

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

POSGRADO EN CIENCIAS AMBIENTALES

SÍNTESIS DE MEMBRANAS FOTOCATALÍTICAS POR LA TÉCNICA DE EVAPORACIÓN-CONDENSACIÓN-EMULSIÓN COMO ALTERNATIVA EN LA RECUPERACIÓN DE FLUJO DESPUÉS DEL ENSUCIAMIENTO ORGÁNICO.

Tesis que presenta Dulce Valeria López Vega

Para obtener el grado de

Doctora en Ciencias Ambientales

Codirectores de la Tesis: Dr. Cesar Nieto Delgado Dra. Fátima Pérez Rodríguez

San Luis Potosí, S.L.P., Junio de 2023



Constancia de aprobación de la tesis

La tesis "Síntesis de membranas fotocatalíticas por la técnica de evaporación-condensación-emulsión como alternativa en la recuperación de flujo después del ensuciamiento orgánico" presentada para obtener el Grado de Doctor(a) en Ciencias Ambientales fue elaborada por **Dulce Valeria** López Vega y aprobada el 29 de Junio de 2023 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. Cesar Nieto Delgado Codirector de la tesis Dra. Fátima Pérez Rodríguez Codirector de la tesis

Dra. Sonia Lorena Arriaga García Miembro del Comité Tutoral Dra. María C. García Castañeda Miembro del Comité Tutoral

Guillermo Enrique Acosta González Miembro del Comité Tutoral **Dra. Gladis J. Labrada** Miembro del Comité Tutoral



Créditos Institucionales

Esta tesis fue elaborada en el Laboratorio de Biotecnología II de la División de Ciencias Ambientales del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C., bajo la codirección del Dr. Cesar Nieto Delgado y la Dra. Fátima Pérez Rodríguez.

Durante la realización del trabajo el autor recibió una beca académica del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología 785260 y del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A. C.

Al fondo FOSEC SEP-INVESTIGACIÓN BÁSICA solicitud CB-2017-2018-A1-S-42518 de la convocatoria FSSEP02-C-2018-2. Página en Blanco que se va a utilizar para colocar la copia del acta de examen.

Dedicatorias

Dedico este trabajo a mis padres, Blanca Vega y Cecilio López quienes siempre me han apoyado en cada paso que doy, gracias por todas las palabras de aliento, por su paciencia y estar conmigo en cada momento. Gracias por darme la fortaleza para continuar y el impulso para terminar.

A mi hermano Mario López por su apoyo y consejos, a mi cuñada Verónica Salas quien siempre me ha escuchado y apoyado. A mis sobrinos Leo y Said quienes me recuerdan la emoción de los pequeños detalles.

Pero sobre todo a mi hermana Cecy López, por siempre escucharme, entenderme y no dejarme caer, por ser uno de mis pilares más fuertes y la mejor compañera torcasita. Gracias por sacarme siempre una sonrisa y acompañarme en todos los buenos y malos momentos.

Agradecimientos

Al Dr. Cesar Nieto, por ser mi director de tesis, arriesgarse a trabajar en un proyecto nuevo y darme la confianza y oportunidad de trabajar con él, por su apoyo y empatía en cada momento, pero sobre todo por impulsarme y acompañarme en terminar esta meta.

A la Dra. Fátima Pérez, por ser mi directora de tesis, darme la confianza y oportunidad de trabajar en un tema que me impulsó a iniciar el doctorado, y por continuar apoyándome y creyendo en mí.

A la Dra. Sonia Arriaga, el Dr. Guillermo Acosta y la Dra. María C. García, por sus valiosas aportaciones en cada evaluación de este trabajo.

Al Dr. Vladimir Escobar y Dra. Gladis Labrada por su apoyo y consejos que me impulsaron a que continuara en esta meta.

A la Dra. Ma. Lourdes Ávila C. quien me acompaño en los buenos y malos momentos de este camino, me ayudo a crecer y sobre todo me brindó las palabras necesarias para continuar. Gracias por siempre estar.

A la beca CONACYT 610944 y al Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica que hicieron posible la realización de este proyecto.

A Oscar y Ana Lucia por su tiempo, constancia y empeño en el laboratorio y hacer que este trabajo cumpliera todos sus objetivos.

A Nayeli, por ser la mejor compañía y amiga en cada momento en el laboratorio, por todas tus palabras de apoyo, tus regaños y consejos que me ayudaron a crecer a nivel profesional y personal. Gracias por ser mi pequeño y mejor equipo de trabajo. Gracias por no dejarme en el camino y siempre creer en mí.

A Lilia, Neto, Ernesto, Ceres, Mariana, Selene y Víctor por escucharme, aconsejarme y acompañarme a lo largo de estos años. Por sus palabras de ánimo, las risas y todos los momentos que hemos pasado juntos.

Al grupo "water chemistry group" por adoptarme, pero sobre todo a Anaí Acevedo por siempre tener palabras de ánimo, plática para los días más pesados y ser la persona más noble y de gran calidez humana.

A los técnicos de laboratorio de la División de Ciencias Ambientales a la Dra. Elizabeth Diane Isaacs Paez, M. en C. Guillermo Vidriales y M. en C. Juan Pablo Rodas por su apoyo en los laboratorios.

Al Laboratorio Nacional de Investigaciones en Nanociencias y Nanotecnología (LINAN) y al Laboratorio Nacional de Biotecnología Agrícola, Médica y Ambiental (LANBAMA) sobre todo a los técnicos M. en C Ana Iris Peña, al Dr. Héctor Silva y a

la I. Q. María del Carmen Rocha por facilitar el uso de sus instalaciones para la elaboración de este proyecto.

Contenido

Constancia de aprobación de la tesis Créditos institucionales Acta de examen	ii iii iv
Dedicatorias	V
Agradecimientos	vi
Lista de figuras	xi
Resumen	xiii
Abstract	XIV
CAPÍTULO 1	1
INTRODUCCIÓN GENERAL	1
1.1 Hipótesis General	4
1.2 Objetivo General	4
CAPÍTULO 2	5
SÍNTESIS DE MEMBRANAS MEDIANTE LA TÉCNICA DE EVAPORAC CONDENSACIÓN-EMULSIÓN (ECE)	CIÓN- 5
2.1 Antecedentes	5
2.2 Hipótesis	8
2.3 Objetivos	9
2.4 Materiales y métodos	9
2.5 Resultados y discusión	13
2.6 Conclusiones	24
Referencias	
CAPÍTULO 3	32
EFECTO DE VARIABLES DE FORMACIÓN EN LA TÉCNICA EVAPOF CONDENSACIÓN-EMULSIÓN PARA LA FORMACIÓN DE MEMBRAN POROSAS	≀ACIÓN- AS 32
3.1 Antecedentes	
3.2 Hipótesis	
3.3 Objetivos	35
3.4 Materiales y método	
3.5 Resultados y discusión	
3.6 Conclusiones	54
Referencias	

CAPÍTULO 4	59
SÍNTESIS DE MEMBRANAS FOTOCATALÍTICAS CON NANOPARTÍCULAS FUNCIONALIZADAS	59
4.1 Antecedentes	59
4.2 Hipótesis	60
4.3 Objetivos	61
4.4 Materiales y métodos	61
4.5 Resultados y discusión	68
4.6 Conclusiones	93
4.7 Referencias	95
CAPÍTULO 5	01
DESEMPEÑO DE MEMBRANAS FOTOCATALÍTICAS CON NPS DE TIO2 Y Zn PARA EL CONTROL DE ENSUCIAMIENTO ORGÁNICO DURANTE LA	D
FILTRACION DE AGUA	01
5.1 Antecedentes	01
5.2 Hipótesis	04
5.3 Objetivos1	05
	00
5.4 Materiales y métodos1	05
5.4 Materiales y métodos 1 5.5 Resultados y discusión 1	05 10
 5.4 Materiales y métodos	05 10 20
 5.4 Materiales y métodos	05 05 10 20 25

Lista de tablas

Tabla 1. Porosidad, tamaño de poro y propiedades de filtración de membranas 15
Tabla 2. Evaluación de propiedades mecánicas de las membranas sintetizadas en
las diferentes técnicas21
Tabla 3. Diseño Central Compuesto para la técnica ECE y los resultados de las 3
respuestas evaluadas
Tabla 4. Análisis ANOVA para Diseño Central Compuesto para la respuesta de
porcentaje de porosidad41
Tabla 5. Análisis ANOVA para Diseño Central Compuesto para la respuesta de flujo
de permeación de agua transmembrana43
Tabla 6. Análisis ANOVA para Diseño Central Compuesto para la respuesta de
tamaño promedio de poro 45
Tabla 7. Nomenclatura de las NPs utilizadas en la funcionalización
Tabla 8. Nomenclatura de las NPs incorporadas en las membranas fotocatalíticas
Tabla 9. Eliminación de recubrimiento orgánico de nanopartículas de TiO2 68
Tabla 10. Porcentaje de funcionalización en las diferentes condiciones evaluadas
Tabla 11. Caracterización de tamaño de aglomerados de nanopartículas de TiO ₂ y ZnO74
Tabla 12. Concentración de NPs de TiO ₂ y ZnO en membranas fotocatalíticas por ambos sistemas evaluados91

Lista de figuras

Figura 1. Técnica de evaporación- condensación	. 7
Figura 2. Técnica de emulsión-evaporación de solvente	. 8
Figura 3 Micrografías SEM observadas en cara superficial, interna e inferior	16
Figura 4. Micrografías SEM corte transversal para membranas	18
Figura 5. Micrografías SEM e ilustración de poros a color	19
Figura 6. Mecanismo de formación con la técnica ECE	23
Figura 7. Comprobación de supuesto para ANOVA de DCC	46
Figura 8. Gráficos de Superficie-Respuesta de los parámetros de humedad v	
concentración de polímero	47
Figura 9. Gráficos de Superficie-Respuesta de los parámetros de volumen de	
membrana v concentración de polímero.	49
Figura 10. Gráficos de Superficie-Respuesta de los parámetros de humedad v	
volumen de membrana	50
Figura 11. Micrografías SEM de la superficie e interior de membranas evaluadas	
en diferentes volumenes de solución.	52
Figura 12. Relación entre la porosidad, flujo de permeación de agua	
transmembrana y diámetro de poro de las membranas.	53
Figura 13. Sistema Fotocatalítico para evaluar nanopartículas	65
Figura 14. Prueba de hidrofobicidad.	70
Figura 15. FT-IR de NPs	71
Figura 16. Micrografía TEM de TiO2 nanométrico	72
Figura 17. Micrografías TEM de TiO2 nanométrico funcionalizado	72
Figura 18. Micrografía SEM de ZnO micronizado.	73
Figura 19. Micrografía SEM de ZnO nanométrico	73
Figura 20. Evaluación fotocatalítica de NPs funcionalizadas y sin funcionalizar.	
deTiO ₂ y ZnO	76
Figura 21. Resultados de porcentaje de porosidad para membranas con	
nanopartículas de TiO2	79
Figura 22. Esquemas de comportamiento de NPs en la formación de poros 8	80
Figura 23. Resultados de flujo de permeación de agua transmembrana con	
nanopartículas de TiO2	81
Figura 24. Esquemas de comportamiento de NPs en la formación de poros 8	82
Figura 25. Resultados de tamaño promedio de poros en la membrana con	
nanopartículas de TiO2	83
Figura 26. Esquemas de comportamiento de NPs en la formación de poros 8	84
Figura 27. Resultados de porcentaje de porosidad para membranas con	
nanopartículas de ZnO	85
Figura 28. Formación de emulsiones Pickering por NPs de ZnO	86
Figura 29. Resultados de flujo de permeación de agua transmembrana con	
nanopartículas de ZnO	87
Figura 30. Resultados de tamaño promedio de poro en membranas con	
nanopartículas de ZnO	88
Figura 31. Comportamiento de NPs en técnica ECE.	90
Figura 32. Ensuciamiento orgánico en membranas10	02

Figura 33. Procesos actuales para la limpieza de ensuciamiento de membranas	3.
	103
Figura 34. Filtración y degradación in situ de membranas fotocatalíticas	104
Figura 35. Sistema fotocatalítico	108
Figura 36. Sistema de filtración y fotocatálisis utilizado en la evaluación de las	
membranas.	109
Figura 37. Espectro UV/Vis de agua después de 24 horas	113
Figura 38. Comportamiento de NPs en superficie de membrana	114
Figura 39. Micrografías SEM de membranas después de 24 horas en irradiació	n
UV	116
Figura 40. Recuperación de flujo transmembrana después de proceso	
fotocatalítico por 24 horas	117
Figura 41. Comportamiento de NPs en superficie para resistir el ensuciamiento	por
materia orgánica	118

Resumen

El agua es considerada como uno de los recursos más importantes en la Tierra, no obstante, la escasez de este recurso causado por el crecimiento global y la industrialización, han generado una preocupación para su abastecimiento. Entre las alternativas para dicha problemática se ha considerado la separación por membranas en áreas como desalinización, potabilización de agua y tratamiento de aguas residuales. Por lo anterior, ha incrementado en los últimos años el desarrollo y estudio de nuevos materiales para la formación de membranas, especialmente el uso de membranas fotocatalíticas. Las membranas fotocatalíticas son materiales que unen en un solo sistema la filtración y la fotocatálisis heterogénea utilizando nanopartículas (NPs) como TiO₂ y ZnO que se incorporan en la membrana. Entre las ventajas de este tipo de membranas se encuentra la eliminación de componentes orgánicos propios del ensuciamiento durante filtración de agua, además de mantener las NPs en el medio sin ser considerados como contaminantes secundarios. La eficiencia de este tipo de membranas deriva principalmente de la integración entre los materiales que la componen, además de evitar que los poros se obstruyan por la presencia de las NPs. En este sentido, se estudió una alternativa sencilla en la síntesis de membranas fotocatalíticas a partir de la integración de dos técnicas de formación de membranas y la funcionalización de nanopartículas. Donde se logró obtener una sinergia entre las técnicas con un aumento de más del doble en el porcentaje de porosidad en condiciones de síntesis con el 5% (p/v) de concentración de PMMA, 80% de humedad y 5 mL de solución polimérica, con una integración y distribución de las NPs funcionalizadas a partir de agitación magnética. Dichas membranas lograron presentar una actividad fotocatalítica que permitió la recuperación del flujo de permeación de agua transmembrana de hasta un 7.8% después de haber sido tapada con materia orgánica modelo (lignina). Lo que demostró que pueden ser consideradas como membranas auto limpiantes.

PALABRAS CLAVE.

Membranas fotocatalíticas, funcionalización, poros, evaporación-condensaciónemulsión, ensuciamiento.

Abstract

Water is considered to be one of the most important resources on Earth, however, the scarcity of this resource caused by global growth and industrialization have generated concern for its supply. Among the alternatives to this problem has been considered membrane separation in areas such as desalination, water purification and wastewater treatment. For this reason, the development and study of new materials for the formation of membranes has increased in recent years, especially the use of photocatalytic membranes. Photocatalytic membranes are materials that combine filtration and heterogeneous photocatalysis in a single system using nanoparticles (NPs) such as TiO₂ and ZnO that are incorporated into the membrane. Among the advantages of this type of membrane is the elimination of organic components associated with soiling during water filtration, in addition to keeping the NPs in the medium without being considered as secondary contaminants. The efficiency of this type of membrane derives mainly from the integration between the materials that make it up, in addition to preventing the pores from being obstructed by the presence of NPs. In this sense, a simple alternative in the synthesis of photocatalytic membranes was studied from the integration of two membrane formation techniques and the functionalization of nanoparticles. A synergy between the techniques was obtained with a more than double increase in the percentage of porosity under synthesis conditions with 5% (w/v) concentration of PMMA, 80% moisture and 5 mL of polymer solution, with integration and distribution of functionalized NPs from magnetic stirring. These membranes managed to present a photocatalytic activity that allowed the recovery of transmembrane water permeation flow of up to 7.8% after being fouled with model organic matter (lignin). Which proved that they can be considered as self-cleaning membranes.

KEYWORDS

Photocatalytic membranes, functionalization, pores, evaporation-condensationemulsion, fouling

CAPÍTULO 1 INTRODUCCIÓN GENERAL

En los últimos años el crecimiento poblacional, el aumento en la industrialización y el incremento en la producción y consumo de recursos ha generado un desabasto de los recursos del planeta. Específicamente el agua ha sido uno de los recursos más afectados en donde se ha generado una demanda cada vez mayor, por lo que se estima que para el 2030 se presente un déficit global de agua de un 40%, incrementando a su vez la contaminación de este recurso. (UN-Water. UNESCO, 2015.). A partir de lo anterior, se tiene la necesidad de utilizar tecnologías alternativas para el tratamiento de aguas residuales como complemento de las ya existentes o bien para reemplazarlas, con la finalidad de poder eliminar los distintos contaminantes presentes y reutilizar el recurso (Adeleye et al., 2016).

Es así, que en la actualidad se han empleado diferentes procesos (físicos, químicos y biológicos) para la eliminación de contaminantes del agua a través de lo que se conoce como tren de tratamiento de aguas residuales, cuyo objetivo de manera general es la eliminación de contaminantes y microorganismos presentes en el agua para cumplir las regulaciones actuales. De manera general, estos trenes de tratamiento de aguas residuales se basan en procesos de cribado, coagulación, floculación, sedimentación, filtración y desinfección(John C. Crittenden, R. Rhodes Trussell, David W. Hand, 2012). Específicamente para los procesos de filtración, una de las estrategias que se han empleado es el uso de membranas, las cuales actúan como barrera para favorecer o restringir el paso de los componentes en un fluido (Herrera, 2008); este tipo de procesos se han utilizado debido a que su tamaño de instalación es pequeño, tiene un bajo consumo de energía además de presentar grandes eficiencias en la separación y calidad de agua obtenida con un bajo impacto ambiental (Shi et al., 2019).

Las membranas de filtración utilizadas en los tratamientos de aguas residuales se clasifican de acuerdo al tamaño de poro y por consecuente el tipo de contaminantes

que son capaces de retener o eliminar del flujo de agua. Dentro de esta clasificación se encuentran las membranas de microfiltración (MF) con un tamaño de poro de 0.1- 10 µm para la separación de solidos suspendidos y algunos microorganismos, ultrafiltración (UF) con tamaño de poro de 1- 100 nm enfocada en la eliminación de partículas suspendidas, nanofiltración (NF) de 0.1-1 nm para la remoción de iones multivalentes y osmosis inversa (RO) <0.1 nm para especies monovalentes (John C. Crittenden, R. Rhodes Trussell, David W. Hand, 2012; Warsinger et al., 2018a). No obstante, la inestabilidad de las membranas por soluciones químicas o el ensuciamiento generado por la restricción de los poros, su bloqueo o bien la formación de una película sobre la superficie de la membrana (Herrera, 2008) provocado por los mismos componentes que pasan a través de ella, disminuyen la selectividad y vida de las membranas, por lo que ha limitado su uso ante la presencia de diferentes contaminantes.

En este sentido, en los últimos años el interés por el sector industrial y laboratorios nacionales en el desarrollo y estudio de nuevos materiales para la formación de nanocompuestos (específicamente para la formación de membranas) ha incrementado (Dong et al., 2012), por ser considerados con gran potencial para la remoción de contaminantes en agua, generando nuevos métodos de tratamiento con un mayor rendimiento y funciones adicionales (Ying et al., 2017) el ser tolerantes a procesos de limpieza (Warsinger et al., 2018b).

Entre las técnicas que se han estudiado para mejorar el sistema de filtración por membranas se encuentra la sinergia con procesos de oxidación avanzada, específicamente la fotocatálisis heterogénea utilizando (fotocatalizadores) nanopartículas (NPs) como de dióxido de titanio (TiO₂) y oxido de zinc (ZnO). A la sinergia entre ambas técnicas se le conoce como membranas fotocatalíticas (Adán et al., 2017; Jacangelo et al., 1996; Shi et al., 2019; Zakeritabar et al., 2018) en donde las NPs generan radicales altamente oxidantes (Trandafilović et al., 2017; X. Zhao et al., 2011) que permiten la degradación de componentes presentes en el agua, dando como resultado una alta calidad en el permeado, además de mejorar las propiedades mecánicas de la membrana. Aunado a lo anterior, la incorporación

2

de NPs en las membranas facilita la recuperación de éstas mejorando los sistemas fotocatalíticos (Alvarado et al., 2016; Koe et al., 2020; Yang et al., 2007a). De igual menera, se ha utilizado la modificación superficial o funcionalización de NPs (Jalili et al., 2016) con la finalidad de disminuir la interacción entre partícula-partícula e incrementar la interacción partícula- matriz que evita que migren y se conviertan en contaminantes secundarios, además de mejorar las propiedades antes mencionadas (Alvarado et al., 2016). El mecanismo principal de las membranas fotocatalíticas es actuar como barrera selectiva a la par de mantener los componentes a degradar en el medio de reacción para que los radicales altamente oxidantes de las NPs fijadas actúen sobre ellos. Sin embargo, en algunos estudios se han fijado las NPs en polímeros en donde el fotocatalizador se recubre sobre la membrana limitando su actividad (Berger et al., 2020).

Por otra parte, existen diferentes técnicas para la formación de membranas poliméricas, sin embargo, el método de plantillas se caracteriza por utilizar componentes externos que fungen como moldes para la formación de la estructura porosa una vez que son retirados. Entre las ventajas que presentan este tipo de técnicas se encuentra en tener un mejor control en la topología y tamaño de los poros (Martens et al., 2011). Algunas de las técnicas que emplean plantillas para la formación de estructuras porosas son la técnica de "breath-figures" (evaporación-condensación) y la técnica por emulsiones que utilizan gotas de agua como plantillas (Escalé et al., 2012; Fan et al., 2013; Huh et al., 2016a; Q. Jiang et al., 2017; Xiao et al., 2017).

Con la finalidad de brindar una alternativa innovadora ante las problemáticas antes mencionadas, en los siguientes capítulos, se presentan los resultados del estudio para la implementación de una nueva técnica de formación de membranas hibridas denominada Evaporación-Condensación-Emulsión (ECE) que une las dos técnicas de formación de poros por plantillas antes mencionadas (Capitulo 2) así como el estudio de las mejores condiciones de síntesis a partir de los resultados de porcentaje de porosidad, flujo de permeación de agua transmembrana y diámetro

3

promedio de poro que cumplan con los parámetros necesarios para ser consideradas en un tratamiento de aguas residuales (Capitulo 3). De igual manera, se muestran los resultados de la incorporación de las NPs en la membrana ECE, evaluándose la concentración, tipo de NPs y método de dispersión idóneo para la técnica ECE sin comprometer las propiedades de los materiales que lo conforman (Capítulo 4). Finalmente, se hace la evaluación en un sistema de filtración y fotocatálisis para estimar la eficiencia en la mitigación o eliminación de ensuciamiento orgánico en membranas de filtración utilizando la técnica ECE con NPs de TiO₂ y ZnO funcionalizadas (Capítulo 5).

1.1 Hipótesis General

La implementación de la técnica ECE para la formación de membranas fotocatalíticas, así como la funcionalización de nanopartículas de TiO₂ y ZnO, permitirán mejorar los procesos de filtración por membranas por exclusión de tamaño, además de eliminar y/o evitar el ensuciamiento orgánico de las membranas a partir de un proceso de fotocatálisis.

1.2 Objetivo General

Evaluar las mejores condiciones de formación de membranas fotocatalíticas porosas utilizando la técnica de ECE con NPs funcionalizadas para la eliminación y/o mitigación de ensuciamiento orgánico superficial e interno en un proceso de filtración.

CAPÍTULO 2 SÍNTESIS DE MEMBRANAS MEDIANTE LA TÉCNICA DE EVAPORACIÓN-CONDENSACIÓN-EMULSIÓN (ECE)

2.1 Antecedentes

Las membranas son generalmente definidas como barreras que separan, concentran o purifican dos fases selectivamente (Das & Alebel Gebru, 2019). Estas han sido utilizadas en diferentes sistemas para la purificación de lácteos, producción de alimentos, almacenamiento de energía, tratamiento de aguas residuales entre otros. Destacando como solución a problemas de escases de agua a partir de su uso en el tratamiento de aguas residuales por su bajo costo de operación, además de su alta eficiencia energética y remoción de contaminantes (L. K. Wang et al., 2011).

Entre las membranas que más se han estudiado y utilizado para la industria en los últimos años se encuentran las membranas sintéticas a base de materiales orgánicos como los polímeros o copolímeros debido a su alto rendimiento y competitividad económica. Asimismo, debido a las características químicas y estructura de sus cadenas permiten formar membranas con baja afinidad a moléculas (para aplicaciones biotecnológicas), alta rigidez, además de soportar diferentes condiciones de limpieza(Das & Alebel Gebru, 2019; Nasir et al., 2019).

Aunado a lo anterior, las membranas poliméricas han sido consideradas en su uso en tratamiento de agua debido a sus bajos costos de producción en masa, fácil modificación y aumento en sus propiedades mecánicas cuando se incorporan con diferentes materiales como polímeros o nanoestructuras que permiten adaptarlas a diferentes criterios de aplicación a nivel industrial (Chew & David Ng, 2020; Grande et al., 2011). Entre los factores más importantes a considerar para el uso de membranas porosas en sistemas de filtración se encuentra el tamaño de poro, ya que este determinará los componentes que pueden ser retenidos de manera parcial

5

o total una vez que el agua residual pasa por la membrana. Por lo anterior, varios autores han estudiado la formación de membranas porosas variando el tipo de síntesis y materiales usados(Keshebo et al., 2021; Teow et al., 2020; C. Wang et al., 2021; Q. Wang et al., 2017; Yi et al., 2020).

Algunos de los métodos para la síntesis de membranas porosas que se han utilizado son sinterizado, grabado de pistas, lixiviación de plantilla, polimerización interfacial, inversión de fase y electrohilado (Das & Alebel Gebru, 2019). Específicamente el método de plantillas utiliza componentes externos (agentes porógenos), que forman moldes para la generación de estructuras porosas una vez que son retirados del material inicial. Estas agentes porógenos permiten tener un mejor control en la topología de los poros debido a las interacciones físicas y químicas entre las especies que forman la membrana (Martens et al., 2011).

Entre las técnicas que utilizan plantillas se encuentran la técnica de "breath-figures" (evaporación-condensación) que utiliza las gotas de agua como plantillas y la técnica por emulsiones que utiliza diferentes materiales como gotas de agua o partículas (emulsiones Pickering) que sirven como porógenos. En ambos casos se obtienen plantillas que definirán la morfología, tamaño y distribución de los poros una vez que estas se eliminan del material polimérico (Escalé et al., 2012; Fan et al., 2013; Huh et al., 2016a; Q. Jiang et al., 2017; Xiao et al., 2017).

La técnica por evaporación-condensación (EC) es usada para la formación de membranas porosas de tamaño de poro micrométrico con volúmenes de menos de 0.3 mL y bajas concentraciones de polímero(Aw et al., 2015; A. de León et al., 2013; B. Zhao et al., 2007). La formación de poros por esta técnica (Figura 1) se fundamenta principalmente en la formación de corrientes convectivas (a partir de la diferencia de concentración) y la tensión superficial (Convección Marangoni /efecto termocapilar) de las gotas de agua a partir de la evaporación del solvente y la condensación de gotas de agua sobre el polímero. En general el proceso de síntesis inicia con la evaporación del solvente de la solución polimérica (solvente y polímero)

sobre un molde en presencia de aire húmedo que provoca el enfriamiento de la superficie de la solución polimérica, es así que cuando esta temperatura es inferior al punto de rocío provoca la condensación del vapor sobre la superficie polimérica y el tamaño de poro estará definido por las gotitas depositadas sobre esta (Aw et al., 2015; A. de León et al., 2013; Ham et al., 2006; Peng et al., 2004; B. Zhao et al., 2007). Sin embargo, esta técnica no permite que el material presente una buena resistencia mecánica debido a las bajas concentraciones de polímero que utiliza, además de ser incapaz de generar canales abiertos que permitan un flujo a través de la membrana. (Mansouri et al., 2013; Tripathi & Pandey, 2014).



"Evaporación-Condensación"

Figura 1. Técnica de evaporación- condensación. 1) evaporación del solvente y condensación de gotas de agua sobre la superficie del polímero (corriente convectiva y efecto Marangoni). 2) Difusión de gotas al penetrar el polímero. 3) Evaporación de gotas de agua.

Por otra parte, la técnica que utiliza las emulsiones (E) como plantillas, ha sido empleada para la generación de estructuras porosas a partir de la polimerización de diferentes monómeros con la formación de emulsiones de alta fase interna (HIPE) o mediana fase interna (MIPE) donde se obtienen poros con tamaño micrométrico.

Asimismo, el método de emulsión y evaporación de solvente (Figura 2) se basa en la formación de micelas a partir de un polímero, un tensioactivo y un disolvente menos volátil; en esta técnica las micelas generadas actúan como molde para la formación de poros cuando se evapora el disolvente más volátil (Figura 2).

Ambos métodos permiten generar poros con tamaño, forma y composición controlada. Sin embargo, hasta la revisión realizada, estas técnicas solo se han utilizado para la síntesis de polímeros porosos a partir de la polimerización de monómeros (HIPE y MIPE) o para la formación de micropartículas porosas (emulsión-evaporación del solvente) (S. Liu et al., 2014; Paljevac & Krajnc, 2020; Pulko et al., 2011; Xiao et al., 2017), sin explorar su uso para aplicarse en la formación de membranas para tratamiento de aguas residuales a partir de un polímero previamente sintetizado y la formación de micelas que contengan gotas de agua en su fase dispersa.





2.2 Hipótesis

La sinergia entre las técnicas de evaporación-condensación y emulsiones permitirá la formación de membranas con mayor porcentaje de porosidad, además de mejorar la interconexión, control en el tamaño y forma de los poros internos y externos de la membrana generando una alternativa sencilla para mejorar los procesos de filtración.

2.3 Objetivos

General

 Evaluar la sinergia de las técnicas de evaporación - condensación y emulsiones en la síntesis de membranas porosas para su uso en procesos de filtración de agua

Específicos

- Estimar las propiedades de filtración (porcentaje de porosidad, flujo de permeación de agua transmembrana y diámetro promedio de poro) de las membranas por las técnicas de evaporación – condensación y emulsión y por la técnica de ECE.
- Comparar las propiedades de filtración por las técnicas de formación de poros individuales y su unión en la técnica ECE.
- Establecer el mecanismo de formación de poros por la técnica ECE a partir de la evaluación de sus propiedades de filtración y observación de la estructura de sus poros externos e internos.

2.4 Materiales y métodos

2.4.1 Materiales

El polímero que se utilizó fue polimetilmetacrilato (PMMA Sigma-Aldrich, Mw~350,000), acetona (Sigma-Aldrich) como disolvente y Tween 20 (Sigma-Aldrich) como surfactante.

2.4.2 Elaboración de membranas por la técnica ECE

De manera general, la formación de poros en la membrana por la técnica ECE, se genera a partir de la formación de emulsiones O/W (usando un surfactante para

generar la porosidad interna) y la técnica de evaporación-condensación (a partir de un sistema cerrado con humedad para la formación de poros externos).

La metodología consistió en disolver el PMMA en acetona (5% p/v), para posteriormente agregar 0.25 g de Tween 20. Para la formación de emulsiones, se agregó 0.1 mL de agua desionizada gota a gota con agitación constante por 15 min a la solución polimérica de PMMA (la concentración empleada fue mayor a la concentración micelar critica (CMC) reportada para Tween 20). Posteriormente, se colocaron 5 mL de la solución en cajas Petri forradas con aluminio en un sistema cerrado con 80% de humedad, y se dejó evaporar la acetona por 5 min para finalmente dejar en la campana por 16 h. Por último, las membranas se secaron a 60 °C por una hora y se desprendieron del soporte para su análisis. Las membranas fueron colocadas en cajas Petri con agua desionizada en agitación constante para eliminar el surfactante remanente, los lavados se repitieron hasta que no hubo presencia de surfactante en el agua.

Con la finalidad de evaluar la sinergia de las técnicas individuales, se sintetizaron membranas por las técnicas individuales y la película delgada sin poros (PD). De manera general, la metodología fue similar a la antes mencionada, sin embargo, para la técnica de "evaporación – condensación" (EC) no se agregó Tween 20 y agua desionizada para evitar la formación de micelas. Por otra parte, para la técnica de "emulsión" (E) la solución polimérica con Tween 20 y agua desionizada no se colocó en el sistema con humedad para evitar la formación de poros externos. Por último, para la PD solo se colocó la solución polimérica en la caja Petri y se dejó evaporar el solvente en la campana.

2.4.3 Caracterización de membranas

1. Porcentaje de porosidad

El porcentaje de porosidad en las membranas fue estimado a partir del método gravimétrico utilizando la Ecuación 1 y con la metodología seguida por Aslan et al., (2016); Koe et al., (2020) midiendo los pesos mojados y secos de la membrana. Las membranas se cortaron en recuadros de 1 cm² se dejaron secar por 3 horas a 60°C

(masa seca) y posteriormente se humectaron en agua desionizada por 3 horas (masa húmeda). Las mediciones se hicieron por quintuplicado.

Porosidad (
$$\epsilon$$
) = $\frac{\frac{m_w - m_d}{\rho_w}}{\left[\frac{m_w - m_d}{\rho_w} + \frac{m_d}{\rho_m}\right]} \times 100\%$ Ecuación 1

Dónde:

md= Masa seca de la membrana

mw= Masa húmeda de la membrana

 ρw = Densidad del agua (1.0 g/cm³)

 ρm = Densidad del polímero en solución (1.17 g/cm³)

2. Flujo de permeación de agua transmembrana

El flujo de permeación de agua transmembrana, se obtuvo a partir de la metodología reportada por J. Li et al.,(2019); Tripathi & Pandey, (2014). La evaluación consistió en hacer pasar 10 mL de agua desionizada a través de una celda con configuración "dead-end" a una presión de 30 PSI (libras por pulgada cuadrada), tomando el tiempo que tarda en pasar a través de la membrana un volumen determinado de agua. El área efectiva de la membrana fue de 28.7 cm². Previo al análisis, la membrana fue hidratada por 3 horas. Se hicieron triplicados para evaluar el promedio y la desviación estándar. El cálculo se hizo a partir de los datos obtenidos y con el uso de la Ecuación 2.

$$J = \frac{V}{At}$$
 Ecuación 2

Donde:

J= Flujo de permeación de agua transmembrana (L/m²h)

V= Volumen del permeado (L)

A= Área efectiva de la membrana (m²)

t= Tiempo de permeación (h)

3. <u>Tamaño promedio de poro</u>

El tamaño promedio de poro en las membranas se calculó usando la Ecuación 3 (Koe et al., 2020; W. Li et al., 2019), a partir de los datos obtenidos en las mediciones de porosidad y flujo de permeación de agua transmembrana. De igual manera que en los casos anteriores, se tomó el promedio y la desviación estándar para cada corrida.

$$r_{m} = \sqrt{\frac{(2.9 - 1.75 \epsilon) x 8 \eta lQ_{T}}{\epsilon A \Delta P}}$$
 Ecuación

3 Donde:

 $\begin{array}{l} r_{m} = \text{Diámetro de poro (nm)} \\ \epsilon = \text{Porosidad} \\ \eta = \text{Viscosidad del agua (8.9x10^{-4}\text{Pa s})} \\ \text{I} = \text{Espesor de la membrana (m)} \\ Q_{\text{T}} = \text{Volumen permeado por unidad de tiempo (m^{3}/\text{s})} \\ \Delta P = \text{Presión del sistema (Pa)} \\ A = \text{Área efectiva de la membrana (m^{2})} \end{array}$

4. Evaluación de propiedades mecánicas

La resistencia a la tracción de las membranas se evaluó con especímenes con forma "dog-bone" a temperatura ambiente usando una máquina de prueba universal (MARK-10, ESM1500). Los especímenes se cortaron con las siguientes dimensiones: 70 mm de longitud total, longitud de mordazas estrechas de 50 mm, longitud del calibre de 40 mm, anchura del calibre de 5 mm, anchura total de 10 mm y 0.88 mm de espesor. La resistencia a la tracción se evaluó utilizando una velocidad de cruceta de 5 mm/min con una carga de 0.1 N y se registró el alargamiento máximo a la rotura. Se evaluaron un total de 5 especímenes.

5. Morfología y distribución de poros

La morfología superficial de las membranas se observó utilizando un microscopio electrónico de barrido ambiental (ESEM, Quanta 250 FEG, FEI. Modo alto vacío, a 20 kV). Las membranas se fijaron en el soporte de pines de aluminio con cinta de carbono de doble cara. Antes del análisis, las muestras se recubrieron con una fina capa de oro para minimizar las cargas electrostáticas de la muestra (108 Auto

Sputter Coater, Cressington Scientific Instruments). Se observaron ambos lados de las muestras. Para la caracterización de la porosidad interna, las muestras se congelaron en nitrógeno líquido durante 30 segundos para ser cortadas con hojas de bisturí. Las membranas se colocaron en soportes de pines de aluminio de 90 grados utilizando cinta de carbono de doble cara y nuevamente se recubrieron con una fina capa de oro antes del análisis. Las imágenes de microscopio electrónico se procesaron utilizando el software Image J.

2.5 Resultados y discusión

La técnica de ECE es una técnica que une las metodologías de evaporacióncondensación y emulsiones O/W para la formación sencilla de poros con el objetivo de generar membranas poliméricas con una alta porosidad a lo largo de todo el espesor de la membrana para que puedan ser utilizadas en el tratamiento de aguas residuales. De forma general, la separación de fases por evaporación-condensación se basa en la evaporación del solvente que contiene el polímero sobre un molde en presencia de aire húmedo, siendo parte fundamental del método la evaporación del solvente y la condensación de las gotas de agua sobre el polímero. Durante este proceso se ven involucradas corrientes convectivas (a partir de la concentración), temperatura y tensión superficial (convección Marangoni /efecto termocapilar) (Figura 1). El mecanismo general de esta técnica se basa en la evaporación del solvente que provoca el enfriamiento de la superficie de la solución polimérica, así cuando esta temperatura es menor que el punto de rocío provoca la condensación del vapor en la superficie polimérica. Por lo tanto, el tamaño de poro será definido por las gotas depositadas en la superficie (Aw et al., 2015; A. de León et al., 2013; Ham et al., 2006; Peng et al., 2004; B. Zhao et al., 2007).

De manera general, la síntesis de materiales porosos por emulsiones inversas es un proceso relativamente sencillo que permite obtener materiales con un tamaño de partícula, forma y composición controlados. La técnica de separación de fases en emulsiones inversas se fundamenta en la formación de micelas utilizando un polímero, un emulsionante y un solvente menos volátil, en este caso el agua. Las

13

micelas generadas, actúan como molde para la formación de los poros al evaporarse el solvente más volátil (S. Liu et al., 2014; Pulko et al., 2011).

La técnica de ECE se llevó a cabo a partir de la formación de emulsiones inversas estables utilizando PMMA con Tween 20 como fase continua y las gotas de agua desionizada como fase dispersa para la generación de poros internos, mientras que para la formación de poros externos se utilizaron como plantillas las gotas de agua condensadas del sistema cerrado con humedad.

2.5.1 Porosidad, tamaño de poros y propiedades de filtración

La porosidad, el tamaño de poro de las membranas y propiedades de filtración se muestran en la Tabla 1, se observa que ECE presenta la mayor porosidad con 30.5% y un tamaño de poro de 1 µm (tamaño similar al obtenido por la técnica EC en otros estudios en donde se reportan valores entre 0.1-10 µm y para la técnica E en polimerización entre 1 µm y 10 µm) (A. S. De León et al., 2015; Huh et al., 2016a; Paljevac & Krajnc, 2020; Tripathi & Pandey, 2014) seguida de la membrana E con 14.3% con un tamaño de 23 nm y finalmente EC con 4% que debido a su baja porosidad y su alta similitud con la película delgada sin poros (PD) no fue posible la evaluación del flujo y tamaño de poro. El porcentaje de porosidad de ECE demuestra la sinergia entre las técnicas individuales, derivada de la estabilidad en las gotas de agua del sistema en humedad por las moléculas de Tween 20, que permitió el posicionamiento de un número mayor de gotas de agua sobre la superficie de la membrana, provocando una mayor generación de plantillas formadoras de poros en monocapa o multicapa que a su vez pudieron generar la formación de emulsiones espontaneas. Asimismo, el aumento en el tamaño de poro se vio influenciado por la coalescencia de las gotas de agua de la superficie con las gotas de agua en las emulsiones dentro de la membrana (Cao et al., 2021; Huh et al., 2016). Aunado a lo anterior, la presencia de Tween 20 en la solución polimérica pudo aumentar la velocidad para unir las micelas pequeñas con las más grandes lo que es conocido como maduración de Ostwald provocando poros de gran tamaño por la inestabilidad de la emulsión (Ravera et al., 2021). El tamaño de poro de las membranas por la técnica ECE permite su consideración en procesos de

microfiltración para la separación de colorantes, partículas o bacterias (John C. Crittenden, R. Rhodes Trussell, David W. Hand, 2012; Mansouri et al., 2013; Ou et al., 2014; Zhang et al., 2019).

Membrana	Porosidad (%)	Flujo de permeación de agua (L/m²h)	Radio de poro medio (nm)
PD	-	Sin flujo	-
EC	4.0 ± 2.2	Sin flujo	-
E	14.3 ± 2.2	3.0 ± 1.0	23.5 ± 3.8
ECE	30.5 ± 3.9	6,352±1,972	1,019 ± 184

Tabla 1. Porosidad, tamaño de poro y propiedades de filtración de membranas

PD: Membrana sin poros, E: Técnica de emulsión, EC: Técnica Evaporación-Condensación, ECE: Técnica Emulsión-Evaporación-Condensación

Por otra parte, ECE presentó el mayor flujo de permeación de agua (6,350 L/m²h) en comparación con las membranas obtenidas con las técnicas individuales (E sin flujo, y EC 3 L/m²h). Estos resultados se atribuyen a la mayor porosidad y mayor tamaño promedio de poro en la membrana obtenida por la técnica ECE (Mansouri et al., 2013). Una menor porosidad en la superficie y tamaño de poro pequeño no permite fácilmente el paso del agua por toda la membrana.

Para poner en contexto la potencial aplicación de la membrana obtenida por la técnica ECE, membranas con tamaño de poro de entre 1 -100 nm presentan un flujo de permeación de agua transmembrana de aproximadamente 150.5 L/m²h cuando se opera a una presión de filtración de 15 PSI y presentan una alta tazas de filtración de colorantes orgánicos como el azul de metileno (Zhang et al., 2019). Por lo que la membrana obtenida por la técnica de ECE presenta buena respuesta para ser considerada en sistemas de filtración de aguas residuales.

2.5.2 Estructura, morfología y distribución de los poros en membranas

La evaluación de la formación de poros en toda la membrana se realizó a partir de micrografías que permitieron visualizar la distribución y ordenamiento de los poros en las diferentes caras de las membranas y en su interior. Las membranas que se evaluaron fueron de las técnicas individuales (EC y E) y para ECE (Figura 3).



Figura 3. Micrografías SEM observadas en cara superficial, interna e inferior. Membranas EC (a, b y c); E (d,e y f) y ECE (g,h, i).

De manera particular, para las micrografías de la membrana EC solo se observaron poros pequeños en el lado superior (Figura 3a), lo que demuestra que no se generaron poros en el lado inferior de la membrana ni en su interior (Figura 3b y 3c). Lo anterior se atribuye al mecanismo de formación de esta técnica en donde se ve favorecida la formación de poros externos al condensarse las gotas de agua en la superficie polimérica. De acuerdo con Bolognesi et al., (2005), la evaluación de la penetración relativa de los poros en la película EC (z₀) para una distribución monocapa o multicapa está relacionada con la tensión superficial del solvente (γ_s), del agua (γ_w) y de la tensión interfacial del agua/solvente ($\gamma_{w/s}$), la cual se puede calcular utilizando la ecuación 4. De acuerdo con este modelo, un valor de z_0 mayor que 1, puede generar la formación de una película multicapa debido a la penetración de las gotas de agua en la película, mientras que valores entre -1 y 1 identifica a las gotas en la interfaz de la solución y el aire (Bolognesi et al., 2005; Huh et al., 2016b).

$$z_0 = \frac{\left(\frac{\gamma_w - \gamma_w}{s}\right)}{\gamma_s}$$
 Ecuación 4

Para este estudio, los datos utilizados fueron $\gamma_s = 23.7 \text{ mN m}^{-1}$, $\gamma_{w/s}=23.02 \text{ mN m}^{-1}$ y $\gamma_w = 72.8 \text{ mN m}^{-1}$ (Enders et al., 2007), ya que se considera que los valores de tensión superficial e interfacial (γ) de los solventes puros son mayores que de la solución polimérica (Bolognesi et al., 2005). A partir de lo anterior, se obtuvo un valor de z_0 de 2.1, por lo que la penetración de las gotas en la solución de PMMA se ve termodinámicamente favorable para la producción de poros multicapa, sin embargo, el volumen de solución polimérica, el tiempo de exposición en humedad y el tipo de solvente ocasionaron una disminución de tiempo para que las gotas de agua pudieran condensarse en la superficie, que ocasionó la formación de poros pequeños, en poca proporción y en monocapa que no hicieron posible el paso del flujo de agua a través de la membrana.

En la Figura 4, se presentan la comparación entre la técnica EC con PD (sin formación de poros). Para EC se observan algunas estructuras de poros celulares dentro de la membrana, creadas por la migración de gotas de agua dentro del polímero. Sin embargo, la falta de conexión con el fondo de la membrana debido a la baja penetración de las gotas en el interior da como resultado un material inadecuado para fines de filtración.



Figura 4. Micrografías SEM corte transversal para membranas PD (a), EC (b) y de la parte superior para membrana E (d) y ECE (c). Las flechas indican la formación de poros multicapa.

Por otra parte, la formación de poros por emulsiones O/W en sistemas poliméricos se ha reportado a partir de la polimerización de emulsiones de alta fase interna (HIPEs) (Q. Jiang et al., 2017; Mao et al., 2013; Pulko et al., 2011) utilizando las emulsiones como porógenos, mientras que la fase continua contiene los monómeros para la polimerización. Sin embargo, en este estudio se formaron los poros a partir de un polímero sintetizado previamente. En la Figura 3d ,3e y 3f se muestran las micrografías de la técnica E, donde se observa la presencia de pequeños poros en la parte superior, interna e inferior, lo que demuestra que existen poros en toda la membrana generados por la formación de micelas internas, lo anterior confirma la formación de emulsiones como plantillas para generación de poros en membranas.

Finalmente, la técnica de ECE (Figura 3g, 3h y 3i) presenta mayor porosidad a lo largo de la membrana. La membrana ECE presentó características de las dos técnicas individuales que la forman (E y CE), entre las cuales se puede mencionar grandes cavidades como EC y poros pequeños de E. La morfología de los poros por la técnica ECE y E es tipo "esponjosos" y "macrohuecos" que permiten la

interconexión de los poros internos y externos. Asimismo, se observa la sinergia de las técnicas individuales para ECE al identificar las plantillas de gotas en el interior de la membrana (Figura 4c y 4d) que interconectan los poros a lo largo de la membrana.



Figura 5.Micrografías SEM e ilustración de poros a color para cuantificar e identificar los poros en la superficie de las membranas para EC (a,b), E (c, d) y ECE (e,f)

Las membranas sintetizadas por las diferentes técnicas se analizaron con el software imageJ con la finalidad de evaluar la diferencia entre los poros internos, externos, así como su homogeneidad en la membrana (Figura 5). El área en tono rojo con forma circular bien definida representa la formación de poros externos (poros abiertos), mientras que los puntos rojos que no presentan una forma circular están relacionados con la presencia de poros internos (Bui et al., 2016; Islam et al., 2017; Mahdi et al., 2016). Para evaluar la homogeneidad de poros en la superficie de la membrana, se hizo una estimación porcentual de las áreas coloreadas (software imageJ) tomando diferentes zonas de la membrana. De forma general, la membrana por la técnica ECE presenta una distribución homogénea en la superficie de la membrana con presencia de poros externos e internos (Figura 5e, 5f) con un porcentaje de poros de 25-32% aproximadamente. Mientras que para la técnica E (Figura 5c, 5d) el porcentaje de poros en la superficie corresponde a un 19-34% siendo los poros internos los que se encuentran en mayor proporción. En el caso de la membrana EC se presentó una distribución heterogénea con un porcentaje de 8-

18% de poros en la superficie, con una forma irregular sin la posibilidad de identificar poros internos.

De igual forma que para la distribución de poros se evaluó la presencia de poros en la superficie y en la parte inferior de la membrana por la técnica de EC y E, así como su contribución a la técnica ECE. La técnica EC presentó 2.6% de poros abiertos en la superficie y 6.6% de poros cerrados o incompletos, que se atribuye al grosor de la membrana, el tiempo de exposición en humedad y la naturaleza del solvente empleado (Muñoz-Bonilla et al., 2014; Peng et al., 2004; Tripathi & Pandey, 2014); ya que estos parámetros pueden reducir la cinética de penetración de las gotas hacia el interior de la membrana ya que evitan la formación de poros en todo su espesor y por tanto imposibilitan su uso para filtración. Lo anterior también se puede observar en los datos presentados en la Tabla 1, al tener un bajo porcentaje de porosidad y sin flujo de permeación de agua transmembrana. Por otra parte, para la técnica de E se obtuvo un mayor porcentaje de poros internos en la cara superficial e inferior de la membrana con un porcentaje de 24.7% y 16.5% respectivamente. Los poros abiertos de la cara superficial representan un 2.7% y para la cara inferior se obtuvo un 4.6%, estos resultados indican que la técnica E favorece mayormente la formación de poros internos.

2.5.3 Propiedades mecánicas de las membranas

Con la finalidad de evaluar la variación en las propiedades mecánicas con el aumento de la porosidad en las membranas, se calcularon la resistencia a la tracción y el porcentaje de elongación (Tabla 2). Los resultados obtenidos muestran que de manera general existe una disminución de la resistencia a la tracción conforme aumenta la porosidad, específicamente para la membrana ECE se presenta una reducción del 43% con una porosidad del 30% y un mayor tamaño de poro, respecto a la película delgada sin poros, es decir que su capacidad para resistir una fuerza antes de romperse se ve comprometida por la presencia de poros. Lo anterior también se pudo observar con la membrana EC, en donde se obtuvo el menor porcentaje de porosidad (4%) y por lo tanto su comportamiento mecánico es muy similar a la película delgada sin poros, es decir que la presencia de poros

debilita la membrana. Elele et al. (2019) reportó el debilitamiento de las propiedades mecánicas de las membranas a causa de la presencia de poros en comparación con las películas poliméricas sin porosidades, asimismo también demostraron que este debilitamiento se ve influenciado por la topología de los poros (Elele et al., 2019). Por otra parte, la membrana E mostró una reducción del 32% de su resistencia a la rotura con una porosidad del 14%, por lo que estimamos que aun cuando la técnica de ECE muestra la menor resistencia, esta no es significativa considerando el mayor número de poros que presenta.

Membrana	Resistencia a la tracción (MPa)	Relación de elongación (%)
PD	0.91 ± 0.08	1.91 ± 0.42
EC	0.83 ± 0.09	1.08 ± 0.08
E	0.61 ± 0.14	1.89 ± 0.38
ECE	0.51 ± 0.15	1.06 ± 0.07

Tabla 2. Evaluación de propiedades mecánicas de las membranas sintetizadas en las diferentes técnicas.

PD: Membrana sin poros, E: Técnica de emulsión, EC: Técnica Evaporación-Condensación, ECE: Técnica Emulsión-Evaporación-Condensación

De manera general, la baja resistencia en ambos parámetros (resistencia a la tracción y relación de elongación) en las membranas evaluadas, expresa la baja capacidad del material para resistir un cambio antes de deformarse o generar grietas, lo cual puede relacionarse con la separación entre las cadenas poliméricas de PMMA generando un aumento en el volumen libre entre las cadenas (Coreño & Mendez, 2010), ya que algunos disolventes orgánicos tienen efecto sobre el los polímeros a partir de la solvatación de las cadenas poliméricas (Baglioni et al., 2022) provocando un cambio en su comportamiento rígido.

2.5.4 Mecanismo de formación por la técnica Evaporación-Condensación-Emulsión

A partir de los resultados anteriores en la Figura 6 se presenta una propuesta al mecanismo de formación de membranas a partir de la técnica ECE por la unión de las técnicas E y EC en donde se involucran diferentes procesos para la generación y aumento de tamaño de los poros. Es de resaltar que la sinergia entre ambas técnicas se logra principalmente por la presencia de Tween 20 en la solución polimérica, ya que este permitió una mayor formación de poros con una variación de tamaño y un alto flujo sin comprometer las propiedades mecánicas de la membrana, condiciones que favorecerán su uso en tratamientos de aguas residuales.

El mecanismo de formación de poros por la técnica ECE se divide en dos procesos principalmente, el primero (Figura 6a) en donde la cabeza hidrofílica del Tween 20 que se encuentra en la superficie de la película delgada permite la estabilización de las gotas de agua formadas durante el proceso de condensación en el sistema de humedad, lo anterior y considerando el valor obtenido de Z₀ permite estimar que se favoreció la formación de poros multicapa y monocapa (Figura 6.1) como se observó en las micrografías de la Figura 4. El segundo proceso involucrado se presenta en la Figura 6b, con las moléculas de Tween 20 dispersas en el interior de la solución polimérica, las cuales forman micelas con una fase interna de agua. Asimismo, la sinergia de ambas técnicas permite la generación de un mayor número de poros al involucrarse la formación de emulsiones espontáneas (Nishimura & Murakami, 2021) con las gotas que penetran la película polimérica y las moléculas de Tween 20 que no formaron micelas (Figura 6.2).
Evaporación-Condensación-Emulsión



Figura 6. Mecanismo de formación con la técnica ECE a) surfactante en la superficie estabiliza las gotas de agua b) surfactante dentro de la membrana forma emulsiones. El aumento en la porosidad en la membrana por 1) formación de monocapas y multicapas de poros

Para la morfología y aumento en el tamaño de los poros en la técnica ECE, estos fueron influenciados por la presencia de Tween 20, ya que se ha demostrado que al tener una molécula anfifílica que estabiliza las gotas de agua, permite que estas se extiendan y tomen una forma elipsoidal debido a la modificación en la tensión superficial de las gotas de agua ocasionada por el sistema, lo que genera la morfología de macrohuecos como la que se observó en la Figura 3 (g y h) una vez que se evaporan las gotas de agua (Huh et al., 2016). Esta misma morfología fue reportada por Blachechen et al., (2012) en sistemas con micelas debido a que estas son libres de romperse y regenerarse con altas constantes de velocidad (Blachechen et al., 2012) permitiendo la modificación de su morfología.

Igualmente, la variación de tamaño en los poros en la parte superficial de la membrana ECE fue ocasionada por la estabilización de las gotas a la par de la

evaporación lenta de la acetona que permitieron un mayor tiempo para que la gota se depositará en la superficie aumentando su tamaño, así como la deposición de gotas pequeñas individuales (Muñoz-Bonilla et al., 2014b). La zona inferior de la membrana ECE presentó un aumento en el tamaño del poro relacionado principalmente con la coalescencia de las emulsiones al tener una perturbación mecánica que genera una fusión de dos gotitas en una sola debido a las propiedades interfaciales de las capas adsorbidas y de la elasticidad de Gibbs (ocasionada por la variación en la tensión superficial al deformarse), que como consecuencia para la restauración de la tensión superficial generan un flujo en la película que contrarresta el adelgazamiento de la pared micelar, generado la coalescencia entre las micelas (Ravera et al., 2021). Aunado a lo anterior, la maduración de Ostwald (proceso de coalescencia de gotas pequeñas a las más grandes por un gradiente de concentración y fundamentado en la diferencia de presión de Laplace) (Capek, 2004) también pudo generar el aumento en el tamaño de poro, ya que se ha reportado que en presencia de tensoactivos no iónicos (como el Tween 20) existe un aumento en la rapidez de la maduración de Ostwald por su gran capacidad de solubilizarse además de la ausencia de la repulsión electrostáticas entre gotas y micelas. Asimismo, con la presencia de altas concentraciones de tensoactivo la velocidad en la maduración de Ostwald también incrementará (Ariyaprakai & Dungan, 2010) por lo que hace posible que este fenómeno se presentará en la técnica de ECE.

Por lo anterior es que se estima que la formación de poros por la técnica de ECE se ve ampliamente favorecida por la presencia de Tween 20, siendo el componente de anclaje entre E y EC

2.6 Conclusiones

• La técnica de Evaporación-Condensación limitó la formación de poros en todo el espesor de la membrana ocasionada por las dificultades en la difusión

de las gotas de agua hacia el interior del polímero debido a las condiciones de síntesis empleadas.

- La técnica de formación de poros por emulsión permitió la formación de poros internos con una distribución heterogénea y una presencia menor de poros abiertos en la superficie de la membrana que limita el paso de agua a través de la membrana.
- La combinación de las técnicas de evaporación-condensación y emulsiones propició el aumento en el porcentaje de porosidad, tamaño de poros y una mejor interconexión entre ellos con una distribución homogénea que permitió el paso del agua a través de la membrana.
- La formación de poros por la técnica ECE se vio favorecida por la presencia de Tween 20 en la solución polimérica resultando una técnica relativamente sencilla e innovadora para la formación de membranas con aplicación en tratamiento de aguas residuales en procesos de microfiltración.

Referencias

Ariyaprakai, S., & Dungan, S. R. (2010). Influence of surfactant structure on the contribution of micelles to Ostwald ripening in oil-in-water emulsions. Journal of Colloid and Interface Science, 343(1), 102–108. https://doi.org/10.1016/j.jcis.2009.11.034

Aslan, T., Arslan, S., Eyvaz, M., Güçlü, S., Yüksel, E., & Koyuncu, İ. (2016). A novel nanofiber microfiltration membrane: Fabrication and characterization of tubular electrospun nanofiber (TuEN) membrane. Journal of Membrane Science, 520, 616–629. <u>https://doi.org/10.1016/j.memsci.2016.08.014</u>

Aw, J. E., Goh, G. T. W., Huang, S., Reithofer, M. R., Thong, A. Z., & Chin, J. M. (2015). Non-Close-Packed Breath Figures via Ion-Partitioning-Mediated Self-Assembly. Langmuir, 31(24), 6688–6694. <u>https://doi.org/10.1021/la504656j</u>

Baglioni, M., Sekine, F. H., Ogura, T., Chen, S. H., & Baglioni, P. (2022). Nanostructured fluids for polymeric coatings removal: Surfactants affect the polymer glass transition temperature. Journal of Colloid and Interface Science, 606, 124–134. <u>https://doi.org/10.1016/j.jcis.2021.07.078</u>

Blachechen, L. S., Silva, J. O., Barbosa, L. R. S., Itri, R., & Petri, D. F. S. (2012). Hofmeister effects on the colloidal stability of poly(ethylene glycol)-decorated nanoparticles. Colloid and Polymer Science, 290(15), 1537–1546. <u>https://doi.org/10.1007/s00396-012-2684-0</u>

Bolognesi, A., Mercogliano, C., Yunus, S., Civardi, M., Comoretto, D., & Turturro, A. (2005). Self-organization of polystyrenes into ordered microstructured films and their replication by soft lithography. Langmuir, 21(8), 3480–3485. https://doi.org/10.1021/la047427u

Bui, V. T., Dao, V. D., & Choi, H. S. (2016). Transferable thin films with sponge-like porous structure via improved phase separation. Polymer, 101, 184–191. https://doi.org/10.1016/j.polymer.2016.08.063

Cao, T. T., Yabu, H., & Huh, D. S. (2021). Flower-like ordered porous array by combination of breath figure and layer-by-layer technique. Polymer, 233(August), 124206. <u>https://doi.org/10.1016/j.polymer.2021.124206</u>

Capek, I. (2004). Degradation of kinetically-stable o/w emulsions. Advances in Colloid and Interface Science, 107(2–3), 125–155. <u>https://doi.org/10.1016/S0001-8686(03)00115-5</u>

Chew, C. M., & David Ng, K. M. (2020). Utilization of porous and non-porous polymeric materials in ultrafiltration and distillation for water treatment systems. Materials Today: Proceedings, 29, 202–206. https://doi.org/10.1016/J.MATPR.2020.05.531 Coreño, J. A., & Mendez, M. (2010). Relación estructura-propiedades de polímeros. Educación Química, 21(4), 291–299.

Das, C., & Alebel Gebru, K. (2019). Polymeric Membrane Synthesis, Modification, and Applications. Electro-spun and Phase Inverted Membranes (CRC Press Taylor & Francis Group, Ed.; First edition).

de León, A., del Campo, A., Fernández-García, M., Rodríguez-Hernández, J., & Muñoz-Bonilla, A. (2013). Fabrication of Structured Porous Films by Breath Figures and Phase Separation Processes: Tuning the Chemistry and Morphology Inside the Pores Using Click Chemistry. <u>https://doi.org/10.1021/am400679r</u>

De León, A. S., Malhotra, S., Molina, M., Haag, R., Calderón, M., Rodríguez-Hernández, J., & Muñoz-Bonilla, A. (2015). Dendritic amphiphiles as additives for honeycomb-like patterned surfaces by breath figures: Role of the molecular characteristics on the pore morphology. Journal of Colloid and Interface Science, 440, 263–271. https://doi.org/10.1016/j.jcis.2014.11.009

Elele, E., Shen, Y., Tang, J., Lei, Q., Khusid, B., Tkacik, G., & Carbrello, C. (2019). Mechanical properties of polymeric microfiltration membranes. Journal of Membrane Science, 591(May). <u>https://doi.org/10.1016/j.memsci.2019.117351</u>

Enders, S., Kahl, H., & Winkelmann, J. (2007). Surface tension of the ternary system water + acetone + toluene. Journal of Chemical and Engineering Data, 52(3), 1072–1079. <u>https://doi.org/10.1021/je7000182</u>

Escalé, P., Rubatat, L., Billon, L., & Save, M. (2012). Recent advances in honeycomb-structured porous polymer films prepared via breath figures. European Polymer Journal, 48(6), 1001–1025. https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2012.03.001

Fan, D., Xia, X., Ma, H., Du, B., & Wei, Q. (2013). Honeycomb-patterned fluorescent films fabricated by self-assembly of surfactant-assisted porphyrin/polymer composites. Journal of Colloid and Interface Science, 402, 146–150. https://doi.org/10.1016/j.jcis.2013.03.030

Grande, D., Penelle, J., Davidson, P., Beurroies, I., & Denoyel, R. (2011). Functionalized ordered nanoporous polymeric materials: From the synthesis of diblock copolymers to their nanostructuration and their selective degradation. Microporous and Mesoporous Materials, 140(1–3), 34–39. https://doi.org/10.1016/J.MICROMESO.2010.10.007

Ham, H. T., Chung, I. J., Choi, Y. S., Lee, S. H., & Kim, S. O. (2006). Macroporous Polymer Thin Film Prepared from Temporarily Stabilized Water-in-Oil Emulsion. 13959–13964. <u>https://doi.org/10.1021/jp0616361</u>

Huh, M., Gauthier, M., & Yun, S. II. (2016a). Honeycomb structured porous films prepared from arborescent graft polystyrenes via the breath figures method. Polymer, 107(1), 273–281. <u>https://doi.org/10.1016/j.polymer.2016.11.032</u>

Huh, M., Gauthier, M., & Yun, S. II. (2016b). Honeycomb structured porous films prepared from arborescent graft polystyrenes via the breath figures method. Polymer, 107(1), 273–281. <u>https://doi.org/10.1016/j.polymer.2016.11.032</u>

Islam, Md. S., McCutcheon, J. R., & Rahaman, Md. S. (2017). A high flux polyvinyl acetate-coated electrospun nylon 6/SiO2 composite microfiltration membrane for the separation of oil-in-water emulsion with improved antifouling performance. Journal of Membrane Science, 537(February), 297–309. https://doi.org/10.1016/j.memsci.2017.05.019

Jiang, Q., Menner, A., & Bismarck, A. (2017). One-pot synthesis of supported hydrogel membranes via emulsion templating. Reactive and Functional Polymers, 114, 104–109. <u>https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2017.03.003</u>

John C. Crittenden, R. Rhodes Trussell, David W. Hand, K. J. H. and G. T. (2012). MWH's Water Treatment: Principles and Design. In I. John Wiley & Sons (Ed.), MWH's Water Treatment (Third edition).

Keshebo, D. L., Hu, C.-C., Hung, W.-S., Wang, C.-F., Tsai, H.-C., Lee, K.-R., & Lai, J.-Y. (2021). Simultaneous exfoliation and functionalization of hexagonal boron nitride in the aqueous phase for the synthesis of high-performance wastewater treatment membrane. Journal of Cleaner Production, 314, 128083. https://doi.org/10.1016/J.JCLEPRO.2021.128083

Koe, W. S., Chong, W. C., Pang, Y. L., Koo, C. H., Ebrahim, M., & Mohammad, A. W. (2020). Novel nitrogen and sulphur co-doped carbon quantum dots/titanium oxide photocatalytic membrane for in-situ degradation and removal of pharmaceutical compound. Journal of Water Process Engineering, 33(November 2019), 101068. https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2019.101068

Li, J., Yuan, S., Zhu, J., & Van der Bruggen, B. (2019). High-flux, antibacterial composite membranes via polydopamine-assisted PEI-TiO 2 /Ag modification for dye removal. Chemical Engineering Journal, 373(April), 275–284. https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.05.048

Li, W., Li, B., Meng, M., Cui, Y., Wu, Y., Zhang, Y., Dong, H., & Feng, Y. (2019). Bimetallic Au/Ag decorated TiO2 nanocomposite membrane for enhanced photocatalytic degradation of tetracycline and bactericidal efficiency. Applied Surface Science, 487(April), 1008–1017. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.05.162

Liu, S., Cai, M., Deng, R., Wang, J., Liang, R., & Zhu, J. (2014). Fabrication of porous polymer microparticles with tunable pore size and density through the combination

of phase separation and emulsion-solvent evaporation approach. Korea Australia Rheology Journal, 26(1), 63–71. <u>https://doi.org/10.1007/s13367-014-0007-3</u>

Mahdi, S., Shahabadi, S., Mousavi, S. A., & Bastani, D. (2016). High flux electrospun nanofiberous membrane : Preparation by statistical approach , characterization , and microfiltration assessment. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 59, 474–483. <u>https://doi.org/10.1016/j.jtice.2015.07.033</u>

Mansouri, J., Yapit, E., & Chen, V. (2013). Polysulfone filtration membranes with isoporous structures prepared by a combination of dip-coating and breath figure approach. Journal of Membrane Science, 444, 237–251. https://doi.org/10.1016/j.memsci.2013.05.022

Mao, D., Li, T., Liu, H., Li, Z., Shao, H., & Li, M. (2013). Preparation of macroporous polyHIPE foams via radiation-induced polymerization at room temperature. Colloid and Polymer Science, 291(7), 1649–1656. <u>https://doi.org/10.1007/s00396-013-2899-8</u>

Martens, J. A., Jammaer, J., Bajpe, S., Aerts, A., Lorgouilloux, Y., & Kirschhock, C. E. A. (2011). Simple synthesis recipes of porous materials. In Microporous and Mesoporous Materials (Vol. 140, Issues 1–3, pp. 2–8). Elsevier. https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2010.09.018

Muñoz-Bonilla, A., Fernández-García, M., & Rodríguez-Hernández, J. (2014a). Towards hierarchically ordered functional porous polymeric surfaces prepared by the breath figures approach. Progress in Polymer Science, 39(3), 510–554. https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2013.08.006

Nasir, A., Masood, F., Yasin, T., & Hameed, A. (2019). Progress in polymeric nanocomposite membranes for wastewater treatment: Preparation, properties and applications. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 79, 29–40. https://doi.org/10.1016/j.jiec.2019.06.052

Nishimura, S., & Murakami, Y. (2021). Facile preparation of porous polymeric sheets with different sizes of pores on both sides using spontaneous emulsification. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 614(January), 126149. https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2021.126149

Ou, Y., Lv, C. J., Yu, W., Mao, Z. W., Wan, L. S., & Xu, Z. K. (2014). Fabrication of perforated isoporous membranes via a transfer-free strategy: Enabling high-resolution separation of cells. ACS Applied Materials and Interfaces, 6(24), 22400–22407. <u>https://doi.org/10.1021/AM506419Z/SUPPL_FILE/AM506419Z_SI_003.AVI</u>

Paljevac, M., & Krajnc, P. (2020). Hierarchically porous poly(glycidyl methacrylate) through hard sphere and high internal phase emulsion templating. Polymer, 209(August), 123064. <u>https://doi.org/10.1016/j.polymer.2020.123064</u>

Peng, J., Han, Y., Yang, Y., & Li, B. (2004). The influencing factors on the macroporous formation in polymer films by water droplet templating. Polymer, 45(2), 447–452. <u>https://doi.org/10.1016/j.polymer.2003.11.019</u>

Pulko, I., Smrekar, V., Podgornik, A., & Krajnc, P. (2011). Emulsion templated open porous membranes for protein purification. Journal of Chromatography A, 1218(17), 2396–2401. <u>https://doi.org/10.1016/j.chroma.2010.11.069</u>

Ravera, F., Dziza, K., Santini, E., Cristofolini, L., & Liggieri, L. (2021). Emulsification and emulsion stability: The role of the interfacial properties. Advances in Colloid and Interface Science, 288, 102344. <u>https://doi.org/10.1016/j.cis.2020.102344</u>

Teow, Y. H., Amirudin, S. N., & Ho, K. C. (2020). Sustainable approach to the synthesis of cellulose membrane from oil palm empty fruit bunch for dye wastewater treatment. Journal of Water Process Engineering, 34, 101182. https://doi.org/10.1016/J.JWPE.2020.101182

Tripathi, B. K., & Pandey, P. (2014). Breath figure templating for fabrication of polysulfone microporous membranes with highly ordered monodispersed porosity. Journal of Membrane Science, 471, 201–210. https://doi.org/10.1016/j.memsci.2014.08.004

Wang, C., Song, X., Liu, Y., & Zhang, C. (2021). PVC-g-PVP amphiphilic polymer synthesis by ATRP and its membrane separation performance for silicone-containing wastewater. Polymer, 229, 123965. https://doi.org/10.1016/J.POLYMER.2021.123965

Wang, L. K., Chen, J. P., Hung, Y.-T., & Shammas, N. K. (2011). Membrane and Desalination Technologies. In Membrane and Desalination Technologies. https://doi.org/10.1007/978-1-59745-278-6

Wang, Q., Yang, C., Zhang, G., Hu, L., & Wang, P. (2017). Photocatalytic Fe-doped TiO2/PSF composite UF membranes: Characterization and performance on BPA removal under visible-light irradiation. Chemical Engineering Journal, 319, 39–47. https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.02.145

Xiao, C., Zhu, Y., Chen, J., & Zhang, S. (2017). Synthesis of emulsion-templated macroporous materials via Diels-Alder polymerization. Polymer, 110, 74–79. https://doi.org/10.1016/j.polymer.2016.12.074

Yi, S., Sun, S., Zhang, Y., Zou, Y., Dai, F., & Si, Y. (2020). Scalable fabrication of bimetal modified polyacrylonitrile (PAN) nanofibrous membranes for photocatalytic degradation of dyes. Journal of Colloid and Interface Science, 559, 134–142. <u>https://doi.org/10.1016/j.jcis.2019.10.018</u>

Zhang, R., Cai, Y., Zhu, X., Han, Q., Zhang, T., Liu, Y., Li, Y., & Wang, A. (2019). A novel photocatalytic membrane decorated with PDA/RGO/Ag3PO4 for catalytic dye

decomposition. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 563(September 2018), 68–76. <u>https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2018.11.069</u>

Zhao, B., Zhang, J., Wu, H., Wang, X., & Li, C. (2007). Fabrication of honeycomb ordered polycarbonate films using water droplets as template. 515, 3629–3634. https://doi.org/10.1016/j.tsf.2006.10.073

CAPÍTULO 3 EFECTO DE VARIABLES DE FORMACIÓN EN LA TÉCNICA EVAPORACIÓN-CONDENSACIÓN-EMULSIÓN PARA LA FORMACIÓN DE MEMBRANAS POROSAS

3.1 Antecedentes

El proceso de filtración por membrana, es una técnica de separación selectiva para eliminar compuestos y partículas de las aguas residuales a partir de su retención en los poros por la diferencia de tamaño. Este tipo de técnica es ampliamente utilizada debido a la excelente calidad de permeado y bajo nivel en desechos después del proceso (Keyvan Hosseini et al., 2023). De manera general, los procesos de filtración por membranas se clasifican en microfiltración (MF) para la separación de solidos suspendidos y algunos microorganismos, ultrafiltración (UF) enfocada en la eliminación de partículas suspendidas, nanofiltración (NF) para la remoción de iones multivalentes y osmosis inversa (RO) para especies monovalentes (John C. Crittenden, R. Rhodes Trussell, David W. Hand, 2012; Warsinger et al., 2018a)

Entre las consideraciones principales que impulsan el desarrollo de tecnologías de membranas para el tratamiento de agua, se encuentra las propiedades de los materiales que la componen, así como sus mecanismos de formación ambas con el interés de obtener una mejor distribución del tamaño de los poros, altas porosidades, buena resistencia mecánica, costo, resistencia a incrustaciones y susceptibilidad a la humectación (Warsinger et al., 2018). No obstante, la investigación con base en ejecuciones experimentales que no con consideran los efectos entre las interacciones de las variables estudiadas disminuye la eficiencia de los procesos, además de la falta de conocimiento para la mejora de estos sistemas con un mayor número de experimentos.

Por lo anterior, es que se ha implementado el uso de metodologías de superficie respuesta (RSM por sus siglas en ingles), las cuales son procesos estadísticos predictivos del comportamiento de las variables de estudio, así como las

32

interacciones entre ellas con una cantidad limitada de experimentos. Este tipo de metodologías están diseñadas para representar un modelo completo y valido para la optimización de parámetros que permiten alcanzar una alta eficiencia de los procesos. Específicamente para membranas, se ha reportado este tipo de metodologías para la optimización y evaluación de efecto de las variables individuales y sus interacciones en el proceso de formación de membranas compuestas para UF donde obtuvieron las mejores condiciones de síntesis para una membrana de fibra hueca de poliestersulfona (PES) y nanopartículas de sílice modificada con 3-aminopropiltrietoxisilano (APTES-SiO₂) (Ahmad et al., 2018). De igual manera, Cavanaugh & Weidhaas (2023) reportaron la aplicación de esta metodología para evaluar las condiciones de operación en tratamientos RO y NF con membranas comerciales para la eliminación de contaminantes presentes en aguas residuales.

Como se revisó en el capítulo 2 de la presente tesis, la denominada técnica de Evaporación-Condensación-Emulsión (ECE) permite generar películas porosas para su aplicación en tratamiento de aguas residuales; ECE combina dos técnicas de separación de fases conocidas como evaporación-condensación y emulsiones. De manera particular, se ha reportado que cuando se utiliza la técnica de evaporación-condensación (EC, también conocida como "breath figures" o "panal de abeja") para la formación de membranas poliméricas, se ha reportado que los principales factores que influyen la formación de poros de la membrana es la naturaleza química de los materiales utilizados (polímero, solvente volátil, y solvente menos volátil) y las condiciones externas del sistema para el control en el número de gotas que determinen la formación de poros en monocapa, multicapa o evitar la formación de grietas (humedad, temperatura y concentración de polímero). De manera adicional, el espesor de la película de polímero inicial es un factor importante en la formación de películas porosas por la técnica de EC, ya que el tamaño de la gota del no-solvente debe ser mucho menor que el espesor de la película de polímero-solvente inicial para asegurar la formación de la membrana. El tamaño de gota del no solvente se relaciona directamente con el tamaño del poro,

33

ya que como se mencionó previamente, las gotas sirven como plantilla para formar los poros una vez que se elimina del polímero solidificado, por lo que la morfología y tamaño que generen será el del poro final. El tamaño de la gota del no solvente se puede modular, controlando el tiempo de evaporación, la tensión interfacial entre la solución polímero-solvente y el agua, el punto de ebullición y la velocidad de evaporación del solvente (Yuan et al., 2022).

Por otra parte, el uso de emulsiones como plantillas, se ha utilizado principalmente en la formación de materiales porosos a partir de la polimerización de monómeros (Paljevac & Krajnc, 2020) que se basa en la formación de emulsiones de alta fase interna (HIPE) o media (MIPE) y depende de la fracción en volumen de la fase dispersa (74% para HIPE y 60% para MIPE) (Xiao et al., 2017). Sin embargo, se ha reportado que al combinar la técnica de emulsiones por plantillas HIPE con otras técnicas, se puede mejorar la formación de poros, generando porosidades de varios niveles (Paljevac & Krajnc, 2020). Pulko et al. (2011) reportaron la formación de membranas porosas funcionalizadas para la purificación de proteínas a partir de la técnica de plantillas de emulsión HIPE en combinación con la técnica "doctor Blade" utilizando poli(metacrilato de glicidilo-co-dimetacrilato de etilenglicol-metacrilato de etilhexilo), donde obtuvieron altos porcentajes de porosidades y tamaño de poros interconectados de 3 µm. No obstante, hasta la revisión bibliográfica realizada, no se ha reportado la utilización de emulsiones en la síntesis de membranas porosas a partir de polímeros previamente sintetizados para su aplicación en tratamiento de aguas residuales.

Dado lo anterior, en el presente capitulo se presentan los resultados obtenidos del estudio de los factores de producción de membranas poliméricas obtenidas por la técnica ECE, con el objetivo de definir el efecto que tienen sobre las características de la membrana obtenida. Los factores de producción seleccionados fueron concentración de polímero (%p/v), volumen de solución polimérica (mL) y porcentaje de humedad del sistema. Esto en base a resultados previos y estudios sobre la formación de membranas reportados anteriormente para las técnicas aplicadas de

forma individual. Por otro lado, las características (respuestas) evaluadas en las membranas generadas en distintas condiciones, fueron seleccionadas en base a las propiedades de mayor importancia para membranas que se utilizaran en procesos de filtración de agua. Las características evaluadas fueron porcentaje de porosidad, flujo de permeación de agua transmembrana y tamaño promedio de poro. Finalmente, con el modelo de superficie de respuesta se determinarán las condiciones en las cuales se obtiene una membrana con el mayor porcentaje de

3.2 Hipótesis

La identificación del efecto individual y las interacciones entre los parámetros de producción de membranas poliméricas por la técnica ECE (humedad, volumen de solución polimérica y concentración de polímero), permitirán encontrar las mejores condiciones de producción de membranas porosas que maximicen el porcentaje de porosidad y tamaño de poro para ser consideradas en el tratamiento de aguas residuales.

3.3 Objetivos

General

 Estudiar el efecto de los factores de producción de membranas poliméricas por la técnica Evaporación-Condensación-Emulsión (ECE), y definir las mejores condiciones de producción para generar membranas con propiedades aptas para su aplicación en un sistema de filtración de agua

Objetivos específicos

- Determinar las variables e interacciones que intervienen significativamente en la formación de poros para membranas poliméricas por la técnica ECE.
- Establecer las mejores condiciones de producción de membranas por la técnica ECE para maximizar el porcentaje de porosidad.

3.4 Materiales y método

3.4.1 Materiales

Para la optimización de la técnica ECE, se utilizó polimetilmetacrilato (PMMA Sigma-Aldrich, Mw~350,000), acetona (Sigma-Aldrich) como disolvente y Tween 20 (Sigma-Aldrich) como surfactante.

3.4.2 Síntesis de membranas por la técnica ECE

De manera general, la formación de poros en la membrana por la técnica ECE, se genera a partir de la formación de emulsiones (usando un surfactante para generar la porosidad interna) y la técnica de evaporación-condensación (a partir de un sistema cerrado con humedad para la formación de poros externos). La metodología consistió en disolver el PMMA (en la concentración de acuerdo con el diseño) en acetona, para posteriormente agregar Tween 20 en una relación 1:0.5 (%p/p) respecto al polímero. Una vez alcanzada la homogeneidad en la solución se agregaron 0.1 mL de agua desionizada gota a gota con agitación constante hasta que no se observó una separación de las fases (solución casting). El vaciado de la solución por casting se hizo sobre cajas Petri forradas con aluminio (con el objetivo de lograr su desprendimiento al solidificarse la solución casting) en el sistema cerrado con humedad y se dejó evaporar la acetona (la humedad y el volumen de solución para la formación de la membrana variaron de acuerdo al diseño) para posteriormente dejar en la campana por 12 h y finalmente se secó a 60°C por una hora. Por último, las membranas se desprendieron del soporte, se lavaron y se almacenaron para su análisis.

3.4.3 Diseño Central Compuesto (DCC) de la técnica ECE para la formación de poros.

Para la evaluación del efecto de las variables en la técnica ECE, se realizó un Diseño Central Compuesto (DCC) rotable, que consistió de 18 experimentos (puntos factoriales, centrales y axiales) con 3 respuestas: el porcentaje de porosidad, el flujo de permeación de agua transmembrana y el tamaño promedio de poro, para su posterior análisis a partir de gráficos de Superficie-Respuesta, así como el ANOVA

para cada una usando α= 0.05. El diseño y análisis de resultados se hizo utilizando el Software Design-Expert 11.

La evaluación de la porosidad, flujo de permeación de agua transmembrana, tamaño promedio de poros y morfología de los mismos se realizó de acuerdo a las condiciones que se mencionaron en el Capítulo 2 (Sección 2.4.3, página 10).

3.5 Resultados y discusión

Con el objetivo de identificar los efectos de las variables analizadas (porcentaje de humedad, concentración de polímero y volumen de solución polimérica) y la interacción entre ellas, en las siguientes secciones se presentan los resultados obtenidos en el diseño DCC para cada una de las 3 respuestas evaluadas, así como la interpretación a través de gráficos de superficie-respuesta, además de la validación de los modelos obtenidos (ANOVA) y la verificación de los supuestos de los modelos (normalidad, varianza constante e independencia) que dan la validez a los resultados. Para las mejores condiciones de síntesis en los niveles seleccionados para la técnica ECE, se consideró el máximo porcentaje de porosidad.

3.5.1 Diseño Central Compuesto para la técnica ECE

En la Tabla 3 se presentan los resultados obtenidos del DCC para las tres respuestas evaluadas. Se puede observar que la mayor porosidad fue del 36.8% en una concentración de 3.5% p/v de PMMA, 65% de humedad y un volumen de formación de 0.98 mL. Asimismo, la membrana presenta uno de los tamaños promedio de poro mayor con un valor de 1379.03 nm y por lo tanto un flujo de permeación de agua transmembrana mayor de 9983.7 L/m²h. Mientras que la menor porosidad se obtuvo con una concentración de 6.02%, 65% de humedad y un volumen de solución de 3.5 mL, teniendo como resultado una porosidad del 10.9% y tamaño promedio de poro de 1017.76 nm, lo que generó un fujo de permeación de agua transmembrana de 5429.74 L/m²h.

37

La diferencia entre los valores obtenidos principalmente para la porosidad, se puede atribuir al comportamiento que ambas técnicas tienen ante las condiciones presentadas. De acuerdo con varios estudios, la técnica de evaporación-condensación sólo puede ocurrir en concentraciones muy bajas de polímero, entre 1-3%, lo que crea una limitante para la síntesis de membranas microporosas, ya que en concentraciones tan bajas no se puede lograr una integridad mecánica de la membrana (Tripathi & Pandey, 2014). Por lo anterior, es que se han empleado diferentes modificaciones a la técnica en cuanto a reforzar el polímero utilizado.

Con base a lo anterior, se puede inferir que existe una interacción entre ambas técnicas, ya que en concentraciones menores del 2%, la formación de la membrana no fue posible, aun cuando se ha reportado que son las condiciones en donde la técnica de evaporación-condensación, presenta mejores resultados. Por lo que la técnica pudo presentar una interferencia debido a la presencia de las emulsiones inversas, mientras que la técnica de evaporación-condensación-condensación pudo interferir en el tamaño promedio de poro al unirse el poro externo con los poros internos formados por las emulsiones al penetrar la membrana.

Sin embargo, de acuerdo al desarrollo experimental de este proyecto y a los resultados obtenidos, se pudieron detectar las condiciones limitantes al conjuntar la técnica de evaporación-condensación y emulsiones. Como se observa en la Tabla 3 al tener una concentración de polímero menor de 2% o bien una humedad mayor al 80% (90.22% de acuerdo al DCC), la formación de la membrana no es posible, es decir que no existió un equilibrio entre las técnicas para permitir la síntesis. Por lo que los valores presentados se obtuvieron a partir de una estimación estadística para no alterar el diseño.

Por lo anterior, es que, para la identificación de las mejores condiciones de síntesis, solo se tomó en cuenta un máximo en el de porcentaje de porosidad, con la finalidad de obtener parámetros que permitieran la formación de la membrana considerando las limitaciones de concentración de polímero y porcentaje de humedad del sistema.

38

Corrida	[Polímero] (%p/v)	Humedad (%)	Vol. Solución (mL)	Porosidad (%)	Flujo de permeación de agua transmembrana (L/m ² h)	Tamaño promedio de poro (nm)
1	3.5	65	3.5	15.49	7936.89	1416.39
2	3.5	65	3.5	14.69	7731.98	1229.93
3	2	50	5	5.27	498.29	51.33
4	0.97	65	3.5	5.27	498.29	51.33
5	6.02	65	3.5	10.96	5429.74	1017.76
6	2	80	2	5.27	498.29	51.33
7	5	80	5	30.49	6352.28	1019.08
8	3.5	65	0.977	36.82	9983.75	1379.03
9	2	80	5	5.27	498.29	51.33
10	3.5	90.22	3.5	5.27	498.29	51.33
11	5	50	5	23.12	8376.00	1262.67
12	3.5	39.77	3.5	13.95	1807.39	585.513
13	5	80	2	30.12	1669.04	559.95
14	5	50	2	11.06	1523.84	539.109
15	2	50	2	5.27	498.29	51.33
16	3.5	65	6.02	14.10	163.95	174.166
17	3.5	65	3.5	17.50	6601.25	1214.77
18	3.5	65	3.5	15.31	11518.65	1343.89

Tabla 3. Diseño Central Compuesto para la técnica ECE y los resultados de las 3 respuestas evaluadas.

3.5.2 ANOVA y comprobación de los supuestos

1. Porosidad

En la Tabla 4 se presenta el ANOVA para el porcentaje de porosidad, siendo el modelo significativo con un valor de p= 0.002 sin presentar falta de ajuste (Lack Of

Fit (LOF)), es decir que el modelo puede ser utilizado para las condiciones presentadas y los resultados para el porcentaje de porosidad no depende del error.

Por otra parte, el modelo tiene un R²=0.997 y Adj=0.988, además de una precisión adecuada de 30.77, por lo que el modelo presenta buena calidad global respecto a la variabilidad y se puede utilizar para navegar por el espacio de diseño. De igual manera, se puede observar que las variables estudiadas, las interacciones dobles, triples y sus términos cuadráticos presentan un valor p< 0.05, por lo que la concentración del polímero, el porcentaje de humedad y el volumen en la membrana explican el porcentaje de porosidad en la técnica ECE.

Por último, la magnitud de F, en los análisis ANOVA nos indica el efecto más importante en la respuesta, por lo que para el porcentaje de porosidad fue el volumen de la membrana con un valor de 226.8; Aunado a lo anterior, se presenta la ecuación estadística para obtener el porcentaje de porosidad utilizando los términos codificados, en donde se puede observar que de acuerdo a los signos de sus coeficientes la concentración del polímero tiene un efecto positivo, mientras que el porcentaje de humedad y el volumen de la solución polimérica tienen un efecto negativo en la respuesta; es decir, que para encontrar un valor optimo en el porcentaje de porosidad es necesario disminuir el volumen de formación y aumentar la concentración de polímero.

Porosidad= 15.74 + 1.69 A -2.58 B -6.76 C + 3.30 AB + 1.55 AC -1.46 BC -2.66 A² - 2.13 B² + 3.74 C² - 1.46 ABC + 5.89 A²B + 8.31 A²C + 7.52 AB²

Tabla 4. Análisis ANOVA para Diseño Central Compuesto para la respuesta de porcentaje de porosidad

Fuente	SS	df	MS	F	Р	
Modelo	1613.73	13	124.13	109.02	0.0002	Significativo
A- Concentración Polímero	16.22	1	16.22	14.25	0.0195	
B-Humedad	37.73	1	37.73	33.14	0.0045	
C-Vol membrana	258.23	1	258.23	226.79	0.0001	
AB	87.27	1	87.27	76.64	0.0009	
AC	19.32	1	19.32	16.96	0.0146	
BC	17.07	1	17.07	14.99	0.0180	
A²	89.65	1	89.65	78.74	0.0009	
B²	57.58	1	57.58	50.57	0.0021	
C²	152.33	1	152.33	133.78	0.0003	
ABC	17.07	1	17.07	14.99	0.0180	
A²B	114.78	1	114.78	100.81	0.0006	
A ² C	228.85	1	228.85	200.99	0.0001	
AB ²	187.51	1	187.51	164.68	0.0002	
Residual	4.55	4	1.14			
Lack of Fit	0.0917	1	0.0917	0.0617	0.8199	No significativo
Pure Error	4.46	3	1.49			
Cor Total	1618.29	17				

R²=0.997 Adj=0.988

2. Flujo de permeación de agua transmembrana

De igual forma que para el porcentaje de porosidad, en la Tabla 5 se presenta el ANOVA para el flujo de permeación de agua transmembrana, siendo el modelo significativo con un valor de p= < 0.0001 sin presentar falta de ajuste (LOF), es decir que el modelo puede ser utilizado para las condiciones presentadas y el flujo de permeación de agua transmembrana no depende del error. Asimismo, el modelo tiene un R²=0.969 y Adj=0.942, además de una precisión adecuada de 15.93, por lo que el modelo también presenta buena calidad global como en el caso del porcentaje de porosidad y se puede utilizar para navegar por el espacio de diseño. No obstante, el flujo de permeación de agua transmembrana de agua transmembrana solo se ve influido por la concentración del polímero, la humedad, volumen de solución polimérica de manera independiente y la interacción entre la concentración del polímero y el volumen de la membrana (AC) además de sus términos cuadráticos ya que presentan un valor de p< 0.05.

Por otra parte, de igual manera que para el porcentaje de porosidad, el factor con mayor efecto en el flujo de permeación de agua transmembrana fue el volumen de solución polimérica con un valor de F=61.22. Además de acuerdo a la ecuación estadística de esta respuesta, también es necesario disminuir el volumen de formación y aumentar la concentración del polímero para tener un valor óptimo en el flujo de permeación de agua transmembrana.

Flujo de permeación de agua transmembrana = 7953.01 +1773.59 A - 298.76 B - 2919.45 C + 1441.92 AC -1819.41 A² -2459.76 B² - 1073.47 C² + 4361.37 A²C

Tabla 5. Análisis ANOVA para Diseño Central Compuesto para la respuesta de flujo de permeación de agua transmembrana

Fuente	SS	df	MS	F	Р	
Modelo	2.262E+08	8	2.828E+07	35.90	< 0.0001	Significativo
A- Concentración Polímero	4.296E+07	1	4.296E+07	54.55	< 0.0001	
B-Humedad	1.219E+06	1	1.219E+06	1.55	0.2449	
C-Vol membrana	4.821E+07	1	4.821E+07	61.22	< 0.0001	
AC	1.663E+07	1	1.663E+07	21.12	0.0013	
A ²	4.187E+07	1	4.187E+07	53.16	< 0.0001	
B ²	7.653E+07	1	7.653E+07	97.17	< 0.0001	
C ²	1.458E+07	1	1.458E+07	18.51	0.0020	
A ² C	6.303E+07	1	6.303E+07	80.03	< 0.0001	
Residual	7.088E+06	9	7.876E+05			
Lack of Fit	2.857E+06	6	4.761E+05	0.3375	0.8806	No significativo
Pure Error	4.232E+06	3	1.411E+06			
Cor Total	2.333E+08	17				

R²=0.969 Adj=0.942

3. Tamaño promedio de los poros

Por último, en la Tabla 6 se presenta el ANOVA para el tamaño promedio de poro, con un valor de p=0.0002 siendo el modelo significativo, sin presentar falta de ajuste (LOF), por lo que el modelo puede ser utilizado para las condiciones presentadas y el tamaño promedio de los poros no depende del error. Además, el modelo tiene un R²=0.955 y Adj=0.906, con una precisión adecuada de 10.87, por lo que el modelo presenta una buena calidad global en cuanto a variabilidad y se puede utilizar para navegar por el espacio de diseño. De igual forma que para el porcentaje de porosidad y el flujo de permeación de agua transmembrana, el tamaño promedio de polímero, porcentaje de humedad y volumen de solución polimérica) y sus términos cuadráticos; Sin embargo, solo la interacción entre la concentración del polímero con el porcentaje de humedad y el volumen de la membrana afectan de manera significativa en el tamaño promedio de poro (AC y AB).

Finalmente, a diferencia del porcentaje de porosidad y el flujo de permeación de agua, para el tamaño promedio de poro el factor con mayor efecto en la respuesta fue la concentración de polímero con un valor de F= 47.18. De igual manera que en las respuestas anteriores de acuerdo a la ecuación estadística (con los términos codificados) para encontrar un valor óptimo en el tamaño de poro promedio es necesario aumentar la concentración del polímero y disminuir el volumen de formación y el porcentaje de humedad en el sistema.

Tamaño promedio de poros= 1303.61 + 287.32 A – 158.81 B – 358.21 C -147.84 AC -281.67 A² - 358.08 B² -196.09 C² +506.05 A²C

Por otra parte, la comprobación de que la varianza es constante, así como la relación entre los datos reales y los predichos se presentan en la Figura 7. Para el porcentaje de porosidad, flujo de permeación de agua transmembrana y tamaño promedio de poro en donde se observa que en la Figura 7a, 7c y 7e los residuales quedan cercanos a la línea recta por lo que indican lo idóneo del modelo, mientras que esto también se comprueba en las Figura 7b, 7d y 7f con los gráficos de la

respuesta prevista frente a la respuesta real donde los residuales caen en la línea recta lo que sugieren que los errores se distribuyen normalmente

Fuente	SS	df	MS	F	Р	
Modelo	1.416E+06	9	1.574E+05	19.20	0.0002	Significativo
A- Concentración Polímero	3.868E+05	1	3.868E+05	47.18	0.0001	
B-Humedad	1.115E+05	1	1.115E+05	13.60	0.0061	
C-Vol membrana	2.188E+05	1	2.188E+05	26.69	0.0009	
AB	76218.03	1	76218.03	9.30	0.0158	
AC	436.60	1	436.60	0.0533	0.8233	
A²	2.681E+05	1	2.681E+05	32.70	0.0004	
B²	4.444E+05	1	4.444E+05	54.21	< 0.0001	
C²	1.343E+05	1	1.343E+05	16.39	0.0037	
A ² C	1.187E+05	1	1.187E+05	14.48	0.0052	
Residual	65581.67	8	8197.71			
Lack of Fit	40168.91	5	8033.78	0.9484	0.5543	No significativo
Pure Error	25412.76	3	8470.92			
Cor Total	1.482E+06	17				

Tabla 6. Análisis ANOVA para Diseño Central Compuesto para la respuesta de tamaño promedio de poro

R²=0.955 Adj=0.906



Figura 7. Comprobación de supuesto para ANOVA de DCC para a) y b) Porosidad, c) y d) Flujo de permeación de agua transmembrana y e) y f) tamaño promedio de poros

3.5.3 Mejores condiciones de síntesis y evaluación de los factores ante las variables de respuesta

Como se mencionó antes, con la finalidad de obtener las mejores condiciones de síntesis por la técnica ECE, dentro del software utilizado se consideró un máximo en el porcentaje de porosidad para consecutivamente poder sintetizar membranas que puedan ser utilizadas en sinergia con procesos fotocatalíticos (Capitulo 5).

1. Relación entre concentración de polímero-humedad

En la Figura 8 se puede observar los gráficos de superficie-respuesta para las respuestas evaluadas (porosidad, flujo de permeación de agua transmembrana y tamaño promedio de poro) en relación a los factores de concentración de polímero y humedad en el sistema, factores que se ven involucrados en las técnicas evaluadas.



Figura 8. Gráficos de Superficie-Respuesta de los parámetros de humedad y concentración de polímero para las variables respuesta. a) porosidad b) flujo de permeación de agua c) tamaño promedio de poro de las membranas

En la Figura 8a se muestra una mayor porosidad (máximo en tono rojo) en altas concentraciones de polímero y humedad, que de acuerdo con lo reportado para la técnica de emulsión-evaporación dichas condiciones favorecieron la formación de superficies porosas homogéneas con menor tamaño promedio de poro y mejor ordenamiento (1) (Muñoz-Bonilla et al., 2014c; Vargas-Alfredo et al., 2018). Asimismo, se ha reportado que la presencia de un bloque hidrófilo (como el del surfactante para la formación de micelas en la técnica de emulsiones inversas) tiende a estabilizar las gotas de agua lo que favorece la condensación de un mayor número de gotas, teniendo poros de menor tamaño (1) (A. S. De León et al., 2015). Por lo anterior es que ambas técnicas provocaron una mayor porosidad con menor tamaño promedio de poro como se puede observar en la Figura 8a y Figura 8c.

Por otra parte, como se mencionó anteriormente, la estabilización de las gotas por el bloque hidrófilo también logró estabilizar las gotas de agua que se condensaron en porcentajes de humedad menor (por lo que se presenta otra pequeña zona de un máximo (rojo) (Figura 8a), generando gotas de mayor tamaño, lo cual se puede comprobar en la Figura 8c, que en dichas condiciones muestra un mayor tamaño promedio de poro (2).

A partir de lo anterior, se puede explicar el comportamiento de los factores para la variable de flujo de permeación de agua (Figura 8b), en donde ésta se ve influenciada por el comportamiento en cuanto a la porosidad y tamaño promedio de poro, ya que, al presentar gran porosidad con tamaño promedio de poro menor, o bien menor porosidad con tamaño promedio de poro mayor, permitieron el paso de agua a través de los poros.

De esta manera, considerando que la concentración de polímero es la variable que interviene en ambas técnicas que componen a la técnica ECE, al aumentar dicha concentración impactará en las dos técnicas como se mencionó anteriormente en la sección 3.5.2 de este capítulo. De manera específica, con la técnica de evaporación- condensación ocasionará una disminución del tiempo en el que se evapora el solvente, que a la vez disminuirá el tiempo para que las gotas puedan condensarse en la superficie, generando en consecuencia poros pequeños, lo que corrobora que la concentración de polímero es el factor con mayor efecto en el tamaño de poro. En lo que respecta a la técnica de emulsión, una mayor concentración de polímero permitirá una mayor probabilidad de la formación de poros internos generados por las micelas y los cuales también se verán involucrados con un mayor volumen de formación.

2. Relación entre concentración polímero-volumen de membrana

En la Figura 9 se presentan los gráficos de superficie-respuesta para los factores de concentración de polímero y volumen de solución para la formación de la membrana para las variables evaluadas.

De igual manera que en las condiciones anteriores, se presenta una mayor porosidad (Figura 9a) con una mayor concentración de polímero y mayor volumen de la solución, que de acuerdo con los datos obtenidos en el ANOVA de porosidad,

48

el factor que más influye en la porosidad es el volumen de la membrana y el cual se relaciona con la presencia de un mayor número de poros internos, es decir que depende más de la formación de emulsiones internas, ya que la formación de la estructura de "panal de abeja" en estas condiciones se ve limitada en cuanto a la evaporación rápida del solvente para su formación. Sin embargo, de ser posible podría generar la deposición de gotitas en múltiples capas como se ha reportado en otros estudios (1) (Muñoz-Bonilla et al., 2014c). Mientras que para la pequeña zona roja que se presenta para concentraciones bajas a menor volumen de solución pudo permitir la formación de superficies porosas heterogéneas con mayor tamaño promedio de poro (2) ya que esta última variable se ve influenciada en mayor medida por la concentración del polímero (Figura 9c).



Figura 9. Gráficos de Superficie-Respuesta de los parámetros de volumen de membrana y concentración de polímero para las variables respuesta. a) porosidad b) flujo de permeación de agua c) tamaño promedio de poro de las membranas.

En la Figura 9b, se puede observar la evaluación del flujo de permeado de agua transmembrana, en donde se muestra una correlación con la porosidad, al presentar los máximos (rojo) obtenidos en condiciones de mayor concentración de polímero y mayor volumen de formación (ya que ambas variables son las de mayor influencia en la respuesta), por lo que se puede inferir que existe un mayor paso de agua por el número de poros ocasionados por las emulsiones inversas.

3. Relación entre humedad-volumen de membrana

La evaluación de los efectos de humedad y volumen de solución para la formación de membranas se presentan en la Figura 10.

El volumen de formación utilizado para la membrana, se relaciona con el espesor de ésta, por lo que este parámetro influirá principalmente en la estructura de poros multicapa o monocapa como se puede observar en la Figura 10a, en donde en los diferentes volúmenes evaluados presentan una alta porosidad al aumentar la humedad, ya que ambos factores son los que presentan mayor efecto en la respuesta. Es decir que, con un mayor volumen de solución, se obtendrá una capa gruesa por lo que se tendrán poros multicapa, ya que las gotas en la superficie pueden penetrar en la película líquida (2). Por otra parte, para un espesor pequeño (un menor volumen) no hay espacio para que las gotas se hundan por lo que forman una monocapa de poros (1) (Huh et al., 2016a), sin embargo, presentará una evaporación del solvente más rápido que provocará la formación de múltiples gotitas en la superficie (2).



Figura 10. Gráficos de Superficie-Respuesta de los parámetros de humedad y volumen de membrana para las variables respuesta. a) porosidad b) flujo de permeación de agua c) tamaño promedio de poro de las membranas.

En cuanto a los resultados de tamaño promedio de poro, se puede observar en la Figura 10c que se presenta una disminución del tamaño de poro (mínimo en color

azul) en volúmenes de formación menores de 6 mL y con porcentajes de humedad mayores, debido al comportamiento de las gotitas con altos porcentajes de humedad que se explicaron con anterioridad. Por otra parte, en cuanto el flujo de permeación de agua transmembrana (Figura 4b), se presenta un resultado más alto (máximo) con un volumen mayor de formación y condiciones de humedad intermedias, ocasionada por la alta porosidad y un mayor tamaño promedio de poro.

Finalmente, en la Figura 11 se presentan las micrografías de las membranas evaluadas con diferentes volúmenes de solución polimérica, 0.98 mL (V1), 5 mL (V5) y 6 mL (V6) en donde se observa que para V1 en la superficie se tiene la presencia de pequeñas partículas que se han reportado por Blachechen et al., (2012) a partir de la polimerización en emulsión utilizando PMMA y Tween 20 en concentración cercana a su concentración micelar critica (CMC), por lo que se atribuye que dicho comportamiento pudo presentarse para V1 aunado a la limitación en los lavados de la membrana una vez que fue sintetizada. Asimismo, en un volumen de 0.97 mL, la formación de los poros en el todo el espesor de la membrana fue posible, originado por la penetración de las gotas por la técnica de evaporación condensación y la formación de micelas generando la mayor porosidad de 36% como se observa en la micrografía de corte transversal (interno).

De igual forma, las membranas V5 y V6 presentan una morfología similar en la superficie e interior de la membrana, no obstante, V6 al tener un mayor volumen de formación (6mL) con menor humedad (65%) y menor concentración de polímero (3.5 %p/v) no permitieron una alta sinergia entre las técnicas generando solo un 14% de porosidad en comparación 30.4% de V5, es así que se puede inferir que las tres variables estudiadas intervienen en gran medida la técnica ECE para generar un mayor porcentaje de poros interconectados como también se pudo observar en los gráficos de superficie respuesta.



Figura 11. Micrografías SEM de la superficie e interior de membranas evaluadas en diferentes volúmenes de solución. V1: 0.97 mL, V5: 5 mL y V6: 6 mL.

3.5.4 Relación entre variables de respuesta y comparativa con otros materiales.

De forma complementaria, en la Figura 12 se presenta la relación de las 3 respuesta evaluadas en conjunto, en donde se puede observar que la porosidad y tamaño promedio de poro de las membranas influyen en el flujo de permeación de agua transmembrana de éstas. Lo anterior se presenta con mayor claridad en la corrida 8, en donde al tener una porosidad de 36.8% y tamaño promedio de poro de 1379.03nm, logra alcanzar un flujo de permeación de agua transmembrana de 9983 L/m²h, mientras que en la corrida 13, aun cuando la porosidad es de 30.1%, al presentar un tamaño promedio de poro de 539.1 nm, hace que el flujo de

permeación de agua transmembrana disminuya a 1669 L/m²h, lo cual ya ha sido relacionado y reportado por otros autores (Mansouri et al., 2013).

Por otra parte, se ha reportado que por la técnica de evaporación-condensación se forman membranas microporosas con tamaños de poros entre 0.1-10 μ m (A. S. De León et al., 2015; Huh et al., 2016b; Tripathi & Pandey, 2014). Mientras que para la técnica de emulsiones se han reportado diámetro de poros entre 1 μ m y 10 μ m (Paljevac & Krajnc, 2020), por lo que los resultados obtenidos en este estudio pueden referirse en ambas técnicas.



Figura 12. Relación entre la porosidad, flujo de permeación de agua transmembrana y diámetro de poro de las membranas. El número de corrida corresponde a la cada combinación del diseño de experimentos

De acuerdo a los resultados obtenidos y el análisis presentado en las secciones anteriores (factores que intervienen y parámetros limitantes en la formación de la membrana), se consideran como las mejores condiciones para la síntesis de membranas porosas por la técnica ECE una concentración del 5% p/v, con una humedad del 80% y un volumen de membrana de 5 mL.

En relación a la aplicación hacia un sistema sinérgico entre el tratamiento por membranas y procesos fotocatalíticos, se comparan los resultados de las mejores condiciones de síntesis por la técnica ECE con los reportados para membranas fotocatalíticas para el tratamiento de contaminantes, en donde para estas últimas se ha reportado eficiencias del 94- 96% en la degradación de azul de metileno con un flujo de permeación transmembrana de 150.5 L/m²h y tamaño promedio de poro clasificados para procesos de ultrafiltración (1-100 nm) (Zhang et al., 2019), así como el 77.4% de degradación de tetraciclina en membranas con 65% de porosidad y un tamaño de poro 185-216 nm (W. Li et al., 2019), por lo que las membranas sintetizadas por la técnica ECE, presentan una buena tendencia al tratamiento de contaminantes. Sin embargo, es importante evaluar el grado en que el flujo de permeación transmembrana se ve afectado por la presencia de nanopartículas en la membrana, ya que se ha reportado que este parámetro disminuye respecto a los aglomerados en la membrana (Q. Wang et al., 2017); para de esta manera, poder generar una mejor comparativa entre los estudios que ya se han realizado.

3.6 Conclusiones

Finalmente, de acuerdo a los resultados mostrados en el presente capitulo se puede concluir que los objetivos planteados fueron cumplidos, al poder identificar el efecto que las variables estudiadas y las interacciones entre ellas tienen sobre las propiedades de filtración de las membranas sintetizadas por la técnica ECE. De forma puntual se puede mencionar:

- Existe una interacción entre las técnicas de evaporación-condensación y emulsión para la formación de poros, teniendo como limitantes concentraciones de polímero menores del 2% (p/v) y una humedad mayor al 80%.
- El mayor porcentaje de porosidad fue del 36.8% en una concentración de 3.5% p/v de PMMA, 65% de humedad y un volumen de formación de 0.98 mL. Sin embargo, de acuerdo a las limitantes en el volumen de solución

polimérica y porcentaje de humedad para la formación de membranas no es posible considerarse como las condiciones óptimas.

- 3. Se obtuvieron modelos significativos con p< 0.05 para las tres respuestas estudiadas. Además, se demostró que los factores evaluados generan un efecto significativo en las respuestas, siendo la concentración del polímero el efecto más importante para el tamaño promedio de poros (F=47.18), mientras que para el porcentaje de porosidad (F=226.8) y el flujo de permeación de agua transmembrana (F= 61.22) el mayor efecto es generado por el volumen de solución polimérica.</p>
- 4. Las ecuaciones estadísticas estimadas a partir de la metodología de superficie- respuesta mostraron que la concentración de polímero presentó una tendencia positiva ante las tres respuestas evaluadas (porcentaje de porosidad, flujo de permeación de agua transmembrana y tamaño promedio de poro), mientras que el porcentaje de humedad y el volumen de solución polimérica presentan una tendencia negativa de acuerdo a los coeficientes estimados en la evaluación.
- 5. De acuerdo con los gráficos de superficie respuesta se pudo identificar un máximo porcentaje de porosidad a mayor concentración de polímero y porcentaje de humedad, por lo que se estima que se generaron membranas con superficies homogéneas y tamaño promedio de poro pequeño. Además, de acuerdo a la relación entre el volumen de solución polimérica y concentración de polímero, se estima que existe una mayor presencia de poros internos.
- 6. Las mejores condiciones para la síntesis de membranas porosas por la técnica ECE fueron una concentración del 5% p/v, con una humedad del 80% y un volumen de membrana de 5 mL, que resultó en una concentración de 30.49% un flujo de permeación de agua transmembrana de 6352.28 L/m²h y un tamaño promedio de poro de 1019.08 nm.

55

Referencias

Ahmad, A. L., Otitoju, T. A., & Ooi, B. S. (2018). Optimization of a high performance 3-aminopropyltriethoxysilane-silica impregnated polyethersulfone membrane using response surface methodology for ultrafiltration of synthetic oil-water emulsion. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 93, 461–476. https://doi.org/10.1016/j.jtice.2018.08.021

Blachechen, L. S., Silva, J. O., Barbosa, L. R. S., Itri, R., & Petri, D. F. S. (2012). Hofmeister effects on the colloidal stability of poly(ethylene glycol)-decorated nanoparticles. Colloid and Polymer Science, 290(15), 1537–1546. <u>https://doi.org/10.1007/s00396-012-2684-0</u>

Cavanaugh, S. J., & Weidhaas, J. (2023). Response surface methodology for performance evaluation of insensitive munitions wastewater membrane filtration. Cleaner Engineering and Technology, 12, 100603. https://doi.org/10.1016/J.CLET.2023.100603

De León, A. S., Malhotra, S., Molina, M., Haag, R., Calderón, M., Rodríguez-Hernández, J., & Muñoz-Bonilla, A. (2015). Dendritic amphiphiles as additives for honeycomb-like patterned surfaces by breath figures: Role of the molecular characteristics on the pore morphology. Journal of Colloid and Interface Science, 440, 263–271. <u>https://doi.org/10.1016/j.jcis.2014.11.009</u>

Huh, M., Gauthier, M., & Yun, S. II. (2016a). Honeycomb structured porous films prepared from arborescent graft polystyrenes via the breath figures method. Polymer, 107(1), 273–281. <u>https://doi.org/10.1016/j.polymer.2016.11.032</u>

Huh, M., Gauthier, M., & Yun, S. II. (2016b). Honeycomb structured porous films prepared from arborescent graft polystyrenes via the breath figures method. Polymer, 107(1), 273–281. <u>https://doi.org/10.1016/j.polymer.2016.11.032</u>

John C. Crittenden, R. Rhodes Trussell, David W. Hand, K. J. H. and G. T. (2012). MWH's Water Treatment: Principles and Design. In I. John Wiley & Sons (Ed.), MWH's Water Treatment (Third edition).

Keyvan Hosseini, M., Liu, L., Keyvan Hosseini, P., Lee, K., & Miao, J. (2023). Performance evaluation of a pilot-scale membrane filtration system for oily wastewater treatment: CFD modeling and scale-up design. Journal of Water Process Engineering, 52, 103570. <u>https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2023.103570</u>

Li, W., Li, B., Meng, M., Cui, Y., Wu, Y., Zhang, Y., Dong, H., & Feng, Y. (2019). Bimetallic Au/Ag decorated TiO2 nanocomposite membrane for enhanced photocatalytic degradation of tetracycline and bactericidal efficiency. Applied Surface Science, 487(April), 1008–1017. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.05.162 Mansouri, J., Yapit, E., & Chen, V. (2013). Polysulfone filtration membranes with isoporous structures prepared by a combination of dip-coating and breath figure approach. Journal of Membrane Science, 444, 237–251. <u>https://doi.org/10.1016/j.memsci.2013.05.022</u>

Muñoz-Bonilla, A., Fernández-García, M., & Rodríguez-Hernández, J. (2014). Towards hierarchically ordered functional porous polymeric surfaces prepared by the breath figures approach. Progress in Polymer Science, 39(3), 510–554. https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2013.08.006

Paljevac, M., & Krajnc, P. (2020). Hierarchically porous poly(glycidyl methacrylate) through hard sphere and high internal phase emulsion templating. Polymer, 209(August), 123064. <u>https://doi.org/10.1016/j.polymer.2020.123064</u>

Pulko, I., Smrekar, V., Podgornik, A., & Krajnc, P. (2011). Emulsion templated open porous membranes for protein purification. Journal of Chromatography A, 1218(17), 2396–2401. <u>https://doi.org/10.1016/j.chroma.2010.11.069</u>

Tripathi, B. K., & Pandey, P. (2014). Breath figure templating for fabrication of polysulfone microporous membranes with highly ordered monodispersed porosity. Journal of Membrane Science, 471, 201–210. https://doi.org/10.1016/j.memsci.2014.08.004

Vargas-Alfredo, N., Martínez-Campos, E., Santos-Coquillat, A., Dorronsoro, A., Cortajarena, A. L., del Campo, A., & Rodríguez-Hernández, J. (2018). Fabrication of biocompatible and efficient antimicrobial porous polymer surfaces by the Breath Figures approach. Journal of Colloid and Interface Science, 513, 820–830. https://doi.org/10.1016/j.jcis.2017.11.050

Wang, Q., Yang, C., Zhang, G., Hu, L., & Wang, P. (2017). Photocatalytic Fe-doped TiO2/PSF composite UF membranes: Characterization and performance on BPA removal under visible-light irradiation. Chemical Engineering Journal, 319, 39–47. https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.02.145

Warsinger, D. M., Chakraborty, S., Tow, E. W., Plumlee, M. H., Bellona, C., Loutatidou, S., Karimi, L., Mikelonis, A. M., Achilli, A., Ghassemi, A., Padhye, L. P., Snyder, S. A., Curcio, S., Vecitis, C. D., Arafat, H. A., & Lienhard, J. H. (2018). A review of polymeric membranes and processes for potable water reuse. Progress in Polymer Science, 81, 209–237. https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2018.01.004

Xiao, C., Zhu, Y., Chen, J., & Zhang, S. (2017). Synthesis of emulsion-templated macroporous materials via Diels-Alder polymerization. Polymer, 110, 74–79. https://doi.org/10.1016/j.polymer.2016.12.074

Yuan, M. S., Xu, W., He, Q. G., Cheng, J. G., & Fu, Y. Y. (2022). Research progress of breath figure method in device application. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 50(1), 44–52. <u>https://doi.org/10.1016/J.CJAC.2021.11.006</u>

Zhang, R., Cai, Y., Zhu, X., Han, Q., Zhang, T., Liu, Y., Li, Y., & Wang, A. (2019). A novel photocatalytic membrane decorated with PDA/RGO/Ag3PO4 for catalytic dye decomposition. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 563(September 2018), 68–76. https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2018.11.069
CAPÍTULO 4 SÍNTESIS DE MEMBRANAS FOTOCATALÍTICAS CON NANOPARTÍCULAS FUNCIONALIZADAS

4.1 Antecedentes

El agua es considerada como uno de los recursos más importantes en la Tierra, sin embargo, la escasez de este recurso causado por el crecimiento global de la población, la industrialización y un mayor uso de energía en el siglo pasado, han generado una preocupación para abastecer este recurso en un futuro (Ying et al., 2017). Entre las técnicas que se han desarrollado para el tratamiento de agua, se encuentra el uso de membranas híbridas o membranas fotocatalíticas.

Las membranas hibridas están formadas por una base polimérica y material inorgánico como las nanopartículas (NPs) este tipo de membranas son reconocidas por incorporar en un solo sistema la separación de contaminantes mediante filtración por membrana (Jacangelo et al., 1996) al mismo tiempo de tener el control de los productos o subproductos a partir de la degradación de los compuestos mediante fotocatálisis heterogénea utilizando nanopartículas de óxidos metálicos como de dióxido de titanio (TiO₂) y oxido de zinc (ZnO) (Shi et al., 2019). Dichos óxidos metálicos al ser irradiados por luz (UV / visible) generan radicales altamente oxidantes (X. Zhao et al., 2011) los cuales reacciona con los contaminantes presentes en el agua.

La sinergia entre estos dos procesos aumenta la calidad del agua en el permeado del proceso de filtración, mejoras en las propiedades mecánicas de la membrana, y proporciona un medio adecuado para retener al fotocatalizador, además de evitar o disminuir el taponamiento de los poros y en general el ensuciamiento de la membrana (Berger et al., 2020; Koe et al., 2020; Shi et al., 2019; Yang et al., 2007a). Sin embargo, una de las limitantes de acoplar ambas tecnologías, es que el fotocatalizador puede degradar la membrana polimérica en la que se encuentran dispersas, al mismo tiempo que la actividad fotocatalítica se puede ver limitada por

la baja superficie efectiva de las NPs accesible a la irradiación (Shi et al., 2019) por lo que se ha utilizado la modificación superficial o funcionalización de éstas para ajustar sus propiedades fotocatalíticas (Jalili et al., 2016) al minimizar la interacción partícula-partícula y mejorar su dispersión en la matriz por el aumento en la interacción partícula-matriz (Rong et al., 2006), en específico para su incorporación en polímeros las NPs se han modificado con moléculas orgánicas se produce una adecuada dispersión de éstas en la matriz polimérica, reduciendo la energía superficial sin comprometer el rendimiento fotocatalítico (Alvarado et al., 2016; Jolivet et al., 2010).

Como se revisó en el capítulo anterior de la presente tesis, la técnica de Evaporación-Condensación-Emulsión (ECE) permite generar películas porosas con características adecuadas para ser utilizadas en procesos de purificación de agua mediante procesos de filtración. Durante la formación de la membrana, el mecanismo de formación de poros por la técnica ECE se puede resumir de la siguiente manera: el primero en donde la cabeza hidrofílica del surfactante que se encuentra en la superficie de la película delgada permite la estabilización de las gotas de agua formadas durante el proceso de condensación en el sistema de humedad, permitiendo la formación de poros multicapa y monocapa; y el segundo proceso en donde las moléculas de surfactante dispersas en el interior de la solución polimérica, forman micelas con una fase interna de agua. En este sentido, las emulsiones formadas durante el proceso de formación de la membrana por la metodología ECE, así como la funcionalización parcial de estas con ácidos orgánicos, puede ser aprovechada para la dispersión de las nanopartículas fotocatalíticas, generando de esta manera las membranas híbridas. En este capítulo se resumen los resultados obtenidos de la síntesis de membranas fotocatalíticas al incorporar NPs de TiO₂ y ZnO en membranas obtenidas por la técnica ECE.

4.2 Hipótesis

 La funcionalización en las nanopartículas de TiO₂ y ZnO aumentará la interacción partícula-matriz, obteniendo membranas hibridas con un mejor desempeño fotocatalítico debido a la dispersión y exposición de sitios activos de las NPs.

 La formación de membranas fotocatalíticas por la técnica ECE permitirá incorporar NPs en la superficie e interior de la membrana sin comprometer en gran medida el flujo de permeación de agua transmembrana, manteniendo sus características de filtración y tratamiento de contaminantes.

4.3 Objetivos

General

 Identificar la mejor técnica de dispersión e integración entre las membranas fotocatalíticas sintetizadas por la técnica ECE y NPs funcionalizadas a partir de su desempeño de filtración y actividad fotocatalítica.

Específicos

- Funcionalizar NPs TiO₂ y ZnO con aceite de coco para la incorporación de cadenas alifáticas compatibles con la solución polimérica
- Sintetizar y caracterizar membranas poliméricas fotocatalíticas por la técnica ECE utilizando NPs funcionalizadas y sin funcionalizar.
- Evaluar el desempeño en las propiedades de filtración de las membranas hibridas con la incorporación de NPs funcionalizadas y sin funcionalizar en la superficie e interior de la membrana.

4.4 Materiales y métodos

4.4.1 Materiales

Para el presente estudio se seleccionaron dos nanopartículas comerciales: una de TiO₂ y otra de ZnO. Para ambos materiales se consideraron dos tamaños de aglomerados: nanométrico (TiO₂: TN, ZnO: ZnN) y micronizado (TiO₂: TM, ZnO: ZnM). Las características y nomenclatura de las NPs se presentan en la Tabla 7.

Material	Tamaño aglomerado Nomenclatu	
TiO ₂	Nanométrico	TN
	Micronizado	ТМ
ZnO	Nanométrico	ZnN
	Micronizado	ZnM

Tabla 7. Nomenclatura de las NPs utilizadas en la funcionalización

La formación de membranas fotocatalíticas se llevó a cabo utilizando el protocolo desarrollado en el Capítulo 2, utilizando como matriz polimérica al polimetilmetacrilato (PMMA Sigma-Aldrich, Mw~350,000), acetona (Sigma-Aldrich) como disolvente y Tween 20 (Sigma-Aldrich) como surfactante.

4.4.2 Funcionalización de nanopartículas

Las nanopartículas comerciales tienen comúnmente estabilizantes o recubrimientos orgánicos para facilitar su manejo. Para evitar la interferencia de dicho recubrimiento en el proceso de funcionalización, se realizó un pretratamiento de las nanopartículas de TiO₂ para su eliminación a partir de una evaluación gravimétrica.

El procedimiento consistió en los siguientes pasos: antes de la evaluación se pusieron en peso constante crisoles, para posteriormente agregar 1 g de nanopartículas TN. Una vez agregadas las nanopartículas se llevaron a la mufla a 400°C por dos horas en donde se tomó el primer peso y se calculó el porcentaje de perdida de acuerdo a la masa inicial. El proceso anterior se realizó para 4, 6 y 8 horas y en cada tiempo se estimó el porcentaje de perdida. Para ZnN se hizo la estimación directa a 8 horas como tiempo límite de acuerdo a los resultados obtenidos para TN.

La funcionalización de nanopartículas de TiO₂ y ZnO consistió en la modificación superficial de éstas por medio de una reacción de esterificación entre los grupos hidroxilados de la superficie de los óxidos metálicos, y los grupos carboxílicos presentes en los ácidos grasos del aceite de coco (con una composición mayoritaria de ácido láurico con un 57%, ácido mirístico con 19% y ácido caprílico con 8%

aproximadamente). Se seleccionó el aceite de coco como agente funcionalizante con la finalidad de disminuir el impedimento estérico al tener diferentes longitudes de cadena. La metodología de funcionalización de las NPs se basó en lo publicado por Alvarado y colaboradores en 2016, el cual fue modificado con la finalidad de disminuir el uso de solventes clorados, así como de residuos generados. De manera adicional, se realizaron pruebas de funcionalización en presencia o ausencia de ácido cítrico como forma de mejora en la funcionalización de las nanopartículas (Alvarado et al., 2016)

Con la finalidad de obtener mayor eficiencia en la funcionalización de las NPs se evaluaron dos metodologías de modificación con la presencia y ausencia de ácido cítrico utilizando como material base las NPs de TiO₂. Para las NPs de ZnO se realizó la funcionalización de acuerdo a la metodología seleccionada a partir de los resultados obtenidos con TiO₂ a partir de su caracterización.

La evaluación con ácido cítrico consistió en: mezclar el ácido cítrico y aceite de coco en agua desionizada hasta que se obtuvo una solución homogénea y posteriormente se agregaron las nanopartículas de TiO₂ con agitación constante por 5 min a 95°C. A continuación, la muestra se colocó en la estufa a 100 °C por 3 h (para completar la reacción de esterificación en medio ácido) y finalmente se hicieron lavados a las NPs recuperadas con agua desionizada hasta obtener un pH neutro. La relación que se siguió para la funcionalización fue agua: ácido cítrico: NPs: aceite de coco, 100:1:15:2.5

Por otra parte, la metodología que se siguió sin la presencia de ácido cítrico consistió en: disolver el aceite de coco en ciclohexano con agitación constante hasta tener una solución homogénea, después se agregaron las NPs y se dejaron en agitación constante en la campana hasta que se evaporó completamente el ciclohexano. A continuación, las NPs se llevaron a la estufa por 16 horas a 80 °C (para completar la reacción de esterificación). Finalmente, las NPs se lavaron con ciclohexano y se colocaron nuevamente a 80 °C por 2 horas.

63

Para ambas metodologías se realizó una prueba cualitativa de hidrofobicidad agregando 100 mg de las NPs funcionalizadas en 10 mL de agua desionizada con agitación constante para evaluar la dispersión de éstas en el medio.

4.4.3 Evaluación fotocatalítica de nanopartículas funcionalizadas

Como se mencionó previamente, las NPs de TiO₂ (nanométrica y micronizada) fueron el material base para identificar la mejor técnica de funcionalización hacia los objetivos planteados. Ante lo anterior, se hizo una evaluación fotocatalítica de estas NPs (funcionalizadas y sin funcionalizar) con el objetivo de mostrar el efecto que la funcionalización provoco en su propiedad fotocatalítica a partir de la disminución en la interacción entre partículas; por otra parte, para las NPs de ZnO no se realizó la comparativa de actividad fotocatalítica debido a que su modificación dependió de la selección realizada a partir de las NPs de TiO₂.

La evaluación fotocatalítica se hizo utilizando azul de metileno (AM) como molécula modelo con una concentración inicial de 7 ppm en el sistema esquematizado en la Figura 13, similar al propuesto por Kim et al., (2003) que consiste en una lámpara UV y un agitador magnético. La metodología consistió primero en agregar en vasos de precipitado 25 mL de la solución de AM junto con 0.012 g de NPs y se colocaron en el sistema (Figura 13) en agitación constante. Posteriormente, se tomaron muestras cada 20 min por 3 horas y seguido a esto se realizaron mediciones cada hora hasta completar 6 horas. Para evitar la interferencia de las nanopartículas en la medición, las muestras se centrifugaron a 14 000 rpm para evaluar la decoloración del azul de metileno por Espectrometría ultravioleta-visible a una longitud de onda de 666 nm, además de utilizarse la ecuación 5.

$$[Azul de metileno] = \frac{(abs 666 nm) + 0.7953}{0.4307}$$
(Ecuación 5)





4.4.4 Caracterización de nanopartículas

1. Grado de funcionalización

El porcentaje de funcionalización de las NPs se cuantificó mediante análisis termogravimétrico. El tratamiento térmico fue desde temperatura ambiente hasta 600°C con flujo de calor de 10°C/min en una atmosfera de nitrógeno, de acuerdo con lo reportado por España Sánchez (2010), utilizando el equipo TGA Thermo Cahn-Versa Therm High Sensivity.

2. Tamaño, morfología y polidispersidad de nanopartículas.

La morfología y tamaño de las nanopartículas funcionalizadas y sin funcionalizar de ZnO se hizo a partir de microscopia electrónica de barrido (SEM), con el equipo Dual Beam Helios Nanolab 600, si bien la morfología no se ve afectada por la funcionalización de la nanopartícula, la técnica se realizó a las NPs funcionalizadas con la finalidad de observar la disminución en la interacción partícula-partícula. Así mismo, para las NPs de TiO₂, la caracterización de dichos parámetros se realizó a partir de Microscopia Electrónica de Transmisión (TEM) con equipo HR-TEM FEI Tecnai F30 (300 keV). Previo al análisis las NPs se dispersaron en isopropanol y se sonicaron por 30 min.

Por otra parte, para caracterizar el tamaño y distribución de los aglomerados de las nanopartículas sin funcionalizar se llevó a cabo a partir de Dispersión Dinámica de Luz (DDL) en el equipo Microtrac-Zatatrac, las muestras se dispersaron en agua desionizada y después se dejaron sonicar por 30 min. La prueba se realizó con corridas de 30 segundos cada una con un rango de medición entre 0.8 nm y 6540 nm.

3. Identificación de grupos funcionales.

La identificación de la composición orgánica e inorgánica de las nanopartículas funcionalizadas, así como del aceite de coco se realizó por Espectrometría Infrarroja con Transformada de Fourier (FT-IR), utilizándose la modalidad de reflexión total atenuada (ATR) en un rango de 4000 a 600 cm⁻¹ con 32 escaneos de una resolución de 4 cm⁻¹ con el equipo ATR-FTIR (Attenuated Total Reflection-Fourier Transform Infrared) Thermo-Nicolet, Nexus 470 FT-IR E.S.P, de acuerdo con J. Cao et al. (2017).

4.4.5 Elaboración de membranas hibridas

Las nanopartículas seleccionadas en base a su tamaño y dispersión, fueron incorporadas a las membranas utilizando la técnica ECE en donde se evaluaron dos métodos diferentes. De manera general el PMMA se disolvió en acetona (5% p/v), para posteriormente agregar Tween 20 en una relación 1:0.5 (%p/p). Una vez alcanzada la homogeneidad en la solución se agregaron 0.1 g de agua desionizada gota a gota con agitación constante hasta que no se observó una separación de las fases. Posteriormente se agregaron las nanopartículas en concentraciones de 1%, 2% y 5% (p/p) respecto al polímero. La variación en los sistemas de incorporación de NPs en la membrara fueron:

- Agitación magnética y ultrasónica: La solución polimérica con NPs se dejó agitando por 30 min y la suspensión se colocó en baño ultrasónico por 45 min.
- Agitación magnética: La solución polimérica con NPs se dejó agitando por 30 min.

Una vez transcurrido el tiempo en cada sistema, la suspensión se vació sobre cajas Petri forradas con aluminio en el sistema cerrado con 80% de humedad por 5 min. Por último, se dejaron las membranas en la campana por 12 h para terminar de evaporar la acetona. Finalmente, se secaron a 60°C por una hora. Para eliminar el surfactante remanente las membranas se lavaron con agua desionizada hasta que ya no presentaron espuma. La nomenclatura utilizada de acuerdo con el tipo de nanopartícula, su modificación y la concentración utilizada se resumen en la Tabla 8.

Nanopartícula	Concentración (%p/p)	Modificación	Nomenclatura
TiO ₂	1	SF	1T
		F	1TF
	2	SF	2T
		F	2TF
	5	SF	5T
		F	5TF
ZnO	1	SF	1Zn
		F	1ZnF
	2	SF	2Zn
		F	2ZnF
	5	SF	5Zn
		F	5ZnF

Tabla 8. Nomenclatura de las NPs incorporadas en las membranas fotocatalíticas

*SF=Sin Funcionalizar, F= Funcionalizada

4.4.6 Caracterización de membranas fotocatalíticas.

1. <u>Porosidad, flujo de permeación de agua transmembrana, tamaño promedio de poros</u>

La evaluación de la porosidad, flujo de permeación de agua transmembrana y tamaño promedio de poros se realizaron de acuerdo a las condiciones que se mencionaron en el Capítulo 2.

2. Concentración de nanopartículas en las membranas

La concentración de NPs en las membranas fotocatalíticas se obtuvo a partir del análisis termogravimétrico de las muestras (TGA) en un rango de temperatura ambiente a 600°C con flujo de calor de 10°C/min en una atmosfera de nitrógeno (España Sánchez, 2010). Las membranas que se evaluaron fueron aquellas que presentaron más altos (1TF, 5Zn) y más bajos (1T, 1ZnF) resultados de flujo de permeación de agua transmembrana, porcentaje de porosidad y tamaño promedio de poro de cada tipo de nanopartícula del sistema 1 (agitación magnética y ultrasónica).

3. Estructura de los poros y localización de nanopartículas en las membranas.

La evaluación de la estructura de los poros una vez que se incorporaron las NPs en ambas metodologías se realizó a través del análisis de microscopia electrónica de barrido (SEM), con el equipo FEI Quanta 250 en un voltaje de 20 Kv con alto vacío y recubiertas con oro. Las micrografías fueron tomadas en corte transversal, de igual forma, las membranas analizadas fueron las de más altos y más bajos resultados en las caracterizaciones previamente mencionadas.

4.5 Resultados y discusión

4.5.1. Caracterización de NPs Prístinas y Funcionalizadas

Como se mencionó con anterioridad, se llevaron a cabo varios ciclos de temperatura a 400°C para estimar la mayor eliminación del recubrimiento orgánico de las nanopartículas por método gravimétrico, en la Tabla 9 se muestran los resultados obtenidos por ciclo para la muestra de TiO₂ en donde se puede observar que se tiene una pérdida total de 0.29 g, que corresponde a un 78.2% aproximadamente del total. En particular para las NPs de ZnO se hizo la eliminación directa del recubrimiento orgánico después de 8 horas (el total evaluado previamente por TiO₂) para manejar las mismas condiciones de tratamiento en todos los materiales, donde se obtuvo una eliminación total de 0.14 g.

Tiempo	Recubrimiento orgánico	Porcentaje de
(hr)	eliminados de las NPs(g)	pérdida (%)
2	0.183	50
4	0.056	15.3
6	0.034	9.3
8	0.013	3.5
Total	0.286	78.2

Tabla 9.Eliminación de recubrimiento orgánico de nanopartículas de TiO₂

1. Identificación de grado de funcionalización de NPs

Para comprobar el grado de funcionalización de las NPs y eficiencia en la reacción de esterificación con y sin ácido cítrico, en la Tabla 10 se presentan los resultados obtenidos por TGA, donde podemos distinguir que cuando se tiene ácido se alcanza una funcionalización general de 4.7 % sin importar el tipo de muestra, sin embargo, cuando la reacción de esterificación se realiza sin la presencia del ácido se pudo alcanzar el 5.6%, lo anterior se debe a que la reacción de esterificación se ve favorecida cuando se utilizan ácidos fuertes como el ácido sulfúrico, clorhídrico o nítrico, no obstante, si la reacción no se realiza con estas condiciones existen diferentes inconvenientes por la hidrólisis de los ésteres formados, por lo que el rendimiento de la reacción disminuye. Aunado a lo anterior, se observa un aumento en el grado de funcionalización sin la presencia de ácido de la muestra micronizada respecto a la nanométrica debido al tamaño de la NPs que permitió al aceite de coco reaccionar con más grupos OH presentes en la superficie evitando que se presente el impedimento estérico, para ZnO se obtuvo un grado de funcionalización de 4.3% (ZnMF), y 5.6% para TiO₂ (TMF). Por lo anterior, se decidió seguir con la reacción de esterificación sin la presencia de ácido con el objetivo de hacer la modificación superficial con la menor presencia de solventes posibles.

Muestra	Funcionalización (%)		
	Con ácido	Sin ácido	
ТМ	4.7	5.6	
TN	4.6	4.7	
ZnM	- 4.3		
ZnN	-	2.9	

Tabla 10. Porcentaje de funcionalización en las diferentes condiciones evaluadas

TM: TiO₂ tamaño micronizado; TN: TiO₂ tamaño nanométrico; ZnN: ZnO tamaño nanométrico; ZnM: ZnO tamaño micronizado

Asimismo, para comprobar la funcionalización de las NPs se realizó una prueba cualitativa de hidrofobicidad. Los resultados se presentan en la Figura 14 para ZnO nanométrico (ZnN), ZnO micronizado (ZnM), TiO₂ nanométrico (TN) y TiO₂

micronizado (TM). De acuerdo a estos resultados, se observa que las NPs prístinas presentan una buena dispersión en agua (viales de lado izquierdo de cada imagen). Posterior a su funcionalización con cadenas alifáticas del aceite de coco, las nanopartículas adquieren un carácter hidrofóbico (vial de la derecha de cada imagen). Este comportamiento se atribuye a la reacción de los grupos hidroxilos de las NPs con los grupos carboxílicos de los ácidos grasos del aceite de coco para formar un enlace éster con la superficie de la partícula, dejando la cadena alifática del ácido graso en la superficie de la NP, creando una superficie hidrófoba (SINORG, 2016). Esta baja afinidad al agua, genera una NP con una química superficial compatible con la química de los polímeros utilizados para la producción de la membrana.



Figura 14. Prueba de hidrofobicidad. a) ZnO nanométrico (ZnN), b) ZnO micronizado (ZnM), c) TiO₂ nanométrico (TN), d) TiO₂ micronizado (TM). NPs sin funcionalizar: viales de lado izquierdo de cada imagen y NPs funcionalizadas: viales de lado derecho de cada imagen

Por otra parte, en la Figura 15 se pueden observar los espectros de FTIR obtenidos para cada una de las muestras prístinas y funcionalizadas, así como para el aceite de coco (AC), en ambos espectros tanto para TiO₂ (Figura 15a) y ZnO (Figura 15b) se observan bandas con valores cercanos a los 2900 cm⁻¹ y 2800 cm⁻¹ característicos de los grupos metilenos (CH₂) y metilos (CH₃) respectivamente siendo representativos de la cadena larga de los ácidos grasos y que también se observan en el espectro para el aceite de coco, de igual manera se observa una banda entre 1600 cm⁻¹ y 1700 cm⁻¹ perteneciente al grupo carbonilo (C=O) lo que comprueba la reacción de esterificación en las NPs. Sin embargo, para TNF no se

observa una gran presencia de grupos funcionales por lo que se atribuye que la el recubrimiento previo pudo interferir en la reacción de esterificación para su funcionalización



Figura 15. FT-IR de NPs a) TiO₂ b) ZnO para identificar la funcionalización de las nanopartículas

1. Tamaño y morfología de NPs y aglomerados

El tamaño y morfología de las muestras de TiO₂ se adquirieron a partir de las micrografías TEM (Figura 16) en donde se distingue que se tienen tamaños de NPs de entre 5-19 nm aproximadamente, razón por la cual presentan una gran atracción entre ellas. En el caso particular de las NPs prístinas (Figura 16a y 16b) se obtuvieron tamaños de aglomerados entre 228- 444 nm, además se puede reconocer una gran aglomeración de NPs al presentarse mayores zonas oscuras en comparación con TNF.



Figura 16. Micrografía TEM de TiO₂ nanométrico a y b) TN. c y d) TNF. Flechas azules NPs individuales, disminución de interacción entre ellas



Figura 17. Micrografías TEM de TiO₂ nanométrico funcionalizado. Flechas azules aceite de coco remanente

En las muestras funcionalizadas de TiO₂ se puede notar una disminución en el tamaño de aglomerado (Figura 16c) con valores de 54 nm- 189 nm debido a la presencia del agente funcionalizante que disminuye la interacción partículapartícula, esto también se puede percibir en la Figura 16d ya que las nanopartículas se encuentran más separadas unas de otras (marcadas con las flechas azules) permitiendo de esta manera observar una morfología semi- esférica. Por otra parte, en la Figura 17 se presenta aglomerados de TNF en donde es posible observar material orgánico (señalado con flechas azules) correspondiente al aceite de coco, lo que comprueba la presencia de este en las cercanías de las NPs.

Para el tamaño y morfología de las NPs de ZnO, se utilizaron micrografías por SEM ya que estas presentan un tamaño mayor en comparación con las NPs de TiO₂, lo que permitió el uso de la técnica, donde se obtuvo un tamaño de partícula de 90 nm- 670nm, con tamaño de aglomerados de aproximadamente 2.88 μ m y morfología semi- cubica para ZnM (Figura 18a y 18b), sin embargo, una vez que las NPs son funcionalizadas (Figura 18c y 18d) fue posible observar una disminución en los aglomerados con valores de 1.21- 1.35 μ m.



Figura 18. Micrografía SEM de ZnO micronizado. a y b) ZnM. c y d) ZnMF.



Figura 19. Micrografía SEM de ZnO nanométrico. a y b) ZnN. c y d) ZnNF

Las NPs de ZnO nanometricas se presentan en la Figura 19 con tamaños de nanoparticula de 10-200 nm y aglomerados entre 440-821 nm con una morfología amorfa, sin embargo, de acuerdo a lo reportado por varios autores (Baek et al., 2017; Kumaran & Muraleedharan, 2017; Rivera, 2011) se ha identificado actividad fotocatalitica con particulas de tamaños entre 12.7-50 nm, por lo que se esperaría que aquellas NPs con dichos tamaños puedan presentar la propiedad fotocatalítica.

No obstante, a diferencia de las muestras de TiO₂ una vez que el ZnN es funcionalizado el tamaño de aglomerado tiene valores de entre 270-830 nm, lo anterior puede referirse a que exista una nueva afinidad de las particulas al presentar un nuevo carácter hidrofobico entre ellas

Muestra	MN (nm)	PDI	Intervalo de tamaño (nm)	Potencial Z (mv)
TM	987	0.01	854-1162	23.6
TN	223.2	0.1696	273.4-4660	14.3
ZnN	212	0.2647	164.2-866	21.8
ZnM	1964	0.00899	1709-2277	5.9

Tabla 11. Caracterización de tamaño de aglomerados de nanopartículas de TiO2 y ZnO

TM: TiO₂ tamaño micronizado; TN: TiO₂ tamaño nanométrico; ZnN: ZnO tamaño nanométrico; ZnM: ZnO tamaño micronizado

Aunado a lo anterior, tambien se llevó a cabo la tecnica de DDL para identificar los tamaños de aglomerados de forma hidratada de acuerdo a lo reportado por Pimentel & Martín-Martínez, (2014), y los cuales se muestran en la Tabla 11, y se observa que no existe una variación entre los datos obtenidos por SEM/TEM y la tecnica de DDL, además de lo anterior se obtuvo "la distribución númerica" de la muestra (MN) que se basa en la ponderación de las particulas mas pequeñas en la distibución, relacionado con la población de particulas (Plantz, 2009), comprobándose que las muestras micronizadas tienen tamaños mayores de aglomerados (987 nm para TM y 1964 nm para ZnM) respecto a las nanométricas (223.2 nm para TN y 212 nm para ZnN), además de ser las muestras que presentan menor índice de polidispersidad, es decir que la mayoría de las nanopartículas se encuentran en un rango de tamaños menos variable.

De igual forma, fue posible obtener los valores de Potencial Z para las muestras sin funcionalizar, que nos permite identificar la magnitud de repulsión o atracción entre ellas y la facilidad para formar aglomerados, teniendo la clasificación de inestabilidad incipiente TM, TN y ZnN, por lo que pueden formar aglomerados con mayor facilidad al no ser estables, mientras que para ZnM se tiene la clasificación de coagulación por lo que forma grandes aglomerados (Plantz, 2009).

4.5.2 Prueba de actividad fotocatalítica de NPs prístinas y funcionalizadas.

Con la finalidad de seleccionar las NPs que se incorporarán en la membrana hibrida se realizó la evaluación de la actividad fotocatalítica de las NPs de TiO₂ y ZnO en tamaño micronizado y nanométrico, así mismo se evaluaron muestras con NPs de TiO₂-P25 y sin presencia de NPs (B) como muestras control (Figura 20). Se observa que las muestras con mayor actividad fueron las NPs micronizadas presentando el siguiente orden ZnM > ZnMF >TMF >TM. Si bien se ha reportado que el TiO₂ presenta mejores eficiencias en la degradación de AM, la mejor respuesta presentada por ZnMF y ZnM pueden ser atribuidas a la alta eficiencia en la movilidad, generación y separación de electrones y huecos fotoinducidos de ZnO en comparación con TiO₂ (Aggelopoulos et al., 2017; Y. Li et al., 2010; Štrbac et al., 2018) o bien a la adsorción de los colorantes por materiales como ZnO y TiO₂ ya que de forma específica el azul de metileno es clasificado como un colorante catiónico con grupos funcionales C-S+=C que interactúan con elementos aniónicos como O²⁻ y OH⁻ pudiendo generar una afinidad por el material para propiciar la adsorción y fotocatálisis. Es decir que al tener una adsorción eficiente permitirá un mayor tiempo de retención e interacción entre el AM y las NPs, para llevarse a cabo la degradación por el radical hidroxilo (OH•) en la superficie (Y. Li et al., 2010; Payra et al., 2019; Trandafilović et al., 2017).

Por otra parte, se puede observar que en el caso de las NPs de TiO₂, la funcionalización mejora la actividad fotocatalítica del material (Figura 20a) al disminuir la interacción partícula- partícula y dejando mayor cantidad de sitios activos expuestos para permitir la degradación de AM (Alvarado et al., 2016), además que se ha reportado que la unión de los grupos cromófororos de los

colorantes en TiO₂ está influenciada por el número de grupos carboxilatos, especie que puede generarse una vez que se realiza la funcionalización de las NPs (Figura 15). En el caso de las NPs de ZnO la funcionalización no aumentó la degradación del AM ya que ambas muestras presentan una tendencia muy similar, sin embargo, la presencia del agente funcionalizante (Figura 15 y Tabla 10) en ZnMF le brinda propiedades hidrofóbicas (como se observó previamente) que incrementará su interacción partícula-polímero mejorando las propiedades en la membrana fotocatalítica sin comprometer su capacidad de degradación.



De forma similar en la figura 20, se observa que TNF y ZnNF también presentaron una mejora en su actividad fotocatalítica, sin embargo, al tener un recubrimiento previo que no fue eliminado por completo, originó que los radicales OH• generados compitieran por la degradación de éste y del AM, obteniéndose un porcentaje de degradación de AM de 46.9%, 84.63%,11.39% y 23.62% para TN,TNF, ZnN y ZnNF respectivamente a las 5 h en comparación con ZnMF y TMF que degradaron un 95.81% y 94.63% respectivamente.

Es así que, a partir de los resultados obtenidos y con la finalidad de generar un material con buenas propiedades fotocatalíticas a la par de una disminución de los contaminantes generados para su formación, se decidió mantener la

funcionalización de las nanopartículas sin la presencia de ácido cítrico e incorporar a la membrana las NPs con tamaño de aglomerado micronizado, las cuales además presentaron las mejores características de modificación superficial y decoloración de AM respecto a las NPs con aglomerado nanométrico.

4.5.3 Incorporación de NPs prístinas y funcionalizadas a membranas por la técnica ECE.

Como se mencionó previamente, se seleccionaron las nanopartículas de TiO₂ y ZnO de tamaño micronizado con una funcionalización sin ácido cítrico para incorporarse en las membranas fotocatalíticas. No obstante, las condiciones y concentración de NPs idóneas para su incorporación en la membrana, que mantengan las propiedades de filtración y buena dispersión de las NPs dentro y fuera de la membrana no se han estudiado. Si bien se ha reportado que el movimiento por ondas ultrasónicas ayuda a que las NPs se mezclen por completo (Soleimani & Taheri, 2017) es necesario la evaluación en la técnica ECE considerando las bases de la misma, por lo anterior es que se estudiaron tres concentraciones de NPs 1%, 2% y 5% (p/p) respecto al polímero y dos estrategias de incorporación de NPs la técnica: 1) a partir de la agitación magnética y ultrasónica y 2) solo con la agitación magnética. Los resultados obtenidos para las NPs de TiO₂ y ZnO se presentan en las siguientes secciones.

La evaluación de la incorporación de las NPs en las membranas se hizo a partir de la comparación entre los resultados de porcentaje de porosidad, flujo de permeación transmembrana, tamaño promedio de poro y micrografías SEM.

1. Incorporación de NPs de TiO2 en membranas poliméricas por técnica ECE.

Los resultados de porcentaje de porosidad (Figura 21), flujo de permeación de agua transmembrana (Figura 23) y tamaño promedio de poro (Figura 25) de las membranas con NPs de TiO₂ funcionalizadas y prístinas se presentan en los dos sistemas evaluados 1) con agitación magnética y ultrasónica y 2) solo con agitación magnética.

De manera general, en la Figura 21 se puede observar que la incorporación de NPs de TiO₂, mediante agitación magnética y ultrasónica, no disminuye el porcentaje de porosidad, este efecto se puede atribuir al mecanismo de formación de los poros en la membrana al utilizar la técnica ECE, que involucra la formación de emulsiones internas, las cuales pudieron verse afectadas por la presencia de NPs funcionalizadas y sin funcionalizar, ya que de acuerdo con resultados previos para las NPs de TiO₂, se obtuvo una funcionalización de 6.7%, es decir que la nanopartícula es parcialmente hidrofóbica, pudiendo presentar varios comportamientos en la membrana:

- Al ser las NPs parcialmente hidrofóbicas pueden generar un comportamiento en la interfaz similar al que generan las moléculas de Tween 20 (Capitulo 2) por lo que estabilizarán las gotas de agua superficiales (Figura 22a).
- ii) Cambio en la estabilidad de las emulsiones ya que estas nanopartículas pueden formar una capa rígida en la superficie de la gota de agua sin permitir su coalescencia (L. Jiang et al., 2016) evitando así, la conectividad entre los poros (Figura 22b).
- iii) Las partículas pueden adsorberse de forma irreversible en las interfaces de los fluidos, amortiguando la coalescencia de las gotas (Figura 22c) (Santini et al., 2014).



Figura 21. Resultados de porcentaje de porosidad para membranas con nanopartículas de TiO₂ con tratamiento de movimiento magnético y ultrasónico y solo movimiento magnético

Por otra parte se observa una disminución en los porcentajes de porosidad en las membranas con solo agitación magnética respecto aquellas que también tuvieron un tratamiento con el baño ultrasónico ocasionada por la interferencia en la formación de emulsiones estables una vez que son incorporadas las NPs en el sistema, ya que se ha reportado que las NPs pueden adsorber en su superficie al surfactante provocando la formación de capas densas (Santini et al., 2014)o bien la imposibilidad de formar la emulsión (Figura 22e), de igual manera la presencia de NPs en la solución polimérica pudo disminuir la formación de micelas que no generaran poros interconectados o bien limitar la formación de emulsiones espontaneas al no permitir la penetración de la gota hacia el interior de la membrana (Figura 22d).



Figura 22. Esquemas de comportamiento de NPs en la formación de poros para ambos tratamientos.

Los resultados para el flujo de permeación de agua transmembrana se presentan en la Figura 23, en donde se observa un incremento en de esta propiedad utilizando el tratamiento con solo agitación magnética respecto al tratamiento de agitación magnética y ultrasónica, si bien se ha reportado que la incorporación de NPs de TiO₂ puede aumentar el flujo de permeación de agua transmembrana debido al incremento de hidrofilicidad en la membrana (W. Li et al., 2019), la concentración agregada junto con el mecanismo implicado en la formación de los poros pudo generar un recubrimiento grueso en las paredes de los poros, aumentando la resistencia del transporte o bien las entradas de los poros superficiales superior e interior pudieron ser más estrechas (Figura 24a) (Berger et al., 2020),por lo que en ambos sistemas evaluados la concentración de NPs agregada influyo en el flujo de permeación de agua transmembrana.



Figura 23.Resultados de flujo de permeación de agua transmembrana con nanopartículas de TiO₂ en tratamiento de agitación magnética y ultrasónica y solo agitación magnética.

Asimismo, en ambos sistemas se comprobó que la presencia de NPs con una concentración menor del 2% permitieron la formación de estructuras porosas abiertas que cedieron el paso de las moléculas de agua a través de la membrana(Yang et al., 2007a). Por el contrario, cuando se tiene un aumento en la concentración de partículas se pudo generar una emulsión estable (Gonzalez Ortiz et al., 2020) donde las partículas cubrieron la gota (sistema con movimiento ultrasónico) o bien presentar una mayor adsorción de las NPs en la interfaz de la gota de agua (Figura 24b) (Santini et al., 2014) que delimitó el tamaño y flujo de permeación en los sistemas con movimiento mecánico.

a) Concentración y mecanismo:

Las entradas de los poros superficiales superior e interior más estrechas

Recubrimiento grueso

en las paredes de los

poros, resistencia del transporte

b) Aumento en la concentración de partículas:



Emulsión estable (ultrasónico)



Mayor adsorción de NPs en las interfaz de la gota (magnético)

Figura 24. Esquemas de comportamiento de NPs en la formación de poros para ambos tratamientos, a) concentración y emulsiones y b) aumento en concentración

Como se mencionó antes, la presencia de NPs de TiO₂ generó una disminución del flujo de permeación de agua transmembrana de más del 70% respecto a la membrana sin NPs (Capitulo 2), siendo las membranas con nanopartículas sin funcionalizar las que tuvieron un menor flujo, es decir que la funcionalización de las NPs propició una disminución en la formación de aglomerados que se vio reflejado en un mayor flujo de dichas membranas (Ayode et al., 2020; Yang et al., 2007a)

No obstante, se han reportado buenos rendimientos en la degradación de contaminantes con flujos de permeación menores a los obtenidos por 1TF y 2T con solo movimiento mecánico (L. Liu et al., 2014; Shaku et al., 2020; Yang et al., 2007a; Zangeneh et al., 2020). Por lo anterior, es que se considera que los valores obtenidos permiten cumplir con el objetivo de las membranas fotocatalíticas al permitir el paso de los contaminantes a través de la membrana a la par de permitir su degradación por la actividad fotocatalítica de las NPs de TiO₂.

Por otra parte, en la Figura 25 se presentan los resultados obtenidos para el diámetro promedio de poro para ambas técnicas evaluadas, donde se observa un aumento en el tamaño del poro en concentraciones menores del 5% en movimiento magnético. De acuerdo con lo reportado por Koe et al. (2020) y Yang et al., (2007) con la presencia de NPs de TiO₂, el tamaño medio de poros aumenta conforme aumenta la carga de NPs en la membrana debido a la mejora en la hidrofilicidad.

Por lo anterior, y considerando el mecanismo de formación de poros de la técnica ECE (Capitulo 2), es probable que la presencia de NPs en la superficie de la membrana, así como la presencia del surfactante permitieron una mayor estabilización de gotas (por el sistema con humedad) en la superficie de la membrana, provocando un crecimiento de los poros (Figura 26a).



Figura 25. Resultados de tamaño promedio de poros en la membrana con nanopartículas de Ti O_2 en tratamiento de agitación magnética y ultrasónica y solo agitación magnética.

De igual forma, se ha reportado (Ayode et al., 2020; Koe et al., 2020) que al agregar una carga de NPs mayor al 2% se presenta un comportamiento contrario, es decir, que el tamaño de poro disminuye, lo anterior debido al aumento en la viscosidad de la solución polimérica que delimita el mecanismo para formar poros, como se puede observar en la muestra 5T (Figura 26b).



Figura 26. Esquemas de comportamiento de NPs en la formación de poros para ambos tratamientos a) con menor concentración de NPs y b) mayor concentración de NPs.

Por lo anterior es que se considera que el tamaño promedio de poro aumentó para las nanopartículas funcionalizadas sin afectar el porcentaje de porosidad de éstas. En el caso de las nanopartículas que no fueron funcionalizadas, éstas pudieron actuar como sólidos estabilizadores de emulsiones que de acuerdo con lo reportado por Arditty et al. (2003), si el contenido de estas nanopartículas es bajo como en 1T provoca una insuficiencia para cubrir completamente las interfaces de la emulsión, por lo que pudieron generar la fusión de las gotas o bien reducir el área interfacial total entre el Tween 20 y el agua, adsorbiéndose de forma irreversible por lo que podría ocasionar una disminución del tamaño. Aunado a lo anterior, las tensiones interfaciales entre el mismo polímero y las nanopartículas permiten la formación de poros interfaciales por la contracción de la fase orgánica durante el proceso de evaporación (Yang et al., 2007a)

Finalmente, los resultados obtenidos en las variables estudiadas, permiten considerar factibles el uso de membranas fotocatalíticas con la técnica ECE y NPs de TiO₂, ya que se han reportado buenos rendimientos en la degradación de contaminantes con flujos de permeación menores a los obtenidos por 1TF y 2T con solo movimiento mecánico (P. S. Liu & Chen, 2014; Shaku et al., 2020; Yang et al.,

2007a; Zangeneh et al., 2020). Es así, que las membranas con NPs de TiO₂ incorporadas en la técnica ECE cumplen con el objetivo de las membranas fotocatalíticas al permitir el paso de los contaminantes a través de la membrana a la par de permitir su degradación por la actividad fotocatalítica.

2. Incorporación de NPs de ZnO en membrana polimérica por técnica ECE

De igual manera que para las NPs de TiO₂, se presentan los resultados de porosidad (Figura 27), flujo de permeación de agua transmembrana (Figura 29), y tamaño promedio de poro de las membranas (Figura 30), con NPs funcionalizadas y prístinas de ZnO con movimiento magnético y con movimiento magnético y ultrasónico.



Figura 27. Resultados de porcentaje de porosidad para membranas con nanopartículas de ZnO con tratamiento de movimiento magnético y ultrasónico y solo movimiento magnético

Los resultados de porosidad muestran un porcentaje más homogéneo sin importar la concentración o si la nanopartícula estaba modificada, lo anterior se relaciona con la presencia de partículas que pueden formar emulsiones Pickering (emulsiones por partículas) las cuales estabilizan a la emulsión una vez que las partículas son adsorbidas en la superficie de la gota, y evita su coalescencia (L. Jiang et al., 2016). La formación de estas emulsiones (Figura 28), también conocidas como "libres de surfactante" se desarrolla a partir de diferentes procesos de emulsificación convencionales como la emulsificación ultrasónica, que genera efectos físicos como turbulencia, ondas de choque o alta cizalladura en el medio con ondas de ultrasonido con frecuencia entre 20-100 kHz por lo que son capaces de formar emulsiones (Pang et al., 2021). Por las condiciones de síntesis y naturaleza de las NPs de ZnO pudieron favorecer la formación de este tipo de emulsiones formando las plantillas para el poro en la membrana.



Figura 28. Formación de emulsiones Pickering por NPs de ZnO

Por otra parte, en la Figura 29 y 30 se presentan los resultados para el flujo de permeación de agua transmembrana y tamaño promedio de poro, donde se observa un aumento de más del doble en ambos resultados, siendo las membranas 2Zn, 2ZnF y 5Zn las que presentaron un flujo de permeación considerable para su uso en el tratamiento fotocatalítico de acuerdo a lo reportado por otros estudios (L. Liu et al., 2014; Shaku et al., 2020; Yang et al., 2007^a; Zangeneh et al., 2020).

Asimismo, se ha reportado que la formación de emulsiones por partículas sólidas se ve influenciado por la concentración, el tamaño y forma de las NPs, ya que partículas grandes tienen un área más grande para entrar en contacto con el polímero y el agua con una energía libre de adsorción mayor (Chevalier & Bolzinger, 2013) razón por la cual existe una mayor variabilidad en la porosidad y el tamaño promedio de poro a diferencia de las membranas con NPs de TiO₂.



Figura 29. Resultados de flujo de permeación de agua transmembrana con nanopartículas de ZnO con tratamiento de movimiento magnético y ultrasónico y solo movimiento magnético

La diferencia en los resultados de flujo de permeación en ambos sistemas radica en las características que presentan las NPs de ZnO ya que de acuerdo con resultados previos dichas NPs se funcionalizaron en un 0.3%, es decir que presenta una propiedad hidrofóbica por lo que la presencia de NPs pudo intervenir en la estabilidad y generación de emulsiones por partículas sólidas cuando se evaluaron en un sistema con movimiento ultrasónico (Wu et al., 2021). La estabilidad de estas emulsiones por este tipo de partículas está relacionado con parámetros como la humectabilidad, concentración, tamaño, forma y relación entre la fase oleosa y la fase acuosa de las partículas (Chevalier & Bolzinger, 2013; Pang et al., 2021), por lo que las NPs que presentan una alta hidrofilicidad (como las NPs de TiO₂ sin funcionalizar) se ven más limitadas para formar este tipo de emulsiones debido a que éstas quedarían totalmente dispersas en la fase acuosa, sin embargo, las NPs funcionalizadas y en general las NPs de ZnO al no presentar esta característica

permiten la humectación parcial del sólido con agua dentro de un medio hidrofóbico permitiendo la formación de estas emulsiones (Figura 28)



Figura 30. Resultados de tamaño promedio de poro en membranas con nanopartículas de ZnO con tratamiento de movimiento magnético y ultrasónico y solo movimiento magnético

A partir de lo anterior, se puede inferir que la ausencia de movimiento ultrasónico en el método de síntesis de membranas fotocatalíticas por la técnica ECE favorece la formación de poros y la interconexión entre ellos por la coalescencia de las gotas, permitiendo el paso de agua a través de la membrana.

4.5.4 Incorporación de NPs prístinas y funcionalizadas a membranas por la técnica ECE.

1.2 <u>Distribución de NPs funcionalizadas y sin funcionalizar en la membrana y</u> su efecto en la formación de poros por la metodología de ECE

Con la finalidad de corroborar los mecanismos de interacción de las NPs durante la formación de la membrana porosa utilizando la técnica de ECE por los diferentes sistemas empleados (con o sin agitación ultrasónica), se seleccionaron las

membranas con mayor y menor flujo de permeación de agua del sistema con movimiento ultrasónico y se realizó la comparativa con la técnica con solo agitación magnética, a partir de los resultados presentados además de resultados de TGA y micrografías por SEM. Es importante mencionar que los análisis de TGA como las micrografías de SEM fueron realizados después de los lavados y evaluación de flujo de permeación y porosidad de las membranas, por lo que se infiere que los resultados obtenidos representan las NPs ancladas a la membrana, debido a afinidad entre la naturaleza de los materiales (NPs funcionalizadas) o bien a las tensiones interfaciales del polímero y las NPs al contraerse la fase orgánica durante el proceso de evaporación de la técnica ECE (Yang et al., 2007a).

En la Tabla 12 se presentan los resultados de las concentraciones reales de NPs en los dos sistemas evaluados donde se puede observar que al aplicar agitación mecánica y ultrasónica existe una disminución de la concentración de NPs respecto a lo esperado. Como se ha mencionado, el carácter hidrofóbico de las NPs modificadas así como el uso de movimiento ultrasónico son características necesarias para la formación de emulsiones por partículas, sin embargo se ha reportado que el uso de tensoactivos en estos sistemas provoca la desestabilización de las emulsiones induciendo el desprendimiento de las partículas ya que éste se adsorbe en la superficie de las partículas y modifican su humectabilidad provocando que estas se hagan hidrofílicas, por lo que en la técnica ECE este fenómeno junto con el lavado de las membranas una vez sintetizadas pudieron provocar su desprendimiento y por tanto una disminución de su concentración (Figura 31a).

Asimismo, dicha desestabilización también es propiciada cuando no se cuenta con suficientes partículas para cubrir completamente la superficie de la gota de emulsión (Figura 31b) (Whitby & Wanless, 2016). Por otra parte, también se ha reportado que, aunque dicho desplazamiento es favorable termodinámicamente, el proceso no es sencillo y necesita de algunos minutos en agitación y una alta concentración de surfactante para generarse (Figura 31c) (Vashisth et al., 2010) razón por la cual dicho comportamiento no se presentó en la muestra 5Zn. Además, Sun et al. (2022) reportó que la fuerza de anclaje de las NPs puede caer rápidamente a medida que

89

el ángulo de contacto se aleja de los 90°, por lo que se estima que en las NPs que no están funcionalizadas existe una mayor probabilidad de desprendimiento.



Figura 31. Comportamiento de NPs en técnica ECE. Desestabilización por comportamiento hidrofílico (a). Formación de emulsiones por partículas (b) y alta concentración de surfactante (c).

De igual manera, en la Figura 32 se presentan las micrografías de las membranas con NPs para el sistema con agitación magnética y ultrasónica (emulsiones por partículas) para 1TF (Figura 32a) y 5Zn (Figura 32b) y con el sistema con solo agitación magnética (emulsiones por surfactante) para 1T (Figura 32c) y 5Zn (Figura 32d). De acuerdo con la naturaleza de la superficie de las NPs y el sistema usado, estas pudieron presentar diferentes comportamientos en los poros de la membrana:

Las NPs formaron una capa rígida en la superficie en parte de la gota como se observa en las muestras 1TF (Figura 32a) y 5Zn (Figura 32b) (marcada con las flechas verdes), que evita la coalescencia entre las gotas (L. Jiang et al., 2016) y por tanto la conectividad de los poros impidiendo el paso del agua a través de ellos como se observó en los resultados de flujo de permeación de agua transmembrana (Figura 26a) para este sistema.

- El aumento en la concentración de NPs forma una estructura de red alrededor de la gota haciéndola más estable (Sun et al., 2022), pero evitando la conexión de sus poros (Figura 32b)
- Las NPs pequeñas pueden adsorberse de forma irreversible en las interfaces de los fluidos amortiguando la coalescencia de las gotas (Santini et al., 2014) como se observa en la membrana 1TF (marcada con flecha naranja)

			Movimiento mecánico + ultrasónico	Movimiento mecánico
Material	Muestra		Concentr	ación real
		teorica (%p/p)	(%p/p)	
TiO ₂	1Ti	1	0.096	0.34
	1TiF		0.20	0.30
ZnO	1ZnF		0.39	0.48
	5Zn	5	1.34	0.95

Tabla 12. Concentración de NPs de TiO₂ y ZnO en membranas fotocatalíticas por ambos sistemas evaluados.

Por otra parte, se ha reportado que las NPs que son hidrofílicas tienden a dispersarse mejor en la fase acuosa de la emulsión, mientras que las partículas hidrofóbicas se dispersan en la fase oleosa (Sun et al., 2022)por lo anterior, es que se espera que las NPs no modificadas con solo agitación magnética tiendan adsorberse en la gota de agua que forma la micela y se posicionen en el centro del poro formado una vez que el agua es evaporada como se muestra en la Figura 32c y 32d.



Figura 32. Micrografías de membranas fotocatalíticas sintetizadas con movimiento mecánico y ultrasónico para a) TiO₂ y b) ZnO y sólo con movimiento mecánico para c) TiO₂ y d) ZnO

Finalmente, con el objetivo de evaluar la inmersión o posicionamiento de las NPs en el sistema de emulsiones simples, en la Figura 33 se presentan las micrografías y análisis EDS para T1 (Figura 33a) y 5Zn (Figura 33b) con agitación magnética, donde se observa la presencia de de NPs de TiO₂ y ZnO (marcado con azul); Si bien en las micrografías no se aprecia fácilmente la presencia de NPs (debido al tamaño de éstas), el análisis de EDS nos permite identificar la presencia de dichas NPs en el medio, ocasionado principalmente por la humectabilidad que las NPs presentan, ya que de acuerdo con lo reportado por_Gonzalez Ortiz et al. (2020), las partículas que se humedecen totalmente (en agua o en la fase oleosa) se mantienen dispersas en ese medio sin poder formar emulsiones como se observó en la Figura 32. Sin embargo, dicha humectabilidad puede modificarse cuando se funcionalizan las NPs. Por lo anterior, es que se estima que en un sistema de emulsiones con tensoactivo donde no se provoque la formación de emulsiones por partículas (con ausencia de agitación ultrasónica) la funcionalización en las NPs permitirá provocar un anclaje de éstas en la interfaz de la gota y el polímero sin llegar a formar una barrera completa entre las gotas que evite su coalescencia, pero si proporcione un contacto con la molécula retenida para su degradación.



Figura 33. Micrografía y análisis EDS del corte transversal de las membranas fotocatalíticas con nanopartículas a) TiO₂ y b) ZnO

4.6 Conclusiones

 Las nanopartículas en tamaño micrométrico y con una funcionalización sin presencia de ácido cítrico presentaron las mejores características (grado de funcionalización, actividad fotocatalítica, tamaño y morfología) para incorporarse en las membranas fotocatalíticas por la técnica ECE

- La técnica ECE se ve afectada principalmente por la formación de emulsiones a partir de la presencia de partículas sólidas con agitación magnética y ultrasónica que estabilizan el sistema y generan emulsiones con ellas, lo que presenta una limitación para la coalescencia de las gotas de emulsión y por tanto la formación de poros conectados dentro de la membrana, disminuyendo el flujo de agua transmembrana.
- La técnica ECE en el método de agitación magnética y ultrasónica se ve modificada principalmente por las nanopartículas funcionalizadas y de ZnO, debido a su parcial hidrofobicidad que permite una mayor interacción con los materiales para generar micelas por partículas sólidas.
- Existe un aumento en el flujo de permeación de agua transmembrana con NPs de TiO₂ y ZnO en el sistema con solo movimiento mecánico ocasionado por la mejora en la interconexión entre los poros que les permite ser consideradas para su uso como membranas fotocatalíticas.
- El uso de tensoactivos, así como la naturaleza y concentración de NPs en las membranas fotocatalíticas provocaron la desestabilización de las emulsiones por partículas generando su desprendimiento y por lo tanto la disminución de su concentración final en la membrana.
- Se estima que, en un sistema de emulsiones con tensoactivo, la funcionalización en las NPs permitirá provocar un anclaje de éstas en la interfaz de la gota y el polímero sin llegar a formar una barrera.
- La técnica de incorporación de NPs con solo agitación magnética presento las mejores características de flujo de permeación de agua, tamaño promedio de poro y porosidad para considerarse en el uso de tratamiento de aguas residuales.
4.7 Referencias

Aggelopoulos, C. A., Dimitropoulos, M., Govatsi, A., Sygellou, L., Tsakiroglou, C. D., & Yannopoulos, S. N. (2017). Influence of the surface-to-bulk defects ratio of ZnO and TiO2on their UV-mediated photocatalytic activity. Applied Catalysis B: Environmental, 205, 292–301. <u>https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.12.023</u>

Alvarado, J., Acosta, G., & Perez, F. (2016). Study of the effect of the dispersion of functionalized nanoparticles TiO2 with photocatalytic activity in LDPE. Polymer Degradation and Stability, 134, 376–382. https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2016.11.009

Arditty, S., Whitby, C. P., Binks, B. P., Schmitt, V., & Leal-Calderon, F. (2003).
Some general features of limited coalescence in solid-stabilized emulsions.
European Physical Journal E, 11(3), 273–281.
https://doi.org/10.1140/epje/i2003-10018-6

Ayode, T., Jiang, D., Ouyang, Y., Ahmedelbadawi, M., Elamin, M., & Li, S. (2020). Photocatalytic degradation of Rhodamine B using CaCu 3 Ti 4 O 12 embedded polyethersulfone hollow fi ber membrane. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 83, 145–152. <u>https://doi.org/10.1016/j.jiec.2019.11.022</u>

Baek, S., Hee, S., Kumar, N., & Toborek, M. (2017). Antibacterial effect and toxicity pathways of industrial and sunscreen ZnO nanoparticles on Escherichia coli. Journal of Environmental Chemical Engineering, 5(3), 3024–3032. https://doi.org/10.1016/j.jece.2017.06.009

Berger, T. E., Regmi, C., Schäfer, A. I., & Richards, B. S. (2020). Photocatalytic degradation of organic dye via atomic layer deposited TiO2–ceramic membranes in single-pass flow-through operation. Journal of Membrane Science, 118015. <u>https://doi.org/10.1016/j.memsci.2020.118015</u>

Cao, J., Cheng, Z., Kang, L., Zhang, Y., Zhao, X., Zhao, S., & Gao, B. (2017). Novel anti-fouling polyethersulfone/polyamide 66 membrane preparation for air filtration by electrospinning. Materials Letters, 192, 12–16. https://doi.org/10.1016/j.matlet.2017.01.037

Chevalier, Y., & Bolzinger, M. A. (2013). Emulsions stabilized with solid nanoparticles: Pickering emulsions. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 439, 23–34. https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2013.02.054

España Sánchez, B. L. (2010). Modificación superficial de peliculas de nanocompuestos de polimeros semicrsitalinos/nanopartículas de plata mediante plasma. Estudio de morfologia y las propiedades antimicrobianas.

Gonzalez Ortiz, D., Pochat-Bohatier, C., Cambedouzou, J., Bechelany, M., &Miele, P. (2020). Current Trends in Pickering Emulsions: Particle Morphology andApplications.Engineering,6(4),468–482.https://doi.org/10.1016/J.ENG.2019.08.017

Jacangelo, J. G., Watson, M., & Buckley, C. A. (1996). Tratamiento de agua por procesos de membrana. Microfiltración. In Water Treatment Membrane Processes.

Jalili, M. M., Davoudi, K., Zafarmand Sedigh, E., & Farrokhpay, S. (2016). Surface treatment of TiO2 nanoparticles to improve dispersion in non-polar solvents. Advanced Powder Technology, 27(5), 2168–2174. https://doi.org/10.1016/j.apt.2016.07.030

Jiang, L., Li, S., Yu, W., Wang, J., Sun, Q., & Li, Z. (2016). Interfacial study on the interaction between hydrophobic nanoparticles and ionic surfactants. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 488, 20–27. https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2015.10.007

Jolivet, J. P., Cassaignon, S., Chanéac, C., Chiche, D., Durupthy, O., & Portehault, D. (2010). Design of metal oxide nanoparticles: Control of size, shape, crystalline structure and functionalization by aqueous chemistry. Comptes Rendus Chimie, 13(1–2), 40–51. <u>https://doi.org/10.1016/j.crci.2009.09.012</u>

Kim, B., Kim, D., Cho, D., & Cho, S. (2003). Bactericidal effect of TiO2 photocatalyst on selected food-borne pathogenic bacteria. Chemosphere, 52(1), 277–281. <u>https://doi.org/10.1016/S0045-6535(03)00051-1</u>

Koe, W. S., Chong, W. C., Pang, Y. L., Koo, C. H., Ebrahim, M., & Mohammad, A. W. (2020). Novel nitrogen and sulphur co-doped carbon quantum dots/titanium oxide photocatalytic membrane for in-situ degradation and removal of pharmaceutical compound. Journal of Water Process Engineering, 33(November 2019), 101068. https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2019.101068

Kumaran, N. N., & Muraleedharan, K. (2017). Photocatalytic activity of ZnO and Sr 2+ doped ZnO nanoparticles. Journal of Water Process Engineering, 17(May), 264–270. <u>https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2017.04.014</u>

Li, W., Li, B., Meng, M., Cui, Y., Wu, Y., Zhang, Y., Dong, H., & Feng, Y. (2019). Bimetallic Au/Ag decorated TiO2 nanocomposite membrane for enhanced photocatalytic degradation of tetracycline and bactericidal efficiency. Applied Surface Science, 487(April), 1008–1017. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.05.162

Li, Y., Xie, W., Hu, X., Shen, G., Zhou, X., Xiang, Y., Zhao, X., & Fang, P. (2010). Comparison of dye photodegradation and its coupling with light-to-electricity conversion over TiO2 and ZnO. Langmuir, 26(1), 591–597. <u>https://doi.org/10.1021/la902117c</u>

Liu, L., Chen, H., & Yang, F. (2014). Enhancing membrane performance by blending ATRP grafted PMMA-TiO 2 or PMMA-PSBMA-TiO2 in PVDF. Separation and Purification Technology, 133, 22–31. https://doi.org/10.1016/j.seppur.2014.06.015

Liu, P. S., & Chen, G. F. (2014). General Introduction to Porous Materials. Porous Materials, 1–20. <u>https://doi.org/10.1016/B978-0-12-407788-1.00001-0</u>

Pang, B., Liu, H., & Zhang, K. (2021). Recent progress on Pickering emulsions stabilized by polysaccharides-based micro/nanoparticles. Advances in Colloid

 and
 Interface
 Science,
 296(August),
 102522.

 https://doi.org/10.1016/j.cis.2021.102522

Payra, S., Challagulla, S., Bobde, Y., Chakraborty, C., Ghosh, B., & Roy, S. (2019). Probing the photo- and electro-catalytic degradation mechanism of methylene blue dye over ZIF-derived ZnO. Journal of Hazardous Materials, 373(March), 377–388. <u>https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.03.053</u>

Pimentel, R. C., & Martín-martínez, E. S. (2014). Dispersión de luz dinámica en la determinación de tamaño de nanopartículas poliméricas. Lat. Am. J. Phys. Educ., 8, 1–5. <u>https://doi.org/10.1016/j.estger.2014.09.005</u>

Plantz, P. E. (2009). Self-paced Tutorial for Microtrac FLEX Software (Stepwise Approach to Learning and Understanding how to Use FLEX). SL-AN-15 Rev C.

Rivera, Ma. C. (2011). Uso del ZnO en la degradación del triclosan mediante irradiación de luz UV.

Rong, M. Z., Zhang, M. Q., & Ruan, W. H. (2006). Surface modification of nanoscale fillers for improving properties of polymer nanocomposites: a review. Materials Science and Technology, 22(7), 787–796. https://doi.org/10.1179/174328406X101247

Santini, E., Guzmán, E., Ferrari, M., & Liggieri, L. (2014). Emulsions stabilized by the interaction of silica nanoparticles and palmitic acid at the water-hexane interface. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 460, 333–341. <u>https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2014.02.054</u>

Shaku, K. M., Dlamini, L. N., & Malinga, S. P. (2020). Highly efficient photocatalytic hyperbranched polyethyleneimine/bismuth vanadate membranes for the degradation of triclosan. International Journal of Environmental Science and Technology, 17(6), 3297–3312. <u>https://doi.org/10.1007/s13762-020-02699-</u>

9

Shi, Y., Huang, J., Zeng, G., Cheng, W., & Hu, J. (2019). Photocatalytic membrane in water purification: is it stepping closer to be driven by visible light? Journal of Membrane Science, 584(January), 364–392. https://doi.org/10.1016/j.memsci.2019.04.078

SINORG. (2016). Ácido Carboxilicos. In 1 (Vol. 1, Issue 1, p. 1). http://www.sinorg.uji.es/Docencia/QO/tema11QO.pdf

Soleimani, E., & Taheri, R. (2017). Synthesis and surface modification of CuO nanoparticles: Evaluation of dispersion and lipophilic properties. Nano-Structures & Nano-Objects, 10, 167–175. <u>https://doi.org/10.1016/j.nanoso.2017.05.002</u>

Štrbac, D., Aggelopoulos, C. A., Štrbac, G., Dimitropoulos, M., Novaković, M., Ivetić, T., & Yannopoulos, S. N. (2018). Photocatalytic degradation of Naproxen and methylene blue: Comparison between ZnO, TiO2 and their mixture. Process Safety and Environmental Protection, 113, 174–183. <u>https://doi.org/10.1016/j.psep.2017.10.007</u>

Sun, Z., Yan, X., Xiao, Y., Hu, L., Eggersdorfer, M., Chen, D., Yang, Z., & Weitz, D. A. (2022). Pickering emulsions stabilized by colloidal surfactants: Role of solid particles. Particuology, 64, 153–163. https://doi.org/10.1016/J.PARTIC.2021.06.004

Trandafilović, L. V., Jovanović, D. J., Zhang, X., Ptasińska, S., & Dramićanin, M. D. (2017). Enhanced photocatalytic degradation of methylene blue and methyl orange by ZnO:Eu nanoparticles. Applied Catalysis B: Environmental, 203, 740–752. <u>https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.10.063</u>

Vashisth, C., Whitby, C. P., Fornasiero, D., & Ralston, J. (2010). Interfacial displacement of nanoparticles by surfactant molecules in emulsions. Journal of Colloid and Interface Science, 349(2), 537–543. https://doi.org/10.1016/j.jcis.2010.05.089 Whitby, C. P., & Wanless, E. J. (2016). Controlling Pickering Emulsion Destabilisation: A Route to Fabricating New Materials by Phase Inversion. Materials. <u>https://doi.org/10.3390/ma9080626</u>

Wu, M., Zhou, Z., Yang, J., Zhang, M., Cai, F., & Lu, P. (2021). ZnO nanoparticles stabilized oregano essential oil Pickering emulsion for functional cellulose nanofibrils packaging films with antimicrobial and antioxidant activity. International Journal of Biological Macromolecules, 190(July), 433–440. https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2021.08.210

Yang, Y., Zhang, H., Wang, P., Zheng, Q., & Li, J. (2007). The influence of nanosized TiO2 fillers on the morphologies and properties of PSF UF membrane. Journal of Membrane Science, 288(1–2), 231–238. https://doi.org/10.1016/J.MEMSCI.2006.11.019

Ying, Y., Ying, W., Li, Q., Meng, D., Ren, G., Yan, R., & Peng, X. (2017). Recent advances of nanomaterial-based membrane for water purification. Applied Materials Today, 7, 144–158. <u>https://doi.org/10.1016/j.apmt.2017.02.010</u>

Zangeneh, H., Rahimi, Z., Zinatizadeh, A. A., Razavizadeh, S. H., & Zinadini, S. (2020). L-Histidine doped-TiO2-CdS nanocomposite blended UF membranes with photocatalytic and self-cleaning properties for remediation of effluent from a local waste stabilization pond (WSP) under visible light. Process Safety and Environmental Protection, 136, 92–104. https://doi.org/10.1016/j.psep.2020.01.022

Zhao, X., Lv, L., Zhang, W., Zhang, S., & Zhang, Q. (2011). Polymer-supported nanocomposites for environmental application: A review. Chemical Engineering Journal, 170(2), 381–394. <u>https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.02.071</u>

CAPÍTULO 5

DESEMPEÑO DE MEMBRANAS FOTOCATALÍTICAS CON NPS DE TiO₂ Y ZnO PARA EL CONTROL DE ENSUCIAMIENTO ORGÁNICO DURANTE LA FILTRACIÓN DE AGUA

5.1 Antecedentes

En la actualidad las membranas se han utilizado en áreas como desalinización, potabilización de agua y tratamiento de aguas residuales (Tian et al., 2022) debido a su alto rendimiento y bajo costo. Sin embargo, en el caso específico del tratamiento de aguas residuales, la gran variedad de contaminantes presentes y su alta estabilidad química para ser degradados por métodos biológicos dificulta su tratamiento y manejo.

De la misma forma, durante la operación de un sistema de filtración por membranas, es común que el flujo de filtrado (agua tratada) disminuya, o que la presión para mantener un flujo constante de agua tratada aumente. Esto se debe principalmente al taponamiento de los poros provocado por el tamaño, la naturaleza química de los elementos, o la adsorción por las interacciones electrostáticas entre los elementos y la membrana que obstruyen el paso del agua (Figura 32) (González-Camejo et al., 2023), ya que se ha reportado que más del 50% del flujo de agua transmembrana puede atravesar menos del 20% de los poros, por lo que propicia el ensuciamiento de la membrana por la obstrucción de las partículas a medida que pasan por los poros de distintos tamaños (Mansouri et al., 2013).

El ensuciamiento de las membranas puede considerarse como reversible cuando se trata de una deposición sobre la membrana o bien irreversible cuando el ensuciamiento es interno y causado por la adsorción en los poros de la membrana (Miura et al., 2007). Dicha obstrucción puede ser reversible con solo aplicar un flujo contrario al flujo de servicio, o puede ser necesaria la adición de químicos para disolver la incrustación. La operación anterior tiene implicaciones importantes para la operación de sistemas de tratamiento de agua por membranas ya que aumenta

los costos operativos y energéticos del tratamiento de agua (Mehmood et al., 2021; Tian et al., 2022).



Figura 32. Ensuciamiento orgánico en membranas

De manera particular el ensuciamiento orgánico, es el taponamiento de los poros de la membrana por moléculas orgánicas de gran tamaño, por lo que es uno de los principales desafíos que presenta la filtración por membranas a gran escala para el tratamiento de aguas residuales (C. Li et al., 2022; Miura et al., 2007; Yao et al., 2023). Diferentes estudios han reportado que las concentraciones de varios contaminantes en agua se encuentran en rangos de ng/L y µg/L, no obstante, los sistemas convencionales de tratamiento de aguas residuales no logran eliminarlos de manera efectiva, por lo que la degradación in situ por procesos de filtración de membranas y fotocatálisis no solo mejoran la eliminación de estos contaminantes, si no que limita la acumulación de ellos en la membrana para evitar o eliminar el ensuciamiento sobre ella (Gao et al., 2020).

Entre los métodos que existen para retirar el ensuciamiento orgánico de las membranas se encuentra el lavado a contracorriente aproximadamente cada 30 min, o bien la limpieza química con una frecuencia que va desde una vez por día hasta una vez por mes dependiendo del tipo de membrana y calidad del agua a tratar (Figura 33). Sin embargo, el uso de estas técnicas de limpieza para membranas también compromete su vida útil y selectividad (Tse et al., 2018;

Warsinger et al., 2018a). El taponamiento orgánico de membranas es un tema estudiado ampliamente en la literatura científica (A. Kim et al., 2022; Tse et al., 2018; Warsinger et al., 2018a), la mayoría de los estudios toma un enfoque en el cual se modifica la química superficial de la membrana, incorpora compuestos antiadherentes, o aumenta la hidrofilicidad de la membrana para evitar la formación de depósitos de materia orgánica. Sin embargo, pocos estudios revisan nuevas alternativas de recuperación de flujo transmembrana con procesos fotocatalíticos.





Figura 33. Procesos actuales para la limpieza de ensuciamiento de membranas.

Las membranas fotocatalíticas (Figura 34) unen en un solo sistema los procesos de filtración por membrana y la fotocatálisis heterogénea (Adán et al., 2017; Jacangelo et al., 1996; Sheikh et al., 2020; Shi et al., 2019; Zakeritabar et al., 2018) utilizando nanopartículas (NPs) como de dióxido de titanio (TiO₂) y oxido de zinc (ZnO) inmersas en el polímero que forma la membrana. Así, al irradiar la membrana fotocatalítica con luz UV, las nanopartículas generan radicales altamente oxidantes (Sheikh et al., 2020; Trandafilović et al., 2017; X. Zhao et al., 2011) los cuales pueden reaccionar y facilitar la eliminación de la materia orgánica, reduciendo el ensuciamiento, y generando una alta calidad de permeado. Aunado a lo anterior

facilita la recuperación del fotocatalizador (NPs) una vez que es utilizado (Koe et al., 2020; C. Li et al., 2022; Yang et al., 2007b).



Figura 34. Filtración y degradación in situ de membranas fotocatalíticas.

En este sentido, se presentan los resultados obtenidos en la evaluación de membranas hibridas por la técnica ECE para la eliminación de ensuciamiento orgánico, tomando como materia orgánica modelo lignina concentrada en un pH básico, ya que se ha reportado que dichas condiciones se logra un posicionamiento de está generando ensuciamiento sobre y dentro de la membrana (Courbalay et al., 2021). Además, se ha demostrado que los procesos de oxidación avanzada como la fotocatálisis presentan una alternativa innovadora para lograr la degradación de lignina en diferentes subproductos (Sharma et al., 2020).

5.2 Hipótesis

La implementación de membranas fotocatalíticas con nanopartículas funcionalizadas, permitirán mejorar los procesos de filtración de membrana al recuperar sus propiedades filtrantes disminuyendo y/o evitando el ensuciamiento orgánico en ellas a partir de un proceso de fotocatálisis.

104

5.3 Objetivos

General

 Evaluar el desempeño de las membranas fotocatalíticas por la técnica ECE con diferente tipo de nanopartícula funcionalizada y sin funcionalizar para disminuir y/o recuperar las propiedades filtrantes de la membrana después de su ensuciamiento por materia orgánica.

Específicos

- Evaluar la saturación y ensuciamiento de las membranas fotocatalíticas por la técnica ECE utilizando lignina como molécula orgánica modelo.
- Caracterizar y comparar las propiedades filtrantes de las membranas fotocatalíticas antes y después de su ensuciamiento con materia orgánica.
- Valorar la capacidad de recuperación del flujo de permeación de agua transmembrana de las membranas fotocatalíticas elaboradas por la técnica ECE a partir de un sistema de filtración y fotocatálisis.

5.4 Materiales y métodos

Para estimar la mejora en el control del ensuciamiento de las membranas a partir de un proceso fotocatalítico en membranas hibridas sintetizadas por la técnica ECE, se tomaron en cuenta los resultados de porcentaje de porosidad, diámetro promedio de poro y flujo de permeación de agua transmembrana por la técnica de solo agitación magnética obtenidos en el Capítulo 4.

Como se mencionó en el Capítulo 2 y Capitulo 4, la síntesis de las membranas fotocatalíticas por la técnica ECE consistió principalmente en la formación de poros a partir de micelas (poros internos) y la condensación de gotas de agua en la superficie de la membrana (poros externos), en donde se incorporaron las NPs de TiO₂ y ZnO con agitación magnética para propiciar su dispersión en la parte externa e interna de la membrana a la par de permitir la formación de los poros y la

interconexión entre ellos además de propiciar la eliminación de la materia orgánica a lo largo de la membrana.

Asimismo, como se observó en el Capítulo 4 el porcentaje de porosidad, el flujo de permeación de agua y el tamaño promedio de poro se ven afectadas por la concentración y tipo de NPs, siendo las membranas con TiO₂ y ZnO en una concentración al 2% (p/p) respecto al polímero las que presentan las mejores condiciones para evaluar la disminución y/o eliminación del ensuciamiento orgánico en ellas. Lo anterior, debido a que estas membranas presentaron un flujo de permeación considerable para su uso en el tratamiento fotocatalítico de acuerdo a estudios reportados (L. Liu et al., 2014; Shaku et al., 2020; Yang et al., 2007a; Zangeneh et al., 2020). Además, las membranas con esta concentración presentaron estructuras porosas abiertas para el paso de agua a través de ellas (Yang et al., 2007a), ya que de acuerdo a los resultados obtenidos en la síntesis de membranas fotocatalíticas, una concentración mayor de NPs puede generar un recubrimiento grueso en las paredes que impida que se lleve el proceso de filtración, además, de provocar una disminución en el tamaño de poro (Ayode et al., 2020; Koe et al., 2020), que afectaría la sinergia entre el proceso de filtración y fotocatálisis.

A partir de lo anterior en este capítulo se presenta la evaluación de cinco membranas diferentes, dos con nanopartículas de TiO₂ sin funcionalizar (2T) y funcionalizada (2TF) y dos con nanopartículas de ZnO sin funcionalizar (2Zn) y funcionalizada (2ZnF), así como una membrana control sin nanopartículas. Las membranas se evaluaron por dos procesos diferentes 1) con irradiación UV y agitación constante (fotocatálisis) y 2) solo con agitación sin presencia de irradiación.

106

5.4.1 Pruebas de degradación de materia orgánica por membranas hibridas

Con la finalidad de validar que las membranas hibridas son capaces de degradar la materia orgánica modelo que se utilizarán en las pruebas de filtración, se desarrollaron pruebas de saturación de la membrana con materia orgánica y su posterior degradación al ser irradiadas por luz ultravioleta. La materia orgánica modelo utilizada para las pruebas de ensuciamiento orgánico fue lignina comercial (Sigma-Aldrich) que se ajustó a pH ácido para lograr su aglomeración.

Para representar el ensuciamiento de las membranas y evaluar su efecto en el taponamiento de los poros, así como la eliminación de las incrustaciones provocadas, se hicieron pruebas en lote con una solución concentrada de lignina en donde se colocaron secciones de membranas con un área de 1 cm² y se mantuvo en agitación durante 24 horas para saturar los poros de la membrana con materia orgánica. Posteriormente, las membranas saturadas se retiraron de la solución y se colocaron en un vaso de precipitado con 20 mL de agua desionizada. Finalmente, se hicieron las dos evaluaciones para remover la incrustación orgánica 1) para las membranas con irradiación UV, donde las membranas de 1 cm² se colocaron en el sistema fotocatalítico esquematizado en la Figura 35 por 24 horas y 2) para el sistema sin irradiación UV donde se siguieron las mismas condiciones mencionadas exceptuando la irradiación de las membranas. Para la estimación y comparación antes y después del ensuciamiento orgánico provocado se tomaron en cuenta los valores obtenidos para el porcentaje de porosidad y flujo de permeación de agua transmembrana reportados en el Capítulo 4 y se calculó el porcentaje de porosidad al final de cada tratamiento siguiendo la metodología que se mencionó en el Capítulo 2. Las mediciones se hicieron por cuadruplicado para disminuir el error.



Figura 35. Sistema Fotocatalítico para evaluación en un sistema en lote con agitación constante para evaluación de 24 horas.

Por otra parte, la evaluación de la estructura de los poros después de 24 horas en los procesos mencionados, se realizó a través del análisis de microscopia electrónica de barrido (SEM), con el equipo FESEM-Helios en un voltaje de 20 Kv con alto vacío y recubiertas con oro.

Asimismo, después del tratamiento por 24 horas (con o sin irradiación UV), se recolecto el agua desionizada de cada membrana y se evaluó por espectroscopia de absorción UV-visible (6715 UV-Vis. Spectrophotometer JENWAY). Lo anterior, con la finalidad de identificar la eliminación del ensuciamiento de la materia orgánica a partir de la degradación de la lignina al detectar la presencia de diferentes señales.

5.4.2 Caracterización de membranas fotocatalíticas con TiO₂ funcionalizado, saturadas con lignina en sistema de tanque agitado y fotocatálisis.

De acuerdo a los resultados obtenidos en la sección anterior, se seleccionó la membrana de TiO₂ funcionalizado (2TF) y una membrana control (sin la presencia de NPs) para evaluar la capacidad de eliminación de ensuciamiento y recuperación de flujo de permeación de agua en un sistema de filtración y fotocatálisis en un tanque agitado y posteriormente se caracterizaron sus propiedades filtrantes, así como los índices de recuperación de la membrana ante el ensuciamiento reversible e irreversible.

Las pruebas de filtración y recuperación de flujo de agua transmembrana, se realizaron en una celda de filtración sin salida (dead end) de flujo perpendicular (Amicon® Stirred Cell) presurizada a 10 psi. El flujo de la celda fue medido durante todo el experimento, mediante el registro de la masa del agua filtrada a través de la membrana, utilizando una balanza analítica de acuerdo al esquema que se muestra en la Figura 36 (Song et al., 2014).



Figura 36. Sistema de filtración y fotocatálisis utilizado en la evaluación de las membranas. Primer ciclo con agua desionizada, segundo ciclo con lignina concentrada hasta lograr taponamiento y tercer ciclo con agua después de irradiarse 24 horas.

Para obtener los datos de flujo de agua transmembrana, se llevó a cabo con la modificación a la metodología seguida por Tripathi and Pandey (2014); J. Li et al. (2019). La evaluación se realizó al pasar 100 mL de 3 soluciones distintas. Inicialmente se filtraron 100 mL de agua desionizada; posteriormente se cambió la solución por una solución de lignina concentrada (2000 mg/l), hasta lograr un taponamiento o una alta disminución del flujo inicial (goteo retardado); para evaluar la recuperación de la porosidad de la membrana, la solución por encima de la membrana se cambió por agua desionizada y se irradió con luz UV durante 24 horas sin permitir el flujo de agua; finalmente, transcurrido el tiempo de irradiación UV, se evaluó nuevamente el flujo de la membrana. El cálculo de flujo se hizo a partir de los datos obtenidos y con el uso de la Ecuación 6.

Donde: J= Flujo transmembrana (L/m²h) V= Volumen del permeado (L) A= Área efectiva de la membrana (m²) t= Tiempo de permeación (h)

Finalmente, se calcularon las relaciones de recuperación de flujo (FRR), ensuciamiento irreversible (IFR), ensuciamiento reversible (RFR) y ensuciamiento total (TFR), para un mayor entendimiento de la resistencia al ensuciamiento de las membranas a partir de la molécula modelo utilizada (Boruah et al., 2020; Mishra & Mukhopadhyay, 2018).

FRR (%) = $\frac{J_2}{J} \times 100$	Ecuación 7
IFR $(\%) = 100 - FRR (\%)$	Ecuación 8
RFR (%) = $\frac{J_{2}-J_{1}}{J} \times 100$	Ecuación 9
TFR (%) = $\frac{J-J_1}{J} \times 100$	Ecuación 10

Donde:

J= Flujo de permeación obtenido a una presión estable con agua (L/m²h) J₁= Flujo de permeación con alimentación de materia orgánica (L/m²h) J₂= Flujo de permeación obtenido después de limpieza (L/m²h)

5.5 Resultados y discusión

Si bien las concentraciones evaluadas en el tratamiento de aguas residuales son bajas, se utilizó lignina concentrada como materia orgánica modelo con la finalidad de provocar el taponamiento de los poros de la membrana de manera efectiva y poder evaluar el comportamiento de ésta ante un proceso de filtración y fotocatálisis. Los resultados obtenidos de la recuperación del flujo de permeación de agua como alternativa para el control de incrustaciones orgánicas, así como el comportamiento de la membrana por el proceso fotocatalítico se presentan en las siguientes secciones.

5.5.1 Ensuciamiento y recuperación de porosidad de membranas fotocatalíticas durante pruebas en lote

Las pruebas de ensuciamiento de membranas hibridas en lote fueron realizadas con la finalidad de reconocer de manera preliminar el potencial de degradación de lignina depositadas en los poros de las distintas membranas evaluadas. Durante estas pruebas, el ensuciamiento de la membrana, así como el desempeño de cada membrana fotocatalítica para remover la incrustación orgánica, fueron evaluadas mediante la recuperación de la porosidad posterior a irradiar la membrana fotocatalítica con luz UV (fotocatálisis) o sin irradiación. Los resultados de porosidad después de estas pruebas iniciales se muestran en la Tabla 13, en donde se observa que existe un taponamiento de las membranas casi en su totalidad y las cuales tiene una recuperación mayor cuando las membranas son irradiadas con luz UV, siendo 2TF y 2Zn las muestras que presentan mayor recuperación respecto aquellas que no fueron irradiadas. Asimismo, los resultados obtenidos para las membranas de 2TF y 2Zn igualan los datos observados previamente, en donde se demostró la actividad fotocatalítica de las nanopartículas funcionalizadas obteniéndose una mayor decoloración de azul de metileno (>40%) por dichas NPs (Capitulo 4), se estima que la recuperación de las membranas fue producida por los radicales OH- generados por el proceso de fotocatálisis. Aunado a lo anterior se comprueba que las nanopartículas modificadas e inmersas en la membrana mantienen su actividad fotocatalítica.

Membrana	Porosidad inicial (%)	Porosidad sin irradiación (%)	Porosidad con irradiación (fotocatálisis) (%)
2T	30.3	4.3±0.5	4.9±0.1
2TF	34.9	4.1±0.1	6.1±0.9
2Zn	18.9	1.4±0.1	4.4±0.6
2ZnF	21.6	4.4±1.9	4.7±1.4

Tabla 13. Porcentaje de porosidad inicial y después de irradiación UV (fotocatálisis) y sin irradiación UV.

2T=Membrana con TiO_2 en concentración al 2% (p/p); 2TF=Membrana con TiO_2 funcionalizado en concentración al 2% (p/p); 2Zn=Membrana con ZnO en concentración al 2% (p/p); 2Zn=Membrana con ZnO funcionalizado en concentración al 2% (p/p)

Asimismo, la formación de depósitos de materia orgánica en la superficie de la membrana se debe a la compatibilidad entre la superficie de la membrana fotocatalíticas y la naturaleza química de la materia orgánica. Por un lado, la materia orgánica que puede estar presente en fuentes de agua potable se caracteriza por tener una naturaleza química hidrofílica debido a la presencia de grupos funcionales oxigenados en su estructura (Zularisam et al., 2006). Esto es similar para la lignina, que fue utilizada como materia orgánica modelo en la presente investigación (Yong et al. 2019). Por otro lado, la incorporación de nanopartículas de naturaleza hidrofílica como el TiO₂ y ZnO en la superficie de la membrana polimérica, incrementa la polaridad de la membrana, haciéndola más afín a la formación de depósitos de materia orgánica. Este efecto ya se encuentra reportado anteriormente en la literatura, en donde la inmovilización de fotocatalizadores en la superficie de las membranas mejora sus propiedades contra el fouling y sus características del flujo al convertirla en una superficie hidrofílica (Boruah et al., 2020; Koe et al., 2020; W. Li et al., 2019).

Aunado a lo anterior, se estima que al tener NPs parcialmente funcionalizadas, estas permitirán generar una membrana heterogénea en donde se tenga una sinergia de propiedades hidrofóbicas (por la naturaleza del polímero y las NPs funcionalizadas) e hidrofílicas (por la presencia de NPs sin modificar).

Como se mencionó anteriormente, la afinidad de cada membrana por la lignina está relacionado con la hidrofilicidad de cada una de las membranas. Esta característica

depende de sus propiedades texturales, además de la cantidad de grupos funcionales hidrófilos, proporcionados en este caso por las partículas. Además, durante la formación de incrustaciones orgánicas, existe una fracción que es fácilmente removida de la membrana mediante un proceso de lavado. A esta fracción se le conoce como incrustaciones reversibles, mientras que las incrustaciones orgánicas que no son posible de remover con el lavado con agua debido a su posicionamiento dentro de los poros, se conocen como incrustaciones irreversibles (Boruah et al., 2020).



Figura 37. Espectro UV/Vis de agua después de 24 horas sin irradiación UV (a,b) y con irradiación UV (fotocatálisis) (c,d).

La Figura 37 muestra el espectro UV/Vis de la solución en donde se colocaron las membranas sin irradiación UV (Figura 37a,37b) y con irradiación UV (Figura 37c,

37d) después del tiempo de evaluación. Se presentan los resultados en el rango completo de medición y el detalle de las bandas en un rango de 150 a 400 nm con la finalidad de observar la presencia de las diferentes bandas. Asimismo, a partir de los espectros obtenidos se hace la estimación que a mayor absorbancia es mayor la concentración de los componentes (Díaz et al., 1984), por lo que se observa que en las membranas sin irradiación UV existe una mayor liberación de lignina en el medio al presentar una mayor absorbancia respecto a las membranas irradiadas, siendo la muestra 2Zn la que presenta mayor concentración, seguida por 2T y finalmente las muestras funcionalizadas. Lo anterior se atribuye a la agitación constante y las características que las NPs le dan a la membrana (hidrofilicidad) propiciando una liberación de la materia orgánica modelo (Figura 38). Por lo que se estima que existe una relación directamente proporcional de acuerdo al grado de funcionalización y la concentración de lignina observada en la solución, ocasionada por la afinidad de los grupos polares presentes en las NPs sin funcionalizar, la lignina y el agua; a diferencia de las NPs funcionalizadas que disminuyen esta afinidad al presentar propiedades hidrofóbicas.



Figura 38. Comportamiento de NPs en superficie de membrana y su relación con el grado de funcionalización

Finalmente, en la Figura 37c y Figura 37d se presentan los resultados del desempeño de las membranas hibridas para la remoción de las incrustaciones orgánicas que no fue posible remover con el lavado con agua (incrustación irreversible). De acuerdo a lo reportado, las membranas fotocatalíticas (irradiadas con UV) se dividen en dos partes, la parte superficial y la interna, siendo la parte

superficial donde se espera se lleven la mayoría de las reacciones al estar más expuesta a la luz, sin embargo, se estima que la recuperación en la porosidad (Tabla 13) después de la actividad fotocatalítica pudo deberse a las reacciones químicas superficiales e internas en la membrana ya que se ha reportado la difusión del radical OH- en rangos de 10⁻³ a 10⁻⁵ mm (Gao et al., 2020), por lo que el radical pudo reaccionar con la molécula en la superficie e internamente ocasionando una menor liberación de lignina o bien subproductos de las reacciones como la banda en 282 nm (en mayor concentración para 2T) que se presenta en la Figura 37d, la cual ha sido reportada para la presencia de cadenas no saturadas y grupos hidroxilo fenólicos no conjugados a partir de un proceso fotocatalítico (Sharma et al., 2022).

Lo anterior también se pudo apreciar a partir de las micrografías superficiales de las membranas (Figura 39) en donde se observa que para las membranas con NPs de TiO₂ sin funcionalizar (Figura 39a) se presenta un daño con pequeñas fisuras sin presencia de lignina en su superficie en comparación de las membranas sin irradiación UV (Figura 39b). Asimismo, la membrana que presento el menor daño por el proceso fotocatalítico fue 2TF al tener pequeñas fisuras y poca presencia de lignina como se ha reportado para otras modificaciones de TiO₂ para membranas de osmosis inversa (Hu et al. 2022).

Por otra parte, para las membranas con ZnO irradiadas con UV (Figura 39e y 39g) se observa que de manera general existe un mayor daño en la superficie de la membrana al presentar huecos de mayor tamaño; como se mencionó anteriormente las NPs de ZnO fueron las que presentaron mayor actividad fotocatalítica aun siendo modificadas, por lo que al ser irradiadas con luz UV generaron un daño a la matriz polimérica a partir de reacciones fotocatalíticas indiferenciadas hacia la membrana o la materia orgánica (Gao et al., 2020).

No obstante, de manera general la funcionalización en ambos tipos de NPs (TiO₂ y ZnO) permitió disminuir los daños a la membrana relacionado con su grado de funcionalización, ya que para TiO₂ se tuvo una funcionalización de 6.8% mientras

115

que para ZnO la funcionalización fue de 0.3%, razón por la cual presentó mayor daño respecto a TiO₂.



Figura 39. Micrografías SEM de membranas después de 24 horas en irradiación UV (a,c,e,g) y sin irradiación UV (b,d,f,h) para TiO₂ y ZnO funcionalizado y si funcionalizar

5.5.2 Ensuciamiento y recuperación de flujo de permeado de membrana hibrida mediante irradiación UV.

Con la finalidad de evaluar la membrana con las mejores condiciones conforme a los objetivos de la síntesis de la misma, y aplicación en la reducción de ensuciamiento y recuperación de flujo por la sinergia de los procesos (filtración y fotocatálisis) se decidió evaluar la membrana 2TF, ya que presentó el mayor porcentaje de recuperación de porosidad (6.1%), además de una disminución en la concentración de lignina y presencia de subproductos generados por la degradación de la misma sin generar gran daño a la estructura de la membrana de acuerdo a las micrografías observadas.



Figura 40. Recuperación de flujo transmembrana después de proceso fotocatalítico por 24 horas para a) membrana control y b) membrana de TiO₂ funcionalizada. Color azul representa los ciclos con agua desionizada y naranja ciclo de lignina.

Es así, que en la Figura 40 se presentan los gráficos obtenidos para la recuperación del flujo transmembrana después de taparse la membrana para la muestra control (Figura 40a) y 2TF (Figura 40b) donde se observa que después del tratamiento fotocatalítico la membrana 2TF recupera el flujo transmembrana en 7.8% respecto al original, mientras que la membrana control no logra una recuperación después de 24 horas. Aunado a lo anterior, se calculó el diámetro de poro promedio (Capitulo 2) con la porosidad obtenida después del proceso bajo irradiación UV (4.1%) y el

flujo transmembrana (9.4 L/m2h) en donde se obtuvo un valor de 1.9 µm, es decir que la eliminación de la materia orgánica después de 24 horas de fotocatálisis pudo liberar hasta 1 µm del poro que previamente fue tapado.

En particular, se observa que solo 2TF presenta una capacidad de recuperación de flux con un valor de 7.8% por lo que se considera que su resistencia al ensuciamiento es baja. Asimismo, los valores obtenidos para IFR y RFR para 2TF demuestran que tanto la resistencia al ensuciamiento reversible e irreversible se ven favorecidos por la presencia de NPs de TiO₂ debido a sus propiedad hidrofílica y actividad fotocatalítica (Figura 41). Relacionado a lo anterior, 2TF también presentó el menor porcentaje de TFR lo cual se relaciona con el valor de IFR ya que se ha reportado que a medida que aumenta el contendido de material nanométrico en la membrana se hace más resistente al ensuciamiento (Boruah et al., 2020; Mishra & Mukhopadhyay, 2018).



Figura 41. Comportamiento de NPs en superficie para resistir el ensuciamiento por materia orgánica

Es así, que de acuerdo con los resultados obtenidos se puede inferir que las membranas fotocatalíticas por la técnica ECE pueden considerarse como membranas auto limpiantes ya que permiten su recuperación sin tener que utilizar un método de limpieza externo (Nyamutswa et al., 2020).

5.6 Conclusiones

 Las membranas 2TF y 2Zn presentaron la mejor recuperación de porosidad comprobando que las nanopartículas modificadas e inmersas en la membrana mantienen su actividad fotocatalítica.

- El grado de funcionalización de las NPs influyo en el daño generado en la membrana después del proceso de fotocatálisis debido a las reacciones fotocatalíticas indiferenciadas.
- Las membranas fotocatalíticas por la técnica ECE pueden considerarse como membranas auto limpiantes ya que permiten su recuperación sin tener que utilizar un método de limpieza externo.

5.6 Referencias

Adán, C., Marugán, J., Mesones, S., Casado, C., & van Grieken, R. (2017). Bacterial inactivation and degradation of organic molecules by titanium dioxide supported on porous stainless steel photocatalytic membranes. Chemical Engineering Journal, 318, 29–38. <u>https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.04.091</u>

Ayode, T., Jiang, D., Ouyang, Y., Ahmedelbadawi, M., Elamin, M., & Li, S. (2020). Photocatalytic degradation of Rhodamine B using CaCu 3 Ti 4 O 12 embedded polyethersulfone hollow fi ber membrane. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 83, 145–152. <u>https://doi.org/10.1016/j.jiec.2019.11.022</u>

Boruah, B., Samantaray, P. K., Madras, G., Modak, J. M., & Bose, S. (2020). Sustainable photocatalytic water remediation via dual active strongly coupled AgBiO3 on PVDF/PBSA membranes. Chemical Engineering Journal, 394(December 2019), 124777. <u>https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.124777</u>

Courbalay, M., Villain-Gambier, M., Klem, A., Ziegler-Devin, I., Dumarcay, S., & Trébouet, D. (2021). Influence of pH and fouling characterization during membrane process for lignin recovery from the process water of thermomechanical pulping. Separation and Purification Technology, 275, 119162. https://doi.org/10.1016/J.SEPPUR.2021.119162

Díaz, A., Bárcena Ruíz, A., Fernández Reyes, E., Galván Cejudo, A., Jorrín Novo, J., Peinado Peinado, J., Meléndez-Valdés, F. T., & Túnez Fiñana, I. (1984). Espectrofometría: Espectros de absorción y cuantificación colorimétrica de biomoléculas. 1–8. <u>https://doi.org/10.4271/841496</u>

Gao, Y., Yan, N., Jiang, C., Xu, C., Yu, S., Liang, P., Zhang, X., Liang, S., & Huang, X. (2020). Filtration-enhanced highly efficient photocatalytic degradation with a novel electrospun rGO@TiO2 nanofibrous membrane: Implication for improving photocatalytic efficiency. Applied Catalysis B: Environmental, 268(January), 118737. https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2020.118737

González-Camejo, J., Morales, A., Peña-Lamas, J., Lafita, C., Enguídanos, S., Seco, A., & Martí, N. (2023). Feasibility of rapid gravity filtration and membrane ultrafiltration for the removal of microplastics and microlitter in sewage and wastewater from plastic industry. Journal of Water Process Engineering, 51, 103452. https://doi.org/10.1016/J.JWPE.2022.103452

Hu, Y., Zhao, P., Liu, H., Yi, X., Song, W., & Wang, X. (2022). Photocatalytic thin film composite forward osmosis membrane for mitigating organic fouling in active layer facing draw solution mode. Chinese Chemical Letters, 107931. https://doi.org/10.1016/j.cclet.2022.107931

Jacangelo, J. G., Watson, M., & Buckley, C. A. (1996). Tratamiento de agua por procesos de membrana. Microfiltración. In Water Treatment Membrane Processes.

Kim, A., Hak Kim, J., & Patel, R. (2022). Modification strategies of membranes with enhanced Anti-biofouling properties for wastewater Treatment: A review. Bioresource Technology, 345, 126501. https://doi.org/10.1016/J.BIORTECH.2021.126501

Koe, W. S., Chong, W. C., Pang, Y. L., Koo, C. H., Ebrahim, M., & Mohammad, A. W. (2020). Novel nitrogen and sulphur co-doped carbon quantum dots/titanium oxide photocatalytic membrane for in-situ degradation and removal of pharmaceutical compound. Journal of Water Process Engineering, 33(November 2019), 101068. https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2019.101068

Li, C., Sun, W., Lu, Z., Ao, X., Li, S., Wang, Z., Qi, F., & Ismailova, O. (2022). Contribution of filtration and photocatalysis to DOM removal and fouling mechanism during in-situ UV-LED photocatalytic ceramic membrane process. Water Research, 226(August), 119298. <u>https://doi.org/10.1016/j.watres.2022.119298</u>

Li, J., Yuan, S., Zhu, J., & Van der Bruggen, B. (2019). High-flux, antibacterial composite membranes via polydopamine-assisted PEI-TiO 2 /Ag modification for dye removal. Chemical Engineering Journal, 373(April), 275–284. https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.05.048

Li, W., Li, B., Meng, M., Cui, Y., Wu, Y., Zhang, Y., Dong, H., & Feng, Y. (2019). Bimetallic Au/Ag decorated TiO2 nanocomposite membrane for enhanced photocatalytic degradation of tetracycline and bactericidal efficiency. Applied Surface Science, 487(April), 1008–1017. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.05.162

Liu, L., Chen, H., & Yang, F. (2014). Enhancing membrane performance by blending ATRP grafted PMMA-TiO 2 or PMMA-PSBMA-TiO2 in PVDF. Separation and Purification Technology, 133, 22–31. https://doi.org/10.1016/j.seppur.2014.06.015 Mansouri, J., Yapit, E., & Chen, V. (2013). Polysulfone filtration membranes with isoporous structures prepared by a combination of dip-coating and breath figure approach. Journal of Membrane Science, 444, 237–251. https://doi.org/10.1016/j.memsci.2013.05.022

Mehmood, C. T., Waheed, H., Tan, W., & Xiao, Y. (2021). Photocatalytic quorum quenching: A new antifouling and in-situ membrane cleaning strategy for an external membrane bioreactor coupled to UASB. Journal of Environmental Chemical Engineering, 9(4), 105470. <u>https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105470</u>

Mishra, G., & Mukhopadhyay, M. (2018). Enhanced antifouling performance of halloysite nanotubes (HNTs) blended poly(vinyl chloride) (PVC/HNTs) ultrafiltration membranes: For water treatment. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 63, 366–379. <u>https://doi.org/10.1016/j.jiec.2018.02.037</u>

Miura, Y., Watanabe, Y., & Okabe, S. (2007). Membrane biofouling in pilot-scale membrane bioreactors (MBRs) treating municipal wastewater: Impact of biofilm formation. Environmental Science and Technology, 41(2), 632–638.

https://doi.org/10.1021/ES0615371/ASSET/IMAGES/LARGE/ES0615371F00007.J PEG

Nyamutswa, L. T., Zhu, B., Collins, S. F., Navaratna, D., & Duke, M. C. (2020). Light conducting photocatalytic membrane for chemical-free fouling control in water treatment. Journal of Membrane Science, 604(February), 118018. https://doi.org/10.1016/j.memsci.2020.118018

Shaku, K. M., Dlamini, L. N., & Malinga, S. P. (2020). Highly efficient photocatalytic hyperbranched polyethyleneimine/bismuth vanadate membranes for the degradation of triclosan. International Journal of Environmental Science and Technology, 17(6), 3297–3312. <u>https://doi.org/10.1007/s13762-020-02699-9</u>

Sharma, S., Kumar, S., Arumugam, S. M., & Elumalai, S. (2020). Promising photocatalytic degradation of lignin over carbon quantum dots decorated TiO2 nanocomposite in aqueous condition. Applied Catalysis A: General, 602, 117730. https://doi.org/10.1016/J.APCATA.2020.117730

Sharma, S., Kumar, S., & Elumalai, S. (2022). Photocatalysis of biomass lignin to simple aromatic molecules. In Biomass, Biofuels, Biochemicals: Biochemicals and Materials Production from Sustainable Biomass Resources. INC. https://doi.org/10.1016/B978-0-12-824419-7.00011-X

Sheikh, M., Pazirofteh, M., Dehghani, M., Asghari, M., Rezakazemi, M., Valderrama, C., & Cortina, J. L. (2020). Application of ZnO nanostructures in ceramic and polymeric membranes for water and wastewater technologies: A review. Chemical Engineering Journal, 391(August 2019), 123475. https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.123475

Shi, Y., Huang, J., Zeng, G., Cheng, W., & Hu, J. (2019). Photocatalytic membrane in water purification: is it stepping closer to be driven by visible light? Journal of Membrane Science, 584(January), 364–392. https://doi.org/10.1016/j.memsci.2019.04.078

Song, H., Shao, J., Wang, J., & Zhong, X. (2014). The removal of natural organic matter with LiCl-TiO2-doped PVDF membranes by integration of ultrafiltration with photocatalysis. Desalination, 344, 412–421. https://doi.org/10.1016/j.desal.2014.04.012

Tian, R., Ma, X., Wang, Y., Mei, H., & Wang, Y. (2022). Inhibition of membrane biofouling by grafting quorum sensing inhibitors onto ultrafiltration membranes. Journal of Hazardous Materials Advances, 8(October), 100182. https://doi.org/10.1016/j.hazadv.2022.100182

Trandafilović, L. V., Jovanović, D. J., Zhang, X., Ptasińska, S., & Dramićanin, M. D. (2017). Enhanced photocatalytic degradation of methylene blue and methyl orange

by ZnO:Eu nanoparticles. Applied Catalysis B: Environmental, 203, 740–752. <u>https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.10.063</u>

Tripathi, B. K., & Pandey, P. (2014). Breath figure templating for fabrication of polysulfone microporous membranes with highly ordered monodispersed porosity. Journal of Membrane Science, 471, 201–210. https://doi.org/10.1016/j.memsci.2014.08.004

Tse, L. K., Takada, K., & Jiang, S. C. (2018). Surface modification of a microfiltration membrane for enhanced anti-biofouling capability in wastewater treatment process. Journal of Water Process Engineering, 26(September), 55–61. https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2018.09.006

Warsinger, D. M., Chakraborty, S., Tow, E. W., Plumlee, M. H., Bellona, C., Loutatidou, S., Karimi, L., Mikelonis, A. M., Achilli, A., Ghassemi, A., Padhye, L. P., Snyder, S. A., Curcio, S., Vecitis, C. D., Arafat, H. A., & Lienhard, J. H. (2018). A review of polymeric membranes and processes for potable water reuse. Progress in Polymer Science, 81, 209–237. <u>https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2018.01.004</u>

Yang, Y., Zhang, H., Wang, P., Zheng, Q., & Li, J. (2007a). The influence of nanosized TiO2 fillers on the morphologies and properties of PSF UF membrane. Journal of Membrane Science, 288(1–2), 231–238. https://doi.org/10.1016/j.memsci.2006.11.019

Yao, Z., Wang, M., Jia, R., Zhao, Q., Liu, L., & Sun, S. (2023). Comparison of UVbased advanced oxidation processes for the removal of different fractions of NOM from drinking water. Journal of Environmental Sciences (China), 126, 387–395. <u>https://doi.org/10.1016/j.jes.2022.03.040</u>

Yong, M., Zhang, Y., Sun, S., & Liu, W. (2019). Properties of polyvinyl chloride (PVC) ultrafiltration membrane improved by lignin: Hydrophilicity and antifouling. Journal of Membrane Science, 575(September 2018), 50–59. https://doi.org/10.1016/j.memsci.2019.01.005

Zakeritabar, S. F., Jahanshahi, M., & Peyravi, M. (2018). Photocatalytic Behavior of Induced Membrane by ZrO2–SnO2 Nanocomposite for Pharmaceutical Wastewater Treatment. Catalysis Letters, 148(3), 882–893. <u>https://doi.org/10.1007/s10562-018-2303-x</u>

Zangeneh, H., Rahimi, Z., Zinatizadeh, A. A., Razavizadeh, S. H., & Zinadini, S. (2020). L-Histidine doped-TiO2-CdS nanocomposite blended UF membranes with photocatalytic and self-cleaning properties for remediation of effluent from a local waste stabilization pond (WSP) under visible light. Process Safety and Environmental Protection, 136, 92–104. <u>https://doi.org/10.1016/j.psep.2020.01.022</u>

Zhao, X., Lv, L., Zhang, W., Zhang, S., & Zhang, Q. (2011). Polymer-supported nanocomposites for environmental application: A review. Chemical Engineering Journal, 170(2), 381–394. <u>https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.02.071</u>

Zularisam, A. W., Ismail, A. F., & Salim, R. (2006). Behaviours of natural organic matter in membrane filtration for surface water treatment — a review. Desalination, 194(1–3), 211–231. <u>https://doi.org/10.1016/J.DESAL.2005.10.030</u>

CAPÍTULO 6 CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS

6.1 Conclusiones

De acuerdo con los objetivos planteados en cada uno de los capítulos y con la finalidad de definir las condiciones de formación de membranas fotocatalíticas a partir de la técnica ECE y la funcionalización de nanopartículas, se puede concluir de manera general:

- La técnica ECE propició un aumento en el porcentaje de porosidad, tamaño de poros y una mejor interconexión entre ellos con una distribución homogénea, resultando una técnica relativamente sencilla e innovadora para la formación de membranas con aplicación en tratamiento de aguas residuales en procesos de microfiltración
- De acuerdo con los gráficos de superficie respuesta y el análisis estadístico, se pudo identificar que la concentración de polímero, porcentaje de humedad y volumen de solución polimérica generan un efecto significativo en las propiedades de filtración de las membranas por la técnica ECE, siendo la concentración del polímero el efecto más importante para el tamaño promedio de poros mientras que para el porcentaje de porosidad y el flujo de permeación de agua transmembrana el mayor efecto es generado por el volumen de solución polimérica.
- Las nanopartículas de TiO₂ y ZnO funcionalizadas con tamaño micrométrico, presentaron las mejores características para incorporarse en las membranas fotocatalíticas por la técnica ECE en un sistema con solo agitación magnética, permitiendo la interconexión de los poros y aumento en el flujo de permeación de agua para su uso como membranas fotocatalíticas.
- Las membranas con nanopartículas funcionalizadas de TiO₂ en una concentración de 2% (p/v) respecto al polímero, presentaron la mejor

recuperación de porosidad comprobando que las NPs modificadas e inmersas en la membrana mantienen su actividad fotocatalítica. Además, se observó que la funcionalización de las NPs disminuyó el daño generado en la membrana después del proceso de fotocatálisis, por lo que las membranas fotocatalíticas por la técnica ECE con NPs funcionalizadas, pueden considerarse como membranas auto limpiantes que permiten su recuperación sin tener que utilizar un método de limpieza externo.

6.2 Perspectivas

Con la finalidad de mejorar y desarrollar nuevas alternativas para el tratamiento de aguas residuales, a través de la aplicación de membranas fotocatalíticas por la técnica ECE se sugieren las siguientes perspectivas para trabajos futuros

- Optimizar la técnica ECE en un nuevo espacio de estudio, considerando las limitaciones que se presentaron en este estudio, así como las estimaciones estadísticas (F y ecuaciones estadísticas) obtenidas, para lograr los mejores resultados con un máximo de porosidad y un tamaño de poro adecuado para su uso en los diferentes sistemas de filtración
- Estudio del comportamiento de la técnica ECE con otro tipo de polímeros o copolímeros que puedan reforzar sus propiedades mecánicas y mejorar su desempeño en el tratamiento de aguas residuales.
- Evaluación del desempeño de las membranas fotocalíticas por la técnica ECE en el tratamiento de aguas residuales reales en lote, como estimación del comportamiento de la membrana para su escalamiento.
- Valoración de la durabilidad de las membranas fotocatalíticas por la técnica ECE, ante un sistema real en operación continua, evaluando sus propiedades de filtración y capacidad en la degradación de contaminantes antes de que la membrana se dañe por su actividad fotocatalítica.

- Implementación de procesos de tratamiento de aguas residuales por membranas fotocatalíticas por la técnica ECE a través de un fotoreactor, con la finalidad de evaluar los parámetros de operación, módulos de membrana y capacidad de filtración.
- Estudio costo-beneficio de la implementación de membranas fotocatalíticas por la técnica ECE en procesos de filtración, considerando desde la síntesis de los materiales, su implementación y ventajas ante otros métodos utilizados actualmente.

6.3 Productos del proyecto

- Congresos:
 - 1. XI Congreso Anual de la Sociedad de Ciencia y Tecnología de Membranas, A.C. 2022
 - 2. XXX International Materials Research Congress 2022.
 - 3. Nano International Forum 2020
 - 4. International Conference on Polymers and Advanced Materials "Polymat-2019"
- Seminarios/Cursos
 - 1. Herramientas para la publicación científica. Springer Nature
 - 2. Nanotecnología para el tratamiento de aguas. IWA-México. Young Water Professionals
 - 3. Recomendaciones para escribir un artículo de investigación. Springer Nature.
 - 4. Atomic Force Microscopy, AFM. Cinvestav-IPICYT
 - "Membranas fotocatalíticas y su aplicación en el tratamiento de aguas residuales". Maestría en Ingeniería Aplicada con Orientación en Recursos Hidráulicos. Universidad Autónoma de Zacatecas
- Publicaciones
 - 1. Formation of polymeric filtration membranes by the combination of emulsion and breath figures approach. Journal of Porous Materials 2022