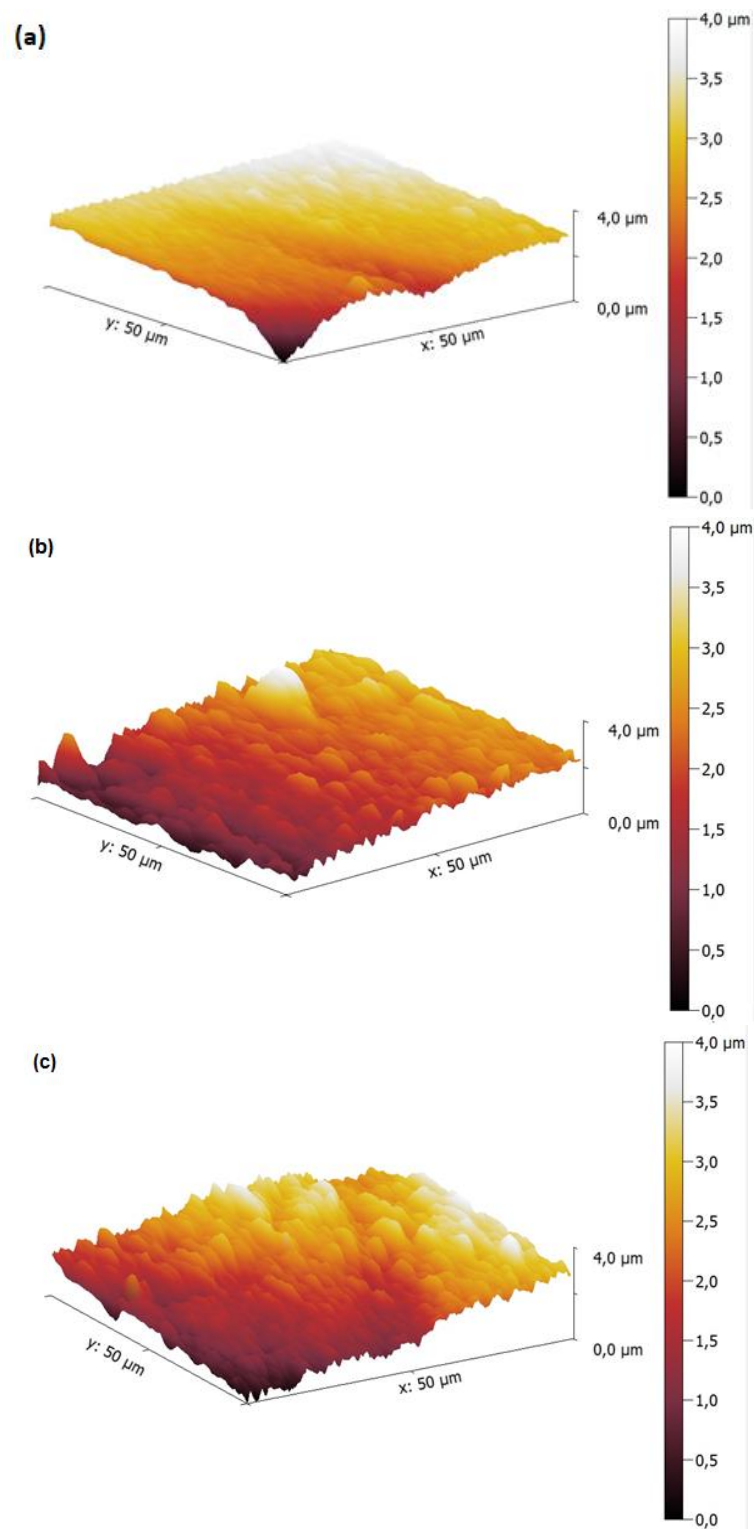


Figura 40. Imagen AFM de membranas de NF con adición de: (a) PVA 0.25 % (p/v); (b) PVA 0.5 % (p/v); (c) PVA 1.0 % (p/v).

Finalmente, el análisis termogravimétrico (figura 41) mostró pérdidas en peso similares a las reportadas en las secciones anteriores. Se observó un porcentaje en pérdida de peso que disminuye a 605 °C conforme aumenta la concentración de PVA, disminuyendo la energía del enlace, favoreciendo así su descomposición.

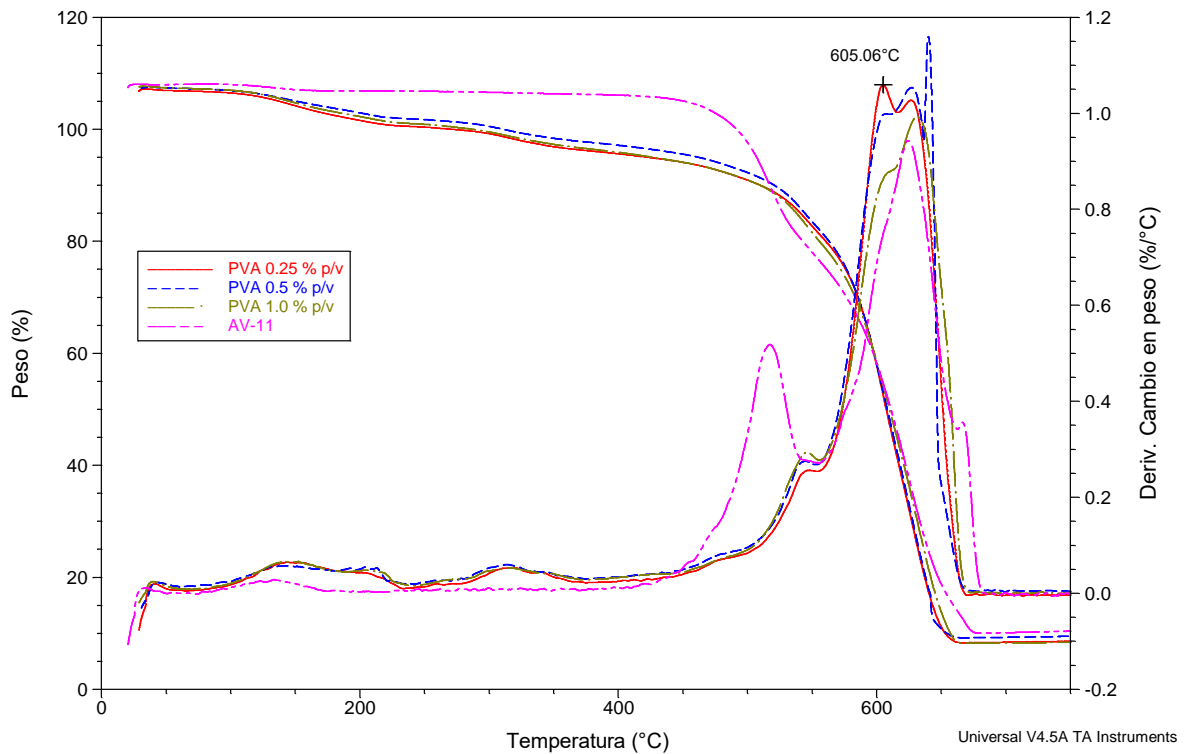


Figura 41. Termogramas de membrana microporosa de soporte AV-11 (PEI) y membranas de NF con variación en concentración de PVA 0.25, 0.5 y 1.0 % (p/v).

5.5.4. Variación de la concentración de PIP.

En el caso de las membranas con variación de PIP, se encontró que al aumentar la concentración de PIP el rechazo de MgSO_4 permanece constante y no se ve afectado (tabla 18). Sin embargo, en el caso de NaCl se puede ver una disminución, ya que al aumentar la relación entre PIP y MPD, entre mayor sea la concentración de

PIP con respecto a MPD. Vyas y col.⁵³ reportaron que el rechazo de NaCl será menor, debido a que la capa de poliamida se vuelve más delgada y menos densa. An y col.⁵⁴ reportaron que aumentar la concentración de PIP su difusión mejora a través de la interfase, hacia la fase orgánica resultando en una estructura más densa que favorece el rechazo de sales, pero puede disminuir el flujo de permeado, como se muestra en la figura 42. En donde se ve un valor óptimo a una concentración de 2 % (p/v), y el cual decae conforme aumenta la concentración de PIP.

Tabla 18. Rendimiento, rugosidad y ángulo de contacto de membranas con variación de la concentración de PIP.

Membrana	GFD	Rechazo (%)		Rugosidad (μm)		Ángulo de contacto
		MgSO ₄	NaCl	Rms (sq)	Ra (Sa)	
NF-21-AV-11-PIP(1.0)	25.3	92.5	25.9	0.753	0.607	32.4°
NF-22-AV-11-PIP(2.0)	33	96.1	24.25	0.703	0.587	18.6°
NF-23-AV-11-PIP(4.0)	28.9	96.4	18.14	0.773	0.657	11.7°

Vyas y col.⁵³ Mencionan que al aumentar la relación de PIP con respecto a la concentración de MPD el ángulo de contacto disminuye, esto debido a tres factores importantes como: rugosidad, polaridad y densidad de la capa fina compuesta.

En el caso del primero, no se observó un cambio en la rugosidad conforme se aumenta la concentración de la membrana, como se muestra en la figura 43, mientras que, en el segundo, al realizar las pruebas de potencial Z de las membranas con variación de la concentración de MPD se observó que entre menor es la relación de MPD con respecto a la PIP hay un potencial de superficie más negativo, durante el pH de trabajo (6-7). Lo que sugiere una presencia mayor de grupos –COOH sin reaccionar en la superficie que confieren mayor hidrofiliidad a la membrana.^{57,58}

Por ultimo un factor importante es la densidad de la capa fina compuesta, Vyas y col.⁵⁴ reportaron la morfología por imágenes SEM, en donde se observa que al

aumentar la relación de MPD con respecto a la PIP se forma una capa más densa, y entre mayor sea la concentración de la PIP con respecto al MPD esta tiende a ser más delgada, sin embargo, en este trabajo se observó que al aumentar la concentración de PIP significativamente la capa fina compuesta se puede volver más densa, como se observó en los resultados de permeabilidad.

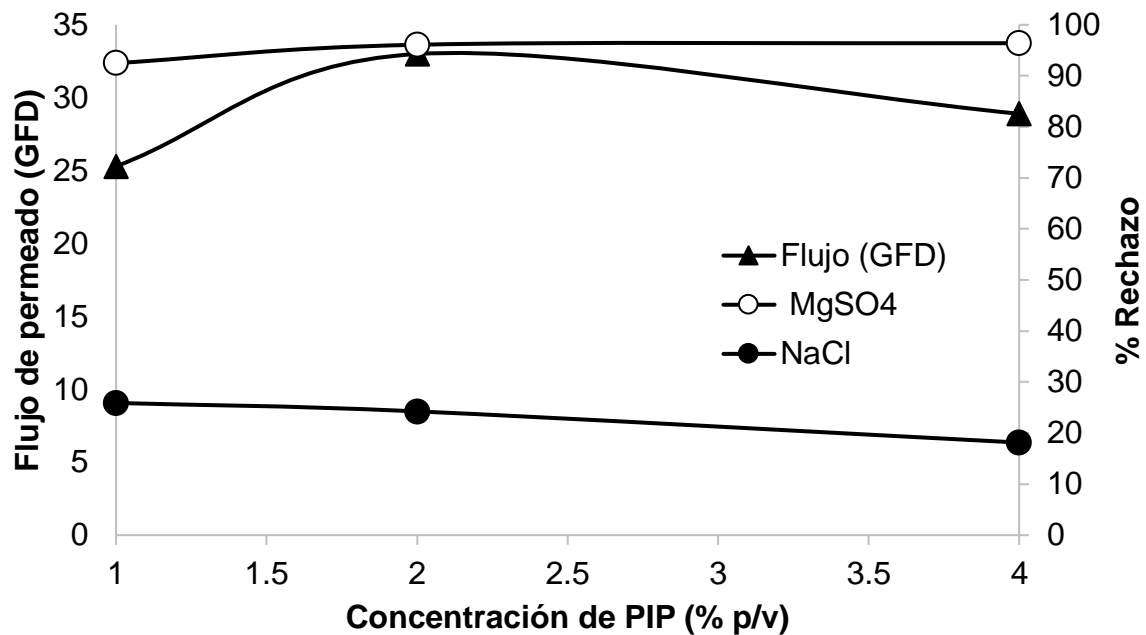


Figura 42. Desempeño del rechazo de sales MgSO_4 (2000 ppm) y NaCl (2000 ppm) y flujo de permeado (GFD) variando la concentración PIP.

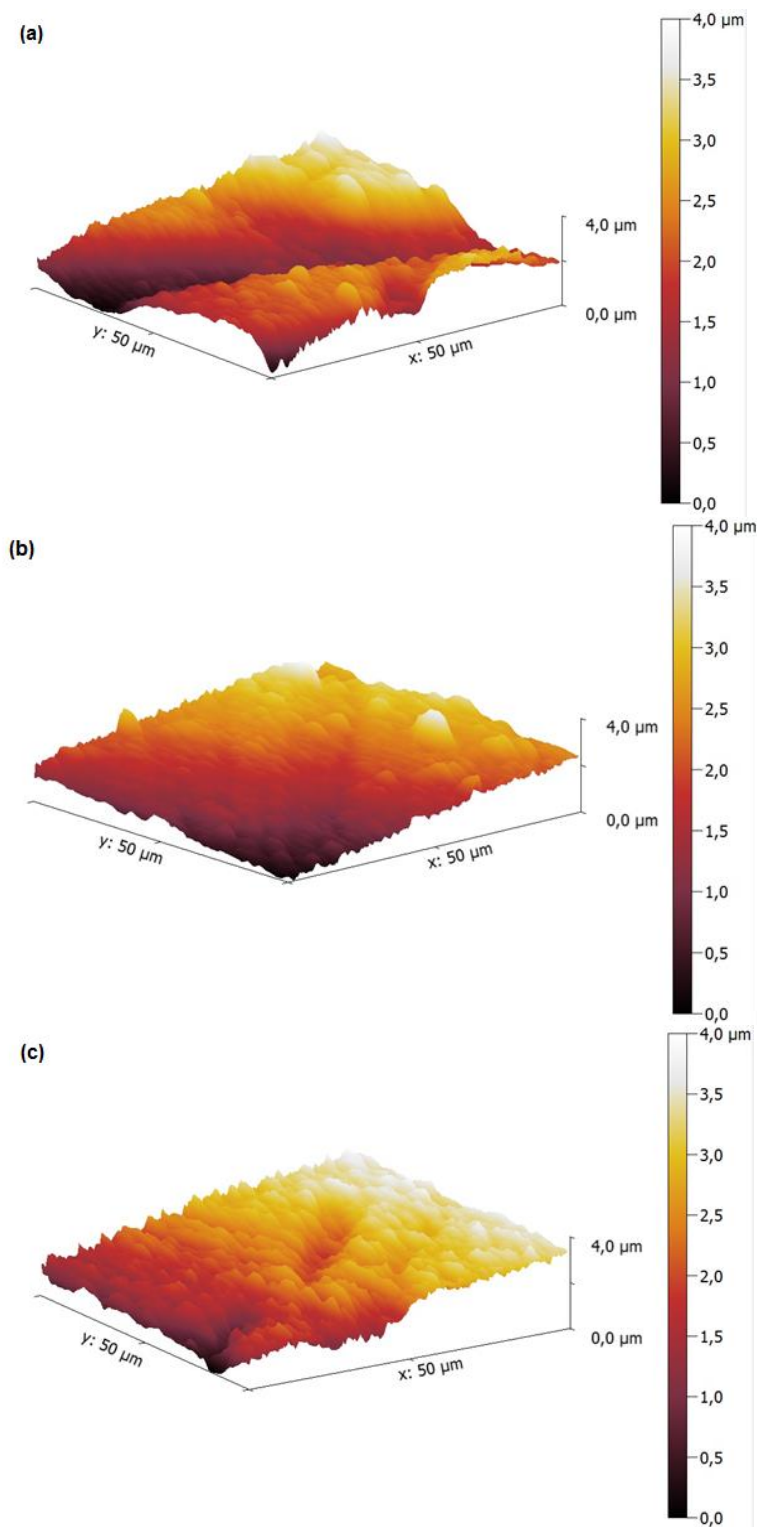


Figura 43. Imagen AFM de membranas de NF variando concentración de: (a) PIP 1.0 % (p/v); (b) PIP 2.0 % (p/v); (c) PIP 4.0 % (p/v).

En los termogramas mostrados en la Figura 44 podemos observar una pérdida mayor al que corresponde al aumento en la concentración de PIP alrededor de los 610 °C, al utilizar el control de la membrana de soporte con PEI, lo cual nos indicó que si hay un aumento en la densidad y por tanto mayor cantidad de polímero formado como capa fina compuesta.

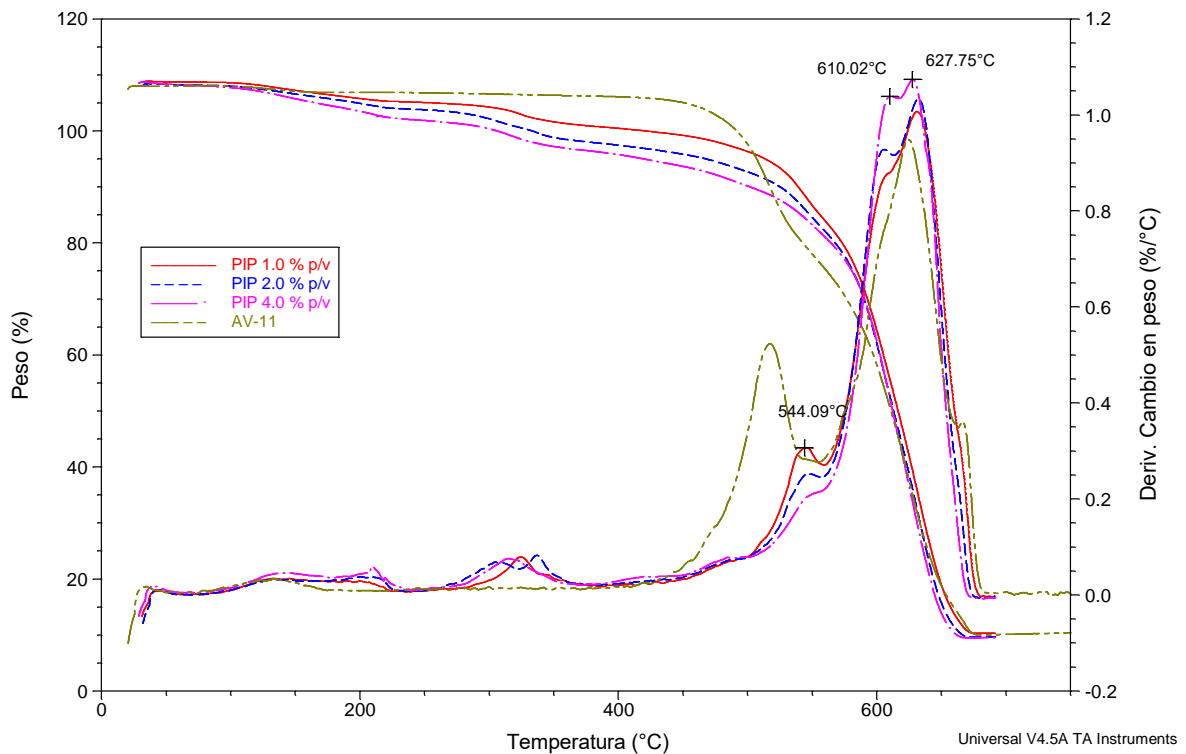


Figura 44. Termogramas de membrana microporosa de soporte AV-11 (PEI) y membranas de NF con variación en concentración de PIP 1.0, 2.0 y 4.0 % (p/v).

5.5.5. Variación de la concentración de fenol.

Se pudo observar que la adición de Fenol en la solución acuosa para la reacción de PI no favorece el rendimiento de la membrana, y no supera el objetivo planteado, por cual, la caracterización de estas membranas solo consistió en la evaluación de su

rendimiento, en donde se puede ver una caída muy pronunciada en la Figura 45 en el flujo e permeado, mientras que el rechazo de sales permanece constante.

Tabla 19. Rechazo de sales MgSO_4 (2000 ppm) y NaCl (2000 ppm) y flujo de permeado (GFD) variando la concentración Fenol.

Membrana	Flujo (GFD)	% Rechazo	
		MgSO_4	NaCl
NF-24-AV-11-Fenol(0.05)	21	95.4	33.8
NF-25-AV-11-Fenol(0.1)	21.2	96.1	39.5
NF-26-AV-11-Fenol(0.2)	19.3	95.9	34.5

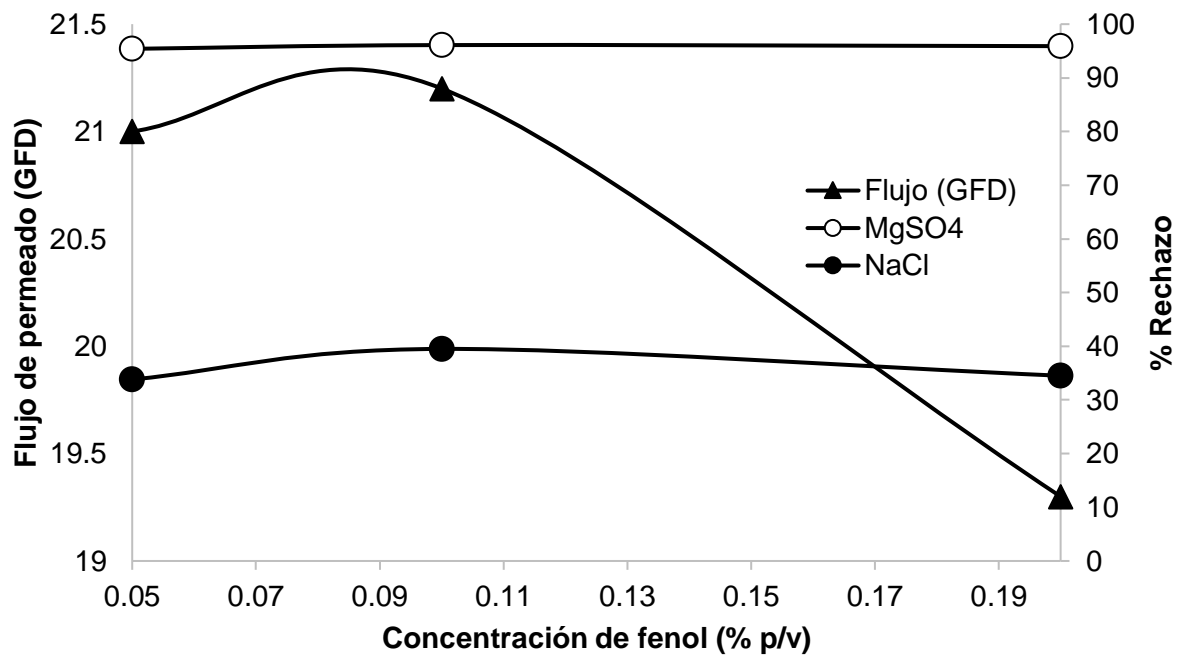


Figura 45. Desempeño del rechazo de sales MgSO_4 (2000 ppm) y NaCl (2000 ppm) y flujo de permeado (GFD) variando la concentración Fenol.

5.5.6. Variación de la concentración de MPD.

Kim y col.⁴³ reportan la importancia de las concentraciones entre MPD y PIP. En la evaluación de las membranas de NF sintetizadas en este trabajo, con y sin MPD, como se muestra en la figura 47, se observa una disminución significativa en el flujo de permeado al no adicionar MPD en la solución acuosa. Cadotte y col.⁴⁵, reportaron que al utilizar una diamina aromática (MPD) en la solución acuosa no es necesario el uso de aceptores de protones; ya que las reacciones de policondensación se inhiben a pH bajo. La ausencia o disminución de esta amina y el uso de sólo PIP como amina bifuncional requeriría la adición de una solución buffer para controlar pH de la solución, en este caso la sal de amina formada por TEA-CSA agregada a la solución acuosa, que participa como aceptor de protones, no muestra un efecto favorecedor en la membrana de NF sin MPD. Los resultados solo muestran un flujo de permeado de 6.06 GFD de NF-27-AV-11-MPD(0) con respecto a las demás membranas, corroborando lo reportado por Kim y col.⁴³

Tabla 20. Rendimiento, rugosidad y ángulo de contacto de membranas con variación de la concentración de MPD.

Membrana	GFD	Rechazo (%)		Rugosidad (μm)		Ángulo de contacto
		MgSO ₄	NaCl	Rms (sq)	Ra (Sa)	
NF-27-AV-11-MPD(0)	6.06	93.13	N/D	0.532	0.436	5.9°
NF-28-AV-11-MPD(0.06)	27.7	97.4	28.1	0.492	0.403	6.1°
NF-29-AV-11-MPD(0.12)	32.1	96.03	25.2	0.432	0.349	7.4°
NF-30-AV-11-MPD(0.24)	30.6	96.3	29.7	0.496	0.379	22.1°

N.D* No se determinó el rechazo para esta membrana.

Se observó un gran aumento en el ángulo de contacto de la membrana NF-30-AV-11-MPD (0.24) de 22.1 ° con respecto a las demás membranas, como se muestra en la tabla 20. Cadotte y col.⁴⁴ reportaron la formación de grupos carboxilato mediante

la hidrólisis de los grupos de haluro de acilo, es decir, entre mayor sea el número de monómeros que participan, la membrana contiene mayor cantidad de grupos carboxilato, tendiendo a una superficie más hidrofílica. Por otro lado, la estructura en las imágenes SEM muestra la formación de nódulos de gran tamaño que pueden provocar la ruptura de la burbuja, alterando el resultado del ángulo de contacto.

Otro parámetro evaluado en esta sección fue la rugosidad de las membranas y su morfología, Saha y col.^{57,58} reportan que las membranas fabricadas con TMC-MPD presentan una rugosidad promedio menor a las fabricadas con TMC-PIP.

Debido a que en este trabajo se utilizó una combinación de ambas, se observó que si se muestra una tendencia mínima a disminuir la rugosidad conforme se aumenta la concentración de MPD en la solución acuosa.

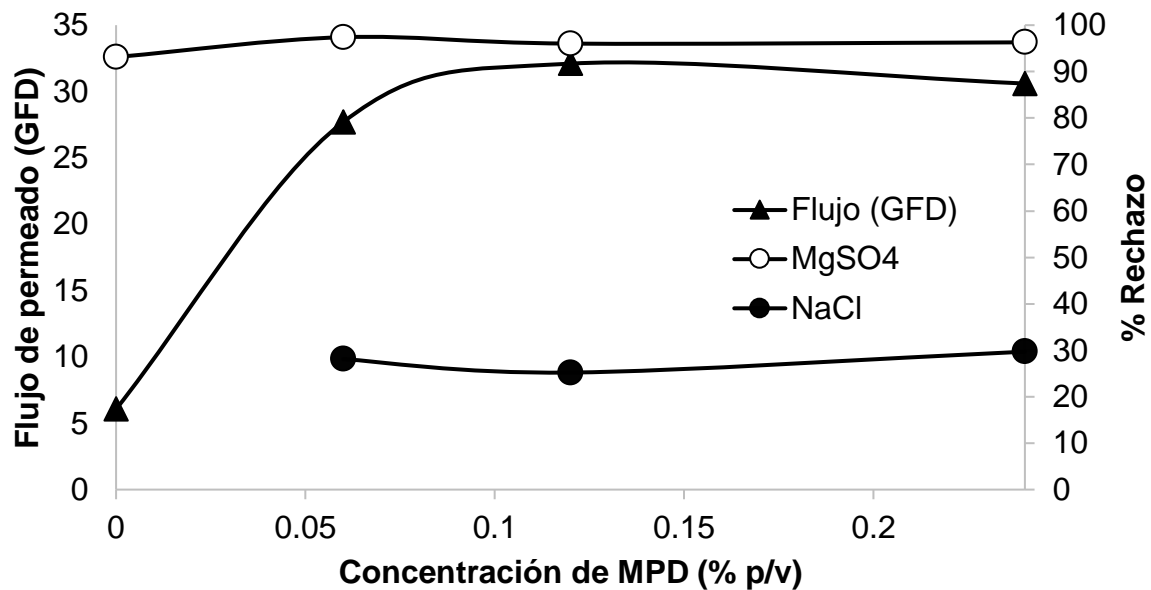
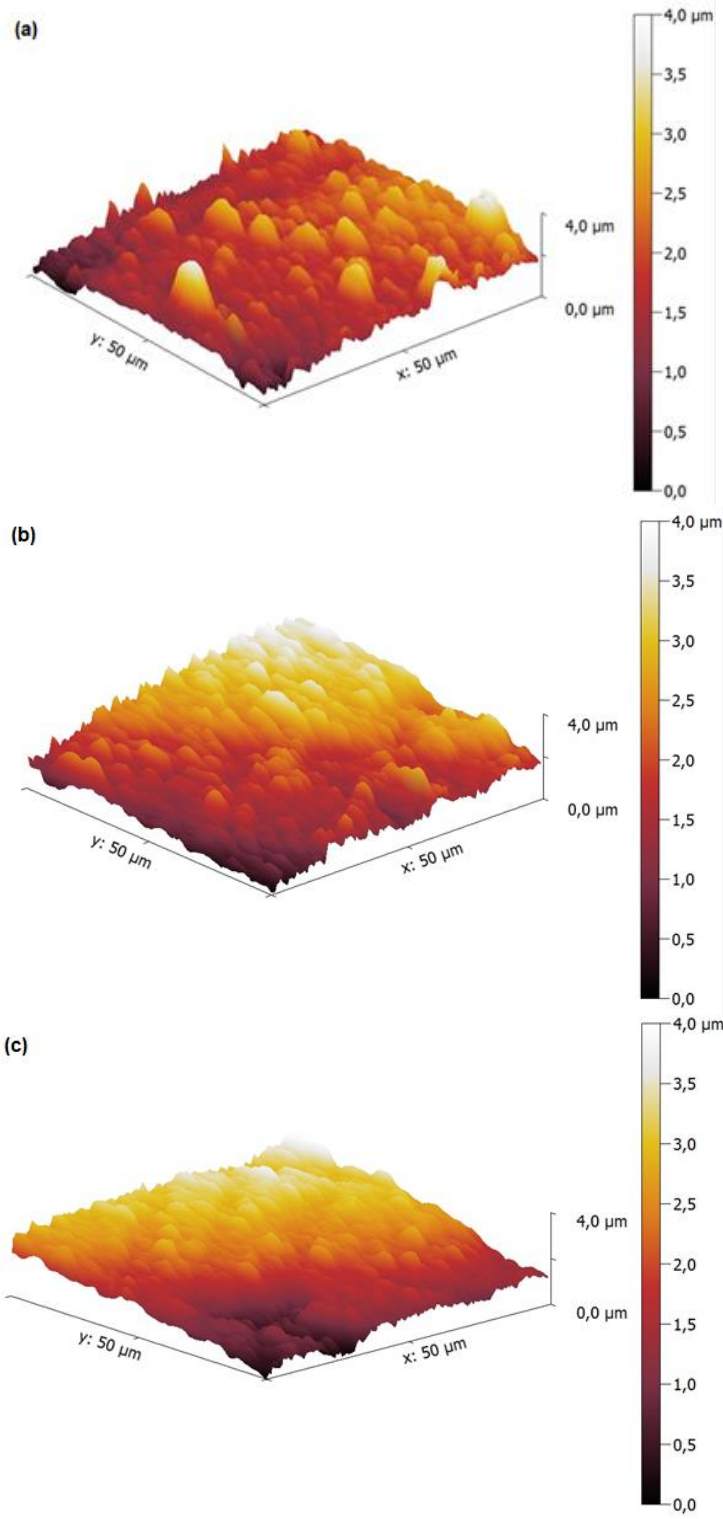


Figura 46. Desempeño del rechazo de sales MgSO₄ (2000 ppm) y NaCl (2000 ppm) y flujo de permeado (GFD) variando la concentración MPD.



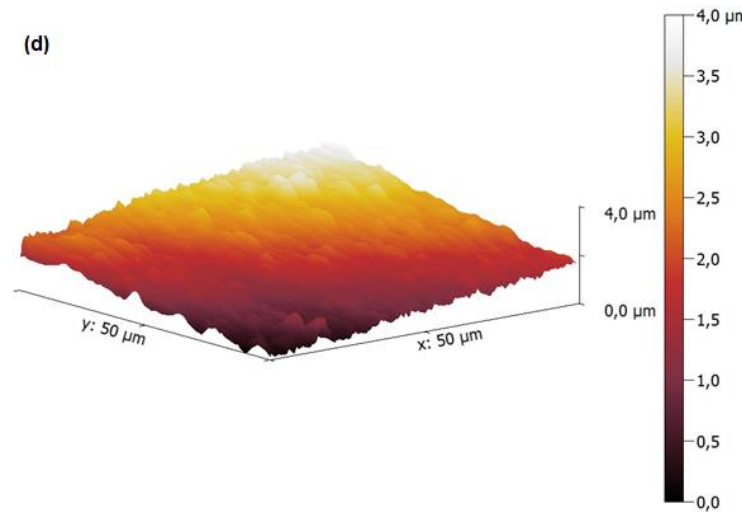


Figura 47. Imágenes AFM de membranas de NF con variación en la concentración de: (a) MPD 0.0 % (p/v), (b) MPD 0.06 % (p/v), (c) MPD 0.12 % (p/v) y (d) MPD 0.24 % (p/v).

Se observó en las imágenes SEM de superficie (figura 48) un cambio en la morfología de las membranas conforme aumenta la concentración de MPD la superficie de las membranas cambia de tener una estructura de nódulos de gran tamaño, a nódulos muy pequeños que parecen conformar una red en donde se observa mayor espacio entre las aglomeraciones, lo cual puede facilitar el paso del agua a través de esta, dando como resultado una mayor permeabilidad, como se muestra en la tabla 21.

Por otro lado, en la figura 49 se muestran las micrografías de la sección transversal de las membranas, se observa como la capa de la superficie mantiene su espesor, mientras que los nódulos que la conforman se reducen en tamaño y se ven más aglomerados, dejando espacios entre ellos en la superficie, pero no en su interior, lo cual favorece el rechazo de sales polivalentes como $MgSO_4$.

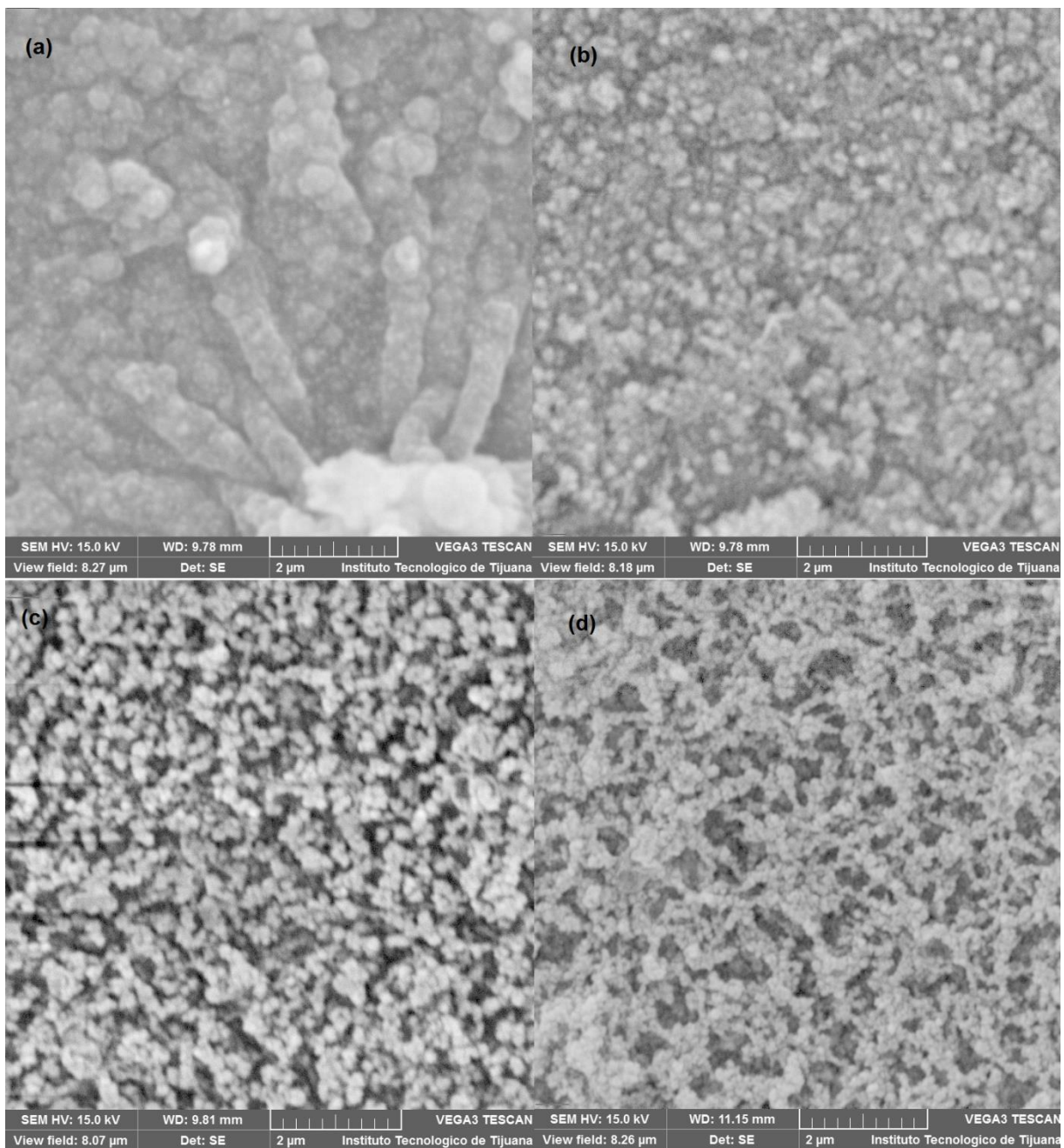


Figura 48. Imágenes de SEM de superficie de membranas de NF: (a) MPD 0.0 % (p/v), (b) MPD 0.06 % (p/v), (c) MPD 0.12 % (p/v) y (d) MPD 0.24 % (p/v).

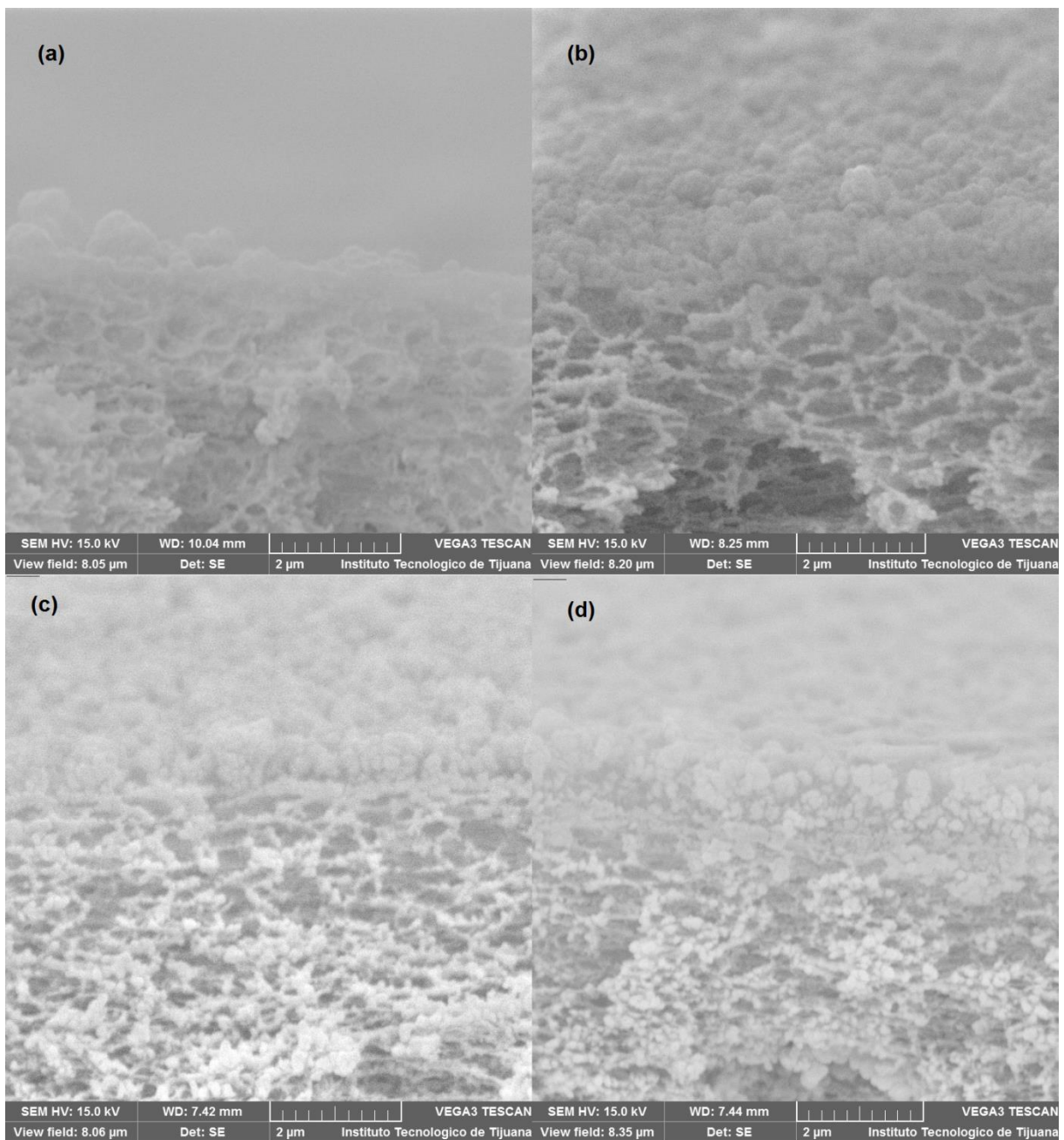


Figura 49. Imágenes de SEM de sección transversal de membranas de NF: (a) MPD 0.0 % (p/v), (b) MPD 0.06 % (p/v), (c) MPD 0.12 % (p/v) y (d) MPD 0.24 % (p/v).

La medición del potencial Z indicó un desplazamiento del punto isoeléctrico de las membranas hacia pH más bajos conforme aumenta la concentración de MPD; además todas presentan un potencial negativo para la mayoría de los casos, así como para el pH de trabajo. Vyas y col.⁵⁵ Reportaron que al aumentar la relación de MPD con respecto a la PIP en un análisis de IR la banda característica para el estiramiento del grupo C=O, que corresponde a los grupos ácidos en 1727 cm^{-1} muestra una disminución conforme la concentración de MPD aumenta, lo cual se observa en el potencial Z al aumentar el pH de trabajo la membrana con mayor concentración de MPD muestra un potencial menos negativo en comparación con el resto. Además, esto se ve reflejado en los resultados del ángulo de contacto, que muestran que la membrana se vuelve más hidrofóbica.⁵⁸

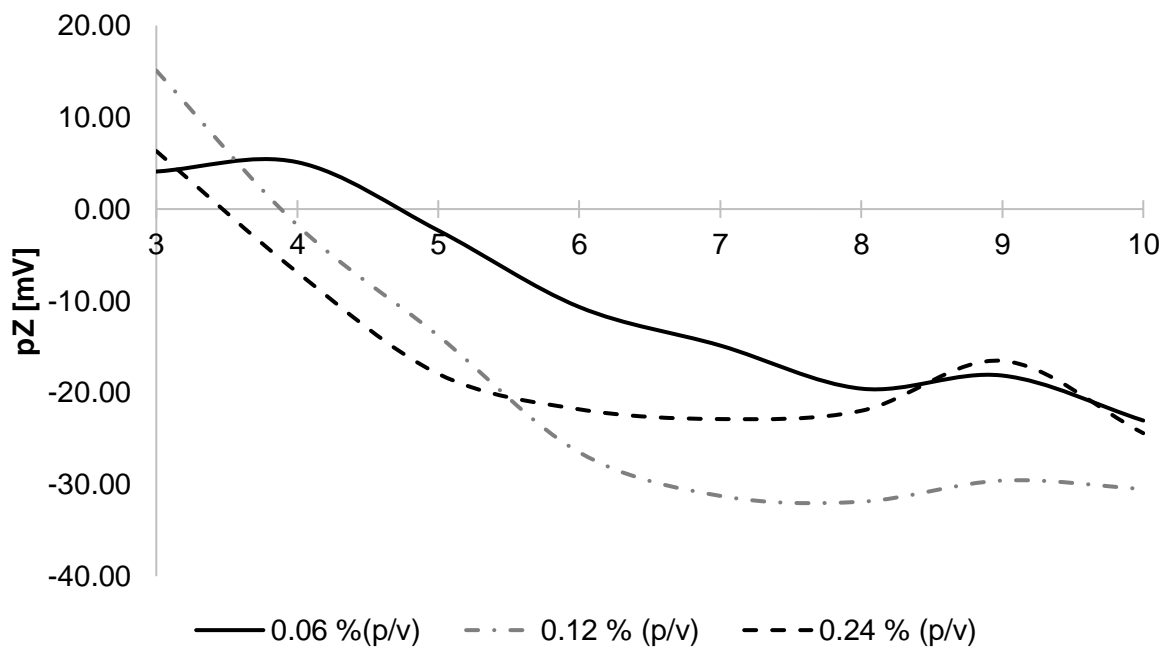


Figura 50. Potencial Z de membranas de NF con variación de concentraciones de MPD (0.06, 0.12, 0.24 % p/v) en un intervalo de pH de 3 a 10.

5.6. Caracterización de membrana de NF a partir de una membrana microporosa de soporte con tierras diatomeas.

Una vez preparada la membrana microporosa de soporte con adición de partículas porosas de diatomita, se preparó la membrana de NF de manera convencional por el método de PI, obteniendo un flujo de permeado de 34.5 GFD y un rechazo $MgSO_4$ de 87.26 % en promedio, por lo cual, se puede observar que la selectividad de la membrana se ve afectada al utilizar concentraciones mayores de partículas porosas, incrementando la permeabilidad.

Las imágenes SEM de la superficie de la membrana de NF preparada en este punto, muestran la formación de pequeños canales en la capa fina, que pueden ser la causa de la disminución en la selectividad de la membrana, como se observa en la figura 51.

También se puede observar en la figura 52, como la capa fina de la superficie se encuentra rota en las zonas donde existen partículas porosas.

Por otro lado las membranas de NF preparadas con material poroso adicionado en la membrana microporosa de soporte, utilizando el polímero PEI, solo se caracterizaron por SEM, ya que al determinar el rendimiento, el flujo fue mayor a los 1500 GFD, evitando que se acondicionaran las membranas por una hora para eliminar la sal de amina, por lo tanto, la conductividad del permeado obtenida dentro de los primeros 10 min de permeado, fue mayor incluso que la de alimentación, confirmando la presencia de la sal de amina en el permeado.

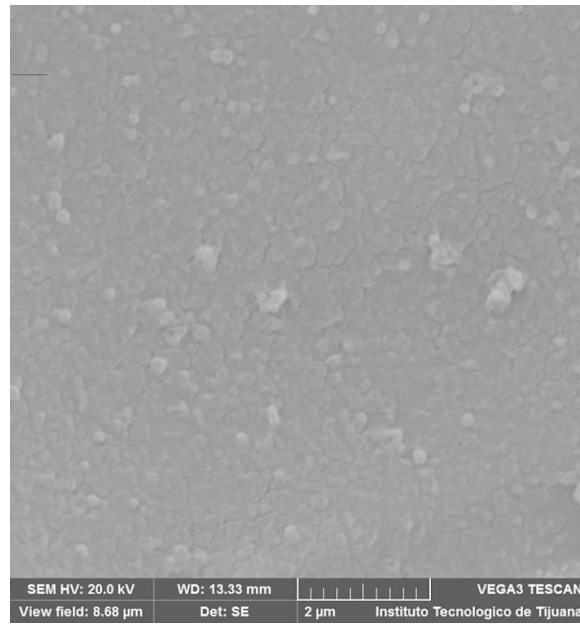


Figura 51. Imagen de SEM de la superficie de la membrana de NF preparada utilizando una membrana microporosa de soporte con 10 % p/v de tierras diatomeas. Voltaje de aceleración 20 KV, escala 2 μm .



Figura 52. Imagen de SEM de sección transversal, en el círculo se observa el rompimiento de la capa fina de la superficie por efecto de una partícula de tierras diatomeas. Voltaje de aceleración 20 KV, escala 10 μm .

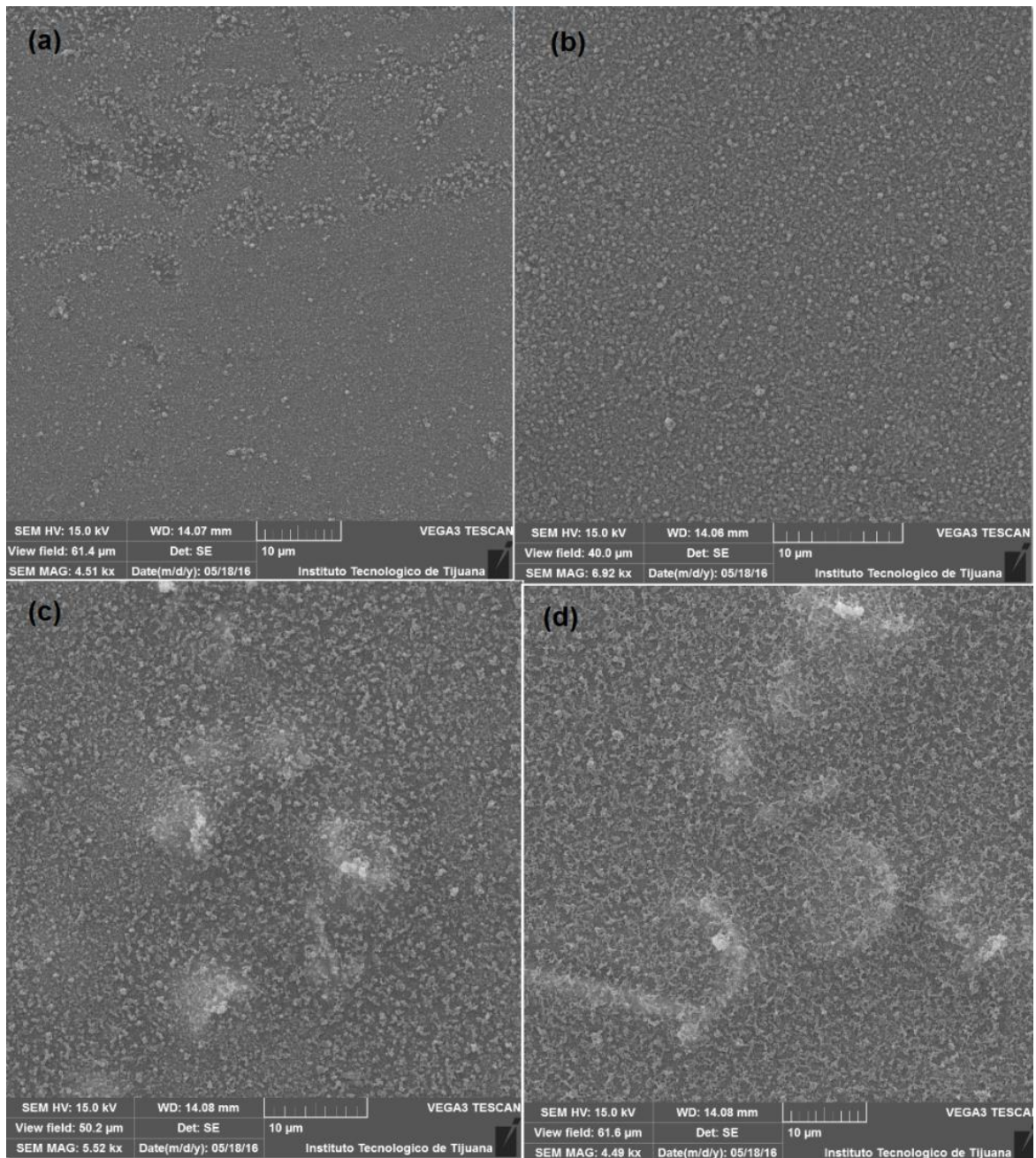


Figura 53. Imágenes de SEM de superficie de las membranas NF-8 a 11: (a) TD 0.0 % (p/v), (b) TD 2.5 % (p/v), TD 5.0 % (p/v) y TD 7.5. % (p/v).

Se puede observar que al aumentar la concentración de TD, las partículas son de tamaños muy grandes, por lo cual puede interferir en la formación de la capa fina compuesta como se muestra en la figura 53. Esto se corroboró con las imágenes SEM

de superficie de la figura 54, en donde se observó como la capa fina compuesta no cubre totalmente una partícula de TD. Finalmente se realizó un mapeo de EDS para determinar si la partícula está completamente expuesta, dando como consecuencia flujos de permeados muy grandes y rechazos nulos de sales.

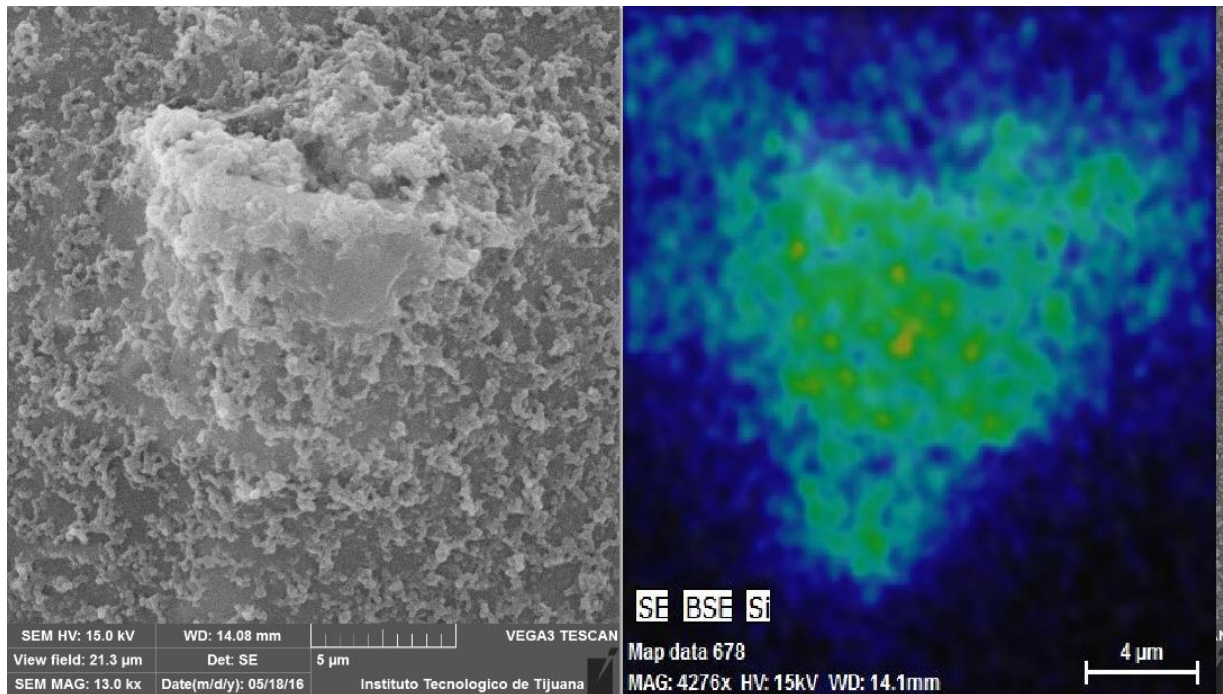


Figura 54. (Izquierda) Imagen SEM superficial de una partícula porosa de TD en la membrana NF-11-AV-15-DE (7.5), cubierta con la capa fina compuesta. (Derecha) EDS superficie de partícula porosa de TD en la membrana NF-11-AV-15-DE (7.5).

5.7. Evaluación de membranas de NF con adición de material poroso en soluciones monoméricas

En esta sección de trabajo se evaluó el rendimiento de las membranas con adición de material poroso en las soluciones monoméricas, se agregó una concentración constante de partículas de Al_2O_3 ($0.05\mu\text{m}$) de 1.0 % p/v y se varió la concentración de PVA (tabla 23). Se observó que la concentración con mejores rendimientos fue la de

0.25 % p/v, esto debido a que, al aumentar la concentración de PVA en la solución acuosa, la dispersión de las partículas era menor, y se observaban algunos aglomerados en la solución aun después de mantenerse en agitación constante por algunos minutos. Por otro lado, el no agregar PVA a la solución daba como resultado la presencia de residuos de partículas en la superficie de la membrana que podrían eliminarse durante la evaluación y contaminar por el reflujo de solución de alimentación, alterando así los resultados.

Tabla 23. Evaluación del rendimiento de membranas de NF con adición de partículas de Al_2O_3

Membrana	GFD	% Rechazo de sales MgSO_4
NF-31-AV-12- Al_2O_3 (1.0)	40.6	84.5
NF-32-AV-12- Al_2O_3 (1.0)-PVA(0.25)	48.7	96.4
NF-33-AV-12- Al_2O_3 (1.0)-PVA(1.0)	38.6	96.4
NF-34-AV-12- Al_2O_3 (1.0)-PVA(2.0)	46.8	93.2
NF-35-AV-12	37.6	98.3

Finalmente, estas membranas fueron preparadas variando el método tradicional, durante el cual se utiliza un rodillo, pasando sobre la membrana ya impregnada de solución a una presión variable para eliminar el exceso de solución en la superficie. En este caso en particular se eliminó el uso de un rodillo para eliminar el excedente de solución acuosa en los primeros pasos, sustituyéndolo por un secado al aire de manera vertical por 5 minutos. Se preparó una membrana control (NF-35-AV-12) mostrada en la tabla 23 en donde no se agregó ningún aditivo ni material poroso, para verificar el rendimiento del uso de este método, y se encontró que mejora las propiedades de la membrana, ya que la solución acuosa se deja sobre la membrana microporosa de soporte durante 5 minutos antes de eliminar el exceso, se observó que este paso favorece al rendimiento de la membrana, ya que la membrana

microporosa de soporte absorbe parte de la solución mejorando la distribución de la solución y los monómeros en la superficie. Feinberg y Hoek,⁵⁴ explican que además el proceso de dejar secar al aire estabiliza la solución, facilitando la reacción, y al eliminar completamente el exceso de agua dejando secar al aire, la capa fina compuesta formada tendrá una mejor adhesión a la superficie de la membrana microporosa de soporte.

VI. CONCLUSIONES

- La caracterización de las membranas microporosas de soporte sin adición de partículas porosas, sugiere que la estructura de la membrana preparada con el polímero PEI, presenta una mayor porosidad, lo que puede favorecer el flujo de permeado de la membrana de nanofiltración preparada a partir de la misma.
- Se encontró que el papel soporte más efectivo es el AWA #61, favoreciendo la permeabilidad de la membrana.
- La variación de la concentración de los monómeros como TMC, MPD y PIP incrementan la densidad de la capa fina compuesta, sin afectar significativamente el rechazo de sales polivalentes.
- La adición de la sal de amina, tiene un efecto positivo en el incremento del flujo de permeado ya que favorece la reacción de polimerización, presentando varias propiedades como regulador de pH, surfactante, protector de la porosidad entre otros, mejorando la difusión de las aminas en la fase orgánica.
- Por otro lado, la adición de aditivos como el PVA y fenol, puede ser perjudicial en el rendimiento de las membranas, ya que se puede ver afectado por la presencia de otros aditivos en combinación como la sal de amina, debido a que el caso del PVA este forma parte de la estructura de la capa fina compuesta.
- La concentración de las partículas porosas es importante, ya que, al tener concentraciones elevadas, se aumenta el espesor de la membrana, causando la fractura de la TFC, al momento de ser manipulada.
- Al aumentar la concentración de partículas porosas de diatomita se aumenta significativamente la permeabilidad.
- Las concentraciones altas de partículas porosas de diatomita podrían perjudicar la formación de la TFC en la superficie, rompiendo la misma y disminuyendo la selectividad de la membrana.
- La variación en el método convencional para la preparación de membranas de NF dio resultados positivos, ya que permite la distribución y preparación de la membrana adecuados para llevar a cabo la reacción de polimerización, dejando la

solución acuosa mayor tiempo en contacto con el soporte y secando el exceso al aire.

- La concentración de PVA en el uso de material poroso como el Al_2O_3 favorece la adhesión del material, obteniendo los mejores resultados con una concentración de 0.25 % p/v.

VII. REFERENCIAS

1. American Water Works Association; Research Foundation Lyonnaise des Eaux; Water Research Commission of South Africa. *TRATAMIENTO DEL AGUA POR PROCESOS DE MEMBRANA principios, procesos y aplicaciones*; McGraw-Hill: España, 1998; pp 293-521.
2. Mulder, M. *Basic Principles of Membrane Technology*; Kluwer Academic Publishers: Países bajos, 1996; pp. 297-303.
3. Loeb, S.; Sourirakan, S. U.S. Patent 3,133,132, 1963.
4. Cadotte, J. E.; Petersen, R. J.; Larson, R. E.; Erickson, E.E. A new thin-film composite sea- water reverse osmosis membrane. *Desalination* **1980**, 32, 25-31.
5. Lalia, B.S.; Kochkodan, V.; Hashaikeh, R.; Hilal N. A review on membrane fabrication: Structure, properties and performance relationship. *Desalination* **2013**, 326, 77–95.
6. Rong, M. Z.; Zhang, M.Q.; Zheng, Y. X.; Zeng, H. M.; Walter, R.; Friedrich, K. Structure-property relationships of irradiation grafted nano-inorganic particle filled polypropylene composites. *Polymer* **2001**, 42, 167-183.
7. Wang, X.; Fang, D.; Hsiao, B.S.; Chu, B. Nano filtration membranes based on thin-film nanofibrous composites. *J. Membr. Sci.* **2014**, 469, 188–197.
8. Ma, N. ; Wei, J.; Liao, R.; Tang, C. Y. Zeolite-polyamide Thin Film Nanocomposite Membranes: Towards Enhanced Performance for Forward Osmosis. *J.Membr. Sci.* **2012**, 405-406, 149–157.
9. Elden, H.; Morsy, G.; Bakr. M. Diatomite: it characterization, modifications and applications. *Asian J. Mat. Sci.* **2010**, 3, 121-136.
10. Lemonas, J. F. Diatomite. *Am. Ceramic Soc. Bull.* **1997**. 76, 92-95.

11. Li, Y.; Su, Y.; Dong, Y.; Zhao, X.; Jiang, Z.; Zhang, R.; Zhao, J. Separation performance of thin-film composite nanofiltration membrane through interfacial polymerization using different amine monomers. *Desalination* **2014**, 333, 59-65.
12. Xu, G-R.; Wang, J-N.; Li, C-J. Strategies for improving the performance of polyamide thin film composite (PA-TFC) reverse osmosis (RO) membranes: surface modifications and nanoparticles incorporations. *Desalination* **2013**, 328, 83-100.
13. Li, L.; Zhang, S.; Zhang, X.; Zheng, G. Polyamide thin film composite membranes prepared from isomeric byphenyl tetraacyl chloride and m-phenyldiamine, *J. Memb. Sci.* **2008**, 315, 20-27.
14. Xiang, J.; Zongli, X.; Hoang, M.; Zhang, K. Effect of amine salt surfactants on the performance of the thin film composite poly(piperazine-aminde) nanofiltration membranes. *Desalination* **2013**, 315, 156-163.
15. Sotto, A. Aplicación de la tecnología de membranas de nanofiltración y ósmosis inversa para el tratamiento de disoluciones acuosas de compuestos fenólicos y ácidos carboxílicos. Tesis doctoral, Universidad Rey, Juan Carlos, Madrid, 2008.
16. Nollet, J.A. *Investigations on the causes for ebullition of liquids*. Histoire de l'Academie Royale des Sciences, Francia, 1752, pp. 57-104.
17. Loeb, S.; Sourirajan, S. *Sea Water Demineralization by Means of an Osmotic Membrane.*; Saline Water Conversion Ed.; American Chemicals Society, 1963; Chapter 9, pp. 117-132.
18. Lau, W.J.; Ismail, A.F.; Misdan, N.; Kassim, M.A. A recent progress in thin film composite membrane: A review. *Desalination* **2011**, 287, 190-199.
19. Roskill Report, *The Economics of Iodine*, Roskill Information Services: octava ed. 2002.
20. Muñoz, H.P. Gestión medioambiental de salmueras de desalado de bacalao. Tratamiento mediante tecnologías de membranas. Tesis doctoral, Universidad Politécnica de Valencia, 2010.

21. W. Kools, Membrane formation by phase inversion in multicomponent polymer systems, Mechanisms and morphologies. Tesis doctoral, University of Twente, Países Bajos, 1998.
22. Yam-Cervantes, M, A. Membranas basadas en polisulfona sulfonada para ultrafiltración y ósmosis inversa. Tesis doctoral, Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C. 2016.
23. Ptersen, R.J. Composite reverse osmosis and nanofiltration membranes, *J.Membr. Sci.* **1993**, 83, 81-150.
24. Safarpour, M; Vatanpour, V.;Khataee, A.; Esmaeili, M. Development of a novel high flux and fouling-resistant thin film composite nanofiltration membrane by embedding reduced graphene oxide/TiO₂. *Sep. Pur. Techn.* **2015**, 154, 96-107.
25. Van Wagner, E.; Alyson, S.; Sharmab, M.; Young-Hye L.; Freeman B. Surface modification of commercial polyamide desalination membranes using poly(ethylene glycol) diglycidyl ether to enhance membrane fouling resistance. *J.Membr. Sci.* **2011**, 367, 273-287.
26. Van-Reis, R.; Zydney, A. Bioprocess membrane technology. *J.Membr. Sci.* **2007**, 297, 16-50.
27. Gerard R.; Hachisuka, H.; Hirose, M. New membrane developments expanding the horizon for the application of reverse osmosis technology. *Desalination* **1998**, 119, 47-55.
28. Mickols, W.E. Patent. U. S. US005755964A, 1998.
29. Hallmark, R.P. Patent. U. S. WO1999011361 A1, 1999.
30. Li, J-H.; Xu, Y-Y.; Zhu, L-P.; Wang, J-H.; Du, C-H. Fabrication and characterization of a novel TiO₂ nanoparticle self-assembly membrane with improved fouling resistance. *J. Membr. Sci.* **2009**, 326, 659.
31. Lai, G. S.; Lau, W. J.; Goh, P. S.; Ismail, A. F.; Yusof, N.; Tan, Y. H. Graphene oxide incorporated thin film nanocomposite nanofiltration membrane for enhance salt removal performance. *Desalination* **2016**, 387, 14-24.

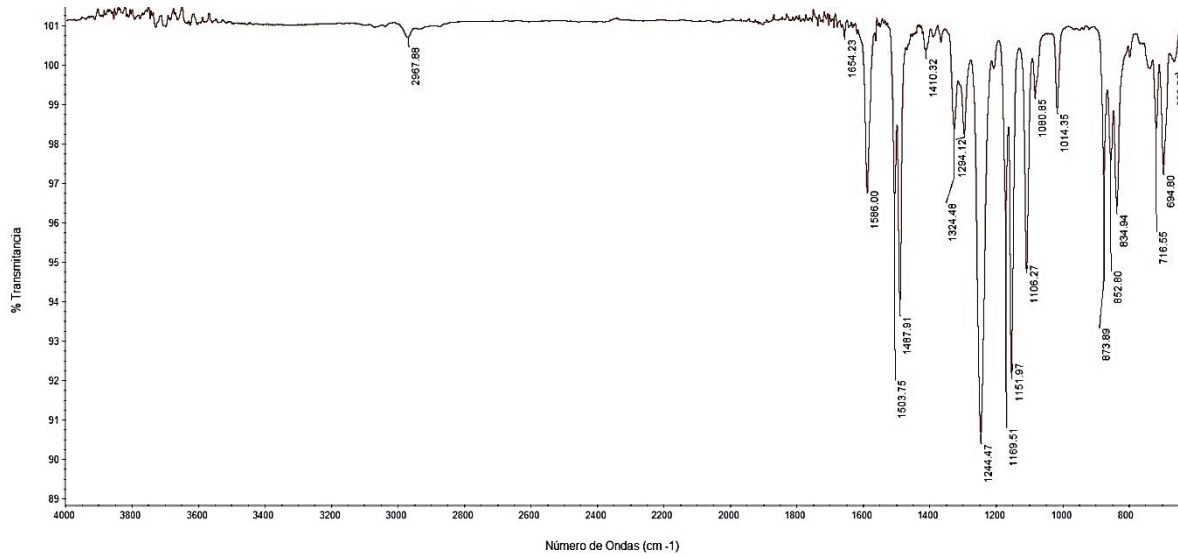
-
32. Cao, X.; Ma, J.; Shi, X.; Ren, Z. Effect of TiO₂ nanoparticle size on the performance of PVDF membrane. *Appl. Surf. Sci.* **2006**, *253*, 2003.
 33. Zodrow, K.; Brunet, L.; Mahendra, S.; Li, D.; Zhang, A.; Li, Q.; Alvarez, P.J.J. Polysulfone ultrafiltration membranes impregnated with silver nanoparticles show improved biofouling resistance and virus removal. *Water Res.* **2009**, *43*, 715.
 34. Hess, S.; Staudt-Bickel, C.; Lichtenthaler, R. N. Propene/propane separation with copolyimide membranes containing silver ions. *J. Membr. Sci.* **2006**, *275*, 52.
 35. Razzak, M.T.; Zainuddin; ErizaL; Dewi, S.P.; Lely, H.; Taty, E.; Sukirno. The characterization of dressing component materials and radiation formation of PVA–PVP hydrogel. *Radiat. Phys. Chem.* **1999**, *55*, 153.
 36. Yang, C.C. Study of alkaline nanocomposite polymer electrolytes based on PVA–ZrO₂–KOH. *Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology.* **2006**, *131*, 256.
 37. F. Peng, L. Lu, C. Hu, H. Wu, Z. Jiang, Significant increase of permeation flux and selectivity of poly(vinyl alcohol) membranes by incorporation of crystalline flake graphite. *J. Membr. Sci.* **2005**, *259*, 65.
 38. Bao, M.; Zhu, G.; Wang, L.; Wang, M; Gao, C. Preparation of monodispersed spherical mesoporous nanosilica–polyamide thin film composite reverse osmosis membranes via interfacial polymerization. *Desalination* **2013**, *309*, 261-266.
 39. Ng, L. Y.; Mohammad, A. W.; Leo, C. P.; Hilal, N. Polymeric membranes incorporated with metal/metal oxide nanoparticles: A comprehensive review. *Desalination* **2013**, *308*, 15-33.
 40. Wu, D.; Huang, Y.; Yu, S.; Lawless, D; Feng, X. Thin film composite nanofiltration membranes assembled layer-by-layer via interfacial polymerization from polyethylenimine and trimesoyl chloride. *J. Membr. Sci.* **2014**, *472*, 141-153.

41. Guillen, G.R.; Pan, Y.; Li, M.; Hoek, E.M.V. Preparation and characterization of membranes formed by nonsolvent induced phase separation: a Review. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2011**, *50*, 3798-3817.
42. Ooi, B.S.; Sum, J.Y.; Beh, J.J.; Lau, W.J.; Lai, S. O. Membrane separation principles and applications; Chapter 2: Materials and Engineering design of interfacial polymerized thin film composite nanofiltration membrane for industrial applications. (2019) pp. 47-83.
43. Kim, I. C.; Jegal, J.; Lee, K- H. Effect of aqueous and organic solutions on the performance of polyamide thin-film composite nanofiltration membranes. *J. Polym. Sci.* **2002**, *40*, 2151-2163.
44. Cadotte, J. E. U.S. Patent 4,277,344, 1981.
45. Cadotte, J.E.; Petersen, R.J.; Larson, R.E.; Erickson, E.E. A new thin-film composite seawater reverse osmosis membrane. *Desalination.* **1980**, *32*, 25-32.
46. Ahmad, A. L.; Ooi, B.S. Propieties-performance of thin film composites membrane: study of trimesoyl chloride content and polymerization time. *J. Membr. Sci.* **2005**, *255*, 67-77.
47. Ghosh, A. K.; Jeong, B-H.; Huang X.; Hoek, E. M. V. Impacts of reaction and curing conditions on polyamide composite reverse osmosis membrane properties. *J. Membr. Sci.* **2008**, *311*, 34-45.
48. Ismail, A.F.; Padaki, M.; Hilal, N.; Matsuura, T.; Lau, W.J. Thin film composite membrane- Recent development and future potential. *Desalination* **2015**, *356*, 140-148.
49. Kuhne, M.A.; Song, R.Q.; Li, N.N.; Petersen, R.J. Flux Enhancement in TFC RO Membranes. *Environ. Prog.* **2001**, *20*, 23-26.
50. Sun, S.P.; Chung, T.S.; Lu, K.J.; Chan, S.Y.; Enhancement of Flux and Solvent Stability of Matrimid Thin-Film Composite Membranes for Organic Solvent Nanofiltration. *AIChE J.* **2014**, *60*, 3623-3633.
51. Zhang, Z.; Kang, G.; Yu, H.; Jin, Y.; Cao, Y. Fabrication of a highly permeable composite nanofiltration membrane via interfacial polymerization by adding a novel acyl chloride monomer with and anhydride group. *J. Membr. Sci.* **2019**, *570-571*, 403-409.

-
52. Ji, Y-L.; Yap-Ang, M.B.M.; Huang, S-H.; Lu, J-Y.; Tsai, S-J.; Reyes de Guzman, M.; Tsai, H-A.; Hu, C-C.; Lee, K-R.; Lai, J-Y. Performance evaluation of nanofiltration polyamide membrane based from 3,3'-diaminobenzidine. *Sep. Pur. Techn.* **2019**, *211*, 170-178.
 53. Hwang, L-L.; Tseng H-H.; Chen, J-C. Fabrication of polyphenylsulfone/polyetherimide blend membranes for ultrafiltration applications: the effects of blending ratio on membrane properties and humic acid removal performance. *J.Membr. Sci.* **2011**, *384*, 74-81.
 54. Feinberg, B. J.; Hoek, E. M. V. Encyclopedia of Membrane Science and Technology: Interfacial polymerization. (2013) pp. 1-15.
 55. Vyas, B. B.; Ray, P. Preparation of nanofiltration membranes and relating surface chemistry with potential and topography: Application in separation and desalting of amino acids. *Desalination* **2015**, *362*, 194-116.
 56. An, Q.; Li, F.; Ji, Y.; Chen, H. Influence of polyvinyl alcohol on the surface morphology, separation and anti-fouling performance of the composite polyamide anofiltration membranes. *J. Membr. Sci.* **2011**, *367*, 158-165.
 57. Saha, N K.; Joshi, S. V. Performance evaluation of thin film composite polyamide nanofiltration membrane with variation in monomer type. *J. Membr. Sci.* **2009**, *342*, 60-69.
 58. Agtas, M.; O-rmanci-Acar, T.; Keskin, B.; Türker, T.; Koyuncu, I. Nanofiltration membranes for sakt and dye filtration: effect of membrane properties on performances. *Water Sci. Technol.* **2021**. *83*, 2146-2159.

VIII. ANEXOS

Anexo 1. Espectro de FT-IR de membrana microporosa de soporte de PS.



Anexo 2. Espectro de FT-IR de membrana microporosa de soporte de PEI.

