

**INSTITUTO POTOSINO DE INVESTIGACIÓN
CIENTÍFICA Y TECNOLÓGICA, A.C.**

POSGRADO EN CIENCIAS AMBIENTALES

**Electrohilado, caracterización y evaluación de matrices
poliméricas a base de polisulfona (PSU) y óxido de
grafeno (OG) con potencial aplicación para membranas**

Tesis que presenta

I.Q. Yareni Aguilar Costumbre

Para obtener el grado de

Maestra en Ciencias Ambientales

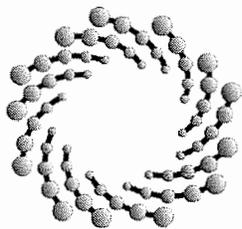
Director de la Tesis:

Dr. Vladimir Alonso Escobar Barrios

Co-directora de la Tesis:

Dra. Juliette Alexandra Lambert

San Luis Potosí, S.L.P., Abril de 2016



IPICYT

Constancia de aprobación de la tesis

La tesis "*Electrohilado, caracterización y evaluación de matrices poliméricas a base de polisulfona (PSU) y óxido de grafeno (OG) con potencial aplicación para membranas*" presentada para obtener el Grado de Maestra en Ciencias Ambientales fue elaborada **Yareni Aguilar costumbre** y aprobada el **veintisiete de abril del dos mil dieciséis** por los suscritos, designados por el Colegio de Profesores de la División de Ciencias Ambientales del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C.

Dr. Vladimir Alonso Escobar Barrios
Codirector de la tesis

Dra. Juliette Alexandra Lambert
Codirectora del a tesis

Dr. Luis Felipe Cházaro Ruiz
Miembro del Comité Tutorial

Dr. Martín Alejandro Alatorre Ordaz
Miembro del Comité Tutorial



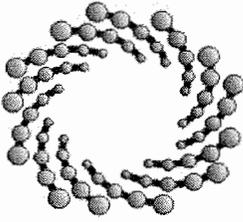
Créditos Institucionales

Esta tesis fue elaborada en el Laboratorio de Polímeros de la División de Materiales Avanzados, Laboratorio de Análisis Instrumental de la División de Ciencias Ambientales Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C., bajo la dirección del Dr. Vladimir Alonso Escobar Barrios.

Se realizaron estancias y elaboración de la tesis en el Laboratorio de Estudios de Procesos de Membranas en el Centro de Innovación Aplicada en Tecnologías Competitivas (CIATEC, A.C.), bajo la dirección de la Dra. Juliette Alexandra Lambert, así como estancias en el Laboratorio de Síntesis de Materiales Avanzados del Departamento de Física en el Centro de Investigación y Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional (CINVESTAV-IPN), Zacatenco bajo el cargo del Dr. Miguel A. Meléndez Lira.

Se realizó una estancia académica en el Laboratorio de Ingeniería Electroquímica en el Departamento de Tecnologías de la Energía en University of Southampton, bajo el cargo del Dr. Dmitry Bavykin.

Durante la realización del trabajo el autor recibió una beca académica del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (296686) y del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A. C.



IPICYT

Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C.

Acta de Examen de Grado

El Secretario Académico del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C., certifica que en el Acta 032 del Libro Primero de Actas de Exámenes de Grado del Programa de Maestría en Ciencias Ambientales está asentado lo siguiente:

En la ciudad de San Luis Potosí a los 27 días del mes de abril del año 2016, se reunió a las 11:15 horas en las instalaciones del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C., el Jurado integrado por:

Dr. Luis Felipe Cházaro Ruiz	Presidente	IPICYT
Dra. Juliette Alexandra Lambert	Secretaria	CIATEC
Dr. Martín Alejandro Alatorre Ordaz	Sinodal externo	UGTO
Dr. Vladimir Alonso Escobar Barrios	Sinodal	IPICYT

a fin de efectuar el examen, que para obtener el Grado de:

MAESTRA EN CIENCIAS AMBIENTALES

sustentó la C.

Yareni Aguilar Costumbre

sobre la Tesis intitulada:

Electrohilado, caracterización y evaluación de matrices poliméricas a base de polisulfona (PSU) y óxido de grafeno (OG) con potencial aplicación para membranas

que se desarrolló bajo la dirección de

Dr. Vladimir Alonso Escobar Barrios
Dra. Juliette Alexandra Lambert (CIATEC)

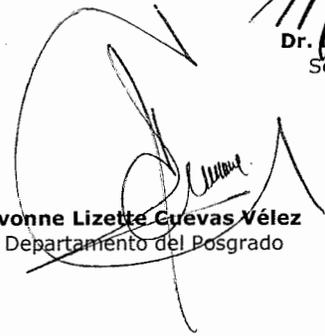
El Jurado, después de deliberar, determinó

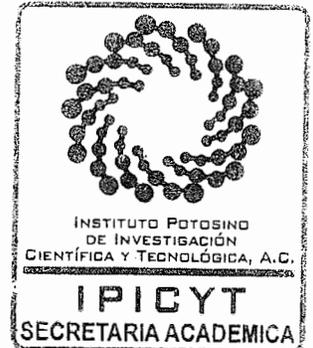
APROBARLA

Dándose por terminado el acto a las 14:00 horas, procediendo a la firma del Acta los integrantes del Jurado. Dando fe el Secretario Académico del Instituto.

A petición de la interesada y para los fines que a la misma convengan, se extiende el presente documento en la ciudad de San Luis Potosí, S.L.P., México, a los 27 días del mes de abril de 2016.


Dr. Marcial Bohillo Marín
Secretario Académico


Mtra. Ivonne Lizette Cuevas Vélez
Jefa del Departamento del Posgrado



Dedicatorias

A mis padres Rosa Gloria Costumbre Sánchez y Francisco Aguilar Aguilar ser mis ángeles que me han guiado durante el camino de la vida.

A mis hermanos Nitzahia Aguilar Costumbre, Evaldo Aguilar Costumbre e Irina Aguilar Costumbre quienes son parte de mi vida, por darme su apoyo incondicional y siempre conmigo.

A mi compañero de vida Fernando González Zavala quien ha sido mi complemento en este andar de la vida.

Agradecimientos

Al **Dr. Vladimir Alonso Escobar Barrios** por el honor de compartir sus enseñanzas y guía durante la realización de este proyecto, que gracias a su apoyo, comprensión y paciencia se logró un gran crecimiento profesional y personal.

A la **Dra. Juliette Lambert** por su apoyo, dirección y valiosos conocimientos en el transcurso del proyecto, por compartir su entusiasmo en el proyecto.

A los **Dres. Martín Alejandro Alatorre Ordaz y Luis Felipe Cházaro Ruíz** por sus valiosas contribuciones que enriquecieron el trabajo realizado.

Al **Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica**, así como a la beca otorgada por **CONACYT con registro 296686** para la realización del presente proyecto.

Al **CIATEC, A.C.**, por la oportunidad de realizar estancia en el Laboratorio de Estudios de Procesos de Membranas.

A **MC. Mariana Gutiérrez** técnico y **mi grupo de trabajo** del Laboratorio de Polímeros Avanzados por sus valiosos consejos, observaciones y apoyo en uso de técnicas de caracterización para polímeros.

A **MC. Ana Iris Maldonado, MC. Beatriz Adriana Rivera Escoto** y al **Laboratorio Nacional de Investigaciones en Nanociencias y Nanotecnología (LINAN)**, IPICYT, por facilitar el uso de sus instalaciones.

Al **Dr. Miguel Ángel Meléndez Lira** por brindarme su apoyo en la técnica de electrohilado para enriquecer este proyecto en el CINVESTAV, ZACATENCO.

Al **Dr. Dmitry Bavykin** y al estudiante doctorante **Rubén Porras** por recibirme en su grupo de trabajo al realizar una estancia de investigación en University of Southampton, así como su gran apoyo y enseñanza del equipo de electrohilado.

Contenido

Constancia de aprobación de la tesis	ii
Créditos institucionales	iii
Acta de examen	iv
Dedicatorias	v
Agradecimientos	vi
Lista de tablas	x
Lista de figuras	xi
Abreviaturas	xiv
Resumen	xv
Abstract	xvi
CAPÍTULO I. Introducción	1
CAPÍTULO II. Marco teórico	3
2.1 Procesos por membranas.....	3
2.2 Clasificación por estructura.....	8
2.2.1 Membranas simétricas.....	8
2.2.2 Membranas asimétricas.....	9
2.3 Polisulfona (PSU).....	12
2.4 Inversión de fases.....	13
2.5 Electrohilado.....	15
2.5.1 Parámetros de electrohilado.....	16
2.5.1.1 Parámetros de solución.....	17
2.5.1.2 Parámetros de operación.....	18
2.5.1.3 Condiciones ambientales.....	20
2.6 Aditivos y su función.....	21
2.6.1 Óxido de grafeno.....	22
2.6.2 Modificaciones con óxido de grafeno.....	24
CAPÍTULO III. Justificación	27
CAPÍTULO IV. Hipótesis y objetivos	28

4.1 Hipótesis.....	28
4.2 Objetivo general.....	28
4.3 Objetivos específicos.....	28
CAPÍTULO V. Metodología experimental.....	29
5.1 Reactivos.....	29
5.2 Obtención de los materiales no tejidos.....	29
5.2.1 Disolución de polímero (PSU/NMP/DMF).....	30
5.2.2 Electrohilado.....	32
5.3 Caracterización de los materiales no tejidos.....	33
5.3.1 Propiedades mecánicas.....	33
5.3.2 Calorimetría diferencial de barrido (DSC).....	33
5.3.3 Hidrofobicidad.....	34
5.3.4 Morfología.....	34
5.3.5 Diámetro de fibra.....	35
5.3.6 Densidad de fibras.....	35
5.3.7 Espesor.....	35
5.3.8 Composición química.....	35
5.4 Flujo de permeado.....	36
CAPÍTULO VI. Resultados y Discusión.....	38
6.1 Potenciales interacciones entre OG y PSU.....	38
6.2 Efecto de variables del electrohilado en la estructura del material no tejido.....	43
6.2.1 Influencia del voltaje.....	44
6.2.2 Influencia de la distancia entre colector-aguja.....	48
6.2.3 Influencia de la presencia del óxido de grafeno.....	54
6.3 Interacción entre el efecto de las variables.....	58
6.3.1 Diámetro de la fibra.....	58
6.3.2 Densidad de fibras.....	60
6.3.3 Ángulo de contacto.....	61
6.3.4 Espesor.....	62
6.3.5 Propiedades mecánicas.....	65

6.4 Evaluación de flujo de permeado.....	62
CAPÍTULO VII. Conclusiones y perspectivas.....	69
Bibliografía.....	71

Lista de tablas

Tabla 2. 1. Propiedades fisicoquímicas de las membranas sintéticas.	7
Tabla 2. 2. Polímeros más utilizados en los diferentes procesos de tratamiento de agua, de acuerdo a su método de obtención.....	10
Tabla 2. 3. Parámetros de electrohilado.....	17
Tabla 2. 4. Ventajas y desventajas de los métodos de obtención de membranas.	20
Tabla 2. 5. Aditivos inorgánicos para membranas poliméricas.	21
Tabla 2. 6. Óxido de grafeno en matrices poliméricas por inversión de fases.	25
Tabla 5. 1. Reactivos utilizados.....	28
Tabla 5. 2. Parámetros de operación para obtener muestras.....	31
Tabla 6. 1. Tabla de resultados de la caracterización de: ángulo de contacto (θ), diámetro de fibras (d_f), densidad de fibras (ρ_f), espesor (δ).....	64
Tabla 6. 2. Tabla de flux permeado (J) a 2.7×10^5 Pa y la resistencia hidráulica (R_H).	65

Lista de figuras

Figura 2. 1. Clasificación de procesos de membrana acorde a la fuerza motriz.	3
Figura 2. 2. Procesos de filtración asistidos por membranas.....	4
Figura 2. 3. Esquema del mecanismo de permeación en una membrana.	6
Figura 2. 4. Clasificación de membranas simétricas.....	9
Figura 2. 5. Clasificación de membranas asimétricas.....	10
Figura 2. 6. Estructura química de la polisulfona.....	12
Figura 2. 7. Esquema del sistema de electrohilado.	15
Figura 2. 8. Estructura de OG según Nasrollahzadeh M.	23
Figura 5. 1. Sistema de disolución.	29
Figura 5. 2. Fotografía de soluciones poliméricas con y sin óxido de grafeno....	30
Figura 5. 3. Fotografía del equipo de electrohilado..	32
Figura 5. 4. Perfil de la gota en contacto con las tres fases.....	33
Figura 5. 5. Celda de filtración Amicon ®.	35
Figura 6. 1. Fotografía de la muestra PSU-OG-6 y PSU-3.	38
Figura 6. 2. Espectro de infrarrojo de las muestras PSU-3, PSU-OG-6 y OG.	38
Figura 6. 3. Espectro RAMAN de la muestra PSU-3, PSU-OG-6 y OG.	40
Figura 6. 4. Termograma de las muestras PSU-3 y PSU-OG-6.	41
Figura 6. 5. Figura 5. 10. Micrografías de las muestras A) EF-4 (voltaje aplicado 20 kV) y B) EF-5 (voltaje aplicado 25 kV).....	43
Figura 6. 6. Efecto de voltaje en la densidad y diámetro de fibras.....	44
Figura 6. 7. Efecto del voltaje en el espesor del material.	45
Figura 6. 8. Ángulo de contacto de las muestras A) PSU-4 (20 kV de voltaje aplicado) y B) PSU-5 (25 kV de voltaje aplicado).	45
Figura 6. 9. Curvas de fuerza de tensión de las muestras EF-4 (voltaje aplicado 20 kV) y EF-5 (voltaje aplicado 25 kV). Velocidad de estiramiento: 22 mm/min.	46
Figura 6. 10. Efecto de voltaje en el Módulo de Young y Resistencia a la tensión.	47

Figura 6. 11. Micrografías e histogramas de distribución de los diámetros de las muestras A) PSU-1 (10 cm de distancia) y B) PSU-4 (5 cm de distancia).	48
Figura 6. 12. Efecto de distancia en diámetro y densidad de fibras.....	49
Figura 6. 13. Efecto de la distancia sobre el espesor.	50
Figura 6. 14. Ángulo de contacto de las muestras A) PSU-3 (10 cm de distancia) y B) PSU-5 (5 cm de distancia).....	50
Figura 6. 15. Efecto de la distancia en el ángulo de contacto.....	51
Figura 6. 16. Curvas de fuerza de tensión de las muestras PSU-3 (10 cm de distancia) y PSU-5 (5 cm de distancia). Velocidad de estiramiento: 22 mm/min...	52
Figura 6. 17. Efecto del voltaje del Módulo de Young y Resistencia a la tensión..	52
Figura 6. 18. Micrografías e histogramas de la distribución de diámetros de la muestra A) PSU-3 (sin OG) y B) PSU-OG-6 (0.15 % de OG).....	53
Figura 6. 19. Efecto de óxido de grafeno en densidad y diámetro de fibras.	54
Figura 6. 20. Efecto de óxido de grafeno en el espesor.	55
Figura 6. 21. Ángulo de contacto de las muestras PSU-4 (sin OG) 108°y PSU-OG-7 (OG) 112°.....	55
Figura 6. 22. Efecto del OG en el ángulo de contacto.	55
Figura 6. 23. Curvas de fuerza de tensión de las muestras PSU -4 (sin OG) y PSU-OG-7 (0.15% OG). Velocidad de estiramiento: 22 mm/min.	56
Figura 6. 24. Efecto de OG en el módulo de Young y Resistencia a la tensión. ...	57
Figura 6. 25. Interacción de variables en diámetro de fibra.	58
Figura 6. 26. Interacción de las variables en la densidad de fibras.	59
Figura 6. 27. Interacción de las variables en la densidad de fibras.....	61
Figura 6. 28. Interacción de las variables en el espesor.	62
Figura 6. 29. Interacción de variables en el módulo de Young.	63
Figura 6. 30. Interacción de las variables en la resistencia a la tensión.	63
Figura 6. 31. Desempeño de las muestras en la celda Amicon ®.	66
Figura 6. 32. Resistencia hidráulica en función de OG, voltaje y distancia.	67

Abreviaturas

OMS	Organización Mundial de la Salud
PSU	Polisulfona
OG	Óxido de grafeno
MSF	Destilación flash de múltiple efecto
RO	Ósmosis inversa
MED	Destilación múltiple efecto
CA	Acetato de celulosa
PA	Poliamida
PVP	Poli(vinil pirrolidona)
PVDF	Poli(vinil fluorodieno)
PAN	Poliacrilonitrilo
PES	Polietersulfona
PVB	Polivinilbutiral
PTFE	Politetrafluoroetileno
PP	Polipropileno
NMP	N-metil-pirrolidona
DMF	N,N-dimetil-formamida
TFC	Película delgada compuesta (siglas en inglés)
SEM	Microscopia Electrónica de Barrido
T_g	Temperatura de transición vítrea
DCA	Distancia colector-aguja
ΔP	Diferencia de presión
ΔC	Diferencia de concentración
ΔT	Diferencia de temperatura
$\Delta \mu$	Diferencia de potencial químico o eléctrico
R_H	Resistencia hidráulica
$\Delta \Pi$	Diferencia de presión osmótica
J	Flux de permeado
μ	Viscosidad

Resumen

Electrohilado, caracterización y evaluación de matrices poliméricas a base de polisulfona (PSU) y óxido de grafeno (OG) con potencial aplicación para membranas.

PALABRAS CLAVE. Electrohilado, polisulfona, óxido de grafeno.

En la actualidad, la escasez del agua ha aumentado la necesidad de optimizar las tecnologías actuales para tratar adecuadamente este recurso indispensable para la sociedad. Para ello, las tecnologías de membranas son tecnologías líderes, sin embargo las membranas como parte medular del proceso siguen en una mejora continua para obtener mejores características.

Con el objetivo de contribuir en este sentido de mejora, se desarrollaron materiales con base en polisulfona (PSU) con y sin óxido de grafeno (OG), mediante el método de electrohilado, y se estudiaron las propiedades mecánicas, térmicas y morfológicas de dichos materiales. El análisis realizado por espectroscopia FTIR y RAMAN, así como el análisis térmico, mostró evidencia de la incorporación del óxido de grafeno en los materiales no tejidos. Las propiedades mecánicas del material, en presencia del OG, bajo las mismas condiciones de operación se incrementaron, en el caso de la resistencia a la tensión hasta 4 MPa y el módulo de Young hasta 1.7×10^{-3} MPa, valores significativamente mayores que las muestras de exclusivamente PSU (resistencia a la tensión de 1.31 MPa y módulo de Young de 4.2×10^{-4} MPa). En cuanto a la densidad de fibras también se incrementó de 1.4×10^8 fibras/cm², en material que solo contenía PSU, a 3.8×10^8 fibras/cm² en material con presencia de OG. Además, las condiciones de operación del electrohilado tienen un efecto importante en las características obtenidas del material no tejido. Con base en los resultados obtenidos en términos de la resistencia hidráulica, así como de resistencia mecánica, el material obtenido podría tener una potencial aplicación como membrana para tratamiento de agua.

Abstract

Electrospinning, characterization and evaluation of polymeric matrix based on polysulfone (PSU) and graphene oxide (GO) for potential use as membrane

KEY WORDS. Electrospinning, polysulfone, graphene oxide

Nowadays, the water scarcity has increased the need to optimize existing technologies for the adequate treatment of such indispensable resource for the society. For this, the membrane technologies are leading technologies, however being the membranes the core of the process, they need to be continuously improved in order to have better features.

In this sense, polymeric membranes based on polysulfone (PSU), with and without graphene oxide (GO), were obtained by Electrospinning method, and their mechanical, thermal and morphological properties were evaluated. The analyses by FTIR and RAMAN spectroscopy, as long with the thermal analysis, evidence the incorporation of graphene oxide into the nonwoven materials. The mechanical properties of the material with OG, obtained with the same operating conditions, had an increased tensile strength up to 4 MPa and the Young's modulus up to 1.7×10^{-3} MPa, values that are significantly higher than those of the material that contains only PSU (tensile strength of 1.31 MPa and Young's modulus of 4.2×10^{-4} MPa). In terms of fiber density it was also increased (from 1.4×10^8 fibers / cm^2 for the material contained only PSU to 3.8×10^8 fibers / cm^2 for the material with OG). In addition, the electrospinning conditions have an important influence on the characteristics of the nonwoven material. Finally, based on the hydraulic and mechanical resistances of the materials obtained, they could have a potential application as membrane for water treatment.

CAPÍTULO I. Introducción

En la actualidad, más de 700 millones de personas carecen del acceso a fuentes de agua potable, según informes de la OMS en 2014. Previendo el crecimiento demográfico mundial e incluso implementando soluciones para mitigar esta problemática, aún estarían 605 millones de personas todavía sin acceso [1]. El agua disponible para el ser humano representa el 2.5% del agua dulce que se encuentra en el planeta, y la gran mayoría se encuentra en los casquetes polares y glaciares, y solo una pequeña porción se encuentra en la superficie [2]. El mecanismo global de transporte del agua en el planeta es el ciclo hidrológico, y por ello la disponibilidad de los recursos hídricos va cambiando constantemente. También hay que considerar que tanto los fenómenos naturales como la sobreexplotación de los recursos naturales, dificultan su aprovechamiento sustentable.

Como solución al desabasto de agua para consumo humano, existen diversas tecnologías para su potabilización como los tratamientos convencionales (por ejemplo, la cloración para la desinfección de agua a través de la eliminación de patógenos). También están los tratamientos emergentes (por ejemplo los procesos asistidos por membranas) para la reutilización y recuperación de aguas extraídas de ríos, lagos y acuíferos, además del tratamiento de aguas residuales y la desalinización [3]. En particular, para el proceso de desalinización se han desarrollado diversas tecnologías como la destilación térmica, la separación por membranas, la congelación, la electrodiálisis, etc.[4]. Sin embargo, comercialmente el proceso dominante para la desalinización es la separación por membranas, en especial la ósmosis inversa. Este proceso es ampliamente utilizado debido a las propiedades que tiene la membrana, ya que es capaz de rechazar sales, soportar grandes presiones, permeabilidad aceptable. A pesar de estas características, las membranas presentan desventajas como bio-incrustamiento, colmatación, baja resistencia química, sus propiedades mecánicas no son las suficientes para una vida útil más prolongada, y tienen un intervalo limitado de pH para su uso. En esta dirección, los recientes estudios se han dirigido a modificar las propiedades de las

membranas, tal como la hidrofiliidad, resistencia a las incrustaciones, resistencia al cloro, rechazo de sales[5-8].Es por lo tanto que en este trabajo está enfocado a la modificación de las propiedades de un material polimérico para su potencial aplicación como membrana.

CAPÍTULO II. Marco teórico

Actualmente los procesos asistidos por membranas son tecnologías utilizadas para diversas aplicaciones, como por ejemplo en el tratamiento de aguas [9,10], en las industrias alimenticia [8,11], cosmética [12], farmacéutica [13,14], biomédica [15,16], etc. En el caso del tratamiento de aguas los procesos asistidos por membrana, generalmente son con base en una diferencia de presión, diferencia de potencial eléctrico y diferencia de potencial químico.

2.1 Procesos por membranas

Los procesos asistidos por membranas permiten separar componentes de una fase de alimentación, con base en sus propiedades físico-químicas. Las fuerzas motrices que impulsan el transporte de las especies desde la alimentación hacia el permeado, pueden ser una diferencia de presión (ΔP), diferencia de concentración (ΔC), diferencia de temperatura (ΔT), diferencia de potencial químico ($\Delta \mu$) o eléctrico (ΔV). Esta clasificación la podemos observar en la Figura 2.1.

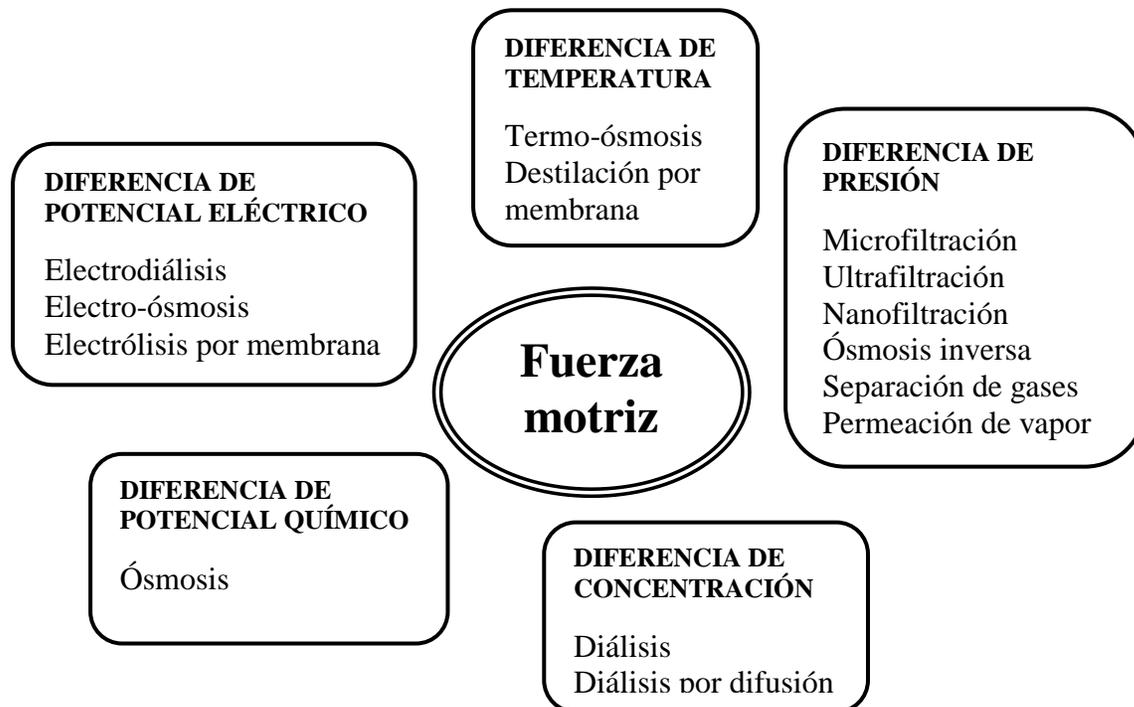


Figura 2. 1. Clasificación de procesos de membrana acorde a la fuerza motriz.

En el caso de los procesos impulsados por diferencia de presión, en la Figura 2.2 se presenta la clasificación de acuerdo al intervalo de presión de trabajo y el tamaño de poro de la membrana.

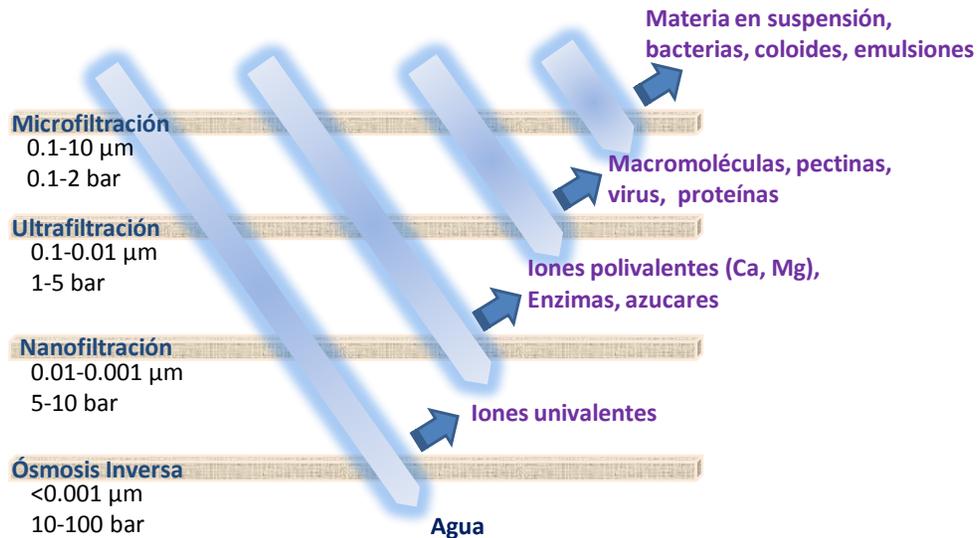


Figura 2. 2. Procesos de filtración asistidos por membranas.

La microfiltración, se trata de un proceso de filtración que tiene como intervalo de presión de trabajo de 0.1- 2.0 bar, trabaja con membranas con tamaño de poro de 0.1 a 10 μm y tiene la capacidad de remover contaminantes como partículas o bacterias [17]. En el caso de la ultrafiltración, ésta se utiliza para separar macromoléculas, materia orgánica como sustancias húmicas, y algunos virus de soluciones acuosas, las membranas tienen tamaño de poro entre 0.1 a 0.01 μm . Las presiones de trabajo están en un intervalo de 1.0 a 5.0 bar [18]. La nanofiltración que se aplica para separación de iones en soluciones acuosas y solutos orgánicos, cuenta con un tamaño de poro de 0.01 a 0.001 μm y se maneja a presiones de 5 a 10 bar [19]. La ósmosis inversa es un proceso de separación en fase líquida, ocurre cuando se aplica una presión transmembrana superior a la presión osmótica, provocando el movimiento de solvente de la fase de menor concentración (permeado) a la de mayor concentración (alimentación). Este proceso utiliza presiones de 10 a 100 bar [20].

Por otro lado, en los procesos basados en una diferencia de potencial eléctrico como la electrodiálisis convencional, las especies iónicas migran a través de membranas selectivas hacia el electrodo correspondiente. En este caso la membrana está cargada positiva o negativamente. Cuando una membrana está cargada positivamente, se le llama membrana de intercambio de aniones ya que sólo se permite el paso de aniones. En cambio una membrana cargada negativamente se llama membrana de intercambio de cationes, ya que sólo permite el paso de cationes. Una combinación de estas membranas son las membranas bipolares que son aquellas que contienen una membrana aniónica, una membrana catiónica y una capa intermedia entre ambas. Cuando se aplica una diferencia de potencial la transferencia de cargas eléctricas se lleva a cabo por los iones presentes [21].

Además de las diferencias de presión y de potencial eléctrico, se encuentran los procesos que ocurren por una diferencia de temperatura, en el que ocurre un cambio de fase de las especies que migran desde la solución de alimentación hacia el producto. En el caso de la destilación por membrana, dos corrientes a diferentes temperaturas son separadas por una membrana hidrofóbica. La diferencia de presión de vapor parcial inducida por la diferencia de temperaturas entre ambos circuitos se traduce por el transporte de vapor a través de la membrana desde la fase de alimentación (mayor temperatura) a la fase de permeado (menor temperatura). El vapor se condensa dentro o fuera de la celda, según el tipo de configuración empleada. La membrana para esta aplicación requiere alta hidrofobicidad, una alta porosidad y baja tortuosidad de poro y baja conductividad térmica [22].

Finalmente, en la Figura 2.3 se presenta un esquema generalizado del mecanismo de permeación en una membrana.

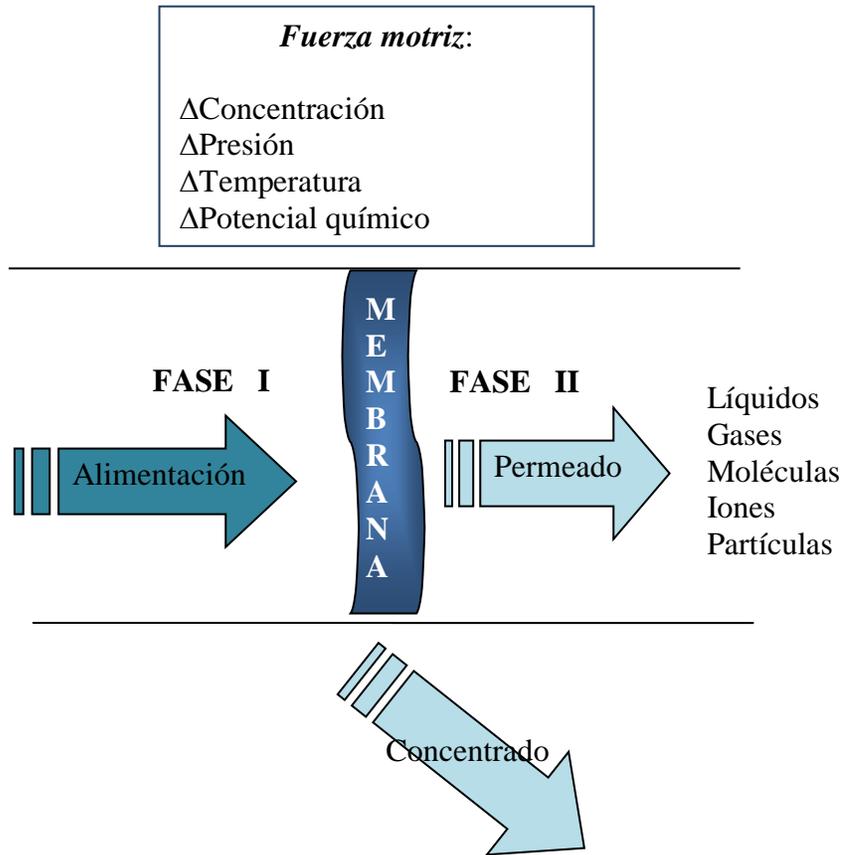


Figura 2. 3. Esquema del mecanismo de permeación en una membrana.

Esta figura representa el proceso de separación de una membrana, en el cual la fase de alimentación (Fase I) puede encontrarse en estado sólido, líquido o gaseoso. La membrana actúa como una barrera y de forma selectiva y deja pasar a ciertos componentes, los cuales bajo el impulso de una fuerza motriz pasan a la fase de permeado (Fase II). En este proceso de separación ocurre una transferencia de masa, la cual es inducida por una fuerza como una diferencia de concentración, presión, temperatura, potencial químico o eléctrico. En los primeros 3 casos se favorece la difusión como mecanismo de transporte, mientras que en los últimos 2 casos se favorece la migración de las especies.

Por otro lado, cabe mencionar que las características de las membranas son relevantes en este proceso ya que éstas favorecen o no el mecanismo de transporte por el cual se llevará a cabo el proceso de separación. En la Tabla 2.1

se muestran las características fisicoquímicas, así como las técnicas de caracterización que comúnmente se utilizan.

Tabla 2. 1. Propiedades fisicoquímicas de las membranas sintéticas.

Propiedades fisicoquímicas de las membranas sintéticas	Descripción	Técnicas de caracterización
Homogeneidad y morfología de la membrana	Naturaleza del material: Cristalino, amorfo, vídrioso y gomoso.	Calorimetría diferencial de barrido (DSC) Espectroscopia de rayos X con ángulo bajo (WAXS).
	Composición química	Espectroscopia de infrarrojo (ATR-FTIR) Espectroscopia de fotoelectrón de rayos X (XPS).
	Estructura: porosa o no porosa (densa).	Método de punto de burbuja Método de expansión de gas Método de inyección de mercurio Método de densidad.
	Homogeneidad: simétrica o asimétrica.	Microscopia electrónica de barrido (SEM) Microscopia electrónica de transmisión (TEM).
Estabilidad química y mecánica	Resistencia hidráulica Resistencia química (pH, Cl ₂ , O ₂ , etc.)	Pruebas de filtración Pruebas de cambio estructural en diferentes medios
Capacidad de intercambio iónico	Concentración de carga fija	Potenciometría Método volumétrico

Hidratación	Contenido de agua	Gravimetría
Hinchamiento	Deformación de la membrana por incremento de hidratación	Gravimetría
Permeoselectividad	Capacidad de separación de la membrana.	Pruebas en proceso

Como podemos ver una de las características es la morfología o estructura de la membrana, de acuerdo a la cual también se clasifican las membranas como se describe a continuación.

2.2 Clasificación de membranas

Las membranas se dividen por su morfología o estructura en simétricas y asimétricas. Las membranas simétricas tienen una estructura homogénea en todas sus dimensiones. Por su parte las membranas asimétricas están compuestas por más de un plano estructurado con diferente morfología [23].

2.2.1 Membranas simétricas

Las membranas simétricas se dividen en microporosas y densas (no porosas), como se muestra en la Figura 2.4. Cabe mencionar que la porosidad de una membrana es la relación del volumen de poros entre el volumen total de la membrana [24]. Las membranas porosas generalmente son rígidas, cuentan con una estructura porosa de distribución aleatoria y los poros se encuentran interconectados. La separación de solutos depende principalmente del tamaño molecular de la especie retenida y distribución de tamaño de poro en la estructura de la membrana. Las membranas no porosas o densas consisten en una estructura sin poros observables por microscopía electrónica, aunque se estima que puedan contener “huecos” de aproximadamente 10 a 20 Å. El mecanismo a través del cual los iones de una fase pasan a otra es por difusión. La diferencia de

la solubilidad y difusión de los componentes de la solución permiten la separación de los iones. Las membranas cargadas eléctricamente pueden ser densas o microporosas, pero comúnmente son finamente microporosas. Las membranas están cargadas positivamente o negativamente. Las membranas con iones cargados positivamente se nombran como membrana de intercambio aniónico porque se unen aniones en los alrededores del fluido. Las membranas con iones cargados negativamente son llamadas membranas de intercambio catiónico. La separación con membranas cargadas se logra principalmente por exclusión de iones de la misma carga como mantener iones de la estructura de la membrana y en menor medida por el tamaño de poro. La separación es afectada por la carga y concentración de iones en solución.

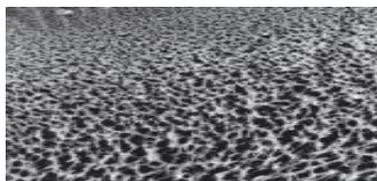


Figura 2. 4. Clasificación de membranas simétricas.

2.2.2. Membranas asimétricas

Las membranas asimétricas están constituidas en capas, cambia el tamaño de poro y la porosidad entre cada capa que conforma la membrana. Generalmente tienen dos capas, una de menor porosidad en la superficie y otra de mayor porosidad como soporte mecánico. En esta categoría se encuentra la membrana integral asimétrica, la cual está compuesta del mismo material pero conformado por dos capas con diferentes porosidades, la capa superior es de menor porosidad y responsable de la selectividad y la capa inferior es de mayor porosidad y aporta la resistencia mecánica. Por otro lado, las membranas compuestas, están formadas por dos o más materiales diferentes, en la parte superior se encuentran la capa de menor porosidad que proporciona la selectividad hacia ciertos

componentes, en la parte inferior se encuentra como soporte al ensamble. En la Figura 2.5 se muestran micrografías de estas dos últimas membranas.



Membrana compuesta



Membrana integral asimétrica

Figura 2. 5. Clasificación de membranas asimétricas.

La clasificación de la morfología de una membrana depende de varios factores, la naturaleza y composición del material, así como el método de obtención de la membrana. En el caso de la naturaleza y composición del material se utilizan cerámicas, metales y polímeros.

Actualmente los polímeros representan los materiales más ampliamente empleados para la obtención de membranas para el tratamiento de aguas. Los polímeros se seleccionan de acuerdo al proceso deseado, a su aplicación y al tipo de compuestos a separar, ya que de forma directa las propiedades del polímero influyen en el proceso de separación. A continuación, en la Tabla 2.2, se presentan los polímeros más comunes para membranas utilizadas en tratamiento de aguas.

Tabla 2. 2. Polímeros más utilizados en los diferentes procesos de tratamiento de agua, de acuerdo a su método de obtención.

Polímero	Método de obtención de la membrana	Proceso de membrana	Tamaño de poro (μm)
Acetato de celulosa (CA)	Inversión de fases	Osmosis	0.001–.0005
Poliamida aromática		Inversa	
Poli piperazina			
Polibencimidazole			
Poliamida (PA)	Polimerización interfacial	Nanofiltración	0.001–0.01

Polisulfona(PSU)	Deposito capa por capa		
Poliol	Inversión de fases		
Polifenol			
Poliacrilato nitrilo (PAN)	Inversión de fases	Ultrafiltración	0.01– 0.1
Polietersulfona (PES)	Electrospinning		
Polivinilbutiral (PVB)			
Fluoruro de polivinildieno (PVDF)			
Fluoruro de polivinildieno (PVDF)	Inversión de fases	Microfiltración	0.1–10
Politetrafluoroetileno (PTFE)	Stretching		
Polipropileno (PP)	Track-etching		
Polietileno (PE)			
Polietersulfona (PES)			
Politetrafluoroetileno (PTFE)	Inversion de fases	Destilación	0.1–1
Fluoruro de polivinildieno (PVDF)	Stretching	por membrana	
	Electrospinning		
Poliéster	-----	Electrodialisis	-----
Nylon			

El acetato de celulosa, gracias a su carácter hidrofílico, su sencilla fabricación y su bajo costo, ha sido ampliamente utilizado desde el inicio de uso de las membranas sintéticas a nivel industrial. Sin embargo, presenta desventajas que limitan su aplicación en diferentes procesos, como su baja resistencia térmica (menor a 30°C), baja resistencia química, ya que trabaja en un intervalo de pH limitado de 2 a 8, además de una baja resistencia al cloro [25].

Con el paso del tiempo se han usado otros polímeros como el PVDF por sus altas propiedades mecánicas, alta resistencia química y estabilidad térmica (arriba de los 75°C) presentando como desventaja su alta hidrofobicidad para tratamientos de agua. Sin embargo, gracias a esta propiedad resulta ser una de las más utilizadas en la destilación por membranas [17].

Entre otros polímeros utilizados como membranas se encuentran las poliamidas, muy utilizadas para las membranas de película delgada compuesta (TFC), especialmente para aplicaciones de ósmosis inversa. Estos polímeros presentan un amplio intervalo de tolerancia de pH, alta estabilidad térmica así como alta resistencia mecánica, sin embargo tienen poca resistencia al cloro [26].

La polisulfona, objeto de este trabajo, presenta características versátiles que se detallan a continuación.

2.3 Polisulfona (PSU)

La polisulfona se emplea principalmente en procesos de separación de gases, ultrafiltración y microfiltración y también es utilizada como soporte mecánico de membranas compuestas de ósmosis inversa. Es un polímero amorfo, con alta estabilidad química y térmica, cuya estructura química se muestra en la Figura 2.6. La estructura química presenta anillos bencénicos, grupos epoxi y sulfonas en su cadena principal, también puede presentar dímeros cíclicos. En comparación con otros materiales, como el acetato de celulosa, tiene mayor intervalo de tolerancia de pH (1 a 13), permitiendo procesos de limpieza de las membranas con ácidos o bases, y cuenta con mayor estabilidad térmica hasta temperaturas de 150-170 °C.

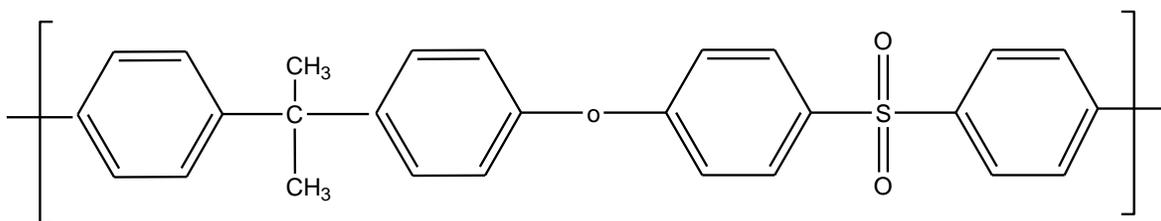


Figura 2. 6. Estructura química de la polisulfona.

Comúnmente las membranas a partir de polisulfona se preparan por el método de inversión de fases, ya que es un método de manufactura sencilla y bajo costo.

2.4 Inversión de fases

Esta técnica está basada en la solidificación del polímero, que regularmente es la transición al estado sólido de una mezcla de líquido-líquido, en donde una de las fases líquidas es una solución polimérica de alta concentración mientras que la otra fase es un disolvente no soluble con el polímero. Aunque este concepto abarca varias técnicas como precipitación por evaporación de solvente, precipitación por inmersión, precipitación por fase vapor, precipitación por evaporación contralada, precipitación térmica, las cuales se describen a continuación.

1. Precipitación por inmersión: Una solución polimérica es vertida en un soporte adecuado y se sumerge en un baño que contiene un no-disolvente. La precipitación ocurre por el intercambio de masa entre el disolvente y no-disolvente.
2. Precipitación por evaporación del disolvente: El polímero se disuelve en un solvente y se vierte en un soporte adecuado que puede ser de estructura porosa o no porosa.
3. Precipitación por fase vapor: La solución polimérica se somete a una atmósfera saturada con el mismo disolvente, para evitar la evaporación del mismo de la solución polimérica, y un no-disolvente. La formación de la membrana ocurre con la difusión del no-disolvente hacia la solución polimérica.
4. Precipitación por evaporación contralada: El polímero se disuelve con una mezcla de dos disolventes, el primer disolvente es volátil, el segundo no volátil o con menor volatilidad que el primero. La precipitación se induce con la evaporación preferencial del disolvente volátil, generando composiciones meta o inestables.
5. Precipitación térmica: El polímero se disuelve en un disolvente o mezcla de ellos y al enfriarse, se induce la evaporación del disolvente dando lugar a la formación de la membrana por precipitación.

La inversión de fases involucra dos mecanismos de separación dependiendo de la técnica utilizada. Un mecanismo es la *separación de fases inducida térmicamente* donde la precipitación es inducida por un decremento de temperatura en la solución polimérica. El otro mecanismo es la *separación de fases inducida por difusión*, en la cual la precipitación se induce con el contacto de un líquido o vapor generando un intercambio de masa entre las dos fases por difusión, y conduce a la formación de la película del polímero.

En el caso de la polisulfona, la inversión de fases ha resultado ser un método que ha mantenido buenos resultados, sin embargo la búsqueda continua del mejoramiento de las propiedades de estos materiales, ha dado apertura a otras técnicas, tal es el caso del electrohilado.

El electrohilado ha tenido buena aceptación para la obtención de membranas, tal es el caso con la polisulfona. Se mencionan a continuación estudios con base en dicho polímero, y derivados de éste con algunas modificaciones. Se han obtenido membranas modificadas en la superficie con poli (ácido metacrilato) para microfiltración, mostrando como resultado que tiene baja presión de burbuja y comparada con una membrana convencional de microfiltración tiene un alto flujo [27], se han obtenido membranas como pre-filtros para remoción de micro-partículas, como resultado obtuvieron una alta capacidad de carga gracias a su alta porosidad en conjunto con su gran área superficial [28], también se han utilizado para la fabricación del soporte de una membrana compuesta para ingeniería de ósmosis, lográndose incrementar el flujo de agua y reducir la polarización de la concentración interna, atribuido a su alta porosidad e interconectividad de poros [29], Otros estudios buscan generar una membrana para filtración que sea un auto-soporte por lo cual modifican su morfología con solventes orgánicos para incrementar sus propiedades mecánicas [30], este mismo autor realizó otro estudio para la modificación de la hidrofiliidad modificando con dopamina, y dicho estudio mostró cambios en la morfología, y

mejoró tanto el carácter hidrofílico como la resistencia mecánica [31]. También se ha utilizado como membranas embebidas con nanopartículas de hidróxido de sodio, modificando la superficie con poliamidas para separación de aceite y agua, arrojando como resultados una alto flujo del agua, buena permeabilidad y reusable.

Estos son algunos de los estudios que se han realizado con membranas de polisulfona obtenidas por el método del electrohilado, es por ello que es relevante hacer mención de la técnica y los parámetros de dicho método.

2.5 Electrohilado

El electrohilado es un proceso que produce fibras en forma de capas, con diámetros de escala micro a nanométrica, dando como producto un material “no tejido” definido como una estructura de lámina o tejido unidos entre sí, por entrelazado de fibras o filamentos mecánica, térmica o químicamente [32]. Los materiales no tejidos obtenidos por electrohilado proveen características que los hacen atractivos, como una gran área superficial específica, para diferentes aplicaciones. El equipo de electrohilado se compone de tres elementos principales (Figura 2.7):

- a) Fuente de poder de alto voltaje.
- b) Jeringa con aguja metálica.
- c) Colector metálico.

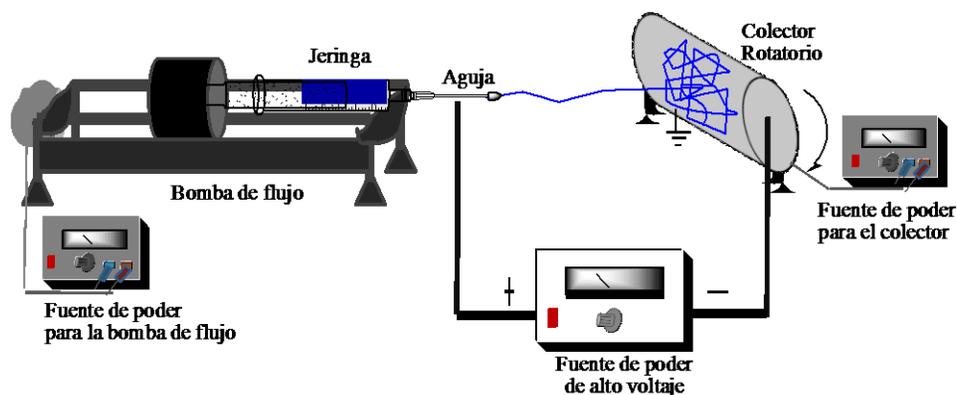


Figura 2. 7. Esquema del sistema de electrohilado.

En la jeringa se coloca la solución polimérica y se le aplica una presión con una bomba de inyección o en otro caso se colocan los pellets a un sistema de fundición. Posteriormente, se aplica una diferencia de potencial entre la aguja metálica y el colector en un intervalo de 5 a 40 kV. Al salir la gota de la punta de la aguja, ésta experimenta una repulsión electrostática y fuerzas de Coulomb por lo que toma la forma de un cono denominado *Cono de Taylor*. Una vez que el campo eléctrico sobrepasa la tensión superficial de la solución polimérica se expulsa un hilo, el cual experimenta un estiramiento y sacudida inestable al dirigirse al colector. En el trayecto del hilo, que atraviesa un espacio en el aire, el disolvente se evapora, o en el caso del fundido no hay disolvente, y se solidifican en el colector las fibras formando un material no tejido. Usualmente las fibras colectadas se someten a secado a temperatura ambiente, en vacío o en un horno convencional [33,34]. El electrohilado puede realizarse por dos vías, fundido o solución, dependiendo de las propiedades del polímero. El electrohilado por solución del polímero es muy recurrido por su fácil preparación y configuración. En cambio, el electrohilado por fundido requiere un diseño especial de aguja, debido a que el pellet del polímero entra directo a fundición en la boquilla, y por lo tanto la aguja es sometida a altas temperaturas, sin embargo el principio básico no cambia.

2.5.1 Parámetros de electrohilado

Las fibras obtenidas por electrohilado tienen diferentes morfologías y propiedades debido a la variación de los parámetros del proceso. La Tabla 2.3 resume los parámetros de operación y de la solución polimérica que inciden en la formación de las fibras.

Tabla 2. 3. Parámetros de electrohilado.

Parámetros de solución	Parámetros de proceso	Condiciones ambientales
Concentración	Voltaje aplicado	Temperatura
Peso molecular del polímero	Campo eléctrico	Humedad
Viscosidad	Forma de colector	Presión
Tensión superficial	Distancia colector-aguja	
Conductividad	Velocidad de alimentación	
Constante dieléctrica	Diámetro de aguja	
Volatilidad del solvente		

2.5.1.1 Parámetros de solución

Concentración

Una concentración apropiada de la solución polimérica permite formar fibras cilíndricas uniformes. Cuando se incrementa la concentración del polímero, el diámetro de las fibras aumenta. Por el contrario, a bajas concentraciones se genera una inestabilidad del hilo y la formación de gotas del disolvente en las fibras, hasta que ya no se pueda generar un hilo, sino un rocío de gotas, este efecto es llamado *electrospraying* [35,36].

Peso molecular del polímero

Un peso molecular bajo tiende a producir gotas, y un peso molecular elevado tiende a la formación de fibras grandes de textura regular.

Viscosidad

La viscosidad juega un rol muy importante en la morfología de las fibras y está relacionada con la concentración de la solución y el peso molecular del polímero. Una solución diluida o de baja viscosidad puede formar fibras no continuas con una alta posibilidad de formar gotas, mientras que una alta viscosidad tiende a formar fibras grandes y con textura regular, sin rebasar una viscosidad límite que puede ocasionar la interrupción del flujo de solución polimérica a través de la aguja. Se emplea generalmente viscosidades en un intervalo de 0.1-20 Kg/m·s.

Conductividad

La conductividad de un polímero está relacionada con la capacidad del material para transportar cargas y depende de la estructura química del mismo. Cuando la solución polimérica cuenta con alta conductividad y se aplica una diferencia de potencial, tiende a mayor elongación, lo que puede producir fibras más delgadas. En cambio a bajas conductividades, muestra una insuficiente elongación lo que interrumpe la formación continua de fibras.

En esta sección se está haciendo mención de las características de los polímeros en general. La poca conductividad podría presentarse debido a la deslocalización del electrón entre los anillos aromáticos y eventualmente estaría resonando a través de los grupos sulfona que tiene en su estructura, aunque ello es muy poco probable.

Tensión superficial

La tensión superficial depende del disolvente o la mezcla de éstos. Una baja tensión superficial produce fibras de textura uniforme, la cual se vuelve irregular conforme se incrementa la tensión superficial (variación del diámetro a lo largo de la fibra).

Volatilidad del disolvente

Esta propiedad muestra un gran efecto en la morfología de las fibras. Cuando un disolvente tiene una alta volatilidad, las fibras podrían no formarse debido a que al salir el polímero de la aguja se solidificaría rápidamente y cuando la volatilidad es muy baja la evaporación no se da tan rápidamente y se producen fibras húmedas.

2.5.1.2 Parámetros de operación

Voltaje Aplicado

Aplicar una diferencia de potencial entre dos electrodos en este caso colector y aguja es inminente para el comienzo del electrohilado, sin embargo el efecto de este parámetro en la formación de fibras es complejo.

Se ha reportado que entre mayor es el voltaje, el diámetro de fibras es mayor [37], por otro lado se ha reportado que el diámetro de fibras disminuye debido a un

incremento de la fuerza de repulsión electrostática que causa una mayor elongación en el hilo [38]. Por lo cual aún no se tiene una respuesta contundente para este parámetro.

Flujo de alimentación

El efecto de la velocidad de alimentación en la formación de las fibras está ampliamente ligado a las propiedades de la solución polimérica y al voltaje aplicado. Utilizar una velocidad de alimentación baja produce fibras uniformes y textura más uniforme debido a que tienen más tiempo de evaporación del solvente, el intervalo comúnmente utilizado es por debajo de 1 ml/h, aunque no deben ser tan bajas que se producirían fibras no continuas [39]. Ahora bien, si se incrementa la velocidad de alimentación disminuye el tiempo de evaporación del solvente antes de llegar al colector y se producen gotas en las fibras y mayor diámetro de fibras.

Forma del colector

El colector es un soporte conductivo que se encuentra a una distancia específica de la aguja, cuya función es colectar las fibras formadas. Comúnmente se utilizan dos diseños: plato plano y cilindro rotatorio. El cilindro rotatorio es más utilizado para obtener fibras largas y de espesor uniforme.

Distancia colector-aguja

La distancia del colector-aguja está estrechamente relacionada con el voltaje aplicado, la volatilidad del solvente y la concentración del polímero. Una distancia adecuada es cuando se tiene suficiente tiempo de elongación y solidificación, para formar fibras definidas y cilíndricas. Cuando es pequeña la distancia colector-aguja se forma en el colector fibras no solidificadas (con exceso de solvente). Al contrario una distancia muy grande resulta en la irregularidad del diámetro de la fibra [40].

2.5.1.3 Condiciones ambientales

Humedad, temperatura y presión

La humedad, la temperatura y la presión del ambiente tienen efecto en la estructura y la morfología de las fibras por impactar directamente el proceso de evaporación del solvente y por ende la porosidad de la fibra. Una alta humedad tiende a la formación de fibras más porosas. Una alta temperatura tiende a formar fibras más delgadas. A menor presión atmosférica, las fibras tienen una mayor porosidad y una textura poco uniforme.

En general los parámetros de la solución pueden ser controlados, como la viscosidad de la solución, concentración, etc., sin embargo los parámetros de operación y un ambiente controlado dependen de las limitaciones del equipo.

Aunado a los diferentes parámetros que se pueden controlar en ambos métodos, en la Tabla 2.4 se presentan las ventajas y desventajas de cada uno.

Tabla 2. 4. Ventajas y desventajas de los métodos de obtención de membranas.

Método	Ventaja	Desventaja
Inversión de fases	Manufactura sencilla	Bajo control de porosidad, residuos de solventes.
Electrohilado	Espesores muy pequeños, control de porosidad	Proceso en pruebas a nivel industrial

Esto nos da un indicio de cuál es la tendencia del uso de la polisulfona y hacia dónde va la investigación. A pesar de implementar nuevos métodos utilizados para obtener estos materiales para mejorar las propiedades, un factor importante como se mencionó anteriormente es la composición del material.

Actualmente, la adición de materiales para la obtención de una membrana polimérica es atractivo para los diferentes métodos de fabricación con el objetivo

de mejorar determinadas propiedades fisicoquímicas, y estos componentes pueden ser de naturaleza orgánica e inorgánica.

2.6 Aditivos y su función

En la Tabla 2.5 se indican algunos aditivos incluidos en diferentes matrices poliméricas y cómo modifican ciertas propiedades fisicoquímicas de las membranas obtenidas.

Tabla 2. 5. Aditivos inorgánicos para membranas poliméricas.

Tipo	Aditivo	Polímero	Propiedades	Referencia
Metálicos y óxidos metálicos	SiO ₂	PVDF	Aumenta la selectividad de iones mono y bivalentes y su difusión y la resistencia térmica.	[41]
	ZnO	Quitosano	Aumenta las propiedades mecánicas y la actividad antibacteriana.	[42]
	Al ₂ O ₃	PES	Aumenta la permeabilidad en pseudo estado estacionario, la porosidad, disminuye la caída de flujo.	[43]
	TiO ₂	PES	Aumenta el carácter hidrofílico y la actividad antibacteriana.	[44]
	ZrO ₂	CA	Aumenta el flujo de permeado y la actividad antibacteriana.	[45]

No metálicos	Arcilla	PVDF	Incrementaron el carácter hidrofóbico, el punto de fusión y el rechazo de sales.	[46]
	Zeolita	PSU	Incremento la permeabilidad y las propiedades mecánicas.	[47]
Estructuras de carbono	Nanotubos de carbono	PAN	Incremento el carácter hidrofílico, las propiedades mecánicas y el flujo de permeado.	[48]
	OG	PSU	Incrementa el carácter hidrofílico, y la porosidad	[49]

Como podemos observar la gama de aditivos es muy amplia. Últimamente, las estructuras con base en carbono, en especial el óxido de grafeno, han sido de gran interés por las características que proporcionan, como el aumento en las propiedades mecánicas, incremento en el carácter hidrofílico, carácter antibacteriano, incremento de permeabilidad. Es por lo cual a continuación se presentan las características del óxido de grafeno.

2.6.1 Óxido de grafeno (OG)

El óxido de grafeno ha sido fuente de investigación reciente derivado de sus propiedades fisicoquímicas que son interesantes para aplicaciones en membranas [50].

El óxido de grafeno consiste en una red hexagonal de carbono parecida al grafito, con configuraciones electrónicas sp^2 y sp^3 que contienen grupos laterales funcionales (carboxilo, carbonilo, épxi, hidroxilo y cetona) en su plano y en los bordes de la misma la superficie, distribuidos de forma no periódica [51] (ver la

Figura 2.8).El óxido de grafeno se considera un material poco conductor, y con una oxidación controlada provee buenas propiedades mecánicas y ópticas [52]. La estructura cristalográfica del óxido de grafeno es amorfa, y es un compuesto de carácter Berthollide, es decir una composición no estequiométrica (no es regular). Además cuenta con naturaleza anfipática, es decir es una molécula que tiene caracteres hidrofílico e hidrofóbico [53,54], y puede formar compositos con polímeros que tengan grupos reactivos afines a los suyos.

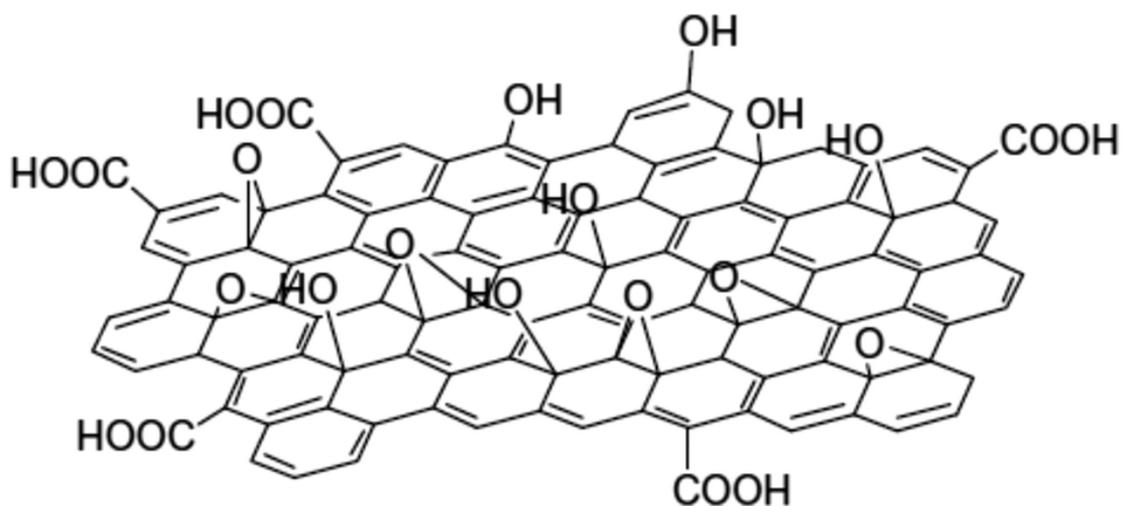


Figura 2. 8. Estructura de OG según Nasrollahzadeh M.

Dadas las propiedades del óxido de grafeno, se ha potencializado su aplicación en membranas, siendo utilizado principalmente de 3 formas:

- Directamente depositando una capa de óxido de grafeno selectiva [55].
- Modificando la superficie de la membrana [55].
- Incorporándose a la matriz polimérica como aditivo [55].

2.6.2 Modificaciones con óxido de grafeno

La incorporación del óxido de grafeno a una matriz polimérica puede ser a través de una funcionalización previa o sin funcionalización de éste. En el caso de la funcionalización del óxido de grafeno se utilizan moléculas que presenten grupos que interaccionen con la superficie de la membrana y con el óxido de grafeno, como ejemplos: el isocianato, (3-aminopropil) trietoxisilano (APTS), polietilenimina

hiper ramificada (HPEI), amonio, etc. En el otro caso se incorpora directamente el óxido de grafeno a la matriz polimérica. El óxido de grafeno se ha utilizado para mejorar la permeabilidad, propiedades antimicrobianas y propiedades mecánicas de las membranas.

En el caso de la polisulfona se han realizado modificaciones con OG, ejemplo de ello se encuentra el estudio que realizó Ganesh [55] en 2013, quien dispersó óxido de grafeno en una matriz de polisulfona y obtuvo una membrana por el método de inversión de fases. Dicho autor analizó la influencia del óxido de grafeno en la naturaleza hidrofóbica y el desempeño de la membrana en rechazo de sales. Utilizó una concentración de 25% en peso de PSU en N-metilpirrolidona (NMP) adicionando 1,000 ppm y 2,000 ppm de OG en relación al polímero. Los resultados mostraron una disminución en el ángulo de contacto de 71° hasta 53° con 2,000 ppm de OG logrando un carácter más hidrofílico, así como un incremento en el rechazo de sales de un 38% a un 72% usando una solución de 1,000 ppm Na_2SO_4 a una presión de 4 bar a pH ácidos, debido a que no se disocian tan fácilmente los grupos ionizables en el óxido de grafeno, lo que limita el intercambio de cationes, por lo tanto el rechazo en las sales es menor que en pH alcalino. En el mismo año, Lee y col. [56] también utilizaron OG en una matriz polimérica de PSU, sin embargo con diferentes relaciones. Utilizaron una solución de PSU al 15% en peso en un medio de N-metilpirrolidona (NMP) adicionando OG a 0.16, 0.32, 0.92, y 1.30, a 2.60 % en peso en relación al polímero, con el objetivo de sintetizar membranas para bio-reactores de tratamiento de aguas. Los resultados obtenidos mostraron la disminución del ángulo de contacto de 91.5° a 82° con 2.6% de OG aumentando su carácter hidrofílico lo que facilita el paso del agua a través de la membrana, asimismo se incrementó el módulo de Young de 150 a 200 MPa con 1.3% de OG, además se determinó que el comportamiento elástico del material disminuye con el óxido de grafeno, y por último se demostró la capacidad anti-bacteriana de la membrana mitigando el crecimiento de un microorganismo (*P.aeruginosa*), debido a una repulsión electrostática inducida por la carga superficial negativa en presencia del óxido de grafeno.

Más adelante, Ionita [57] en 2015 realizó un estudio de la estructura, morfología, propiedades térmicas y mecánicas de una membrana de polisulfona con OG. A diferencia de los estudios anteriores, se realizó una funcionalización previa del OG con amoniaco y se introdujo a la matriz de PSU con diferentes porcentajes (0.25, 0.5, 1, y 1.5% en contenido de OG-NH₂). Se utilizó una concentración de 15% en peso de PSU disuelto en DMF. Los resultados mostraron que la relación de 1 % PSU/OG-NH₂ permitía incrementar la fuerza de tensión de 5.12 a 5.96MPa, y el módulo de Young de 246 a 285 MPa, debido la formación de enlaces con la interface de PSU y OG, lo que conduce a un arreglo de una estructura más ordenada. Con una aplicación diferente, Park [49] en 2015 sintetizó un soporte a base PSU con 0.25% OG para ósmosis directa, reduciendo el ángulo de contacto de 75° a 65°, y se aumentó la porosidad de 71% hasta 75%.

Como se aprecia de los estudios anteriores, el óxido de grafeno tiene un gran impulso en el área de membranas poliméricas para la mejora de sus propiedades y en la Tabla 2.6 se presenta el resumen de ello.

Tabla 2. 6. Óxido de grafeno en matrices poliméricas por inversión de fases.

Polímero	Propiedades mejoradas	Referencia
25% en peso de PSU 1000 ppm y 2000 ppm OG	-Rechazo de sales a 2000 ppm PSU/OG de un 38% a un 72% en solución de 1000 ppm Na ₂ SO ₄ a 4 bar. -Ángulo de contacto de 71° a 53° con 2000 ppm de OG.	[55]
15% en peso de PSU 0.16, 0.32, 0.92, 1.30 y 2.60 % en peso de OG	-Ángulo de contacto de 91.5° a 82° con 2.6% de OG. - Módulo de Young de 150 a 200 MP con 1.3% de PSU/OG. -Actividad antimicrobiana con microorganismo (P.aeruginosa).	[56]
15% PSU en peso. 0.25, 0.5, 1, y 1.5% OG-NH ₂	-Fuerza de tensión máxima de 5.12 a 5.96 MPa con 1 % PSU/OG-NH ₂ . -Módulo de Young de 246 a 285 MPa con 1 % PSU/OG-NH ₂ .	[57]
18% en peso de PSU 0.25% OG	-Ángulo de contacto de 75° a 65°. -Porosidad de 71% hasta 75%.	[49]

CAPÍTULO III. Justificación

Los procesos actuales de purificación de agua por membranas han demostrado tener un rendimiento eficiente. Sin embargo, las membranas aún siguen teniendo diversos problemas en su operación, tales como baja resistencia mecánica y bio-incrustamiento, la colmatación, entre otras. Uno de los materiales ampliamente utilizados para la generación de membranas para el tratamiento de aguas es la polisulfona, cuyo uso se ha restringido en membranas destinadas para microfiltración y ultrafiltración, a pesar de ser un material atractivo por sus características de resistencia química y física [17]. El método comúnmente utilizado para la obtención de estas membranas es por inversión de fases, que presenta como limitantes el control de porosidad y residuos de solventes entre otras anteriormente mencionadas, sin embargo su principal ventaja es su manufactura sencilla. A pesar de esto, se han presentado recientes técnicas para la obtención como es el caso del electrohilado, el cual presenta como ventaja el control de la porosidad, espesores muy delgados, y aún más importante, la casi nula presencia de solventes en el producto final. Es por esto, que la polisulfona está siendo estudiada para membrana de microfiltración [27], pre-filtro [28], ingeniería en ósmosis como soporte de membrana compuesta [29], así como membranas para filtración auto-soportadas [30], entre otros. No obstante, se han utilizado diferentes tipos de aditivos que han ayudado a favorecer las propiedades de las membranas. Actualmente, las estructuras de carbono como el óxido de grafeno se han utilizado para la modificación de las propiedades fisicoquímicas de las membranas gracias a los sitios activos que tiene en su estructura y que son capaces de interactuar con los grupos funcionales de polímeros, favoreciendo la permeabilidad del agua, carácter hidrofílico, mayor resistencia mecánica e incremento al rechazo de las sales. Debido a lo anteriormente mencionado se considera importante el estudio de un material con base en polisulfona utilizando como aditivo el óxido de grafeno, obtenido por el método de electrohilado para la potencial aplicación como membrana.

CAPÍTULO IV. Hipótesis y Objetivos

4.1 Hipótesis

El óxido de grafeno (OG) modificará las características fisicoquímicas de la matriz de polisulfona (PSU), en la cual se estima que se presenten interacciones secundarias por los sitios activos del OG con los sitios activos de la polisulfona, favoreciendo la generación de un material con carácter hidrofílico así como mayor resistencia mecánica y alta densidad de fibras.

4.2 Objetivo general

Aportar al desarrollo de materiales a base de polisulfona modificados con óxido de grafeno obtenidos por la técnica de electrohilado, buscando la potencial aplicación como membrana para tratamiento de agua en especial al proceso de desalinización.

4.3 Objetivos específicos

- ✚ Desarrollar materiales en forma de película base PSU y OG por el método de electrohilado para analizar el efecto de las variables de operación que influyen en las propiedades del material obtenido.
- ✚ Caracterizar las propiedades fisicoquímicas y morfológicas del material obtenido para determinar las posibles interacciones entre PSU y OG.
- ✚ Evaluar la capacidad del material para altas presiones por medio del flujo permeado para valorar su potencial aplicación como membrana.

CAPÍTULO V. Metodología Experimental

En la metodología experimental se describen los materiales y los métodos utilizados para la obtención de los materiales no tejidos, así como la caracterización y evaluación de dichos materiales para evaluar su potencial uso como membrana en el tratamiento de aguas.

5.1 Reactivos

Los reactivos utilizados en la obtención de la membrana se presentan en la Tabla 5.1. Cabe señalar que no se les realizó tratamiento previo alguno, es decir, se utilizaron tal cual se recibieron. Se utilizó agua desionizada obtenida por el sistema de purificación.

Tabla 5. 1. Reactivos utilizados.

<i>Reactivo</i>	<i>Marca</i>	<i>Características</i>
UDEL P-3500	Solvay Special	Pellets
Polisulfona (PSU)	Polymers	
HC-Óxido de grafeno	GRAPHENE SUPERMARKET	Solución acuosa (5 g/L)
N-metil-pirrolidona (NMP)	Fisher Scientific	Grado ACS
N,N-dimetil-formamida (DMF)	Fermont	Grado ACS
Alcohol isopropílico	Fermont	Grado ACS

5.2 Obtención de los materiales no tejidos

La obtención de las membranas se llevó a cabo en dos etapas (la disolución del polímero y el electrohilado), las cuales se describen a continuación.

5.2.1 Disolución del polímero (PSU/NMP/DMF)

El sistema de disolución consta de un matraz de tres bocas en el que se colocan los reactivos (polisulfona y disolventes). El calentamiento del matraz es suministrado por una mantilla de calentamiento controlada por un reóstato analógico, utilizando un termómetro de mercurio para verificar la temperatura. Con el objetivo de evitar la evaporación de solvente se utilizó un condensador conectado a un baño de recirculación de agua fría, y por último, con la finalidad de mantener la mezcla homogénea se utilizó un agitador magnético. En la Figura 5.1 se muestra la fotografía de dicho sistema.



Figura 5. 1. Sistema de disolución.

En cuanto a la selección de las variables, esto se hizo con base en experimentos previos y a literatura reportada[30,31], se utilizó DMF, NMP y la relación 70/30 DMF/NMP en volumen, ya que se encontró que al utilizar solo DMF se evaporaba rápidamente dicho disolvente y tenía problemas en la formación de la fibra, en el caso del NMP las fibras quedaban humedecidas ya que su volatilidad es muy baja, por lo cual se decidió establecer una relación que permitiera una evaporación adecuada que permitiera la formación de las fibras. En el caso de la relación en peso del polímero (20% PSU) se determinó con base en pruebas preliminares y la bibliografía [31,28], en la que se probó una concentración de 15%, 20% y 26% en peso del polímero, cabe señalar que se descartó la relación de 15% PSU debido a que formaba fibras con muchas gotas y presentaba complicaciones en el proceso

de operación, al igual que la relación a 26% PSU debido a que la formación de fibras se complicaba al salir de la aguja, por lo que se eligió la concentración de 20% PSU.

Las soluciones fueron preparadas a partir de pellets de PSU utilizando como disolventes DMF/NMP en una relación 70/30 en volumen, dicha relación de disolventes obedece a las razones explicadas previamente. Las mezclas se mantuvieron a una temperatura constante de 60 °C con agitación continua por 24 horas. En el caso de las soluciones con óxido de grafeno, el óxido de grafeno previamente se disolvió en DMF para obtener una concentración de 0.15% en relación al peso con respecto al polímero, posteriormente fue incorporada a la solución del polímero. Esta disolución de OG se hizo para facilitar su incorporación a la disolución polimérica. Un ejemplo de diferencia en la apariencia de las soluciones con y sin óxido de grafeno se muestra en la Figura 5.2.

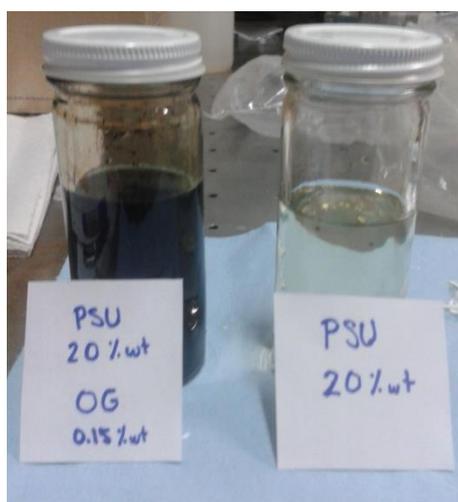


Figura 5. 2. Fotografía de soluciones poliméricas con y sin óxido de grafeno.

Después de realizar estudios preliminares para la obtención del material no tejido, se realizó un diseño de experimentos con base en el programa estadístico Minitab® 14 para el cual se eligieron 3 variables de estudio (distancia colector-aguja, voltaje y presencia de OG) y 2 niveles (10-5 cm, 20-25 kV y 0-1-15% OG) por cada variable respectivamente. En la Tabla 5.2 se enlistan las condiciones para cada experimento, tomando en cuenta los parámetros arriba mencionados.

Tabla 5. 2. Parámetros de operación para obtener muestras.

Muestra	Experimento	OG (%p/p)	PSU (%p/p)	Distancia colector-aguja (cm)	Voltaje (kV)
PSU-1	1	-----	20	10	20
PSU-OG-2	2	0.15	20	10	20
PSU-3	3	-----	20	10	25
PSU-4	4	-----	20	5	20
PSU-5	5	-----	20	5	25
PSU-OG-6	6	0.15	20	10	25
PSU-OG-7	7	0.15	20	5	20
PSU-OG-8	8	0.15	20	5	25

* Velocidad constante con un valor de 36 rpm y flujo constante con un valor de 3.42 mL/h para todos los experimentos.

5.2.2 Electrohilado

Los materiales no tejidos se produjeron por electrohilado a partir de las soluciones obtenidas anteriormente. El equipo utilizado fue de diseño propio generado en el Instituto de Física del CINVESTAV, Ciudad de México. El equipo cuenta con una fuente de poder de alimentación de 0-50 kV, una fuente de poder para alimentar al colector metálico de 0-20 V y otra fuente de poder de 0-10 V para alimentar a la bomba de flujo. A partir de estas condiciones se propuso las condiciones de operación. La obtención de los materiales no tejidos se realizó bajo diferentes condiciones, para identificar la influencia de los parámetros en las propiedades fisicoquímicas y morfológicas de las nanofibras obtenidas. La solución de PSU se colocó en una jeringa de 5ml con una aguja metálica (diámetro interno de 0.21 mm). Se utilizó una bomba para controlar la inyección de la solución a dos flujos (3.42 y 9.8 ml/h). Se trabajó a dos voltajes (20 y 25 kV). El colector es un cilindro de aluminio (22 cm x 6 cm), el cual se mantuvo un movimiento rotatorio constante (36 y 65 rpm). Se evaluaron dos distancias aguja-colector (10 y 5 cm). El tiempo de electrohilado fue de 3 horas. El equipo utilizado para la obtención de los materiales se presenta en la Figura 5.3.

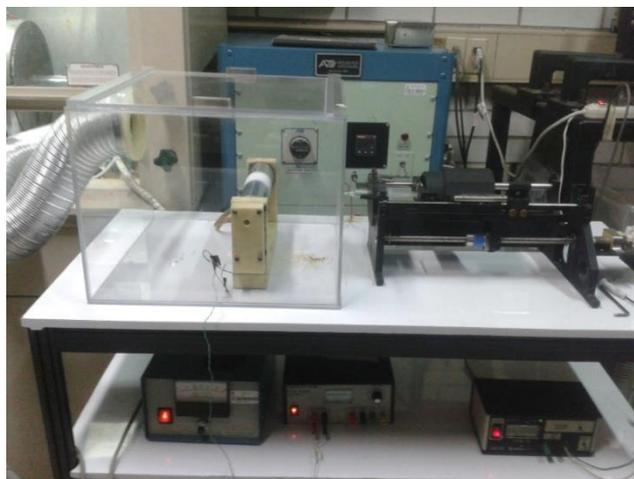


Figura 5. 3. Fotografía del equipo de electrohilado.

5.3 Caracterización de las membranas

5.3.1 Propiedades Mecánicas

Las propiedades mecánicas, Módulo de Young y Resistencia a la Tensión, de las membranas se evaluaron de acuerdo a la norma ASTM D 3379-75 utilizando un dinamómetro marca Instron (modelo 3366). Se midieron 3 probetas (o muestras de 50 mm de largo por 4.15 mm de ancho) de cada material obtenido, con una velocidad de tracción 22 mm/min.

5.3.2 Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

Se determinó la temperatura de Transición Vítrea (T_g) por Calorimetría Diferencial de Barrido utilizando un equipo DSC Thermo Q2000 (TA Instruments). Las muestras, se calentaron en un intervalo de -40 a 280 °C con una velocidad de 10 min/°C y posteriormente se enfriaron a temperatura ambiente. Los ciclos de calentamiento y enfriamiento se repitieron dos veces por muestra. Se utilizó nitrógeno como gas de purga con una velocidad de flujo de 50 ml/min.

5.3.3 Hidrofobicidad

La naturaleza hidrofóbica de la superficie de las membranas se determinó por la medición del ángulo de contacto de agua desionizada en las membranas obtenidas, empleando un Goniómetro (Theta Lite, Attension). Una gota de agua desionizada (3 μ l) se depositó en la superficie del material no tejido. El ángulo de contacto promedio fue calculado por el software OneAttention, mediante la determinación de la energía libre a través de la ecuación de Young-Dupré (ecuación 1). En la Figura 5.4 se muestra el perfil de la gota en contacto con la superficie sólida.

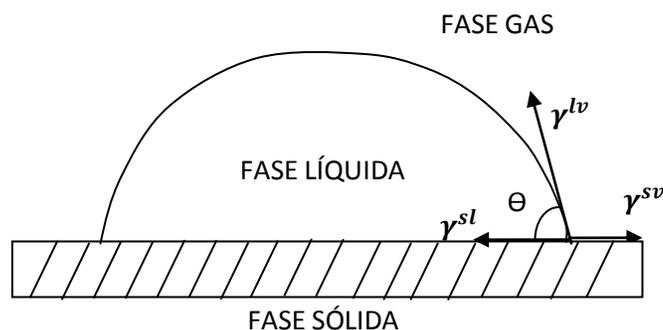


Figura 5. 4. Perfil de la gota en contacto con las tres fases.

$$\gamma^{sv} = \gamma^{sl} + \gamma^{lv} \cos \theta \quad \text{Ec. 1}$$

Donde γ^{sv} es la energía libre de la superficie sólida, γ^{sl} es la energía libre de la interface solido/líquido, γ^{lv} es la energía libre de la superficie del líquido y θ es el ángulo de contacto.

Para cada material se determinó el ángulo de contacto promedio a partir de 20 mediciones.

5.3.4 Morfología

La morfología de la superficie de la membrana se estudió por Microscopía Electrónica de Barrido (SEM, QUANTA 200, ESEM FEI Co.), a 25 keV y bajo

vacío. Las muestras se metalizaron previamente con una capa fina de oro por un tiempo de 25 s con una corriente de 40 mA con el objetivo de aumentar la conductividad de la muestra.

5.3.5 Diámetro de fibra

El diámetro de fibras se obtuvo a partir de las micrografías obtenidas por el SEM, analizadas por el software ImageJ 1.48v, se tomaron 3 imágenes por cada muestra y se realizó la distribución de los diámetros de las fibras por medio de un histograma y se consideró el promedio estándar de cada muestra.

5.3.6 Densidad de fibras

La densidad de fibras se obtuvo por medio de las micrografías SEM, se tomaron 3 imágenes por cada muestra y se realizó el conteo de la cantidad de fibras en la micrografía, se hizo el cálculo de fibras por unidad de área de acuerdo a la escala de la micrografía.

5.3.7 Espesor

El espesor de las membranas se determinó con un Vernier (Fowler, Pro-Max, IP67) calculando el promedio y la desviación estándar de los resultados obtenidos en 12 puntos diferentes de la muestra.

5.3.8 Composición química

La presencia del óxido de grafeno y su distribución en la superficie de las membranas fue analizada por Espectroscopia Micro-Raman (JY-Horiba, LabRam 300), empleando un objetivo de 50x (Olympus, NA 0.75) y un láser de He-Ne con longitud de onda de 633nm. Para el análisis, las membranas obtenidas se

colocaron en un soporte de vidrio y se enfocó el láser al centro de la superficie de la muestra.

5.4 Flujo de permeado

Se midió el flujo de permeado de las membranas de PSU y PSU/OG por filtración en una celda Amicon® (Millipore). La evaluación se realizó utilizando como soporte una membrana de celulosa de 1 kDa. Las membranas de PSU y PSU/OG se colocaron encima de la membrana de celulosa y se filtraron 350 mL de agua desionizada a presiones de 10, 20, 30 y 40 psi con aire puro. La Figura 5.5 presenta el sistema de filtración utilizado.



Figura 5. 5. Celda de filtración Amicon ®.

Se determinó la resistencia hidráulica de la membrana compuesta, a partir de la Ley de Darcy. Esta ley se expresa en la ecuación 2 y relaciona el flujo del permeado J (m^3/m^2) como razón entre la diferencia de presiones (presión aplicada ΔP (Pa) y presión osmótica $\Delta \Pi$ (Pa)), la viscosidad μ (kg/m·s) así como la resistencia hidráulica R_H (m^{-1}).

$$J = \frac{\Delta P - \Delta \Pi}{\mu R_H} \text{Ec. 2}$$

Se midió experimentalmente el flujo de permeado en función de la presión aplicada, y se determinó la resistencia hidráulica mediante el cálculo de la pendiente de la recta de $J=f(DP)$, despreciando en estas condiciones experimentales la contribución de la presión osmótica y considerando la viscosidad del agua a temperatura estándar.

CAPÍTULO VI. Resultados y Discusión

A continuación se presentan y discuten los resultados obtenidos a lo largo de la experimentación realizada.

6.1 Potenciales interacciones entre OG y PSU.

En varios estudios realizados sobre membranas con base en polisulfona y con la presencia del óxido de grafeno se ha reportado cierta interacción entre sus componentes, sin embargo en estos estudios las membranas se han obtenido por inversión de fases [55,57]. En esta tesis los materiales se obtuvieron materiales no tejidos obtenidos por electrohilado y se analizó la posible interacción de la polisulfona con el OG. El análisis se realizó en dos muestras, la PSU-3 y PSU-OG-6, dichas muestras fueron obtenidas bajo los mismos parámetros de operación, y solo varían en que una no tiene OG y la otra sí. Los parámetros de operación bajo los cuales se obtuvieron dichas muestras se indican en la tabla 8.

En la Figura 6.1 se presentan las fotografías de ambas muestras, en las que se aprecia un cambio de color cuando la matriz contiene OG. Sin embargo, de esta manera no se puede saber si el OG se encuentra en la superficie de la fibra o esta embebido en el interior de ésta. Por lo cual se requieren hacer análisis con alta precisión para determinar esto.

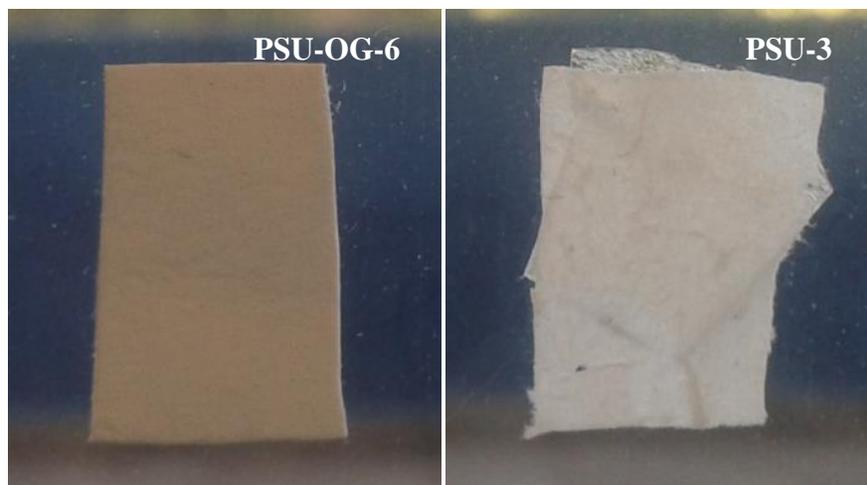


Figura 6. 1. Fotografía de la muestra PSU-OG-6 y PSU-3.

Para identificar la presencia del OG en la matriz, las muestras se analizaron mediante ATR-IR, al igual que el OG (Figura 6.2).

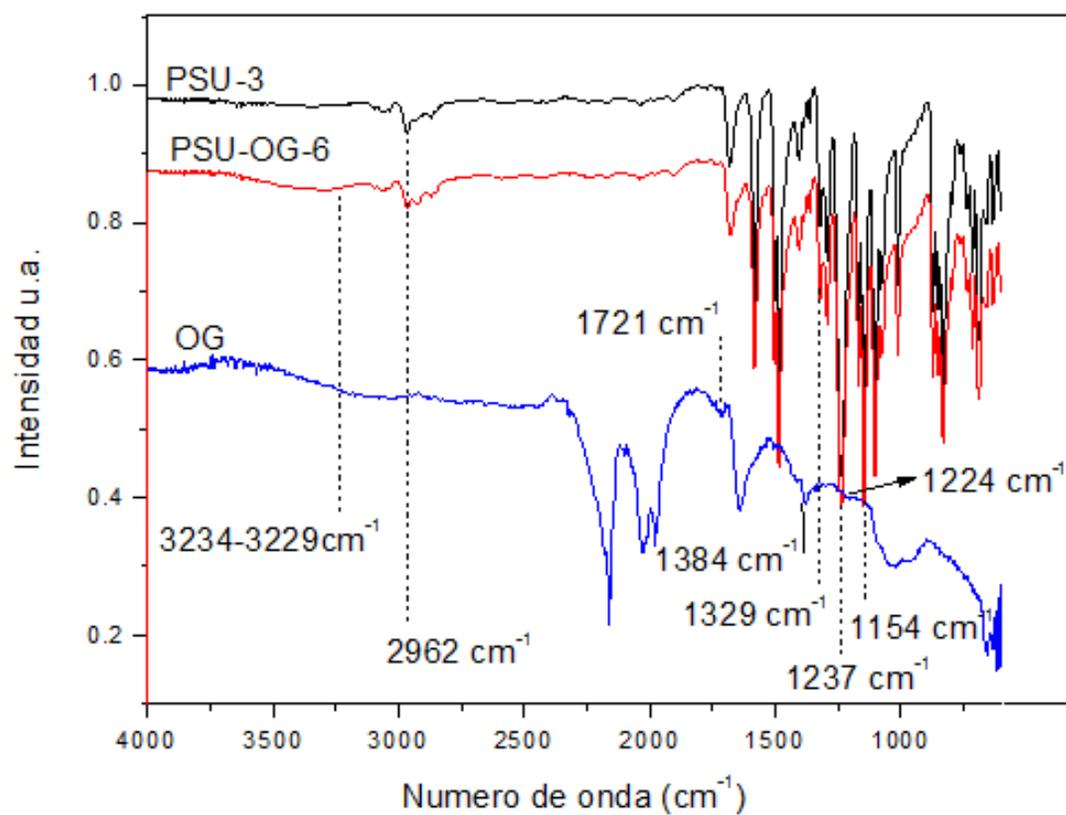


Figura 6. 2. Espectro de infrarrojo de las muestras PSU-3, PSU-OG-6 y OG.

Como se aprecia en la Figura 15, la muestra de polisulfona sin OG (PSU-3) presenta grupos funcionales en 2962 cm^{-1} asociados al estiramiento simétrico del $-\text{CH}_3$, en tanto que a 1329 y 1154 cm^{-1} las bandas se asocian al estiramiento asimétrico y simétrico del grupo sulfona, respectivamente. La banda a 1237 cm^{-1} se debe al estiramiento del éter unido a los anillos aromáticos. Por su parte el espectro del OG presenta bandas en 3229 y 1384 cm^{-1} que se asocian al estiramiento de O-H y a la deformación O-H, en tanto que la banda a 1721 cm^{-1} se asocia con el estiramiento del grupo carbonilo C=O, en tanto que la banda a 1224 cm^{-1} indica el estiramiento del grupo epoxi.

También se presenta el espectro de la muestra que contiene OG (PSU-OG-6), en la cual se presenta una banda alrededor de 3234 cm^{-1} que es característica del estiramiento del $-\text{OH}$ presente en el OG. Sin embargo, las bandas características del OG que se encuentran en el intervalo de 1900 a 2300 cm^{-1} no se puede apreciar en la muestra de la polisulfona con éste (PSU-OG-6) debido a la cantidad de OG presente que es relativamente baja, aunado al hecho de que esta técnica es muy superficial. De tal manera que podría pensarse que el OG no se encuentra de forma superficial en el material no tejido, aunque es evidente su presencia pues la coloración de la muestra es notoriamente diferente (más oscuro) a la muestra sin OG.

No obstante, al apreciar la banda a 1721 cm^{-1} en las muestras con y sin OG, se aprecia que hay una ligera deformación de ésta en la muestra que contiene OG, y dicha deformación es hacia menores números de onda, que es donde se ubica una banda ancha e intensa en la muestra de OG.

Otra técnica espectroscópica y complementaria al infrarrojo es el RAMAN, la cual también puede dar indicios de presencia e interacciones entre grupos funcionales. Debido a esto se realizó el análisis RAMAN en las muestras PSU-3, PSU-OG-6 y el OG, los espectros obtenidos se muestran en la Figura 6.3 a continuación.

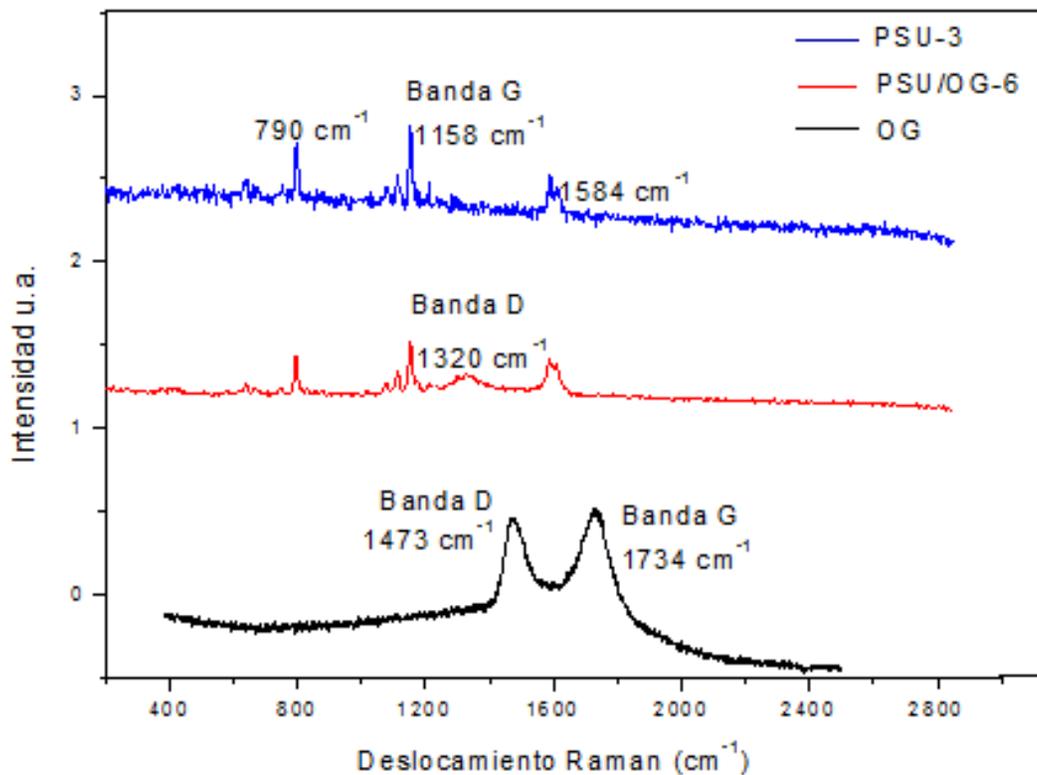


Figura 6. 3. Espectro RAMAN de la muestra PSU-3, PSU-OG-6 y OG.

En la Figura 6.3 se aprecia que el espectro de la muestra sin OG (PSU-3) muestra las bandas en 790 cm^{-1} , que se atribuye a las vibraciones asimétricas C-S-C, en 1158 cm^{-1} que es atribuida a las vibraciones asimétricas C-O-C y en 1584 cm^{-1} correspondiente a las vibraciones del anillo aromático en la cadena polimérica y que son representativos de la banda G. Por su parte, en la muestra de OG presenta una banda en 1473 cm^{-1} característica de los grupos epoxi e hidroxilos en el plano basal de la estructura de carbono (banda D), así como el pico de la banda G en 1734 cm^{-1} . En tanto que el espectro de la muestra que contiene OG en la matriz de PSU (PSU-OG-6) presenta una banda en 1320 cm^{-1} asociada a la banda D del OG con un pequeño desplazamiento, por lo que en efecto se puede decir que el OG está presente en la matriz polimérica, además de que la interacción con ésta es muy probable que sea a través del oxígeno, y en especial del grupo sulfona, el cual está más expuesto y menos impedido que el oxígeno

intercadena, con los protones externos del grupo hidroxilo del óxido de grafeno, mediante interacciones secundarias como los puentes de hidrógeno.

Dado que se encontró que el OG estaba presente en la matriz polimérica, se realizó la caracterización térmica de las muestras, ya que ello nos puede información acerca de potenciales interacciones entre los componentes. El estudio térmico permite identificar propiedades propias de un polímero, en este caso la polisulfona al ser un termoplástico amorfo solo cuenta con temperatura de transición vítrea (T_g). La T_g es la temperatura a la cual las cadenas poliméricas presentan movilidad coordinada de su estructura lo que facilita la rotación en sus enlaces y se ve afectada por diferentes factores como la presencia de grupos laterales en la estructura, interacciones secundarias entre componentes o incluso intercadena, masa molar, copolimerización, entrecruzamiento, presencia y compatibilidad con aditivos, etc. En la Figura 6.4, se muestran los termogramas de las muestras PSU-3 y PSU-OG-6.

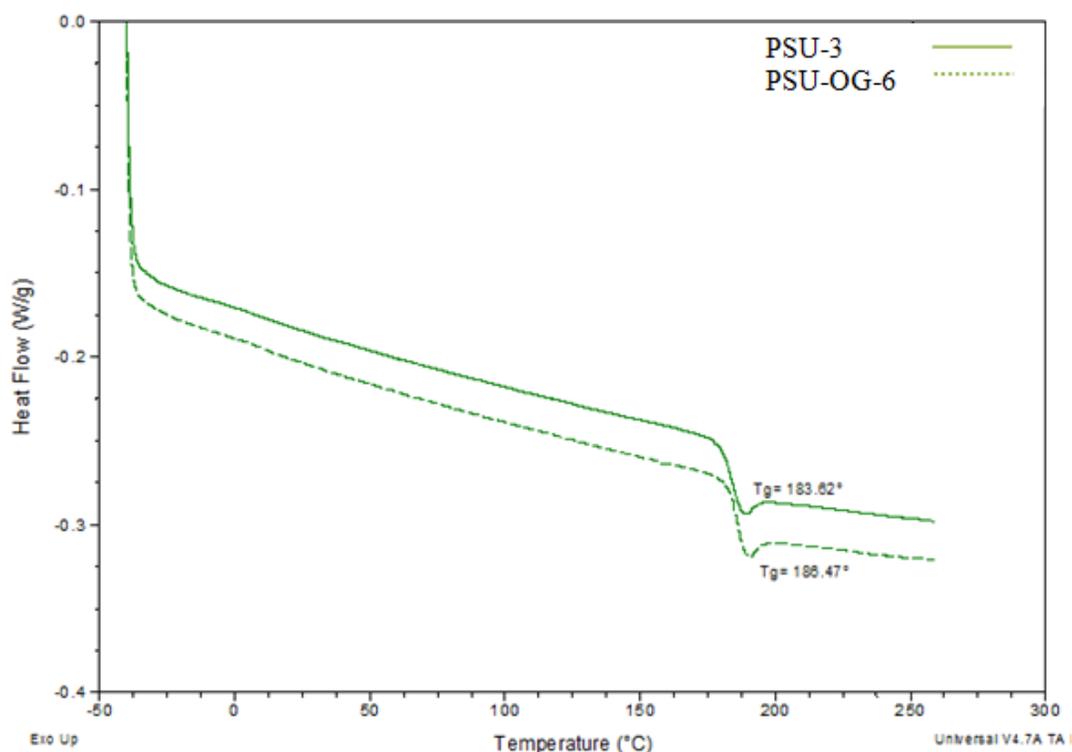


Figura 6. 4. Termograma de las muestras PSU-3 y PSU-OG-6.

En este caso la polisulfona al contener grupos sulfona y éter en su cadena principal podría estar presentando interacciones de baja energía como Van der Waals con los grupos -OH presentes en el óxido de grafeno, o bien interacciones tipo puente de hidrógeno. En función de los resultados obtenidos de Tg, la cual presenta una variación entre ambos, de 183.62° para la polisulfona sin OG y 186.47° para el compuesto (polisulfona con OG), tomando como referencia el valor reportado para la polisulfona de 190° [58], se puede inferir que a pesar de que el porcentaje de OG integrada a la matriz polimérica es pequeño si existen interacciones entre los componentes. Esto podría ser debido a que las cadenas poliméricas de la muestra de PSU con OG presenta una menor movilidad coordinada de su estructura, lo que dificulta rotación en sus enlaces, lo cual se ve reflejado en un aumento de energía necesario para esta transición. Cabe señalar que en muchas ocasiones, la adición de cargas a matrices poliméricas suelen tener un efecto plastificante debido a que la interacción entre los componentes es del orden meramente físico lo que crea espacio intercadena y por tanto se facilita su movimiento, es decir, suele reducirse la Tg. Cuando existe interacción entre los componentes, entonces la Tg suele incrementarse debido a que la movilidad de las cadenas poliméricas se ve restringida. En este caso, no se tenía expectativa alguna, aunque se esperaba que hubiera interacción entre la PSU y el OG, lo cual aparentemente ocurre, ya que se incrementó la Tg de la muestra con OG.

6.2 Efecto de variables del electrohilado en la estructura del material no tejido

Las variables de operación del electrohilado determinan las características físicas del material obtenido. En este trabajo se presentan, analizan y discuten la influencia de los parámetros del electrohilado tales como voltaje y distancia colector-aguja, además del contenido de OG sobre las propiedades fisicoquímicas del material (diámetro de fibra, densidad de fibras, espesor de fibra, módulo de Young, resistencia a la tensión y ángulo de contacto), así como el efecto combinado de dichos parámetros.

Es importante señalar que los resultados que se presentan y discuten a continuación tienen como base el análisis estadístico obtenido mediante el software Minitab. Al final de todos los resultados se presenta una tabla compendio de todos los resultados a modo de facilitar su comparación.

6.2.1 Influencia del voltaje

La influencia del voltaje en las propiedades mecánicas, ángulo de contacto, espesor y densidad de fibras se analiza y discute a continuación.

En primera instancia, en la figura 6.5, se presentan las micrografías así como los histogramas de la distribución de diámetros de las muestras PSU-4 obtenida con una diferencia de potencial de 20 kV y la muestra PSU-5 obtenida con una diferencia de potencial de 25 kV, como ejemplo del comportamiento que presenta el efecto del voltaje.

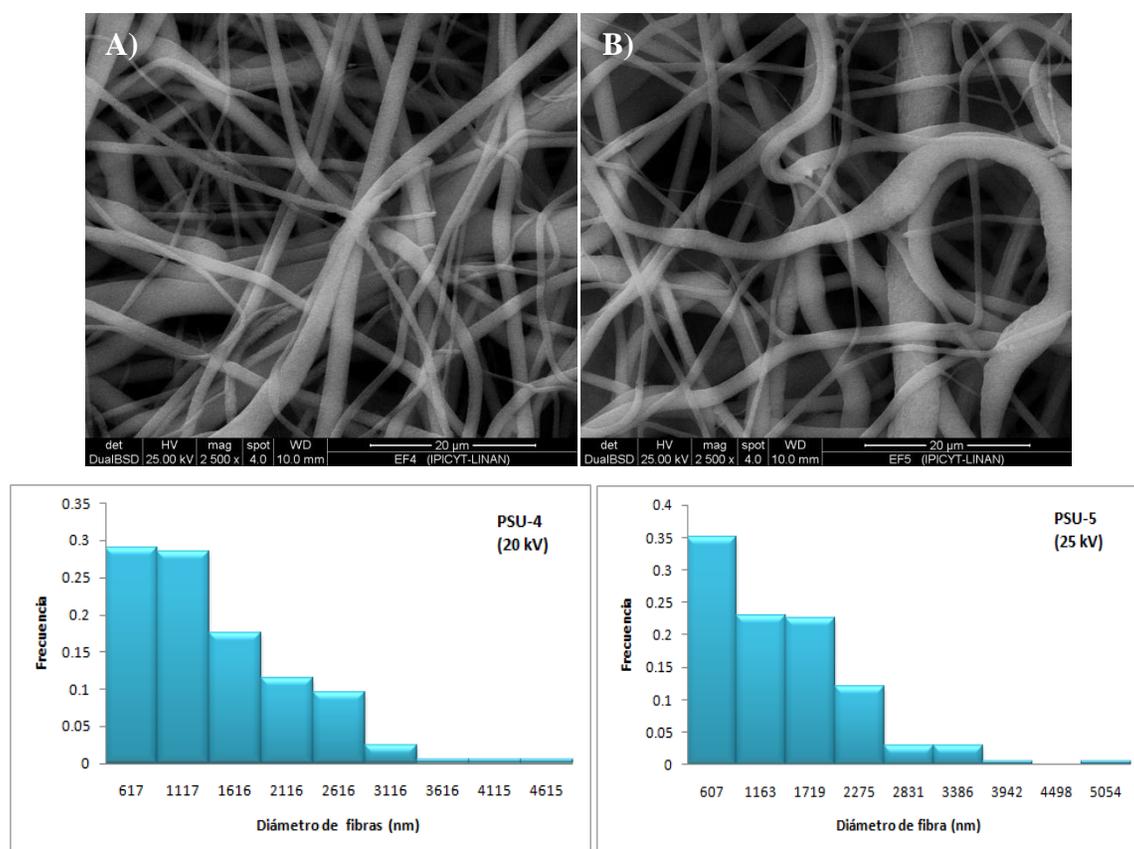


Figura 6. 5. Figura 5. 10. Micrografías de las muestras A) EF-4 (voltaje aplicado 20 kV) y B) EF-5 (voltaje aplicado 25 kV).

Como se puede apreciar en la Figura 6.5, la distribución del diámetro de fibra es similar aunque para voltajes de 20 KV se aprecia que habría ligeramente mayor número de fibras en el intervalo 600-1200, en tanto que para la muestra PSU-5 que tuvo mayor voltaje (25 KV) tiende a disminuirse, ligeramente, la población de mayores diámetros aunque aparecen especies con mayores diámetros que en el caso de la muestra con menor voltaje. Esto, puede explicarse con base en que la estabilidad del hilado se mantuvo bajo estas condiciones, es decir que en el proceso de formación de la fibra al pasar por un proceso de expansión al salir de la aguja, su diámetro tiende a mantenerse en el transcurso del camino al colector. En la Figura 6.6 se presentan gráficos de efecto principal de esta variable sobre la densidad y diámetro de fibras.

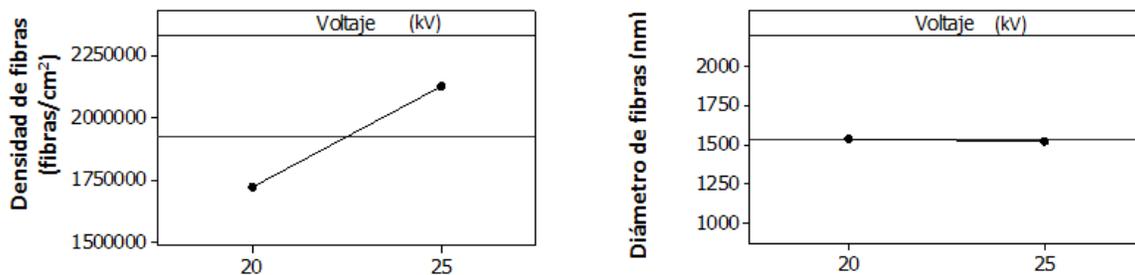


Figura 6. 6. Efecto de voltaje en la densidad y diámetro de fibras.

Como se aprecia de la Figura 6.6, si hay un claro efecto del voltaje en la densidad de fibras (entramado), y prácticamente no lo existe sobre el diámetro de las fibras, como ya se comentó, a pesar del ligero cambio en los histogramas presentados.

El claro efecto del voltaje sobre la densidad de fibras puede asociarse a que al aplicar una mayor diferencia de potencial al sistema, se incrementa la fuerza eléctrica con que se acelera la solución polimérica para viajar hasta el colector, lo que implica que una mayor cantidad de materia pasa en menor tiempo, y por tanto es mayor la cantidad de fibras depositadas en el colector que cuando se aplica un voltaje menor.

En el caso del espesor se presenta un efecto contrario a lo que podría esperarse, como se aprecia en la Figura 5.7.

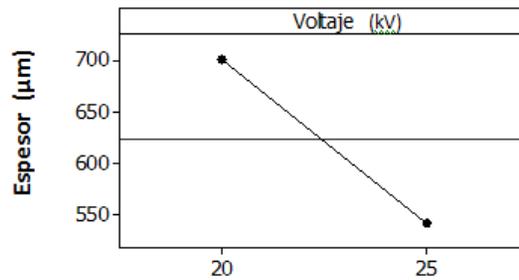


Figura 6. 7. Efecto del voltaje en el espesor del material.

Este comportamiento podría estar sucediendo, ya que hay un punto en que al llegar las fibras con una alta velocidad al colector y con mayor carga eléctrica entonces se tiende a repeler las fibras que van llegando atrás de ellas, pero sobretodo, el aplicar mayor voltaje y con ello acelerar la solución polimérica, estaría ocurriendo el adelgazamiento de la fibra que viaja de la aguja al colector.

En la Figura 6.8 se presentan fotografías de gotas de agua sobre superficies de los materiales obtenidos para evaluar el ángulo de contacto de las muestras PSU-4 (20 kV) y PSU-5 (25 kV) obtenidas en condiciones iguales de operación salvo la diferencia del potencial aplicado.

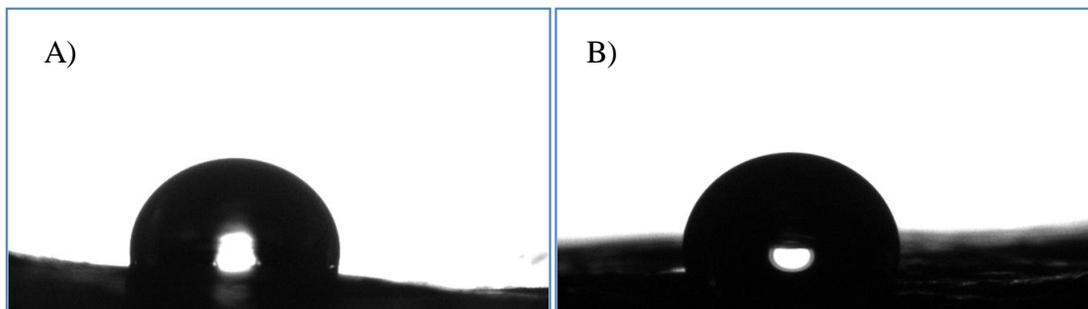


Figura 6. 8. Ángulo de contacto de las muestras A) PSU-4 (20 kV de voltaje aplicado) y B) PSU-5 (25 kV de voltaje aplicado).

En la Figura 6.8, se puede apreciar el incremento del ángulo de contacto de 108° a 119° al aumentar el voltaje de 20 kV a 25 kV. Lo anterior se puede asociar a la densidad de fibras, la cual también es mayor al incrementar el voltaje, por lo que aumenta el área de contacto de la superficie, lo que permitiría que el material presente un carácter más hidrofóbico.

El voltaje también influye en las propiedades mecánicas ya que la rigidez o flexibilidad de este material, depende del tipo de material con el que esté hecho, de la cantidad de fibras depositadas y entrelazadas entre sí, además del diámetro mismo de las fibras. En la Figura 6.9, se presentan ejemplos representativos de las curvas de tensión-deformación de las muestras PSU-4 (20 kV) y PSU-5 (25 kV).

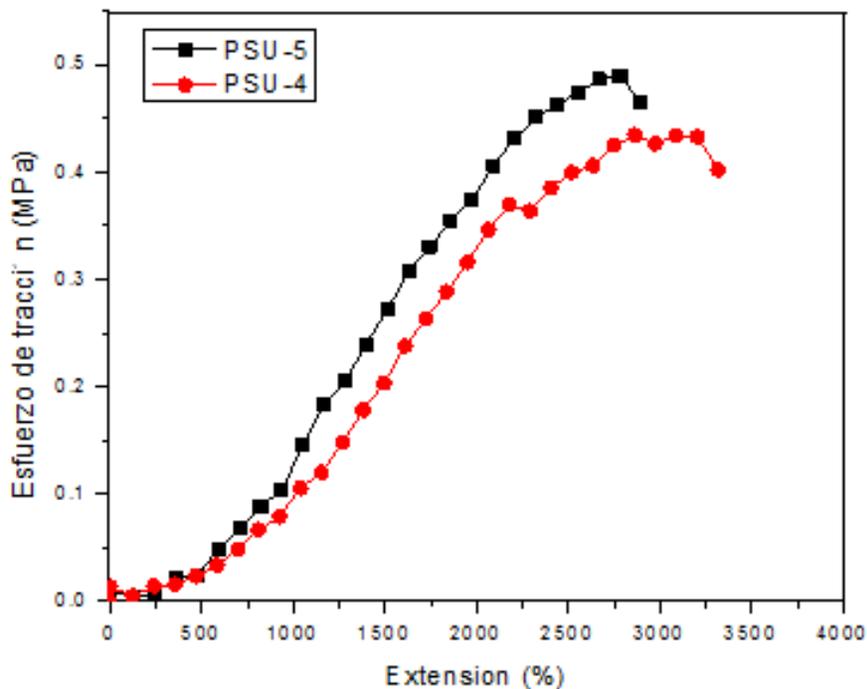


Figura 6. 9. Curvas de fuerza de tensión de las muestras PSU-4 (voltaje aplicado 20 kV) y PSU-5 (voltaje aplicado 25 kV). Velocidad de estiramiento: 22 mm/min.

Como ya se ha presentado, el aumentar el voltaje aumenta la cantidad de fibras en el material, formando así una estructura más densa y resistente. Por consiguiente, al aplicar un esfuerzo de tensión el material es capaz de elongarse más y disipar esfuerzos, y por lo mismo su carácter rígido es menor, por ello, su módulo de Young es menor, lo que le permite que las fibras se vayan acomodando con el esfuerzo que se les aplica y lo toleren más fácilmente.

Por el contrario, cuando disminuye el voltaje decrece la densidad de fibras, aunque genera mayor espesor del no-tejido, por lo que requiere de mayor fuerza para lograr el rompimiento del material.

En la Figura 6.10 se muestran los efectos principales del voltaje sobre estas propiedades mecánicas.

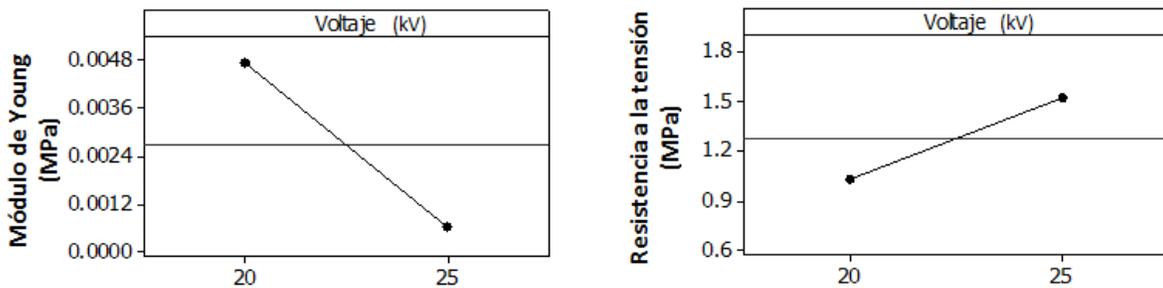


Figura 6. 10. Efecto de voltaje en el Módulo de Young y Resistencia a la tensión.

6.2.2 Influencia de la distancia entre colector-aguja

La influencia de la distancia entre colector-aguja sobre las propiedades mecánicas, ángulo de contacto, diámetro de fibras, espesor y densidad de fibras se analiza y discute en esta sección. En la Figura 6.11 se muestra un ejemplo representativo del efecto de la distancia sobre la densidad de fibras con las muestras PSU-1 (10 cm) y PSU-4 (1 cm), con los respectivos histogramas, así como el análisis por Minitab® de dicho comportamiento.

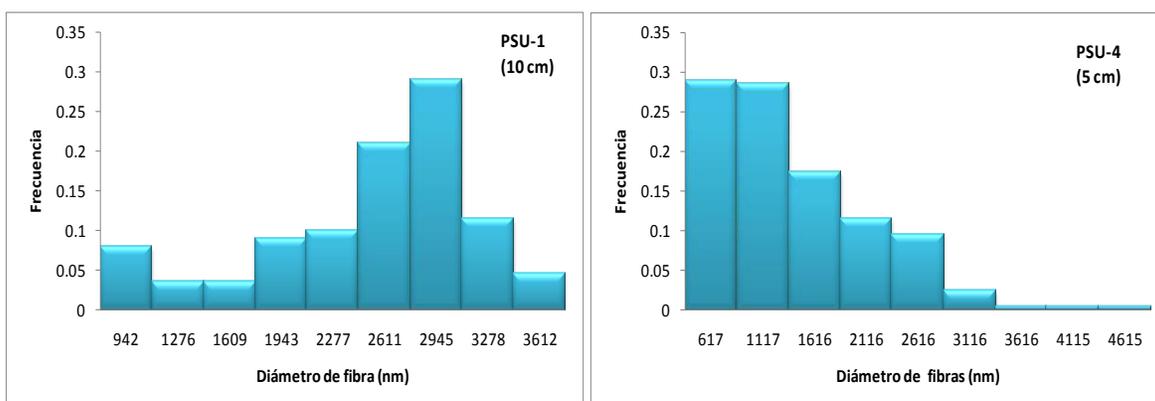
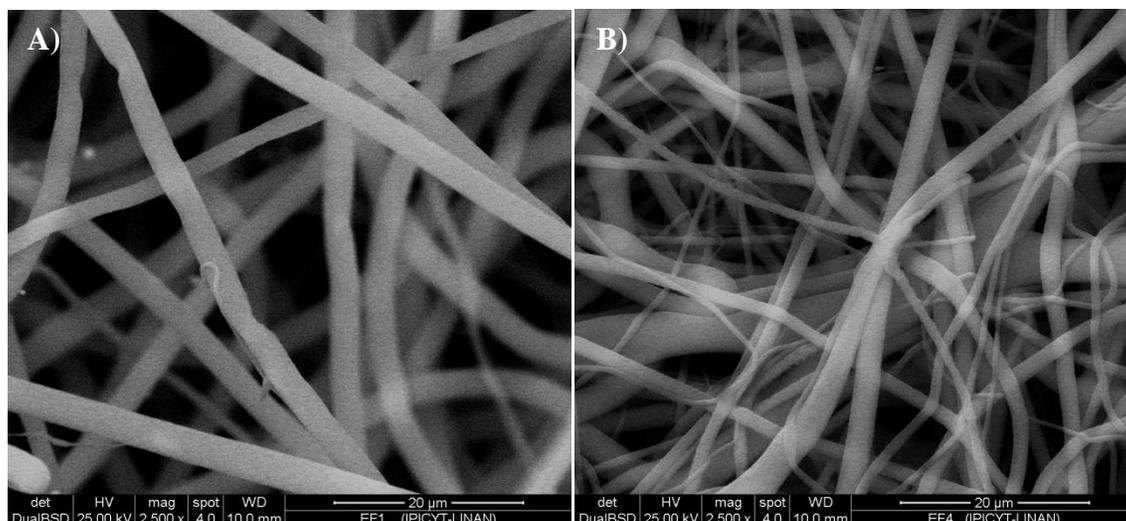


Figura 6. 11. Micrografías e histogramas de distribución de los diámetros de las muestras A) PSU-1 (10 cm de distancia) y B) PSU-4 (5 cm de distancia).

Como se aprecia de la Figura 6.11, hay claramente un efecto de la distancia que exista entre la aguja y el colector sobre el diámetro de las fibras que conforman el material no tejido. Mientras que a una distancia de 10 cm se obtuvieron fibras con mayores diámetros, en su mayoría con una población relativamente baja que tiene diámetros menores a 1600 nm, la muestra obtenida a una distancia de 5 cm hay un sesgo hacia diámetros menores y una población mínima con diámetros mayores a 3000 nm. Esto se ve claramente también en las micrografías presentadas.

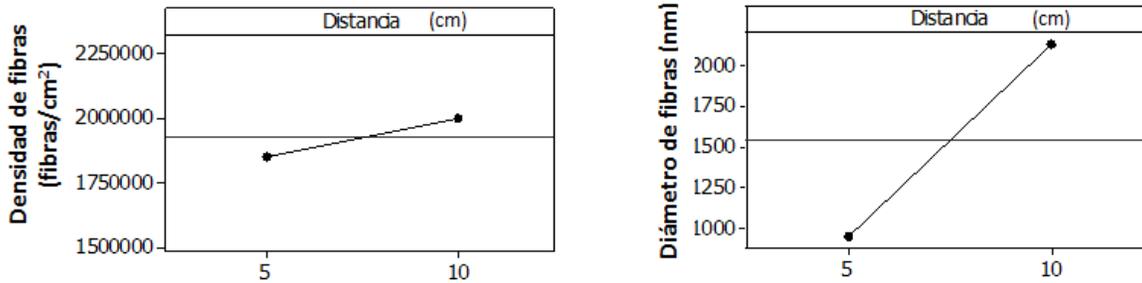


Figura 6. 12. Efecto de distancia en diámetro y densidad de fibras.

A partir de la Figura 6.12, se puede decir que el diámetro de fibras presenta una relación directamente proporcional al incrementar la distancia. Esto puede explicarse debido a que al tener una distancia menor hay una menor estabilidad del hilo al formarse, pero sobre todo la corta distancia no permite que haya acumulación del material durante el trayecto y por tanto se tienen fibras de diámetro menor. En tanto que cuando se incrementa la distancia tiene lugar un mejor acomodo de las cadenas poliméricas y la evaporación del solvente es tal que tiende a consolidar y engrosar la fibra, lo que genera diámetros de fibras mayores.

En relación a la densidad de fibras, el efecto de la distancia es muy pequeño. Se esperaría que entre mayor fuera el diámetro de la fibra menor sería la cantidad de fibras presentes, ya que al tener mayor diámetro ocuparían más espacio y por tanto no se podrían acomodar el mismo número de fibras. No obstante, los resultados obtenidos muestran que sucede lo contrario, esto podría explicarse debido a que las fibras con mayor diámetro no son lo suficiente gruesas como repelerse entre sí y permiten un buen acomodo al formar un material no tejido. La Figura 6.12 refleja evidencia de este comportamiento, en ésta se exhiben las micrografías de la muestra PSU-1 obtenidas con una distancia de 10 cm y PSU-4 obtenida con 5 cm de distancia entre colector-aguja.

En cuanto al espesor del material, éste se incrementa a medida que la distancia aumenta, como lo podemos observar en la Figura 6.13.

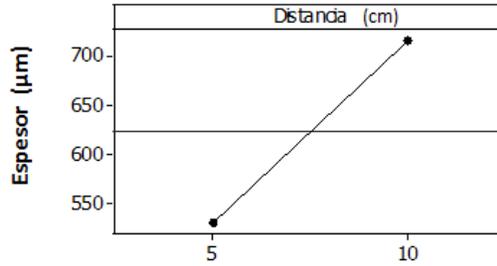


Figura 6. 13. Efecto de la distancia sobre el espesor.

Dicho comportamiento puede explicarse debido que al incrementar la distancia entre el colector y la aguja, se genera un alconchonamiento entre las fibras, dando lugar a un mayor espesor. En cambio al disminuir este espacio y la formación de fibras con menor diámetro favorece un menor espesor, esto podría verse afectado por la baja evaporación del disolvente, debido a que las fibras tienden a aplanarse entre sí, sin embargo no se redisuelve el polímero.

En la Figura 5.14 se muestran las fotografías de las gotas correspondientes a las mediciones del ángulo de contacto en las muestras PSU-3 (10 cm de distancia) con un valor de 123° y PSU-5 (5 cm de distancia) con un valor de 119° como ejemplo representativo del comportamiento del ángulo respecto a la distancia. En la Figura 6.15 se presenta el comportamiento del ángulo de contacto en función de la distancia.

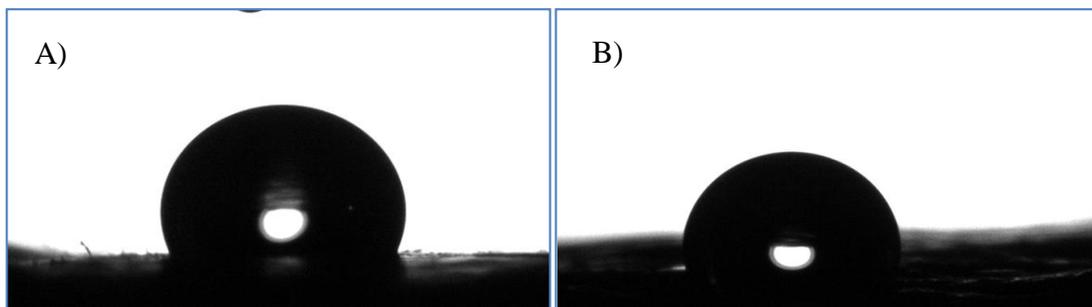


Figura 6. 14. Ángulo de contacto de las muestras A) PSU-3 (10 cm de distancia) y B) PSU-5 (5 cm de distancia).

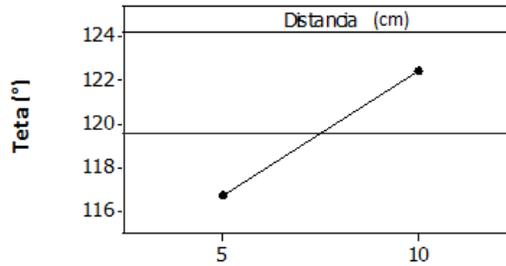


Figura 6. 15. Efecto de la distancia en el ángulo de contacto.

Este parámetro tiene una gran relación con la densidad de fibras y el diámetro de ellas. Es posible que al aumentar la distancia se incrementa la densidad de fibras así como el diámetro de ellas, lo cual incrementa el ángulo de contacto, lo que genera un carácter hidrofóbico. Aunado a lo anterior, al aumentar la distancia se aumenta el tiempo de evaporación del solvente disminuyendo la cantidad presente de éste en la fibra, por lo que las posibles interacciones entre solvente y agua disminuyen y el ángulo de contacto aumenta. Por el contrario, al disminuir la distancia entre el colector y aguja, la fibra no cuenta con suficiente tiempo para evaporar el solvente y solidificarse por completo, de tal manera que el mismo solvente que quedó atrapado en la fibra pueda contribuir a la interacción con el agua mediante interacciones secundarias como puentes de hidrógeno, por lo tanto reduce el ángulo de contacto, es decir favorece el carácter hidrofílico. Es importante mencionar que tanto el disolvente DMF como NMP contienen grupos amida, con los que se pudiese llevar a cabo la interacción. Por tanto el material más hidrofílico es el que favorece la permeación del agua.

En la Figura 6.16 se presentan los gráficos de esfuerzo-deformación de ejemplos representativos en función de la distancia colector-aguja, la muestra PSU-3 (10 cm de distancia) y PSU-5 (5 cm de distancia). En la Figura 6.17 se presenta la gráfica del comportamiento del módulo de Young y la resistencia a la tensión en función de la distancia de la aguja al colector.

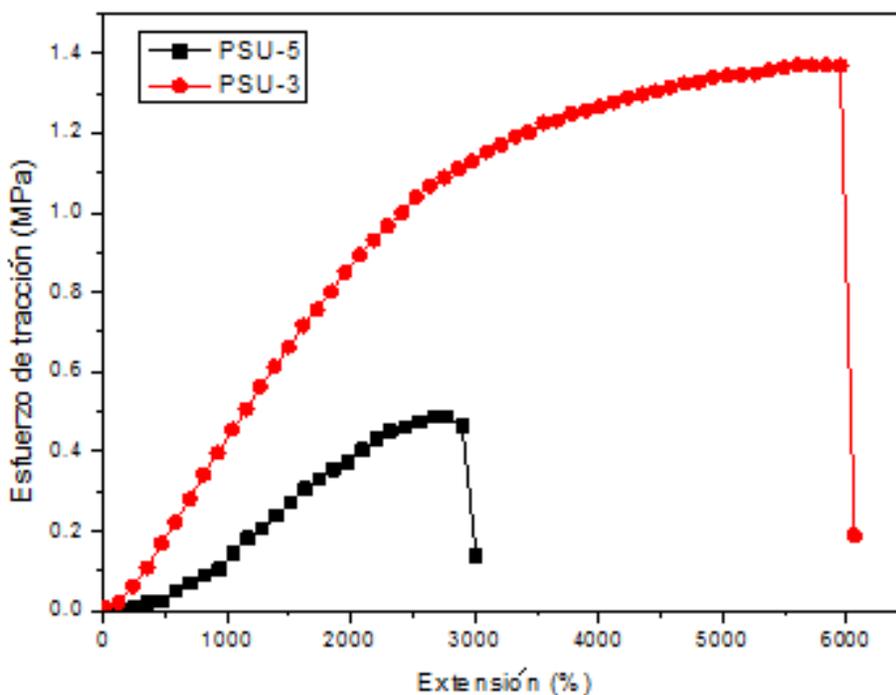


Figura 6. 16. Curvas de fuerza de tensión de las muestras PSU-3 (10 cm de distancia) y PSU-5 (5 cm de distancia). Velocidad de estiramiento: 22 mm/min.

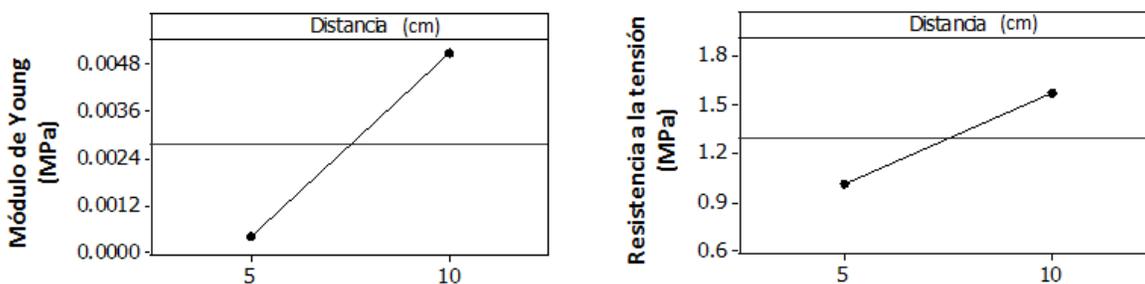


Figura 6. 17. Efecto del voltaje del Módulo de Young y Resistencia a la tensión.

Dicho comportamiento es debido a que al aumentar la distancia se incrementa la cantidad de fibras presentes en el material, por lo cual se requiere de mayor fuerza para alcanzar el punto de ruptura, es decir un alto módulo de Young y presenta una alta resistencia a la tensión. De manera contraria sucede cuando se disminuye la distancia, ya que es menor la cantidad de fibras por lo cual se requiere una menor fuerza para alcanzar este punto. Aunque aún más importante es el hecho de la posible presencia de solvente, el cual actuaría como plastificante

y por ello se reduce la rigidez (módulo de Young) así como la fuerza necesaria para llevar a cabo la ruptura del material (esfuerzo de tensión).

6.2.3 Influencia de la presencia del óxido de grafeno

La presencia del óxido de grafeno en la matriz polimérica influye en las propiedades fisicoquímicas del material. En la Figura 6.18 se muestra un ejemplo representativo de la influencia del OG en la matriz polimérica, la muestra PSU-3 que no contiene OG y la muestra PSU-OG-6 que contiene 0.15% OG, así como sus respectivos histogramas. En la Figura 6.19 se presenta el comportamiento de la densidad y diámetro de fibras.

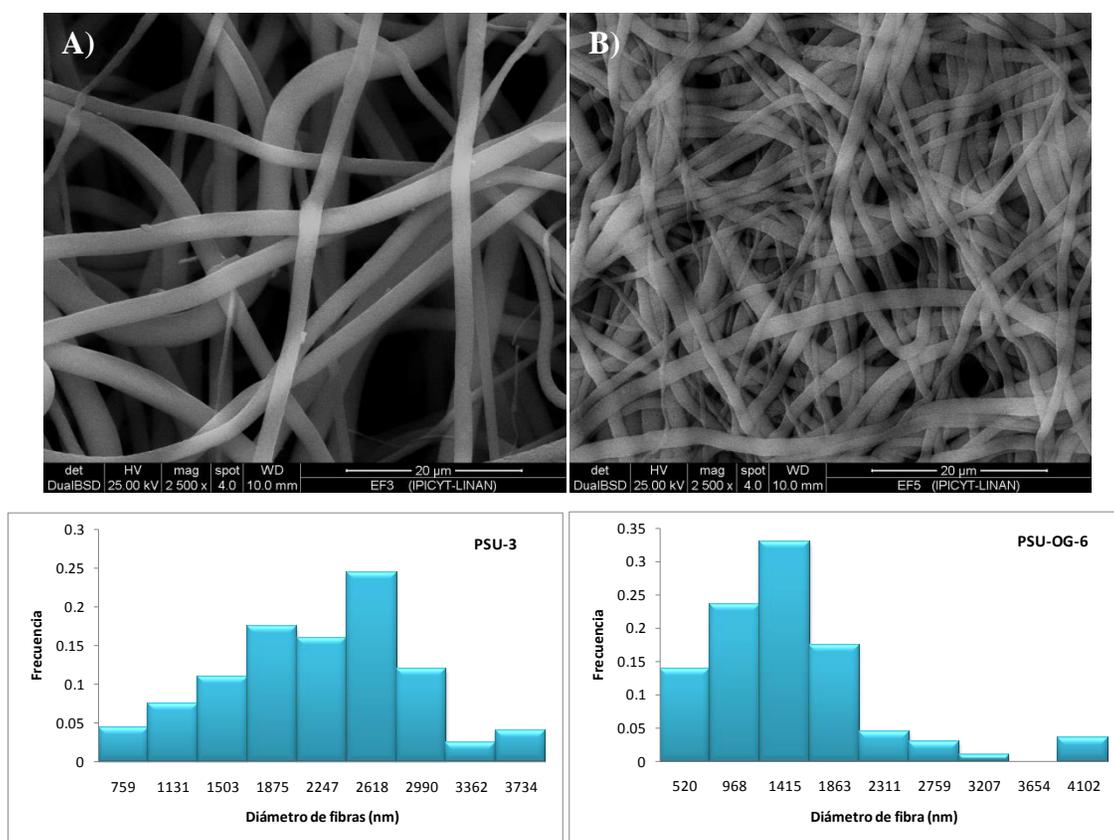


Figura 6. 18. Micrografías e histogramas de la distribución de diámetros de la muestra A) PSU-3 (sin OG) y B) PSU-OG-6 (0.15 % de OG).

Como se puede apreciar de las micrografías, así como de los respectivos histogramas, hay un claro efecto del OG sobre el diámetro de las fibras y con ello

en la conformación del no tejido obtenido. Así, mientras que en ausencia de OG se obtuvieron fibras con mayores diámetros, centrándose la distribución de éstos en el intervalo 2200 – 2600 nm, la conformación es de un material más “abierto” mientras que la muestra con OG el histograma se centra en los diámetros de 1400 nm, lo cual dio lugar a un material no tejido más cerrado, es decir con mayor densidad de fibras y por lo tanto mejor conformado.

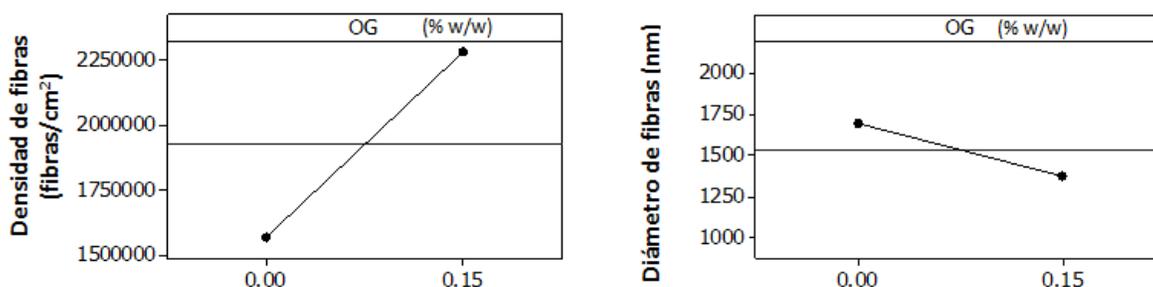


Figura 6. 19. Efecto de óxido de grafeno en densidad y diámetro de fibras.

En cuanto al diámetro de fibras, éste disminuye al introducir el óxido de grafeno. Esto se explica debido a que los dominios de carbono sp^2 del OG facilitan y aumentan la capacidad del transporte eléctrico en la matriz polimérica, lo que facilita el desplazamiento de las cadenas poliméricas a través del trayecto de la aguja al colector, generando fibras más delgadas, debido a que la distribución laminar del OG contribuye a la reducción de la viscosidad de la solución polimérica por el efecto conocido como “slippage” (deslizamiento) y con ello la solución fluye más fácilmente dando lugar a fibras de menor diámetro.

En tanto que la densidad de fibras aumenta al introducirse OG a la solución debido a que favorece la formación de fibras delgadas, esto se debe a que el OG permite una mejor distribución de las cargas electrostáticas en la película formada, pero sobretodo, como ya se mencionó, por el efecto de deslizamiento debido a la estructura laminar de éste. Lo que lleva a la formación de un material con un menor espesor. Como se observa en la Figura 6.20.

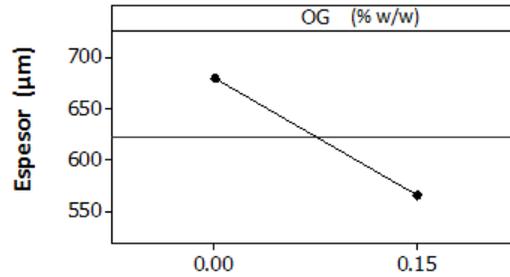


Figura 6. 20. Efecto de óxido de grafeno en el espesor.

En relación al efecto de la presencia del OG sobre el ángulo de contacto, en la Figura 6.21 se aprecian como ejemplo las fotografías de las muestras con y sin OG. En tanto que en la Figura 6.22 se presentan el comportamiento del ángulo teta en función de la ausencia y presencia del OG.

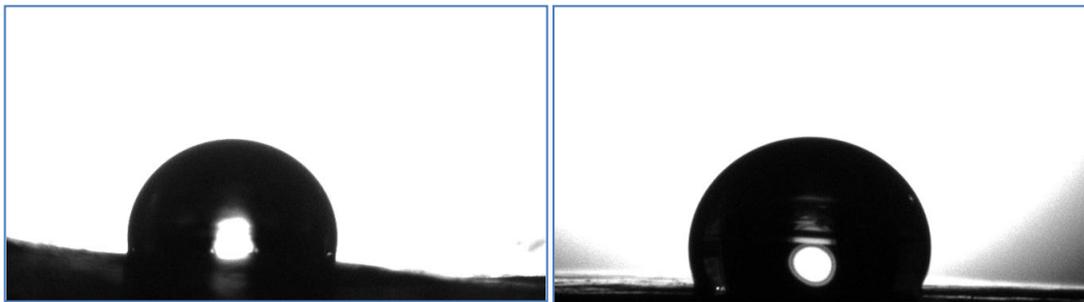


Figura 6. 21. Ángulo de contacto de las muestras PSU-4 (sin OG) 108°y PSU-OG-7 (OG) 112°.

El ángulo de contacto presenta una tendencia creciente en relación a la presencia del óxido de grafeno, sin embargo es un cambio poco significativo, como se puede apreciar en la Figura 5.22.

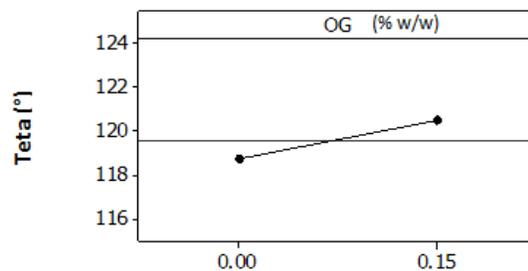


Figura 6. 22. Efecto del OG en el ángulo de contacto.

La presencia de OG tiene una influencia ligera sobre dicho parámetro. Según la literatura los grupos hidroxilo, carbonilo y cetona que contiene la estructura de óxido de grafeno serían capaces de formar interacciones secundarios como puentes de hidrógeno con los grupos sulfona de la polisulfona, generando así una superficie más hidrofílica, sin embargo según los resultados obtenidos se incrementa su hidrofobicidad, posiblemente debido a que el óxido de grafeno tal vez no queda totalmente expuesto en la parte superficial de las fibras, sino más bien embebido en ellas.

En cuanto al efecto sobre las propiedades mecánicas, en la Figura 6.23 se presentan ejemplos representativos de dicho comportamiento con los materiales con tejidos PSU-4 (no contiene OG) y PSU-OG-7 (con 0.15% de OG). En la Figura 6.24 se puede apreciar el efecto de la presencia de OG en las propiedades mecánicas de los materiales, ya que aumenta tanto el módulo de Young como la resistencia a la tensión.

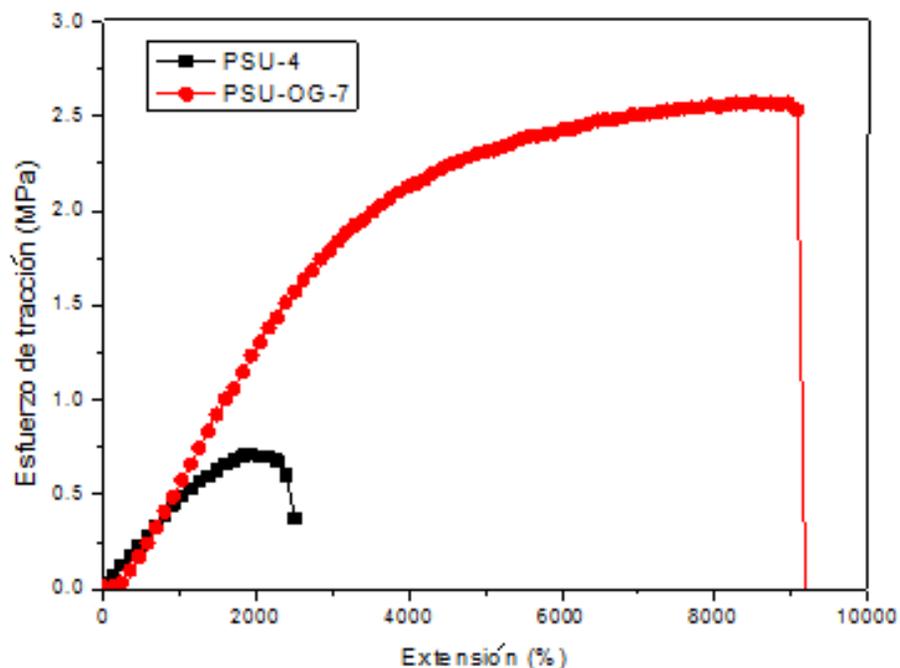


Figura 6. 23. Curvas de fuerza de tensión de las muestras PSU -4 (sin OG) y PSU-OG-7 (0.15% OG). Velocidad de estiramiento: 22 mm/min.

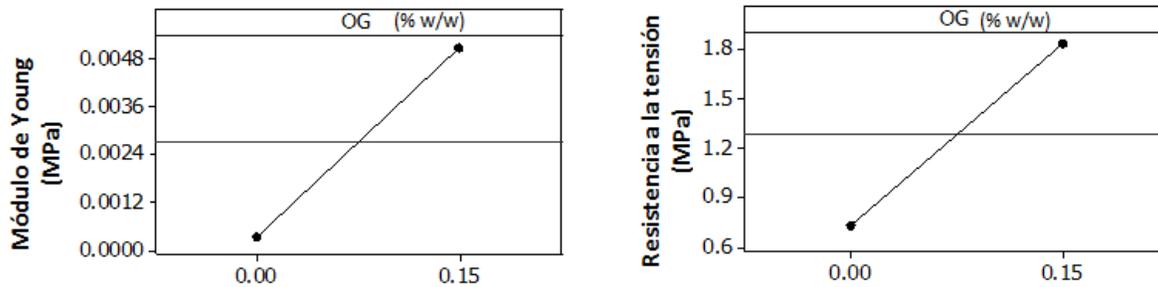


Figura 6. 24. Efecto de OG en el módulo de Young y Resistencia a la tensión.

Esto ocurre debido a que al incorporarse el OG a la matriz polimérica, éste ocupa un espacio entre las cadenas poliméricas, pero sobretodo, como ya se discutió en la sección de análisis espectroscópicos, tiene cierta interacción con la matriz polimérica, favoreciendo un arreglo estructural más ordenado de ésta. De tal manera que al aplicarle una fuerza de tensión a la membrana con OG se requiere mayor fuerza que una membrana sin OG. Por otro lado, es sabido que la presencia de OG sirve como refuerzo de matrices poliméricas, como es el caso. Esto es un resultado interesante y atractivo ya que se pueden obtener membranas con mejor resistencia mecánica y adecuado desempeño. Aunado a lo anterior está el hecho de que la densidad de fibras en la muestra con OG, como ya se presentó previamente, es mayor y ello también contribuye a este comportamiento mecánico mejorado.

6.3 Interacción entre el efecto de las variables

6.3.1 Diámetro de la fibra

Se han estudiado diversos polímeros como PVDF, Matrimid, entre otros en términos del diámetro de fibras y su influencia en el desempeño de las membranas obtenidos por electrohilado [35,58]. En el caso de las membranas a base de PVDF, para sistemas de filtración de destilación de membranas, se obtuvieron diámetros desde 62 hasta 506nm con concentraciones de 15 a 30 % en peso del polímero, en condiciones de operación de 24 kV, flujo de 1.23 ml/h y distancia de 27.7 cm [35]. En el caso de la membrana a base de Matrimid 5218 se obtuvieron fibras con diámetros de 290 nm con condiciones de operación de 30 kV de voltaje,

una distancia 17 cm y 0,9 ml/h [58]. En el presente trabajo se obtuvieron fibras con diámetro en el intervalo de 607 hasta 2495 nm. Sin embargo, como se ha visto a lo largo de la presentación de los resultados obtenidos, las características de los materiales no tejidos que se han obtenido son sensibles a las condiciones de operación del electrohilado y resulta indispensable establecer si existe interacción entre dichas condiciones, de tal manera que se pueda establecer cuáles son los parámetros o condiciones adecuadas para obtener determinado material, En la Figura 6.25 se presentan las interacciones entre las variables de operación sobre el diámetro de las fibras.

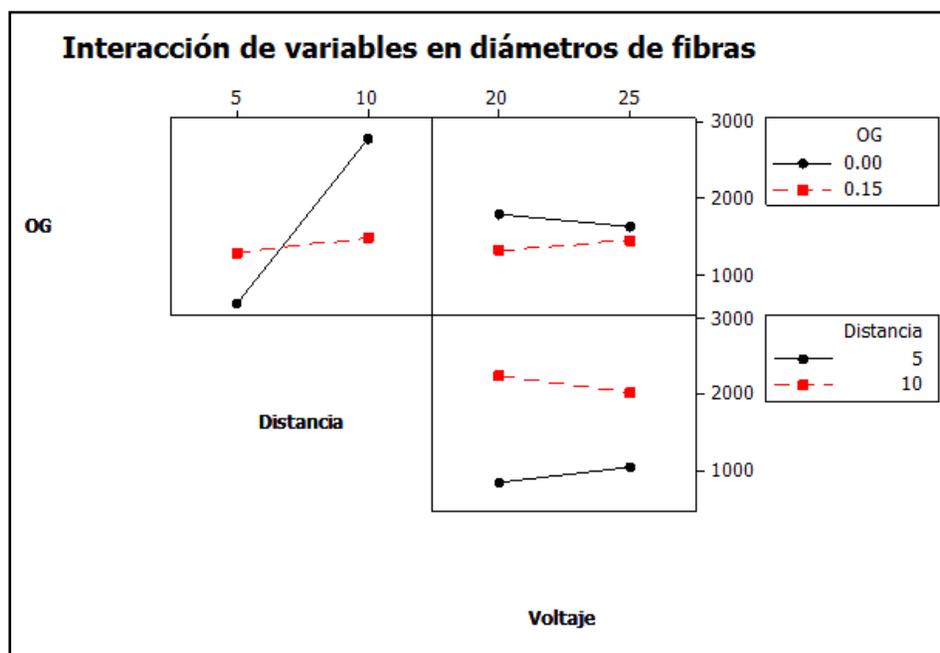


Figura 6. 25. Interacción de variables en diámetro de fibra.

Es de notarse que en la Figura 6.25 se presenta una interacción antagónica entre la distancia y el OG, es decir que ambas variables influyen a la vez sobre el diámetro de las fibras, cuando se tiene una distancia cercana a los 5 cm. En tanto que la distancia y el voltaje no presentan interacción alguna, así como entre el voltaje y el OG.

Existen estudios de otro tipo de polímeros con OG, como por ejemplo Poly (ε-caprolactona) con 0.1% en peso de OG y se encontró que la disminución del

diámetro de 850 a 468 nm, se debía a la acumulación de cargas y su disipación en el chorro del electrohilado y en la conductividad, la viscosidad y la tensión superficial de la solución [59]. En otro estudio con PLGA y 2% en peso de OG se logró la disminución de 314 a 156 nm de diámetro de la fibra lo que se atribuyó de igual manera a una acumulación de carga en los chorros de solución que viaja hacia el colector causadas por abundantes cargas negativas en las superficies, lo que conduce a una fuerte repulsión electrostática [60]. Con base en lo anterior, se puede decir que efectivamente el diámetro de fibra depende fuertemente tanto de la distancia como de la presencia de OG, cuando la distancia entre la aguja y el colector es corta.

6.3.2 Densidad de fibras

La densidad de las fibras se define como la cantidad de fibras presentes por unidad de área, y es una respuesta que se ve influenciada en gran medida por variables como el voltaje aplicado y la distancia colector-aguja. En la Figura 6.26 se presentan las interacciones entre éstas y cómo influyen sobre la densidad de fibras en el material no tejido obtenido.

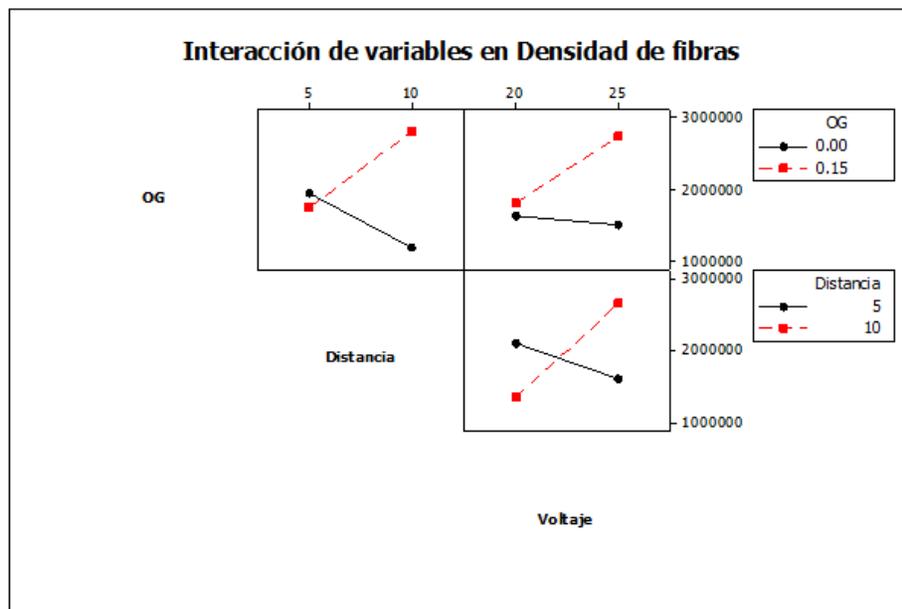


Figura 6. 26. Interacción de las variables en la densidad de fibras.

La interacción presente entre las variables es significativa cuando se considera tanto la distancia como el voltaje aplicado de forma antagónica, lo que influye sobre la densidad de las fibras cuando el voltaje está cercano a 22 KV. Asimismo, el OG presenta una interacción antagónica con la distancia cuando ésta es de 5 cm. El OG y el voltaje influyen en la densidad de fibras, por separado, en los intervalos trabajados, es decir no tienen interacción.

6.3.3 Ángulo de contacto

El ángulo de contacto permite determinar el carácter hidrofílico o hidrofóbico de la superficie del material y depende principalmente de dos factores, la rugosidad y la química de la superficie (naturaleza del polímero).

El polímero utilizado fue la polisulfona con naturaleza de carácter hidrofóbico y su rugosidad es altamente influenciada por el método de obtención. Por ejemplo, mediante inversión de fases se ha reportado un ángulo de contacto de 75° [49], en tanto que por electrohilado se tiene un valor de $135^\circ \pm 5$ según lo reportado [27]. El aumento de la rugosidad se debe a que mediante el electrohilado, al formar un material no tejido se presentan irregularidades en la superficie debido a que está conformada por un conjunto de fibras colocadas de forma aleatoria; a diferencia del método de obtención de inversión de fases que da lugar a una superficie más homogénea.

En el presente trabajo se analizan las posibles interacciones de la presencia de OG, con la variación de voltaje y la distancia colector-aguja sobre el carácter hidrofílico del material no tejido obtenido. En la Figura 6.27 se presentan las interacciones entre variables sobre el ángulo de contacto (θ).

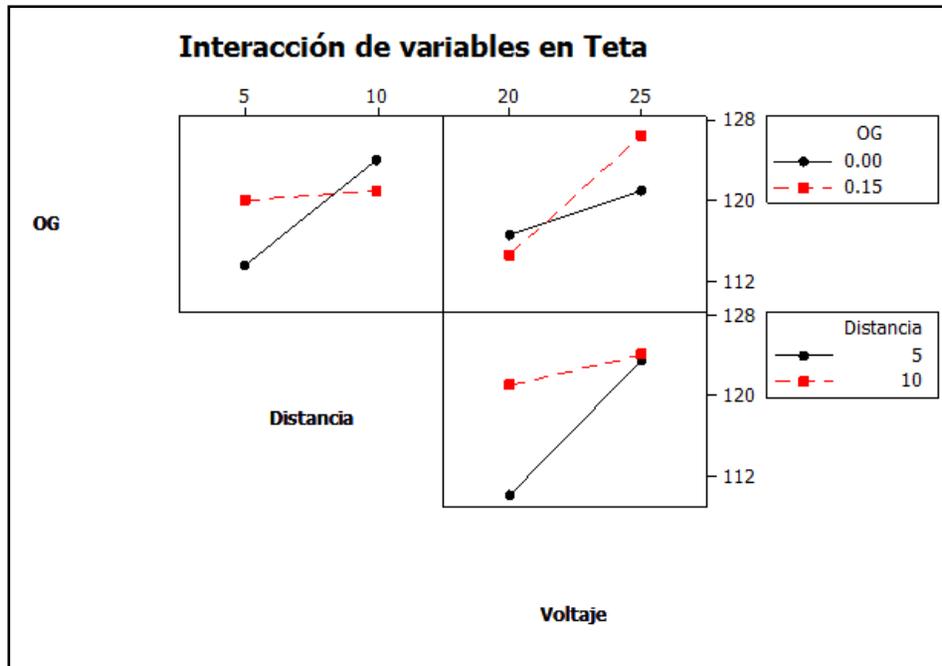


Figura 6. 27. Interacción de las variables en la densidad de fibras.

En dicha figura se observa un punto de intersección entre la distancia y el voltaje lo que demuestra una posible interacción de tipo sinérgico, está nos da como resultado un ángulo de contacto alto, sin embargo dentro el intervalo analizado tiene una influencia baja, por lo que habría que incrementar el intervalo del voltaje para que mostrará una influencia mayor.

Por otro lado, la interacción del OG con el voltaje presenta también una interacción sinérgica alrededor de los 20 kV, dando un ángulo de contacto bajo, lo que implica que a esos voltajes ambas variables influyen en el ángulo de contacto.

Por último, la interacción del OG con la distancia muestra también una interacción entre ambas variables e influyen sobre el valor del ángulo de contacto, cuando la distancia aguja-colector está alrededor de 10 cm.

6.3.4 Espesor

En la Figura 6.28 podemos observar que se presenta interacción antagónica entre el voltaje y la distancia, con un alto voltaje (cercano a 25 KV) dando lugar a

espesores alrededor de 600 μm . Una interacción sinérgica que se presenta es entre el OG y el voltaje, esta interacción se presenta con bajo voltaje (20 KV) y en presencia de OG.

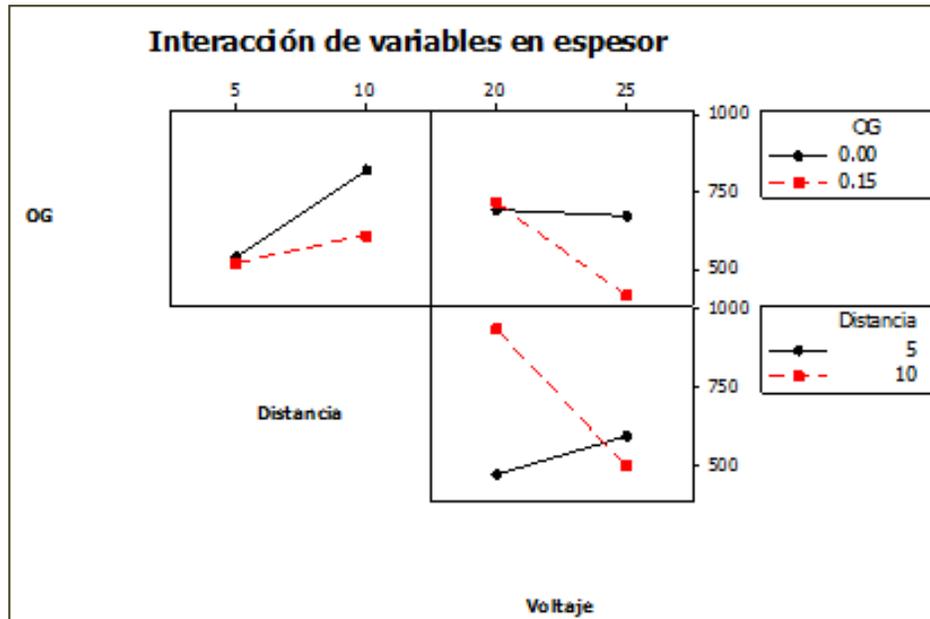


Figura 6. 28. Interacción de las variables en el espesor.

6.3.5 Propiedades mecánicas

Las propiedades mecánicas de interés para la presente tesis son el módulo de Young y la fuerza de tensión. El módulo de Young representa el parámetro que caracteriza el comportamiento elástico según la dirección en la que se aplica la fuerza; en tanto que la fuerza de tensión es la resistencia máxima que soporta un material y en la mayoría de las ocasiones coincide con el punto de ruptura.

En las Figuras 6.29 y 6.30 se presenta la interacción entre las variables de operación en el módulo de Young y la resistencia a la tensión.

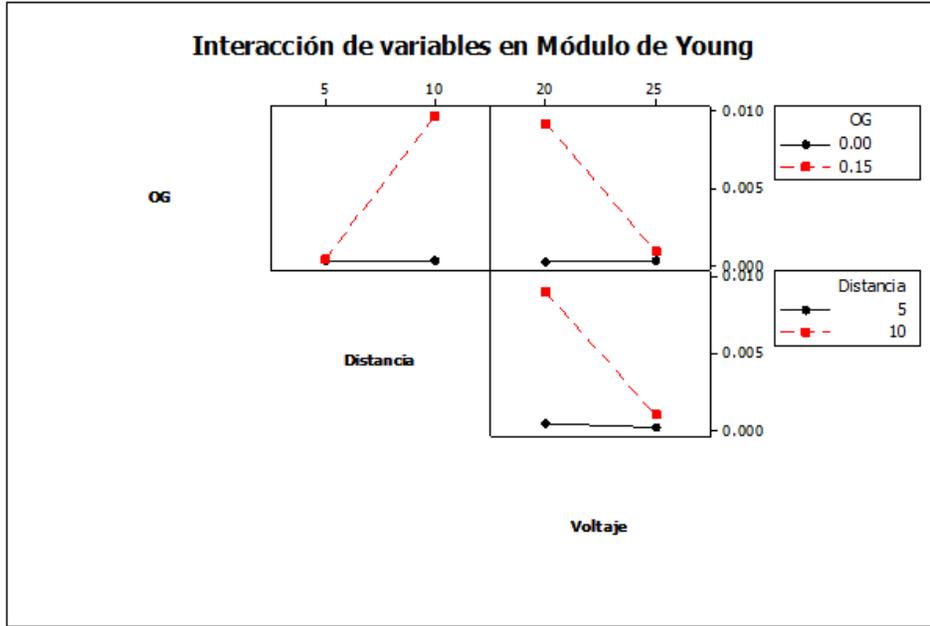


Figura 6. 29. Interacción de variables en el módulo de Young.

Como se puede observar, en el módulo de Young no existe alguna interacción significativa entre las tres variables dentro del intervalo trabajado, sin embargo no se descarta la posibilidad de que existiera alguna ampliando dichos intervalos.

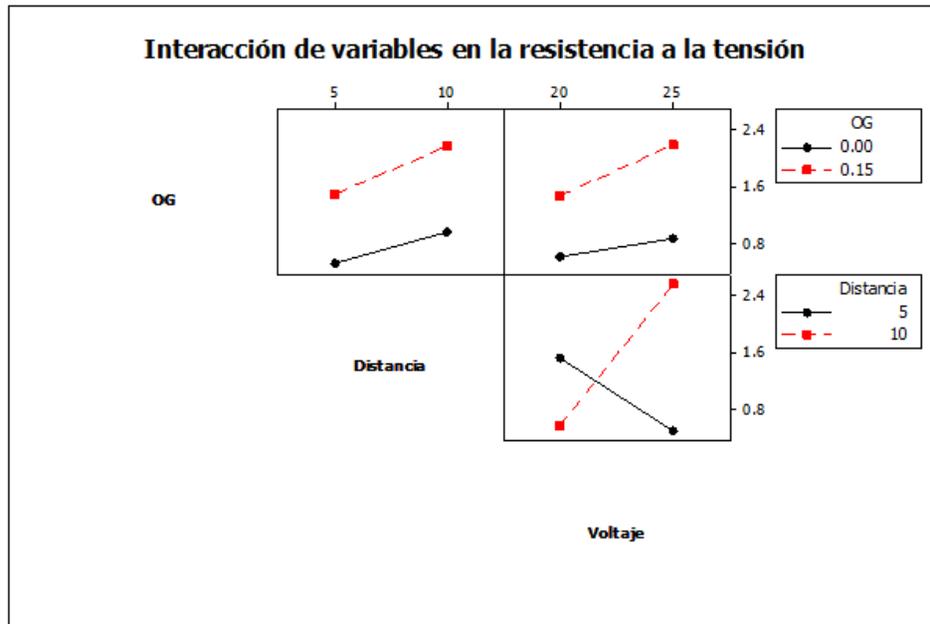


Figura 6. 30. Interacción de las variables en la resistencia a la tensión.

En el caso de la resistencia a la tensión, podemos apreciar que la distancia y el voltaje tienen una clara interacción antagónica e influyen ambas en dicha resistencia cuando se tienen voltajes cercanos los 20kV.

A partir de los resultados de las caracterizaciones fisicoquímica y morfológica con sus desviaciones estándar, en la Tabla 6.1 se presenta el resumen de los resultados obtenidos para las muestras obtenidas y evaluadas.

Tabla 6. 1. Tabla de resultados de la caracterización de: ángulo de contacto (θ), diámetro de fibras (df), densidad de fibras (pf), espesor (δ).

Muestra	$\theta(^{\circ})$	d_f (nm) ($\times 10^3 \pm \times 10^2$)	ρ_f (fibras/cm ²) ($\times 10^6 \pm \times 10^5$)	Módulo Young (MPa)($\times 10^{-4} \pm \times 10^{-5}$)	Resistencia a la tensión (MPa)	δ (μ m)
PSU-1	125 \pm 1.3	2.9 \pm 7.0	0.92 \pm 0.84	2.5 \pm 2.2	0.76 \pm 0.04	861 \pm 335
PSU-OG-2	117 \pm 1.0	1.5 \pm 6.3	1.75 \pm 0.31	1.7 \pm 6.0	0.34 \pm 0.14	1018 \pm 208
PSU-3	123 \pm 2.0	2.6 \pm 7.1	1.43 \pm 0.47	4.2 \pm 3.3	1.13 \pm 0.11	781 \pm 237
PSU-4	108 \pm 2.1	0.6 \pm 7.7	2.33 \pm 6.2	3.2 \pm 0.12	0.43 \pm 0.27	525 \pm 76
PSU-5	119 \pm 0.6	0.6 \pm 8.2	1.57 \pm 0.62	3.1 \pm 0.15	0.58 \pm 0.32	566 \pm 80
PSU-OG-6	125 \pm 1.5	1.4 \pm 7.6	3.87 \pm 6.5	0.17 \pm 5.1	4.00 \pm 0.18	219 \pm 44
PSU-OG-7	112 \pm 2.8	1.0 \pm 6.5	1.86 \pm 3.7	7.1 \pm 1.3	2.59 \pm 0.04	420 \pm 76
PSU-OG-8	128 \pm 0.6	1.4 \pm 6.5	1.63 \pm 0.83	1.6 \pm 92	0.38 \pm 0.09	621 \pm 181

6.4 Evaluación de flujo permeado

La evaluación de la resistencia hidráulica del material no tejido se puede correlacionar con el desempeño de éste y su potencial aplicación como membrana para el tratamiento de agua. La resistencia hidráulica traduce la resistencia del material evaluado al transporte de masa, cuando está siendo sometido a una diferencia de presión. Esta propiedad correlaciona el flujo de solvente con la diferencia de presión aplicada entre ambas caras del material. Indirectamente proporciona información respecto a la porosidad y tortuosidad del material, así entre mayor sea el flux de permeado, mayor es la porosidad de éste, debido a que el flux indica el volumen que pasa en un tiempo determinado por unidad de área transversal al flujo. De tal manera que si la densidad de fibras del material es

grande, su resistencia hidráulica es mayor y el flujo de permeado será menor. En la Tabla 6.2 se presentan los resultados obtenidos de la evaluación, en la que se puede observar que la muestra PSU-4 no presenta un valor ya que durante el proceso de evaluación se fracturó.

Tabla 6. 2. Tabla de flux permeado (J) a 2.7×10^5 Pa y la resistencia hidráulica (R_H).

Muestra	J ($m^3/m^2/s$)	R_H (m^{-1})
Celulosa 1 kDa	2.06E-06	1.4E+08
PSU-1	4.08E-04	1.0E+06
PSU-OG-2	4.24E-04	5.0E+05
PSU-3	5.80E-04	5.0E+05
PSU-4	NA	NA
PSU-5	7.35E-04	3.3E+05
PSU-OG-6	1.10E-04	2.5E+06
PSU-OG-7	1.53E-04	2.0E+06
PSU-OG-8	2.04E-04	1.3E+06

Cabe recordar que para la evaluación de la resistencia hidráulica, se utilizó como soporte para todos los casos, una membrana de celulosa de 1 kDa. En la Figura 6.31 se muestra el comportamiento de la resistencia hidráulica para las diferentes muestras de las membranas obtenidas.

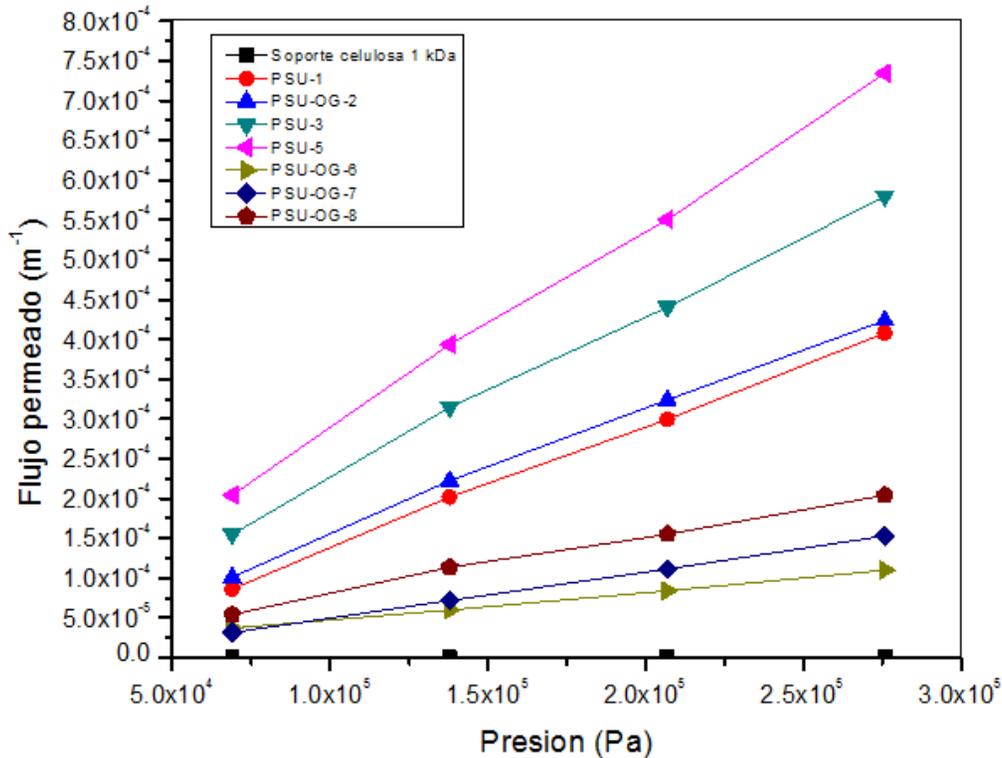


Figura 6. 31. Desempeño de las muestras en la celda Amicon ®.

En este caso podemos observar que la membrana PSU-OG-6 presenta el flux más bajo con un valor de $1.10 \times 10^{-4} \text{ m}^3/\text{m}^2/\text{s}$ con una presión de $2.7 \times 10^5 \text{ Pa}$, siendo el más cercano al soporte de celulosa 1 kDa.

A partir de la Ley de Darcy, se calculó la resistencia hidráulica como el inverso de la pendiente de las curvas obtenidas. La mayor resistencia hidráulica obtenida fue con la muestra PSU-OG-6 con un valor de $2.5 \times 10^6 \text{ m}^3/\text{m}^2/\text{s}$, lo que indica que este material compuesto tiene potencial aplicación para trabajar a bajas presiones y mayores flujos con una resistencia hidráulica cercana a la de referencia (1kDa).

Además, es importante resaltar que la apertura del material está correlacionado con su densidad de fibras, y de esta manera se relaciona con la resistencia hidráulica, así como el diámetro de fibra tiene una estrecha relación con la densidad de fibras, es por esto que en la Figura 6.32 se presenta la resistencia hidráulica en función de las variables del electrohilado.

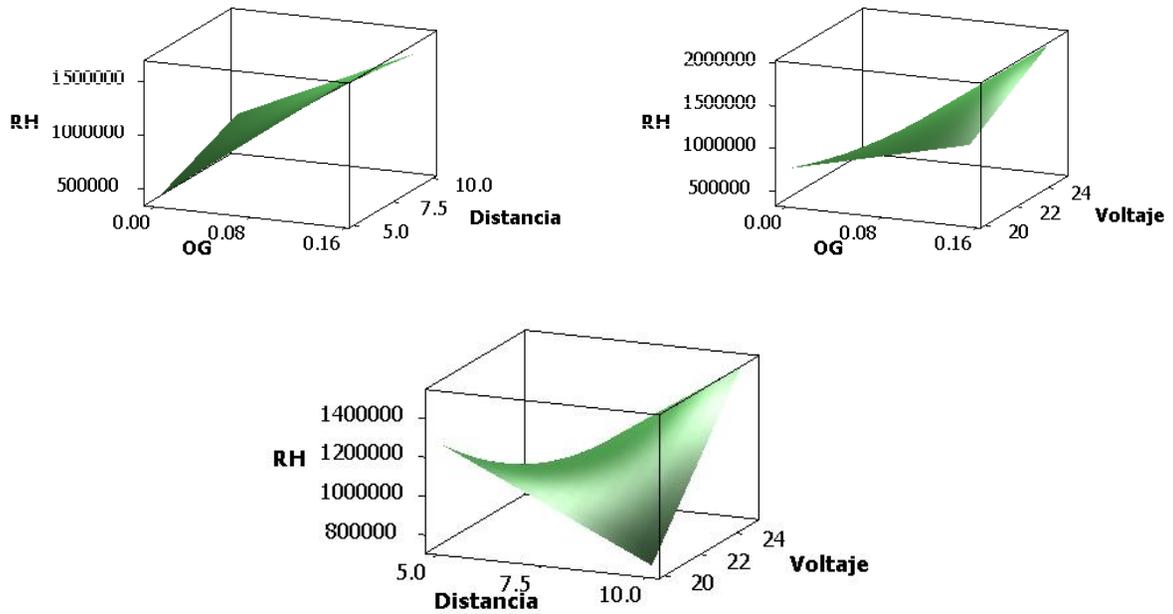


Figura 6. 32. Resistencia hidráulica en función de OG, voltaje y distancia.

En esta figura se puede observar que al aumentar distancia entre colector-aguja y OG, así como el voltaje se obtiene una mayor resistencia hidráulica. En el caso de la distancia se presentan dos puntos importantes, a bajo voltaje y baja distancia como alto voltaje y alta distancia. Lo anterior presenta los parámetros necesarios en el intervalo utilizado para obtener una máxima resistencia hidráulica, es decir: voltaje de 25 Kv, distancia de 10 cm y 0.15 % en peso de óxido de grafeno.

CAPÍTULO VII. Conclusiones y perspectivas

A partir de los resultados presentados y discutidos, se puede concluir para la presente tesis lo siguiente:

- Es posible obtener material no tejido a partir de polisulfona pura y como composito con óxido de grafeno.
- El voltaje en los intervalos utilizados no presentó un efecto en el diámetro de las fibras, sin embargo sobre la densidad de fibras y ángulo de contacto si tiene un efecto importante, incrementándolos, en tanto que disminuye el espesor.
- Al aumentar la diferencia de potencial, mayor es la fuerza eléctrica con que se acelera la solución polimérica para viajar hasta el colector.
- La distancia existente entre la aguja y el recolector influye directamente en la elongación del material y la evaporación del solvente, y ello consecuentemente en el ángulo de contacto, espesor, diámetro y densidad de fibra, módulo de Young y resistencia a la tensión.
- El óxido de grafeno tiene interacciones secundarias con la polisulfona, lo que modifica el comportamiento térmico y mecánico de ésta.
- La presencia del óxido de grafeno en la matriz polimérica mejoró las propiedades mecánicas, además de reducir el diámetro de fibras y espesor del material no tejido.
- El óxido de grafeno da lugar a un material con mejor resistencia hidráulica.
- La resistencia hidráulica depende de los diámetros de las fibras y de su densidad; entre mayor sea la densidad de fibras y menor su diámetro, mayor será la resistencia hidráulica.
- El electrohilado es un método capaz de generar material no tejido con potencial para ser utilizado como membrana para el tratamiento de agua.

Como perspectivas del trabajo presentado se propone abordar los siguientes aspectos:

- ✚ Ampliar la caracterización, por ejemplo: medir la porosidad del material para tener con precisión el tamaño de poro de la membrana, de tal manera que se pueda manipular los parámetros de operación para obtener las características deseadas.
- ✚ Utilizar soluciones salinas para evaluar en la celda de ultrafiltración la capacidad de separación de las membranas compuestas.
- ✚ Variar en mayor intervalo el contenido de OG para analizar su efecto sobre el desempeño en la estructura de la matriz y ampliar las caracterizaciones con difracción de rayos X así como NMR.

Bibliografia

1. WHO-UNICEF, *Progress on Drinking Water and Sanitation-2014 update*. WHO Library, Paris, **6**, 2014.
2. UNESCO, WMO, IAEA, *The state of Resource. Water, a share responsibility*, Paris, World Water Assessment Programme, **4**, 2006.
3. Shannon M.A., Bohn P.W., Elimelech M., et al., *Science and technology for water purification in the coming decades.. s.l : Nature Publishing Group*, **452**, 301-310, 2008.
4. Subramanian S., Seeram R., *New directions in nanofiltration applications — Are nanofibers the right materials as membranes in desalination?*, *Desalination*, **308**, 198-208, 2013.
5. Yu S., Lü Z., Chen Z., Liu X., Liu M., Gao C., *Surface modification of thin-film composite polyamide reverse osmosis membranes by coating N-isopropylacrylamide-co-acrylic acid copolymers for improved membrane properties*, *J. Mem. Sci.* **371**, 293-306, 2011.
6. Zhao H., Qiu S., Wu L., Zhang L. et al. *Improving the performance of polyamide reverse osmosis membrane by incorporation of modified multi-walled carbon nanotubes*, *J. Mem. Sci.* **450**, 249-256, 2014.
7. Choi W., Choi J., Bang J., et al., *Layer-by-layer assembly of graphene oxide nanosheets on polyamide membranes for durable reverse-osmosis applications*, *Appl. Mater. Interfaces*, **5**, 12510-12519, 2013.
8. Aghdam M.A., Mirsaeedghazi H., Aboonajmi M., et al. *Effect of ultrasound on different mechanisms of fouling during membrane clarification of pomegranate juice*. *Pur. Tech. Food*, **30**, 127-131, 2015.
9. Garmsiri M., Mortaheb H. R., *Enhancing performance of hybrid liquid membrane process supported by porous anionic exchange membranes for removal of cadmium from wastewater*, *Chem. Eng. J.*, **264**, 241-250, 2015.
10. Ye W., Huang J., Lin J., Zhang X., et al. *Environmental evaluation of bipolar membrane electrodialysis for NaOH production from wastewater: Conditioning NaOH as a CO₂ absorbent*, *Separ. Purif. Technol.*, **144**, 206-214, 2015.
11. Ng C.Y., Mohammad A.W., Ng L.Y., Jahim J.M. *Sequential fractionation of value-added coconut products using membrane processes*, *J. Ind. Eng. Chem.*, **25**, 162-167, 2015.
12. Périamé M, Pages J-M, Davin-Regli A. *Enterobacter gergoviae membrane modifications are involved in the adaptive response to preservatives used in cosmetic industry*, *J. Appl. Microbiol*, 118, 49-61, 2014.
13. Nghiem L.D., Schäfer A.I., Elimelech M. *Pharmaceutical Retention Mechanisms by Nanofiltration Membranes*, *Environ. Sci. Technol.*, **39**, 7698-7705, 2005.
14. Buonomenna M. G., Bae J. *Organic Solvent Nanofiltration in Pharmaceutical Industry*, *Separ. Purif. Rev.*, **44**, 157-182, 2015.
15. Zhao L., Wu Y., Chen S., Xing T. *Preparation and characterization of cross-linked carboxymethyl chitin porous membrane scaffold for biomedical applications*, *Carbohydr. Polym.*, **126**, 150-155, 2015.
16. Sang S., Feng Q., Tang X., Wang T., Huang X., et al. *PDMS micro-membrane capacitance-type surface stress biosensors for biomedical analyses*, *Microelectron. Eng.*, **134**, 33-37, 2015.

17. **Wang R., Jiaping Paul Chen, Yung-Tse Hung, Nazih K. Shammam.** *Membrane and Desalination Technologies*, Humana Press, 13, 2011.
18. **Gao W., Liang H., Ma J., Han M., Chen Z-L, et al.** *Membrane fouling control in ultrafiltration technology for drinking water production: A review*, *Desalination*, **272**, 1-8, 2011.
19. **W. Baker, Richard.** *Membrane technology and applications*, Wiley, 208, 2004.
20. **Koros W.J., Ma Y.H., Shimidzu T.** *Terminology for membranes and membrane process*, *Pure & Appl. Chem.*, **68**, 1479-1489, 1996.
21. **Mulder, Marcel.** *Basic principles of membrane technology*. 2a Ed.. Dordrecht, Holanda, Kluwer Academic Publish, 21, 1996.
22. **Lawson, K.W., Lloyd D.R.** *Membrane distillation*, *J. Membrane Sci.*, **14**, 1-25, 1997.
23. **Pabby A. K., Rizvi S., Sastre Requena A.M.** *Handbook of Membrane Separations: Chemical, Pharmaceutical, Food, and Biotechnological Applications*, CRC Press, 499, 2008.
24. **Smolders K., Franken A.C.M.** Terminology for membrane distillation. Elsevier, Amsterdam, *Desalination*, **72**, 249-262, 1989.
25. **Boor Singh Lalia, Elena Guillen-Burrieza, Hassan A. Arafat, Raed Hashaikheh.** *Fabrication and characterization of polyvinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene (PVDF-HFP) electrospun membranes for direct contact membrane distillation*, *J. Membrane Sci.* **428**, 104-115, 2013.
26. **More A.S., Pasale S.K., Wadgaonkar P.P.** *Synthesis and characterization of polyamides containing pendant pentadecyl chains*, *Eur. Polym. J.*, **46**, 557-567, 2010.
27. **Ma. Z., Kotaki M., Ramakrishna S.** Surface modified nonwoven polysulphone (PSU) fiber mesh by electrospinning: A novel affinity membrane, *J. Membrane Sci.*, **272**, 179-187, 2006.
28. **Gopal R., Kaur S., Feng C.Y., Chan C., Ramakrishna S. et al.** *Electrospun nanofibrous polysulfone membranes as pre-filters: Particulate removal*, *J. Membrane Sci.* **289**, 210-219, 2007.
29. **Bui N-N, Lind M.L., Hoek E.M.V. McCutcheon J.R.** *Electrospun nanofiber supported thin film composite membranes for engineered osmosis*, *J. Membrane Sci.*, **385-386**, 10-19, 2011.
30. **Huang L., Manickam S.S., McCutcheon J.R.** *Increasing strength of electrospun nanofiber membranes for water filtration using solvent vapor*, *J. Membrane Sci.*, **436**, 213-220, 2013.
31. **Huang L., Arena J.T., Manickam S.S., Jiang X., et al.** *Improved mechanical properties and hydrophilicity of electrospun nanofiber membranes for filtration applications by dopamine modification*, *J. Membrane Sci.*, **460**, 241-249, 2014.
32. **Das D. Pourdeyhimi B.,** *Composite Nonwoven Materials, Structure, Properties and Applications*, Woodhead Publishing, 155, 3, 2014.
33. **Ahmed F.E., Lalia B.S., Hashaikheh R.** *A review on electrospinning for membrane fabrication: Challenges and applications*, *Desalination*, **356**, 15-30, 2015.
34. **Tijing L.D., Choi J-S., Lee S., Kim S-H, Shon H-K.** *Recent progress of membrane distillation using electrospun nanofibrous membrane*, *J. Membrane Sci.*, **453**, 435-462, 2014.
35. **Essalhi M., Khayet, M.** *Self-sustained webs of polyvinylidene fluoride electrospun nano-fibers: Effects of polymer concentration and desalination by direct contact membrane distillation*, *J. Membrane Sci.*, **454**, 133-143, 2014.

36. Lioa Y., Wang R., Tian M., et al. *Fabrication of polyvinylidene fluoride (PVDF) nanofiber membranes by electro-spinning for direct contact membrane distillation*, J. Membrane Sci., **425-426**, 30-39, 2013.
37. Zang C. Yuan X. Wu L. Han Y., et al. *Study on morphology of electrospun poly(vinyl alcohol) mats*. Elsevier, Eur. Polym, **41(3)**, 423-432, 2005.
38. Moa X.M., Xub C.Y., Kotakib M., Ramakrishna S. *Electrospun P(LLA-CL) nanofiber: a biomimetic extracellular matrix for smooth muscle cell and endothelial cell proliferation*, Biomaterials, **25**, 1883-1890, 2004.
39. Ramakrishna S., Fujihara K., Teo W-E, et al. *Electrospun nanofibers: solving global issues*, Materials today, **40-50**, 9(3), 2006.
40. Brooks H., Tucker N., *Electrospinning predictions using artificial neural networks*, Polym., **58**, 22-29, 2015.
41. Yu S., Zuo X., Bao R., Xu X., Wang J., Xu J. *Effect of SiO₂ nanoparticle addition on the characteristics of a new organic-inorganic hybrid membrane*, Polymer, **50**, 553-559, 2009.
42. Li L-H., Deng J-C, Deng H-R., Liu Z-L, Xin L., *Synthesis and characterization of chitosan/ZnO nanoparticle composite membranes*, Carbohydr. Res., **345**, 994-998, 2010.
43. Maximous N., Nakhla G., Wan W., Wong K. *Preparation, characterization and performance of Al₂O₃/PES membrane for wastewater filtration*, J. Membrane Sci., **341**, 67-75, 2009.
44. Luo M-L, Zhao J-Q, Tang W., Pu C-S., *Hydrophilic modification of poly(ether sulfone) ultrafiltration membrane surface by self-assembly of TiO₂ nanoparticles*, Appl. Surf. Sci., **249**, 76-84, 2005.
45. Arthanareeswaran G., Thanikaivelan P., *Fabrication of cellulose acetate-zirconia hybrid membranes for ultrafiltration applications: Performance, structure and fouling analysis*, Sep. Purif. Technol., **74**, 230-235, 2010.
46. Prince J.A., Singh G., Rana D., Matsuura T., Anbharasi V., Shanmugasundaram T.S. *Preparation and characterization of highly hydrophobic poly(vinylidene fluoride) – Clay nanocomposite nanofiber membranes (PVDF-clay NNMs) for desalination using direct contact membrane distillation*, J. Membrane Sci., **397-298**, 80-86, 2012.
47. Dahe G.J., Teotia R.S., Bellare J.R. *The role of zeolite nanoparticles additive on morphology, mechanical properties and performance of polysulfone hollow fiber membranes*, Chem. Eng. J., **197**, 398-406, 2012.
48. Majeed S., Fierro D., Buhr K., Wind J., Du B., Boschetti-de-Fierro A. et al. *Multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs) mixed polyacrylonitrile (PAN) ultrafiltration membranes*, J. Membrane Sci., **403-404**, 101-109, 2012.
49. Park M.J., Phuntsho S., He T., Nisola G.M., Tijing L.D, et al. *Graphene oxide incorporated polysulfone substrate for the fabrication of flat-sheet thin-film composite forward osmosis membranes*, J. Membrane Sci., 496-507, 2015.
50. Hegab H.M., Zou L. *Graphene oxide-assisted membrane: fabrication and potential applications in desalination and water purification*, J. Membrane Sci., **484**, 95-106, 2015.
51. Suk, J.W., Piner R.D., An J., Ruoff R.S. *Mechanical properties of monolayer graphene oxide*. ACS Nano, **4(11)**, 6557-6564, 2010.
52. Mkhoyan K.A., Contryman A.W., Silcox J., et al. *Atomic and Electronic Structure of graphene-oxide*. Nano Letters, **9 (3)**, 1058-1063, 2009.

53. **Dreyer D.R., Park S., Bielawski C.W. Ruoff R.S.***The chemistry of graphene oxide*, Chem. Soc. Rev., **39**, 228-240, 2010.
54. **Hung W-S., An Q-F., De Guzman M., Lin H-Y., et. al.***Pressure-assisted self-assembly technique for fabricating composite membranes consisting of highly ordered selective laminate layers of amphiphilic graphene oxide*, Carbon, **68**, 670-677,2014.
55. **GaneshB.M., Isloor A. M., Ismail A.F.***Enhanced hydrophilicity and salt rejection study of graphene oxide-polysulfone mixed matrix membrane*, Desalination, **313**, 199-207, 2013.
56. **Lee J., Chae H-R., Won Y.J., Lee K., Lee C-H., Lee H.H. ,Kim I-C., Lee J-m.***Graphene oxide nanoplatelets composite membrane with hydrophilic and antifouling properties for waste water treatment*. J. MembraneSci., **448**, 223-230, 2013.
57. **Ionita M., Madalina A., Elena L., Cosmin A.***Preparation and characterization of polysulfone/ammonia-functionalized graphene oxide composite membrane material*. High Perform. Polym.,1-8, 2015.
58. **Francis L., Maab H., AlSaadi A., Nunes S., Ghaffour N., G.L. Amy.***Fabrication of electrospun nanofibrous membranes for membrane distillation application*, Desalination and Water Treatment, 1337-1343, 2012.
59. **Ramazani S., Karimi M.***Electrospinning of Poly(*e*-caprolactone) Solutions Containing Graphene Oxide: Effects of Graphene Oxide Content and Oxidation Level*, Polymer composites, 131-140, 2016.
60. **Yoon O. J., Jung C.Y., Sohn I.Y., Kim H.J.et al.***Nanocomposite nanofibers of poly(D, L-lactic-co-glycolic acid) and graphene oxide nanosheets*, Composites Part A: Appl. Sci. Manuf., **42**, 1978-1984, 2011.