



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

POSGRADO EN NANOCIENCIAS Y MATERIALES

**Obtención y caracterización de membranas
poliméricas para desalinización de agua.**

Tesis que presenta

Luis Eduardo Maldonado López

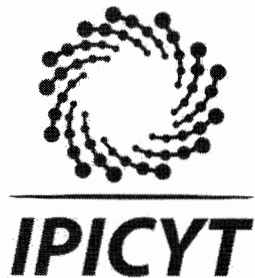
Para obtener el grado de

Maestro en Nanociencias y Materiales

Director de la Tesis:

Dr. Vladimir Alonso Escobar Barrios

San Luis Potosí, S.L.P., Julio de 2017



Constancia de aprobación de la tesis

La tesis "**Obtención y caracterización de membranas poliméricas para desalinización de agua**" presentada para obtener el Grado de Maestro en Nanociencias y Materiales fue elaborada por **Luis Eduardo Maldonado López** y aprobada el **once de julio de dos mil diecisiete** por los suscritos, designados por el Colegio de Profesores de la División de Materiales Avanzados del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C.

Dr. Vladimir Alonso Escobar Barrios
Director de la tesis

Dr. Braulio Gutiérrez Medina
Miembro del Comité Tutorial

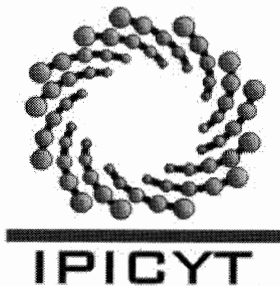
Dr. Armando Encinas Oropesa
Miembro del Comité Tutorial



CRÉDITOS INSTITUCIONALES

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

Durante la realización del trabajo el autor recibió una beca académica del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, No. de registro: 588854 y del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A. C.



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

Acta de Examen de Grado

El Secretario Académico del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C., certifica que en el Acta 023 del Libro Primero de Actas de Exámenes de Grado del Programa de Maestría en Nanociencias y Materiales está asentado lo siguiente:

En la ciudad de San Luis Potosí a los 11 días del mes de julio del año 2017, se reunió a las 12:00 horas en las instalaciones del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C., el Jurado integrado por:

Dr. Armando Encinas Oropesa	Presidente	IPICYT
Dr. Braulio Gutiérrez Medina	Secretario	IPICYT
Dr. Vladimir Alonso Escobar Barrios	Sinodal	IPICYT

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

MAESTRO EN NANOCIENCIAS Y MATERIALES

sustentó el C.

Luis Eduardo Maldonado López

sobre la Tesis intitulada:

Obtención y caracterización de membranas poliméricas para desalinización de agua

que se desarrolló bajo la dirección de

Dr. Vladimir Alonso Escobar Barrios

El Jurado, después de deliberar, determinó

APROBARLO

Dándose por terminado el acto a las 13:05 horas, procediendo a la firma del Acta los integrantes del Jurado. Dando fe el Secretario Académico del Instituto.

A petición del interesado y para los fines que al mismo convengan, se extiende el presente documento en la ciudad de San Luis Potosí, S.L.P., México, a los 11 días del mes de julio de 2017.


Mtra. Ivonne Lixette Cuevas Vélez
Jefa del Departamento del Posgrado


Dr. Horacio Flores Zúñiga
Secretario Académico



DEDICATORIAS

A mi hijo **Nicolás**, mi mayor inspiración, e impulso; pues gracias a él cada día puedo ver el lado alegre de la vida.

A mi esposa **Lupita**, quien sigue queriéndome y apoyándome para ser mejor persona; y con quien quiero seguir teniendo muchas más andanzas y aventuras en la vida.

A mis padres **Guillermo** y **Margarita**, porque con mucho esfuerzo siempre han dado todo porque sus hijos salgamos adelante, sin miedo y con la convicción para cumplir con nuestros sueños.

AGRADECIMIENTOS

A mi asesor el Dr. Vladimir Alonso Escobar Barrios por su supervisión y dirección en el desarrollo de este trabajo.

A mis sinodales por sus valiosos comentarios.

A la M. en C. Ana Iris Peña Maldonado y al Laboratorio Nacional de Investigaciones en Nanociencias y Nanotecnología (LINAN), IPICYT, por facilitar el uso de sus instalaciones.

A la Ing. Quím. Ma. del Carmen Rocha Medina del LANBAMA por pruebas de concentración de sales

A la M. en C. Dulce Isela de Fátima Partida Gutiérrez por las pruebas de fisorción

A la Dra. Juliette Alexandra Lambert del CIATEC por permitirme el uso de su laboratorio para las pruebas de filtración.

A mi esposa, la Ing. Quím. María Guadalupe Sánchez Tique, por su apoyo en las pruebas de tensión, así como por sus valiosos comentarios.

Al grupo del Laboratorio de Polímeros: Mariana, Yareni, Mauricio, Dalia, Araceli, Ale, Vicky, Juan; no sólo por haberme permitido el uso de los equipos, así como por sus comentarios que fueron de gran ayuda en la elaboración del presente trabajo; sino también por haberme brindado su amistad.

Al CONACYT por la beca otorgada: 588854 para estudio de Maestría.

ÍNDICE

CONSTANCIA DE APROBACIÓN DE LA TESIS	II
CRÉDITOS INSTITUCIONALES	III
DEDICATORIAS	IV
AGRADECIMIENTOS	V
ÍNDICE	VI
LISTA DE TABLAS	VIII
LISTA DE FIGURAS	IX
RESUMEN	XI
ABSTRACT	XII
1 INTRODUCCIÓN	1
2 OBJETIVOS E HIPOTESIS	4
2.1 OBJETIVOS	4
2.2 HIPÓTESIS	4
3 ANTECEDENTES	5
3.1 DESALINIZACIÓN	5
3.1.1 CARACTERÍSTICAS DEL AGUA DE MAR	5
3.1.2 PROCESOS DE DESALINIZACIÓN	6
3.1.3 ÓSMOSIS INVERSA	8
3.2 MEMBRANAS DE FILTRACIÓN	9
3.2.1 CARACTERÍSTICAS PRINCIPALES DE LAS MEMBRANAS DE FILTRACIÓN	9
3.2.2 MATERIALES COMUNES	11
3.2.3 MÉTODOS DE OBTENCIÓN	13
3.2.4 ADITIVOS	13
3.3 MECANISMO DE FILTRACIÓN	14
4 METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	16
4.1 OBTENCIÓN DE LAS MEMBRANAS	16
4.2 CARACTERIZACIONES	18
4.2.1 HIDROFOBICIDAD	18
4.2.2 POROSIDAD	18
4.2.3 ÁREA SUPERFICIAL	18
4.2.4 RESISTENCIA MECÁNICA	19
4.2.5 MORFOLOGÍA	19
4.2.6 ANALISIS TÉRMICOS	19
4.3 EVALUACIÓN DE DESEMPEÑO	19
4.3.1 FILTRACIÓN	19
4.3.2 EVALUACIÓN DE RECHAZO DE SALES	20

5	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	21
5.1	OBTENCIÓN DE MEMBRANAS	21
5.2	CARACTERIZACIONES	22
5.2.1	<i>HIDROFOBICIDAD</i>	22
5.2.2	<i>POROSIDAD</i>	22
5.2.3	<i>ÁREA SUPERFICIAL</i>	24
5.2.4	<i>PRUEBAS DE TENSIÓN</i>	25
5.2.5	<i>MORFOLOGÍA</i>	27
5.2.6	<i>CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC)</i>	29
5.3	DESEMPEÑO	30
6	CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS	33
6.1	CONCLUSIONES	33
6.2	PERSPECTIVAS	33
7	BIBLIOGRAFÍA	35
	ANEXOS	38

LISTA DE TABLAS

Tabla	Página
Tabla 3.1. Composición promedio de los iones presentes en el agua de mar.	5
Tabla 3.2. Clasificación del agua en función de las sales disueltas.	6
Tabla 3.3. Comparación de diversos métodos de desalinización.	7
Tabla 3.4. Capacidad de tratamiento para desalinización de agua, porcentaje de agua tratada a nivel mundial, y porcentaje de agua tratada por osmosis inversa de diversos países hasta el año 2000.	8
Tabla 3.5. Principales propiedades de las membranas de filtración.	10
Tabla 3.6. Permeabilidad y rechazo de sales de distintos tipos de membranas	15
Tabla 4.1. Diseño de experimentos realizados.	16
Tabla 5.1. Resultados de la prueba de tensión para las membranas.	26
Tabla 5.2. Flujo de permeado, permeabilidad y porcentaje de rechazo de sales de las membranas.	30

LISTA DE FIGURAS

Figura		Página
Figura 1.1.	Distribución de agua en el planeta.	1
Figura 3.1.	Clasificación de los procesos de desalinización	7
Figura 3.2.	Proceso de ósmosis y ósmosis inversa	8
Figura 3.3.	Clasificación de las membranas de acuerdo al tamaño de sus poros (Å).	9
Figura 3.4.	Configuración de las membranas	10
Figura 3.5.	Estructura de una membrana comercial de ósmosis inversa.	11
Figura 3.6.	Estructura química de a) Acetato de Celulosa, b) Poliamida y c) Polisulfona.	12
Figura 3.7.	Diagrama del proceso de filtración por membrana.	14
Figura 4.1.	Diagrama esquemático del proceso de obtención de las membranas.	17
Figura 5.1.	Aspecto de las membranas obtenidas	21
Figura 5.2.	Diagrama de efectos principales para el ángulo de contacto	22
Figura 5.3.	Diagrama de efectos principales para porosidad	23
Figura 5.4.	Diagrama de efecto combinado para la porosidad	23
Figura 5.5.	Diagrama de efectos principales para el área superficial	24
Figura 5.6.	Diagrama de efecto combinado para el área superficial	24
Figura 5.7.	Gráfica de ángulo de contacto, porcentaje de porosidad y área superficial de las membranas elaboradas.	25

Figura 5.8.	Diagrama de efectos principales para Módulo de Young	27
Figura 5.9.	Diagrama de efecto combinado para Módulo de Young	27
Figura 5.10.	Micrografías de las membranas seleccionadas a) membrana 3-D/25/0.5, b) membrana 7-C/25/0.5.	28
Figura 5.11.	Temperatura de transición vítrea de las membranas.	29
Figura 5.12.	Diagrama de efectos principales para la temperatura de transición vítrea (Tg)	30
Figura 5.13.	Comparación del desempeño de la membrana 6 con respecto a membranas comerciales.	32
Figura A.1.	Diagrama de efectos combinados para el ángulo de contacto	38
Figura A.2.	Diagrama de efectos combinados para la temperatura de transición vítrea	38
Figura A.3.	Comparación de DSC de las 10 membranas.	39

RESUMEN

Cada día es más imperioso buscar nuevas fuentes de agua potable, y una de las alternativas más prometedoras es la desalinización del agua de mar por medio de membranas de ósmosis inversa.

La presente investigación pretende realizar una aportación al desarrollo de membranas poliméricas mediante la obtención de éstas por el método de evaporación de solvente y su consecuente caracterización de propiedades, así como su evaluación en el rechazo de sal. Siendo la cuestión central a determinar, el efecto que tienen, el tipo de solvente, el cambio en la temperatura de evaporación y la adición de grafeno, en el tamaño de los poros de las membranas resultantes.

Para ello se obtuvieron 10 membranas diferentes, a las cuales se le midieron características como la porosidad, hidrofobicidad, área superficial, resistencia mecánica, entre otras; además, se evaluaron las membranas en un sistema de filtración *ad hoc*, donde se recolectó el permeado para establecer tanto la permeabilidad de la membrana, como el porcentaje de rechazo de sales.

A partir de los resultados obtenidos, se determinó que el factor más importante que influye en el tamaño de poros de las membranas es la volatilidad, es decir, la combinación tanto del tipo de solvente utilizado como de la temperatura de evaporación. Además se encontró que el aditivo tuvo un impacto significativo en la resistencia mecánica de las membranas, al darles mayor dureza y rigidez conforme aumenta el contenido de grafeno.

Finalmente, se obtuvo una membrana con características de desempeño similares a las comercializadas actualmente, lo que nos da pauta para seguir avanzando en investigaciones futuras.

Palabras Clave: Polisulfona, Membranas, Desalinización, Volatilidad, Grafeno

ABSTRACT

Nowadays, it is imperative to look for new sources of drinking water, and one of the most promising alternatives is the reverse osmosis membranes for seawater desalination.

The present research aims to contribute to the development of polymeric membranes, obtaining them by the solvent evaporation method, and carrying on its properties characterization, as well as its evaluation for salt rejection. Being the central question to be determined, the effect of the type of solvent, the change in evaporation temperature and the addition of graphene, on the pore size of the resulting membranes.

Thus, 10 different membranes were obtained, to which characteristics such as porosity, hydrophobicity, surface area, mechanical resistance, among others were measured; in addition, the membranes were evaluated in *ad-hoc* filtration system, where the permeate was collected to determine both the permeability of the membrane and the percentage of salt rejection.

It was determined that the most important factor influencing the pore size of the membranes is the volatility, i.e. the combination of both the type of solvent used and the evaporation temperature. It was also found that the additive had a significant impact on the mechanical strength of the membranes, giving them greater hardness and rigidity as the graphene content increases.

Finally, we obtained a membrane with performance characteristics similar to those currently commercialized, which gives us guidelines for further progress in further research.

Keywords: Polysulfone, Membranes, Desalination, Volatility, Graphene

1 INTRODUCCIÓN

Cada vez es más imperioso abordar la problemática mundial de suministro de agua, pues de acuerdo con datos del Banco Mundial, para el año 2050 cerca de 1,000 millones de personas vivirán en ciudades sin suficiente agua [1].

Aproximadamente tres cuartas partes de la superficie de nuestro planeta están cubiertas de agua, lo que representa alrededor de 1.4 millones de km^3 , sin embargo, de toda el agua existente sólo el 2.5% es agua dulce; y casi el 70% de ésta se encuentra en los glaciares y casquetes polares, por lo que, si además descontamos el agua encontrada en el subsuelo a profundidades muy remotas, sólo tenemos acceso al 0.007% del agua total (figura 1.1) [2]. Ésta es el agua encontrada en mantos acuíferos más accesibles, así como en los ríos y lagos; y a pesar de que dicha cantidad de agua sigue siendo grande, 98 mil millones de m^3 , mucha de ella se encuentra lejos de las zonas pobladas, lo que dificulta o vuelve imposible su utilización efectiva; y mucha de la que está cercana a las poblaciones presenta algún grado de contaminación, por lo que su uso es muy riesgoso para la salud.

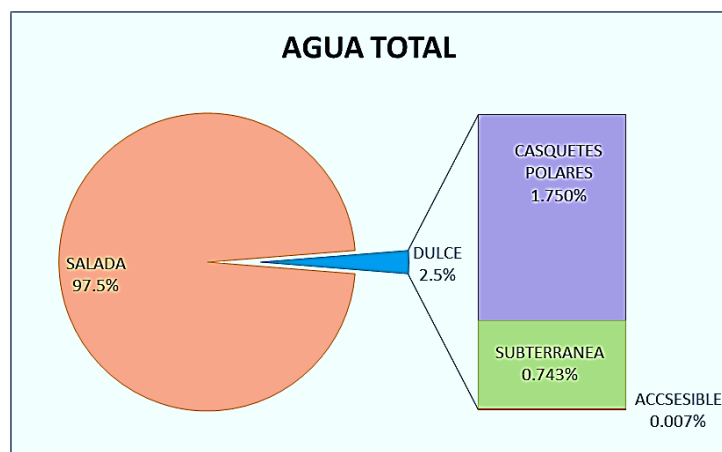


Figura 1.1. Distribución de agua en el planeta.

El cambio climático y el crecimiento demográfico con su consecuente aumento de la demanda per cápita de agua son factores importantes que no se pueden ignorar, puesto que se estima que coincidentemente, los países en vías de

desarrollo, como México, no sólo serán los que necesiten mayor suministro del recurso, sino que además serán los que más sufran de severas sequías [3].

Los principales usos del recurso hídrico, a nivel nacional, son 76.7% agrícola, 9.1% industrial y 14.2% público. Además, la distribución en el país es desproporcionada, pues dos tercios del agua se encuentran en los estados del sur, donde sólo se encuentra cerca de un cuarto de la población, la cual genera únicamente un quinto del PIB nacional. Por otro lado, en los estados del centro y norte del país existe una fuerte demanda hídrica, debido a su mayor densidad poblacional y mayor actividad económica [4].

Todo lo anterior ha derivado en un creciente interés por encontrar nuevas fuentes de agua dulce, para lo cual existen diversas opciones. Una de las más usadas actualmente es el desplazamiento de grandes volúmenes de agua desde zonas con mayor abundancia hasta aquellas donde se necesita; siendo en México el sistema Cutzamala uno de los más grandes a nivel mundial, pues no sólo está conformado por siete presas, sino que cuenta con seis estaciones de bombeo que deben superar un desnivel de 1100 m, aportando a la zona del Valle de México un volumen aproximado de 450 millones de m³/año [4].

Otra de las opciones utilizadas para encontrar nuevas fuentes de agua, es la desalinización –también llamada desalación- del agua de mar. En la cual se busca reducir la cantidad de sales disueltas en el agua hasta el valor deseado dependiendo del uso final [5].

Dentro de esta alternativa se encuentran diferentes tecnologías englobadas en dos grandes categorías: procesos térmicos y procesos con membranas. Dentro de los procesos térmicos, se pueden enumerar la destilación o evaporación flash multi-etapa, la humidificación y el congelamiento-derretimiento. En relación a los procesos con membranas, se encuentran: diálisis, ósmosis directa, destilación por membrana, nanofiltración y ósmosis inversa. Siendo ésta última la técnica más promisoría a la fecha, debido a que su costo energético es mucho menor que

cualquiera de los procesos térmicos y asimismo por ser una industria en consolidación a nivel mundial [6].

El método de obtención de las membranas, los materiales utilizados para elaborarlás, y la presencia de aditivos que modifiquen su estructura, son algunos de los factores que inciden en el tamaño de los poros obtenidos en ellas.

Las membranas comerciales más comunes de ósmosis inversa se elaboran por inversión de fases, a partir de materiales como acetato de celulosa o poliamidas, sin embargo, dichos componentes no son muy resistentes a un amplio intervalo de pH ni a la presencia de cloruros.

Las membranas de polisulfona, aunque típicamente tienen tamaños de poros mayores a los necesarios para la ósmosis inversa, sí son resistentes a dichos agentes, y en recientes investigaciones [7,8] se han obtenido membranas de polisulfona con poros de alrededor de 1 nm de diámetro al cambiar el método de obtención, usando el método de evaporación de solvente.

Tomando en cuenta todo lo escrito anteriormente, en el presente trabajo de investigación se busca realizar una aportación al desarrollo de membranas para su potencial uso en la desalinización de agua de mar; esto por medio de la obtención de membranas poliméricas para ósmosis inversa, y su consecuente caracterización de propiedades, así como su evaluación en el rechazo de cloruro de sodio de una solución salina.

La cuestión central que se pretende resolver en la presente investigación, es evaluar el efecto de la presencia de aditivos, así como de la variación de los parámetros en el método de obtención, en el tamaño de los poros de la membrana resultante.

2 OBJETIVOS E HIPOTESIS

2.1 OBJETIVOS

GENERAL

Obtener y caracterizar membranas de polisulfona, aditivadas con grafeno para su potencial uso en procesos de desalinización de agua.

ESPECÍFICOS

- Obtener membranas de polisulfona por el método de evaporación de solvente, y determinar los factores más importantes que contribuyen a la modificación del tamaño de poro.
- Realizar la caracterización física de las membranas obtenidas, midiendo espesor, porosidad, área superficial, hidrofiliicidad, análisis morfológico, resistencia mecánica y análisis calorimétrico.
- Evaluar el porcentaje de rechazo de sales de las membranas generadas.

2.2 HIPÓTESIS

La estructura 2D del grafeno, presente en membranas de polisulfona obtenidas por evaporación de solvente, disminuirá el tamaño de los poros en dichas membranas promoviendo el aumento en el rechazo de las sales en la solución.

3 ANTECEDENTES

3.1 DESALINIZACIÓN

3.1.1 CARACTERÍSTICAS DEL AGUA DE MAR

En los últimos años, ha habido un creciente interés en encontrar nuevas fuentes de agua dulce, y una de las maneras más recientes es la desalinización del agua de mar. En éste proceso se busca reducir la cantidad de sales disueltas en ella que, dependiendo del uso final, variará aunque se pretende que sea lo suficientemente baja como para poderse usar para consumo humano, uso agrícola y/o industrial sin perjuicio de la salud y/o equipos.

La principal característica del agua de mar es la presencia de sales disueltas en forma de iones, en la Tabla 3.1 se observa que los componentes mayoritarios son el cloro y el sodio, llegando a representar, entre ambos, cerca del 90% de los iones en la solución [9].

Tabla 3.1. Composición promedio de los iones presentes en el agua de mar.

Ion	Composición
Cloro	58.24%
Sodio	32.21%
Magnesio	4.16%
Azufre	2.73%
Calcio	1.24%
Potasio	1.17%
Bromo	0.20%
Estroncio	0.025%
Boro	0.015%
Flúor	0.004%

En la Tabla 3.2 se muestran los valores típicos de concentración (en ppm) de las sales disueltas en distintos tipos de agua [3].

Tabla 3.2. Clasificación del agua en función de las sales disueltas.

Clasificación	Sales Totales Disueltos (ppm)
Agua Potable	<500
Agua Dulce	<1,000
Agua Salobre	1,000-35,000
Agua de mar	35,000-50,000
Salmuera	>50,000

3.1.2 PROCESOS DE DESALINIZACIÓN

Existen diversos procesos usados actualmente para la desalinización de agua de mar. De manera general se pueden agrupar en procesos térmicos y procesos por membranas. En los procesos térmicos se intenta utilizar la energía térmica para evaporar el agua separándola de las sales y posteriormente se vuelve a condensar. En los procesos por membranas, se utilizan estos productos para filtrar las sales y obtener el agua pura. En la siguiente figura se observan los principales procesos de desalinización separados de acuerdo a la clasificación anteriormente mencionada [10].

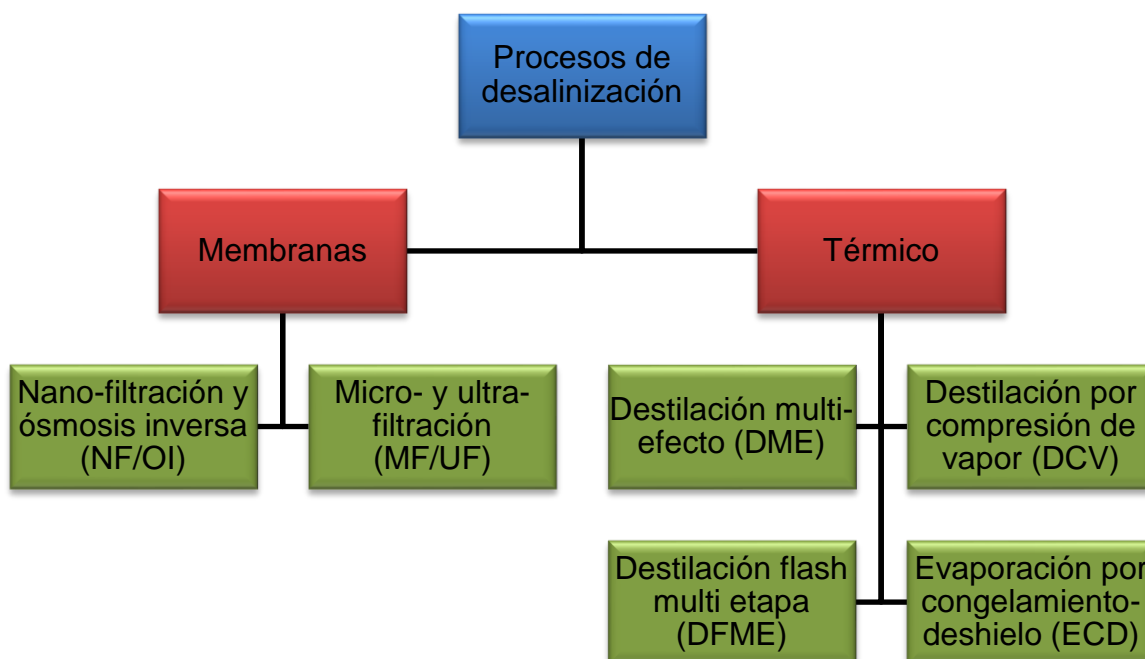


Figura 3.1. Clasificación de los procesos de desalinización

En la tabla 3.3 [6, 11, 12] se observan algunos de los procesos por desalinización, comparando sus ventajas, desventajas y los costos energéticos y económicos de producir un metro cubico de agua tratada.

Tabla 3.3. Comparación de diversos métodos de desalinización.

Método*	Ventajas	Desventajas	Tiempo de vida	Costos
DME	Aplicable en mediana y gran escala, si se reusa eficientemente la energía	Industria decreciente Altos residuos minerales	20 años	3.4 a 4 kWh/m ³ 1.5 USD/m ³
DFME	Mayor capacidad instalada actualmente	Industria decreciente Requiere más espacio por etapas	20 años	5 a 8 kWh/m ³ 1.10 USD/m ³
MF/UF	Proceso es simple y muy usado en aguas salobres. Recuperación muy alta ~80%	Post-tratamiento del producto concentrado. Limpieza periódica de las membranas	7 años	0.5 kWh/m ³ 0.3 USD/m ³
NF/OI	Alta tolerancia al pH. Uso de subsistemas de recuperación de energía. Sin post-tratamiento. Recuperación alta ~60%.	Muy sensible a componentes orgánicos. La mayoría de las membranas no soportan temperaturas superiores a 45°C.	3-7 años	2 a 2.8 kWh/m ³ 0.60 USD/m ³

* DME = Destilación multi efecto, DFME = destilación "flash" multi etapa, MF/UF = Microfiltración/ Ultrafiltración, NF/OI = Nanofiltración / Ósmosis inversa

3.1.3 ÓSMOSIS INVERSA

En el proceso de ósmosis convencional o directa, una diferencia de concentración en ambos lados de la membrana provoca que el solvente se desplace a través de ella hasta llegar al equilibrio, teniendo como consecuencia una diferencia en la presión hidrostática en cada lado del sistema. De manera opuesta, en la ósmosis inversa se aplica una diferencia de presión para provocar una diferencia en la concentración (Figura 3.2).

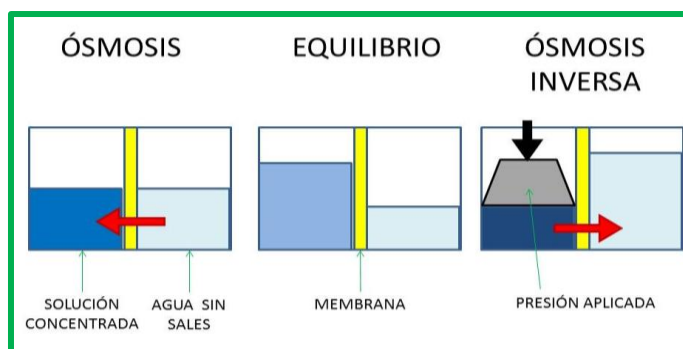


Figura 3.2. Proceso de ósmosis y ósmosis inversa

En la Tabla 3.4 [10], se observan las capacidades de diversos países para la desalinización de agua, así como el porcentaje que representa dicha cantidad a nivel mundial, además se muestra el porcentaje del agua tratada que se obtiene por ósmosis inversa.

Tabla 3.4. Capacidad de tratamiento para desalinización de agua, porcentaje de agua tratada a nivel mundial, y porcentaje de agua tratada por osmosis inversa de diversos países hasta el año 2000.

País	Capacidad (m ³ /d)	Porcentaje a nivel mundial (%)	Porcentaje del país enfocado a OI (%)
Arabia Saudita	5429334	20.96	32.54
Estados Unidos	4327596	16.7	74.63
Emiratos Árabes Unidos	2890689	11.16	5.51
España	1233835	4.76	84.32
Japón	945163	3.65	84.25

Se puede observar que los primeros tres países concentran casi la mitad del agua de mar desalinizada, sin embargo, la ósmosis inversa no es su principal método. En cambio para el caso de los Estados Unidos de Norteamérica, y algunos países europeos, la ósmosis inversa es su principal fuente de agua desalinizada.

3.2 MEMBRANAS DE FILTRACIÓN

3.2.1 CARACTERÍSTICAS PRINCIPALES DE LAS MEMBRANAS DE FILTRACIÓN

Como se observa en la figura 3.3, las membranas se clasifican de acuerdo al tamaño de sus poros; desde micro-filtración (MF), pasando por ultra- y nanofiltración (UF y NF), hasta la ósmosis inversa (OI); en el caso de la ósmosis inversa y la nanofiltración, se requiere que estos poros sean del tamaño apropiado para dejar pasar las moléculas de agua, pero no a los iones disueltos en ella.

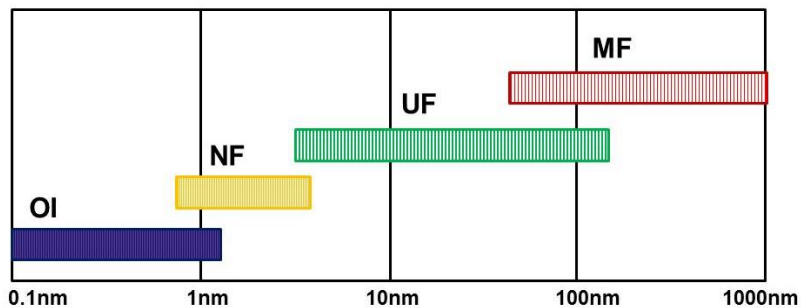


Figura 3.3. Clasificación de las membranas de acuerdo al tamaño de sus poros (Å).

Además de la porosidad, existen otros factores que generan un fuerte impacto en las membranas, entre los más importantes están: la relación de rechazo, la hidrofobicidad, la estabilidad térmica, sus propiedades mecánicas y por su puesto el costo del material [12]. En la tabla 3.5 se describe cómo impactan cada uno de estos factores en el desempeño de las membranas.

Tabla 3.5. Principales propiedades de las membranas de filtración.

Propiedad	Impacto en el desempeño de la membrana
Relación de Rechazo	Indica la cantidad, o bien, el tamaño del material retenido o rechazado por la membrana.
Hidrofobicidad	Refleja la intensidad de la tensión interfacial entre el agua y la superficie de la membrana; en general, los materiales hidrofóbicos son más susceptibles al ensuciamiento.
Estabilidad Térmica	Aumenta el tiempo de vida de la membrana, pues al tolerar mayores temperaturas, se permite un régimen de limpieza más agresivo sin dañar el material
Propiedades Mecánicas	Afecta la habilidad de soportar mejor las oleadas provocadas por las válvulas y bombas del sistema.
Costo	Afecta directamente los costos de fabricación del sistema, de acuerdo al número de módulos a operar.

Otro aspecto importante que influye en el funcionamiento de las membranas, es la geometría o configuración de los poros y estructuras que la conforman (Figura 3.4). Así podemos tener membranas simétricas, en las que las propiedades no dependen de la cara donde se realice el análisis; o asimétricas, donde las propiedades cambian de una cara a la otra. En estos casos, se pueden tener membranas homogéneas, o bien, membranas multicapa; y con respecto al arreglo, hay membranas planas, o de fibras huecas.

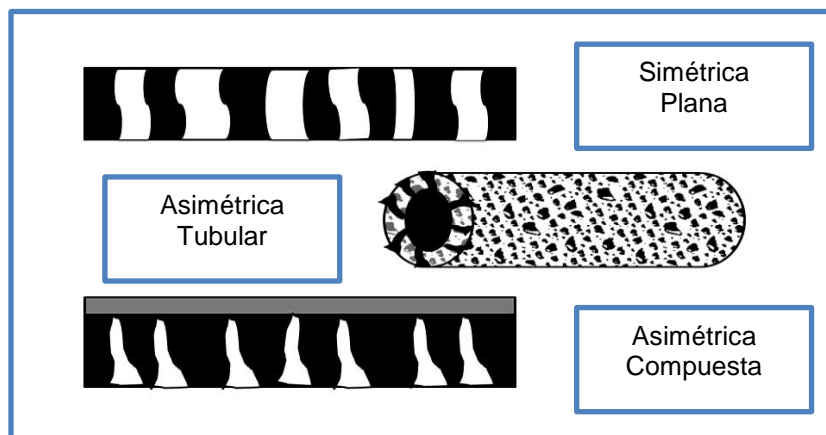


Figura 3.4. Configuración de las membranas

Las membranas comerciales más usadas en la ósmosis inversa son de tipo asimétricas, y generalmente son compuestas de diversas capas (figura 3.5), teniendo como soporte unas membranas de ultrafiltración, normalmente

elaboradas con polisulfona, y como capa activa se tienen membranas de acetato de celulosa o bien de poliamidas [3].

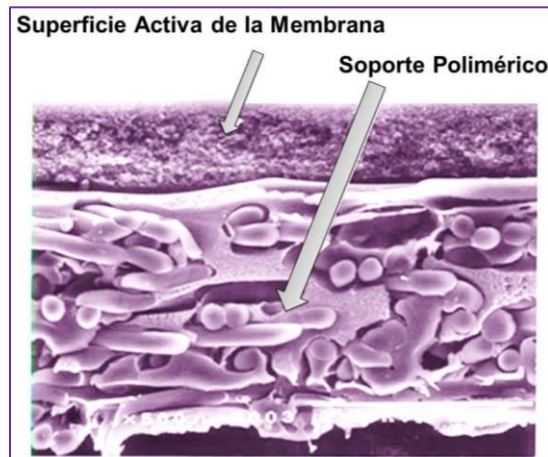


Figura 3.5. Estructura de una membrana comercial de ósmosis inversa.

3.2.2 MATERIALES COMUNES

El material de la membrana debe ser estable en una amplia gama de pH y temperatura, y debe tener buena integridad mecánica; ya que la vida útil de la membrana depende de ello. Se pretende que el rendimiento (permeabilidad, rechazo de la sal) sea estable durante un periodo de tiempo en condiciones de uso que, para las membranas comerciales actuales, es de 5 a 10 años [3].

Existen dos grupos principales de materiales poliméricos, que se utilizan para producir membranas comerciales para ósmosis inversa: acetato de celulosa (AC) y poliamida (PA), las cuales tienen como soporte más común la polisulfona (PSU). La estructura del polímero (Figura 3.6), la tolerancia química, el método de fabricación de las membranas, las condiciones de operación y el desempeño difieren significativamente para cada grupo de material polimérico.

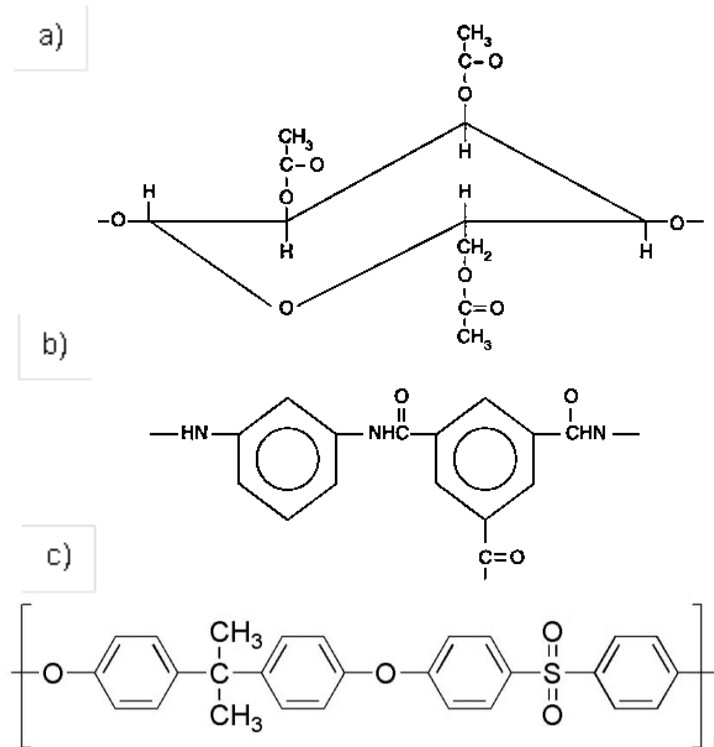


Figura 3.6. Estructura química de a) Acetato de Celulosa, b) Poliamida y c) Polisulfona.

En el caso de las membranas de acetato de celulosa, éstas se hidrolizan rápidamente a pH extremo. Por lo tanto, el intervalo de pH de funcionamiento para esta membrana es de 6 a 8. Sin embargo, tiene suficiente tolerancia al cloro libre que permita el funcionamiento con agua de alimentación clorada, así como la desinfección en línea para controlar el crecimiento bacteriano. Por otro lado, las membranas compuestas de poliamida son estables en un intervalo de pH más amplio, pero son susceptibles a la degradación oxidativa por cloro libre. [3].

En cambio, las membranas elaboradas a partir de polisulfona, tienen una excelente resistencia química, lo que permite largos períodos de operación y limpieza con altos contenidos de cloro (200 mg/L), así como con un amplio intervalo de pH (1-13) [12].

3.2.3 MÉTODOS DE OBTENCIÓN

El método por el cual se obtienen las membranas es importante, ya que determina el tamaño de poro que se puede llegar a obtener así como la estructura interna de la membrana.

El método más usado para obtener las membranas es la inversión de fases, en el cual un polímero disuelto en un solvente pasa de manera controlada a una fase sólida. Para ello, se sumerge la solución en otro solvente, miscible con el primero, pero que no es capaz de disolver al polímero. Este método produce estructuras asimétricas. Y para el caso de la polisulfona se tienen estructuras con poros micrométricos, ya sea para su uso como soporte [14], o bien como membrana de ultrafiltración [15, 16].

Una variación del método consiste en la evaporación de solvente, en el cual se puede controlar la morfología de la membrana variando la velocidad de evaporación; ya sea por el uso de solventes más volátiles, o bien, al elevar la temperatura de evaporación. De acuerdo con algunos investigadores [7, 8], con el uso de este método se pueden elaborar membranas de polisulfona con poros nanométricos; las cuales pueden ser usadas para nanofiltración u ósmosis inversa.

3.2.4 ADITIVOS

En la preparación de las membranas, se suelen agregar aditivos que prevengan el ensuciamiento de las membranas. Algunos de los aditivos más usados para estas características son el dióxido de titanio, algunas zeolitas, la sílice así como nanopartículas de plata [17, 18].

Además, existen nuevos materiales usados como aditivos, entre los que están los compuestos basados en carbono, como los nanotubos de carbono, el grafeno y el óxido de grafeno [19], ya que estos compuestos pueden dotar a la membrana de las mismas mejoras que otros aditivos, y al mismo tiempo son capaces de mejorar otras propiedades como la resistencia mecánica, y el aumento en el rechazo de

las sales, esto último debido a la estructura «2D», con una alta densidad de la nube electrónica, la cual promueve la repulsión eléctrica de los iones presentes en el agua salada [20-23].

3.3 MECANISMO DE FILTRACIÓN

Los aspectos más importantes para evaluar el desempeño de una membrana de desalinización, consisten principalmente en la cantidad de sales que pueden ser rechazadas por la membrana, así como la proporción del flujo que se obtiene como permeado con respecto al flujo de alimentación.

En la figura 3.7 se presenta un esquema del proceso de filtración, donde se observan los flujos de alimentación, permeado y concentrado.

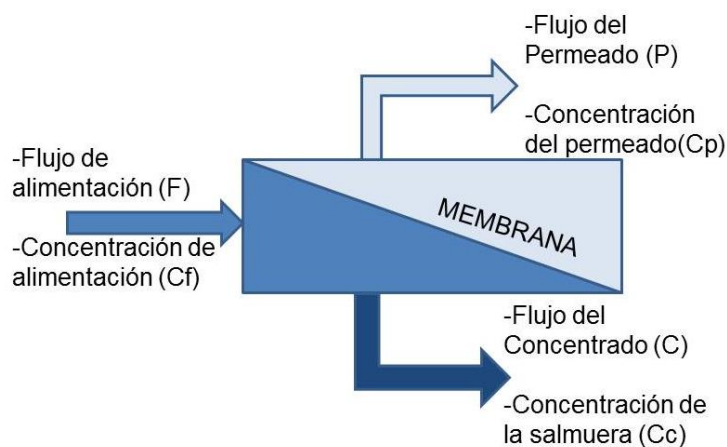


Figura 3.7. Diagrama del proceso de filtración por membrana.

Tomando en cuenta la nomenclatura de la figura anterior, las ecuaciones 1 y 2, muestran la manera de calcular tanto el rechazo de sales como la fracción de flujo recuperado como permeado.

$$\text{Rechazo de Sales} = (1 - C_p/C_f) \times 100\% \dots \dots \dots \text{(Ecuación 1)}$$

$$\text{Recuperación} = (P/F) \times 100\% \dots \dots \dots \text{(Ecuación 2)}$$

Sin embargo, para poder evaluar mejor el desempeño de las membranas, y comparar diferentes condiciones de operación, en lugar de la recuperación, se

calcula también la permeabilidad, en la cual además del flujo del permeado, se toman en cuenta el área transversal de la membrana, así como la presión del sistema (Ecuación 3). [12]

$$\text{Permeabilidad} = \frac{\text{Flujo Permeado}}{(\text{Área de la membrana})(\text{Presión})} \dots \dots \text{(Ecuación 3)}$$

En la siguiente tabla se puede notar que, además de las membranas tradicionales de acetato de celulosa [24] y de poliamidas aromáticas, las cuales, pueden ser evaluadas para agua de mar, así como para agua salobre [25, 26]; existen otros tipos de membranas para desalinización, incluyendo membranas de zeolitas [27] y a base de nanotubos de carbono [28].

Tabla 3.6. Permeabilidad y rechazo de sales de distintos tipos de membranas

Tipo de Membrana	Permeabilidad (m/Pa s)	Rechazo de sales (%)
Zeolitas	$7 \cdot 10^{-13}$	99.0
Nanotubos de Carbono	$2 \cdot 10^{-10}$	55.0
Acetato de Celulosa	$4 \cdot 10^{-12}$	98.0
Poliamidas-Agua de mar	$4 \cdot 10^{-12}$	99.8
Poliamidas –Agua salobre	$2 \cdot 10^{-11}$	99.0

Se observa también que a pesar de que las membranas de nanotubos de carbono presentan la mayor permeabilidad, también tienen el menor rechazo de sales; en el punto opuesto encontramos a las membranas de zeolitas, que tiene un alto rechazo de sales, sin embargo logran la permeabilidad más baja entre las membranas comparadas.

Como lo que se desea es tener los valores más altos de permeabilidad y rechazo de sales, las membranas de poliamidas evaluadas para agua salobre son las que hasta ahora presentan mejores resultados [29].

4 METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

4.1 OBTENCIÓN DE LAS MEMBRANAS

Para la elaboración de las membranas de polisulfona por el método de evaporación de solvente, se decidió utilizar un diseño de experimentos (DOE) factorial de dos niveles; así, se escogieron tres factores a evaluar: tipo de solvente, temperatura de evaporación, y concentración de grafeno. Para el DOE se utilizó el programa Minitab14.

Los solventes utilizados fueron n,n-dimetilformamida (DMF) y cloroformo; las temperaturas de evaporación fueron 25 y 45 °C, y las concentraciones de grafeno fueron 0.1 y 0.5%, además se prepararon 4 membranas sin aditivo para poder tomarlas como referencia. El DOE dio como resultado la siguiente tabla.

Tabla 4.1. Diseño de experimentos realizados.

No	Solvente	Temperatura (°C)	Concentración (%)	Clave
1	DMF	25	0	1-D/25/0
2			0.1	2-D/25/0.1
3			0.5	3-D/25/0.5
4		45	0	4-D/45/0
5			0.5	5-D/45/0.5
6	Cloroformo	25	0	6-C/25/0
7			0.5	7-C/25/0.5
8		45	0	8-C/45/0
9			0.1	9-C/45/0.1
10			0.1	10-C/45/0.1

Para obtener las membranas, primero se pesaron 4.00 g de polisulfona (UDEL P-3500), y se disolvieron en 20.0 ml de Cloroformo (Fermont) o DMF (Fermont). Después, las soluciones fueron puestas en agitación de muñeca durante seis horas. Posteriormente, se agregaron 4 mg o 20 mg de grafeno (Graphene Supermarket) y se llevó a sonicar con una punta de sonicación, a una amplitud del

50% y cada 0.7s por 1hr para poder dispersar el aditivo. Una vez integrado el aditivo, se dejaron reposar las soluciones por lo menos 24 h.

Las membranas se obtuvieron en una engomadora, donde se vertió la solución sobre un papel encerado. La apertura de los rodillos metálicos se fijó en 0.01” (~0.254mm), y se jaló el papel entre los rodillos para ir obteniendo las membranas. En seguida, se dejaron reposar unas membranas a temperatura ambiente. Para las otras membranas, se calentó la solución en una parrilla a 45°C por 15 minutos, luego se obtuvieron las membranas de la misma forma en la engomadora, y finalmente fueron puestas dentro de un horno de secado a la misma temperatura (45°) para aumentar la velocidad de evaporación (figura 4.1).

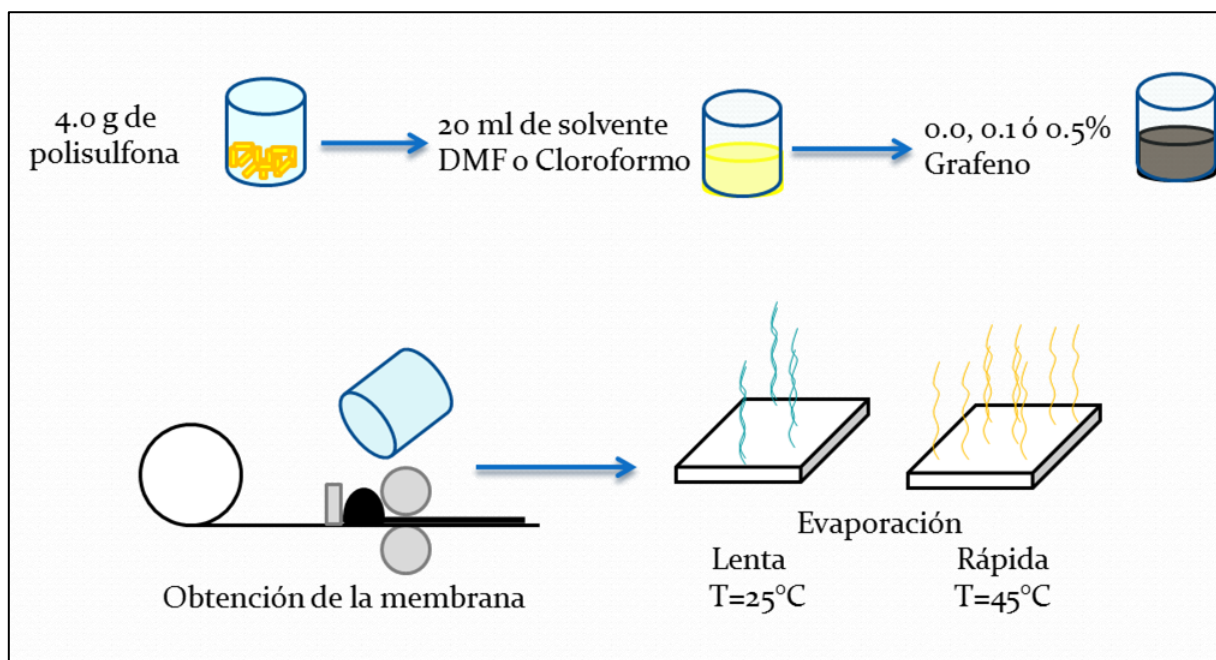


Figura 4.1. Diagrama esquemático del proceso de obtención de las membranas.

4.2 CARACTERIZACIONES

4.2.1 HIDROFOBICIDAD

La hidrofiliidad de una superficie, se puede determinar por medio del el ángulo de contacto entre la superficie de las membranas y gotas de agua desionizada. Si el ángulo es menor a 90° se considera que la muestra es hidrofílica y si es mayor a 90°, entonces será hidrofóbica. El ángulo de contacto para las diferentes muestras se evaluó en un goniómetro (Theta Lite. Las mediciones se repitieron 5 veces por membrana para obtener el promedio de dichas membranas.

4.2.2 POROSIDAD

Para medir la porosidad de las membranas se cortaron tres muestras de 1"x1" de cada membrana, se midió el espesor de cada una con ayuda de un vernier electrónico, y se dejaron en alcohol isopropílico por 1h para eliminar cualquier impureza, subsecuentemente se dejaron secando a 100° en un horno por 2h e inmediatamente se sumergieron en agua desionizada por dos días para asegurar que absorbieran la mayor cantidad de agua. Se procedió a pesar cada muestra en una balanza analítica, secando las muestras con un papel para eliminar solamente el agua superficial. Posteriormente se dejaron secar nuevamente a 100° por 1 h y luego se dejaron en un desecador para enfriar hasta temperatura ambiente. Posteriormente se pesaron de nuevo las muestras ahora secas y se calculó el porcentaje de agua absorbida por cada muestra siguiendo la ecuación 4. Los resultados se promediaron para cada membrana.

$$\text{Porosidad } (\varepsilon) = \frac{\text{Peso}_{\text{húmeda}} - \text{Peso}_{\text{seca}}}{\text{Volumen}_{\text{muestra}} * \text{Densidad}_{\text{agua}}} \times 100\% \dots \dots \dots (\text{Ecuación 4})$$

4.2.3 ÁREA SUPERFICIAL

Se tomaron entre 300 y 400 mg de cada membrana, y se cortaron en pedazos de menos de 1 cm² para llevar a un equipo de fisorción de nitrógeno ASAP 2020 V3.01 H, donde se calculó el área superficial BET de cada membrana.

4.2.4 RESISTENCIA MECÁNICA

Para la medición de la resistencia mecánica de las membranas, se cortaron tiras de 12.0 x 1.3 cm, las cuales se llevaron a evaluar en una máquina universal Instron ® Modelo 3369, con una carga de 5kN, una velocidad de tensión de 5.0 mm/min y una longitud inicial de 100 mm. Se midieron la carga máxima soportada por las muestras, el porcentaje de deformación en la ruptura, así como el módulo de Young.

4.2.5 MORFOLOGÍA

Se cortaron muestras de aproximadamente 10mm², las cuales se llevaron a evaluar a un microscopio electrónico de barrido FEI-ESEM Quanta 200, donde se evaluó la morfología de las membranas con el detector de electrones secundarios.

4.2.6 ANALISIS TÉRMICOS

El análisis de la temperatura de transición vítrea se llevó a cabo en un equipo de Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC por sus siglas en inglés) DSC Q2000 V24.11. Se tomaron muestras de entre 6 y 10 mg, con una rampa de calentamiento de 10°C/min, llevando las muestras desde 40°C hasta 250°C.

4.3 EVALUACIÓN DE DESEMPEÑO

4.3.1 FILTRACIÓN

Para evaluar el desempeño de las membranas, se llevaron al Laboratorio de Membranas del CIATEC, en el cual se cuenta con una celda de flujo tangencial Sterlitech® con área activa de 142.59cm².

La solución de alimentación se preparó disolviendo 11.68g de cloruro de sodio en 4.0 L de agua desionizada, logrando una concentración de 0.05M. Dicha solución fue alimentada al sistema con un flujo de 1.5 L/min y se consiguió una presión de 10bar. La presión externa ejercida a las membranas fue de 20 bar, para evitar que la presión interna provocara fugas en el sistema.

Con ayuda de una balanza analítica, se recolectaron inicialmente 70 g de la solución del permeado, tomando el tiempo cada vez que se pesaban 5.0 g de producto; de esta manera se pudo calcular el flujo del permeado. Finalmente se recolectaron otros 20 g de producto para llevar a analizar su concentración.

4.3.2 EVALUACIÓN DE RECHAZO DE SALES

Se tomaron 20 ml de cada solución evaluada, tanto de alimentación como de permeado; y su concentración fue medida con un electrodo para detección de cloruros, Orion 9417BN *Chloride Half Cell*, de un pH-metro Orion Versa Star Pro. Se utilizó un estándar de Cloro de 1, 10, 100 y 1000 ppm.

5 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1 OBTENCIÓN DE MEMBRANAS

Se obtuvieron las diez membranas deseadas, de acuerdo al diseño de experimentos, y conforme a la metodología descrita anteriormente.

Es de notar que las primeras tres, es decir, aquellas obtenidas con DMF a temperatura ambiente, tenían una apariencia opaca, en contraste con las otras siete, las cuales tuvieron una apariencia translúcida (Figura 5.1).

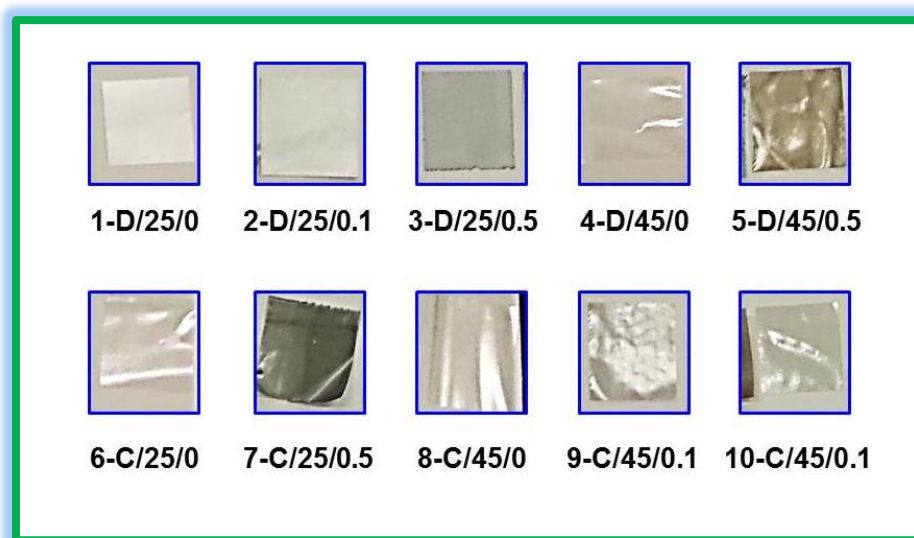


Figura 5.1. Aspecto de las membranas obtenidas

Además de la apariencia, al medir el espesor de las membranas, se observó que las primeras tres presentaban un espesor mayor al resto de las membranas; así, los espesores fueron de 0.09 mm para la membrana 1, 0.10mm para las membranas 2 y 3; en tanto que para las otras 7 membranas los espesores fueron: 0.04mm para las membranas 5 y 6, y finalmente 0.03mm para el resto de las membranas. Por lo que las membranas con menor evaporación de solvente presentaban aproximadamente el triple del espesor de las membranas con mayor velocidad de evaporación de solvente. Este resultado podría ser indicio de que las membranas que tuvieron la evaporación más rápida de disolvente, y

probablemente las que menor cantidad de solvente residual tuvieron, están estructuradas de forma más regular y por ello son translúcidas.

5.2 CARACTERIZACIONES

5.2.1 HIDROFOBICIDAD

La prueba de ángulo de contacto, indicó que todas las membranas presentan propiedades apenas hidrofílicas, pues presentaron valores entre 86.7° y 76.6° , es decir, ligeramente menor a los 90° .

En la Figura 5.2 se presenta el diagrama de efectos principales para el ángulo, obtenido a partir del análisis estadístico realizado en el programa Minitab.

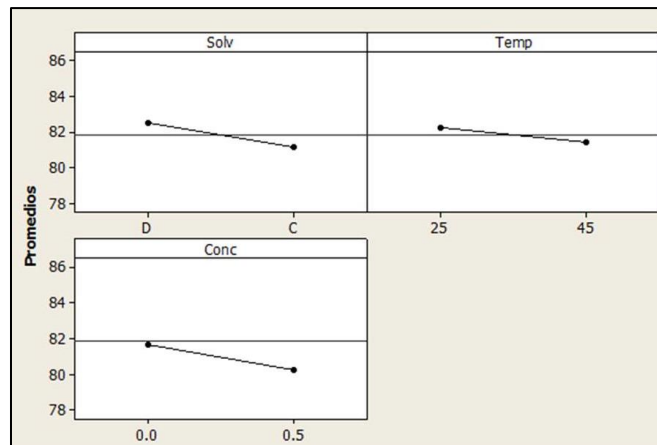


Figura 5.2. Diagrama de efectos principales para el ángulo de contacto

Como se puede apreciar del diagrama de la Figura 5.2, ninguno de los factores evaluados son significativos para el ángulo de contacto, por ello, las líneas se mantienen prácticamente horizontales en el intervalo analizado para cada uno de los factores.

5.2.2 POROSIDAD

Para la prueba de porosidad de las membranas, se obtuvieron valores dispersos para las membranas opacas, de entre 38.6% y 64.8%, en tanto que para las membranas translúcidas, los valores fueron más cercanos entre sí, en un intervalo

de 4.9% a 8.3%. Lo que indica nuevamente la influencia de la velocidad de evaporación del solvente en el resultado de esta característica de las membranas.

En este caso, el diagrama de efectos principales se muestra en la Figura 5.3, a continuación.

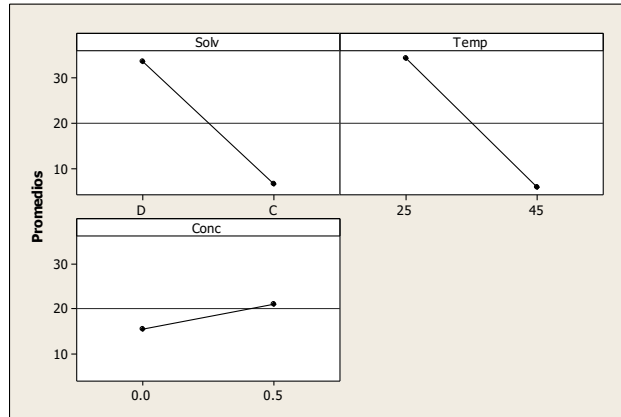


Figura 5.3. Diagrama de efectos principales para porosidad

A partir de la figura anterior, se puede decir que el tipo de solvente y la temperatura de evaporación, son factores significativos para la porosidad. Claramente se aprecia que al usar el solvente más volátil o al incrementar la temperatura la porosidad se reduce. Ello es consecuencia de la rápida pérdida del disolvente que no da oportunidad de su acumulación en el seno de la matriz polimérica y por tanto el tamaño de la burbuja creada es mucho menor. El tamaño de la burbuja es el que define en buena medida el tamaño del poro, junto con la capacidad elástica (de recuperación) del polímero.

Aunado a lo anterior, se realizó el análisis del efecto combinado de los factores sobre la porosidad, y en la Figura 5.4 se presenta el respectivo diagrama.

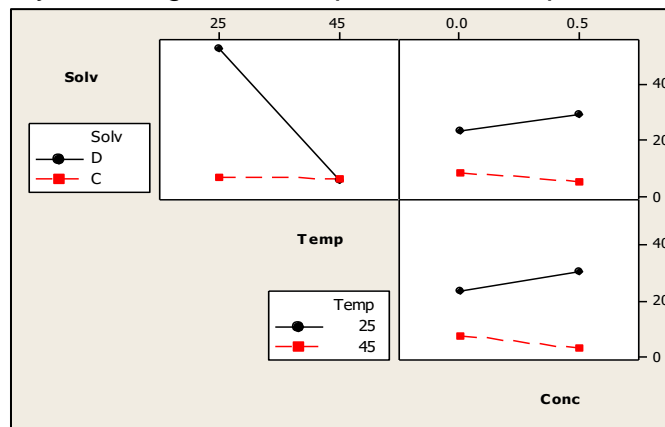


Figura 5.4 Diagrama de efecto combinado para la porosidad

Como se aprecia de la Figura 5.4, la porosidad se ve afectada por la interacción de los factores Solvente y Temperatura de manera sinérgica, en tanto que las interacciones de la Concentración con los otros dos factores no tienen efecto alguno sobre dicha propiedad.

5.2.3 ÁREA SUPERFICIAL

La misma situación de variabilidad se presentó al medir el área superficial de las muestras, pues las primeras tres poseían un área superficial entre 2.55 y 2.76 m²/g, y el resto presentaban valores comprendidos entre 0.11 y 0.28 m²/g. En las siguientes figuras se exponen los diagramas de efectos principales y efectos combinados para el área superficial.

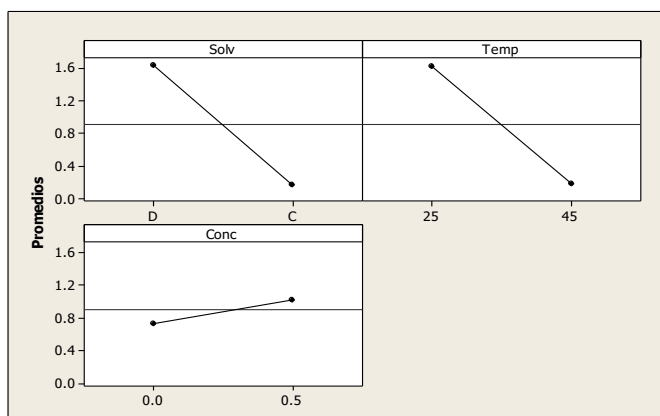


Figura 5.5. Diagrama de efectos principales para el área superficial.

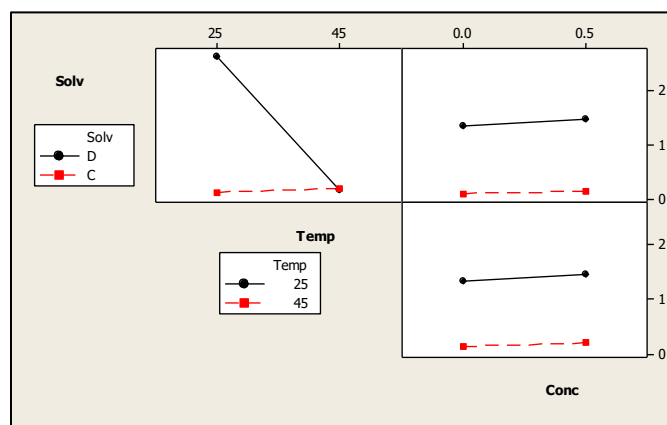


Figura 5.6. Diagrama de efectos combinados para el área superficial.

Se puede concluir que el tipo de solvente, la temperatura de evaporación, y especialmente la interacción de estos dos factores, nuevamente son los

parámetros que influyen de manera más importante en el área superficial de las membranas.

En la gráfica mostrada en la figura 5.7 se condensaron los resultados de las tres caracterizaciones anteriormente mencionadas (ángulo de contacto, porosidad y área superficial) donde se puede observar la diferencia de valores de porosidad y área superficial para las primeras tres membranas con respecto al resto de ellas.

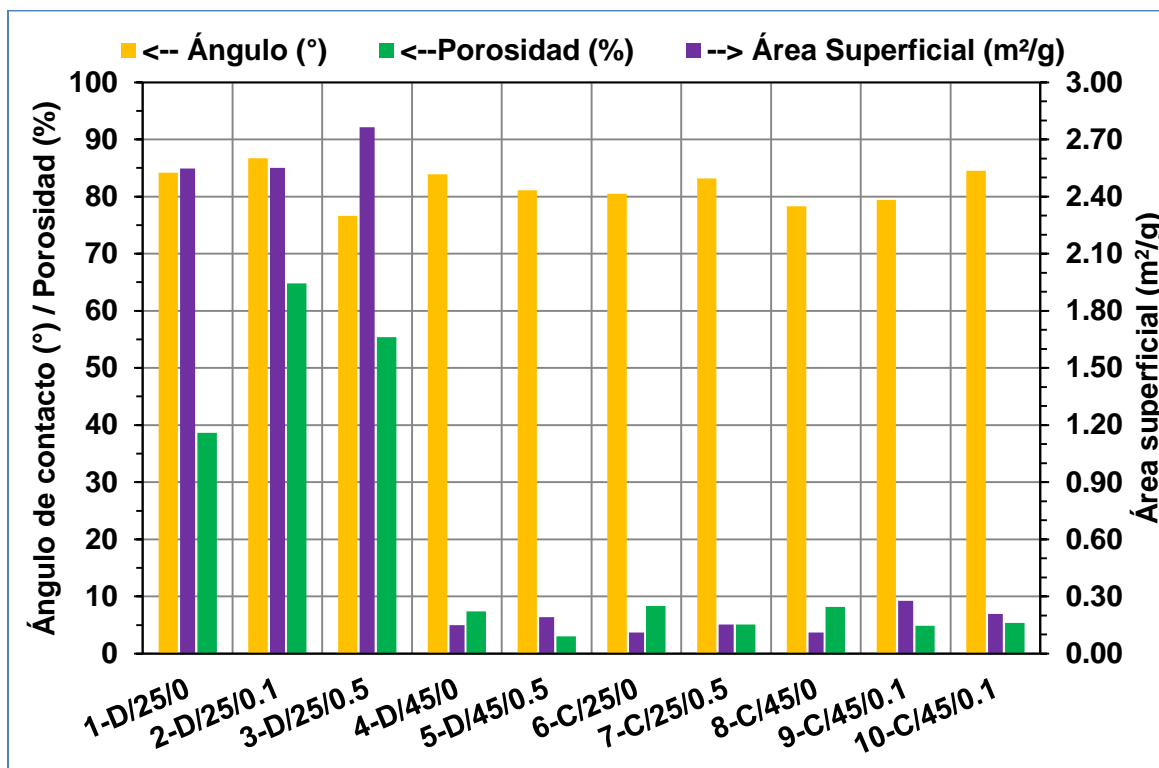


Figura 5.7. Gráfica de ángulo de contacto, porcentaje de porosidad y área superficial de las membranas elaboradas.

5.2.4 PRUEBAS DE TENSIÓN

Los datos de carga máxima, porcentaje de deformación y módulo de Young de las membranas se muestran en la tabla 5.1 en donde se puede apreciar que nuevamente las membranas 1 a 3 presentan valores diferentes a los observados en las membranas 4 a 10.

Tabla 5.1. Resultados de la prueba de tensión para las membranas.

	Carga Máxima (MPa)	Deformación en ruptura (%)	Módulo de Young (GPa)
1-D/25/0	6.8±0.8	75.3±8.0	0.31±0.01
2-D/25/0.1	6.9±0.3	53.0±3.8	0.36±0.01
3-D/25/0.5	5.7±0.1	35.3±6.8	0.34±0.01
4-D/45/0	31.7±1.1	3.2±0.1	1.95±0.03
5-D/45/0.5	19.8±2.0	2.9±0.1	1.32±0.07
6-C/25/0	35.8±5.1	5.1±0.4	1.91±0.11
7-C/25/0.5	36.2±2.5	3.2±0.1	2.10±0.08
8-C/45/0	38.0±1.7	5.3±0.4	2.35±0.08
9-C/45/0.1	36.1±1.1	4.0±0.2	1.67±0.12
10-C/45/0.1	24.5±2.4	4.5±1.2	1.26±0.09

De este modo, los altos valores de deformación, en conjunto con los valores bajos de carga máxima y módulo de Young indican que las primeras membranas son más blandas y dúctiles. El hecho de que estas películas tengan mayor elongación podría explicarse por un efecto plastificante debido a la presencia de disolvente, lo cual crea espacios intracadena que permiten que la membrana elongue más al tener menor rigidez (módulo de Young más bajos) comparados con las membranas 4 a 10.

En contraste, las membranas restantes (4 a 10) son más rígidas y frágiles, y por ello su elongación es menor. Además, se puede apreciar, en términos del efecto de la concentración del grafeno, que su presencia reduce la elongación de las membranas; esto último podría atribuirse a que la presencia del aditivo estaría limitando tanto el desenredamiento como el estiramiento de las cadenas poliméricas, provocando que las muestras no aumenten su deformación.

También se pueden apreciar en las figuras 5.8 y 5.9, los efectos principales y combinados de los factores evaluados en el módulo de Young.

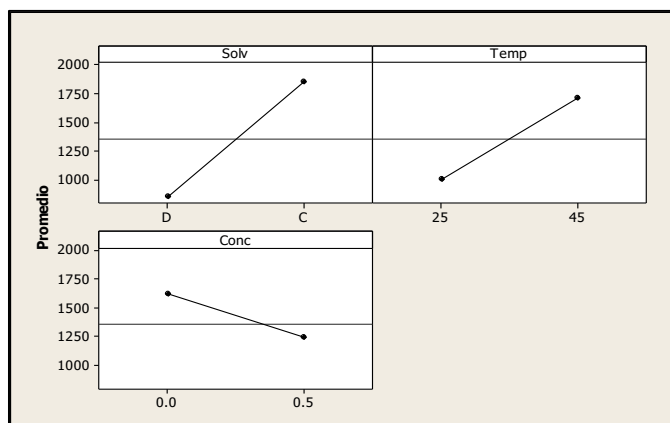


Figura 5.8. Diagrama de Efectos principales para Módulo de Young

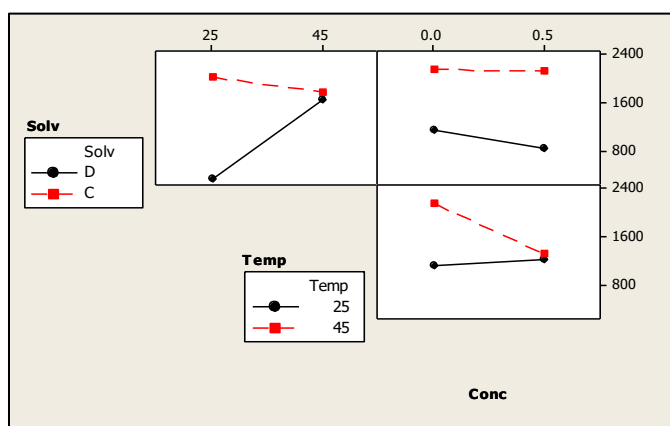


Figura 5.9. Diagrama de efectos combinados para Módulo de Young

Como se puede observar, los tres factores evaluados, provocan cambios significativos en el módulo de Young de las membranas, siendo el solvente el que tiene la mayor influencia. Además, se observa que la interacción entre el solvente y la temperatura de evaporación provoca un mayor efecto en el parámetro evaluado. Finalmente se observa una ligera influencia del contenido de grafeno en combinación con la temperatura, y casi ninguna influencia en la combinación del tipo de solvente con la concentración del aditivo.

5.2.5 MORFOLOGÍA

Al tener dos grupos de membranas con aspectos y características similares, la morfología fue evaluada solamente para dos membranas (3-D/25/0.5, 7-C/25/0.5) ya que se consideraron como representativas de cada grupo al tener sólo una variable diferente (tipo de solvente), y mantener las otras dos iguales (temperatura

en 25°C, concentración de grafeno en 0.5%); la morfología de estas membranas seleccionadas se observa en la siguiente figura.

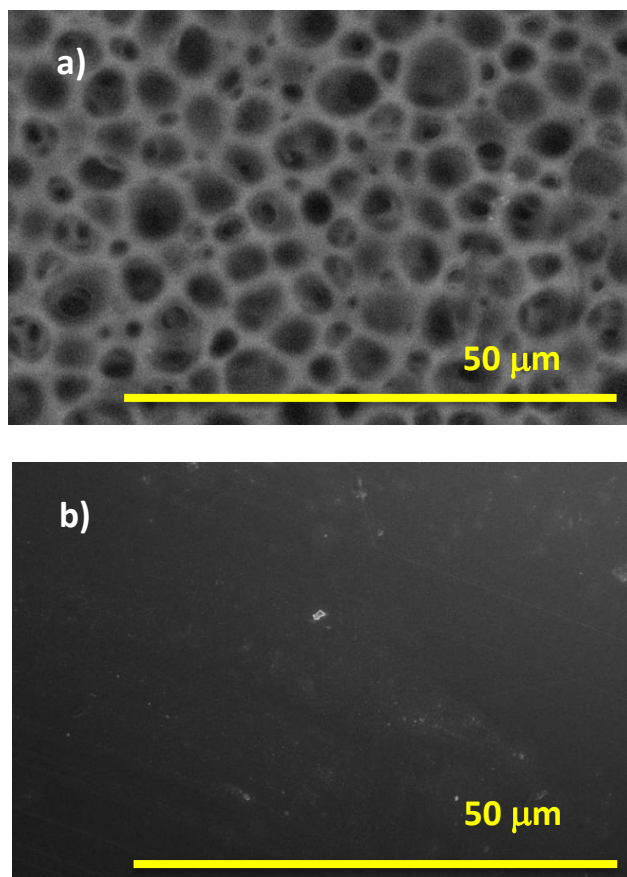


Figura 5.10. Micrografías de las membranas seleccionadas.
a) membrana 3-D/25/0.5, b) membrana 7-C/25/0.5.

Al igual que con las caracterizaciones anteriormente realizadas, se observa una gran diferencia entre las membranas, pues la membrana 3 presenta poros superficiales de entre 3 y 12 micras de diámetro; en cambio, no se observan poros superficiales para la membrana 7.

Estos resultados pueden ser atribuidos a que la baja volatilidad del DMF a 25°C, lo que provoca que las cadenas del polímero se agrupen de tal manera que permitan rodear gotas del solvente, el cual al evaporarse genera los poros observados. En cambio, al aumentar la temperatura o cambiar de solvente, es decir, al aumentar la volatilidad, no hay tiempo suficiente para que esto ocurra, de tal manera que los poros generados son mucho menores, o bien, no se generan poros en absoluto.

Esto también permite explicar los altos valores de porosidad y área superficial de las membranas 1 a 3, así como sus bajos valores para el resto de las membranas.

Debido a que esta prueba sólo proporciona información superficial, no es posible estar seguros si los poros están conectados de manera interna, por lo que para poder determinar la presencia de poros dentro de las membranas, se evaluaron en términos de su desempeño, y así observar si se obtenía flujo de permeado.

5.2.6 CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC)

La temperatura de transición vítrea (T_g) de las membranas fue, en promedio, de 186.2°C , con un intervalo muy cerrado de valores observados, entre 188.6°C y 181.4°C (Figura 5.11); sin embargo, en este caso, ninguna de las variables evaluadas tuvo un efecto significativo en la variación de la T_g . De lo cual se puede deducir que este parámetro depende principalmente de la naturaleza del polímero, cuya T_g está en 185°C , y no tanto de las características del solvente utilizado; además de que la cantidad de grafeno añadido no provocan un cambio notorio en los valores de T_g de las membranas; es decir, no tiene algún efecto nucleante o diluyente en las cadenas poliméricas.

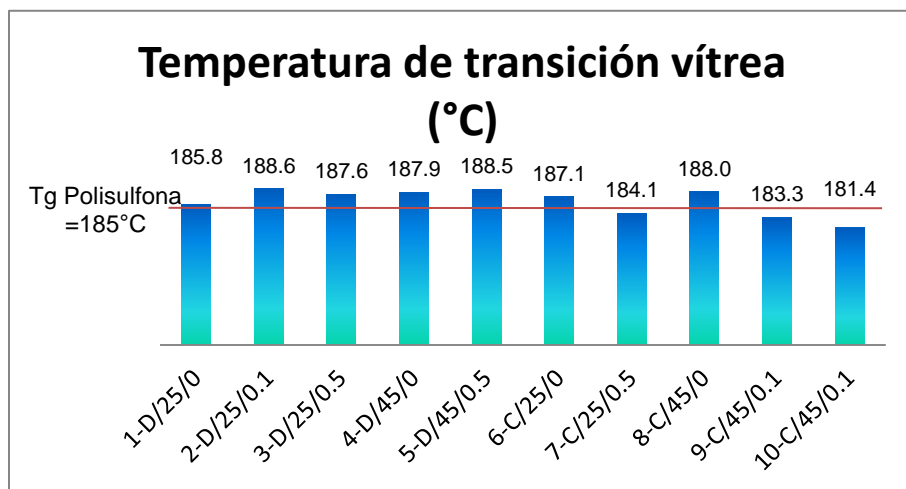


Figura 5.11. Temperatura de transición vítrea de las membranas.

En la Figura 5.12 se observa la relación entre la T_g y los factores evaluados en las membranas obtenidas.

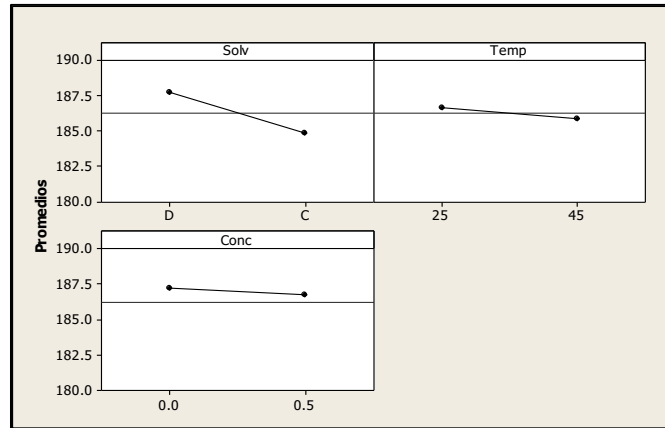


Figura 5.12. Diagrama de efectos principales para la temperatura de transición vítrea (Tg).

Claramente se puede ver que el solvente ejerce una influencia muy pequeña en la variación de la Tg, y que tanto la temperatura de evaporación, como la concentración del grafeno no ejercen influencia alguna.

5.3 DESEMPEÑO

El desempeño de las membranas se evaluó al comparar los niveles de flujo de permeado recolectado, el cual nos indica la permeabilidad de las membranas, así como el porcentaje de sales rechazado por las mismas. Los datos se muestran en la siguiente tabla.

Tabla 5.2. Flujo de permeado, permeabilidad y porcentaje de rechazo de sales de las membranas.

Membrana	Flujo del Permeado (L/h)	Permeabilidad (m/s Pa)	Rechazo de sales (%)
1-D/25/0	0	0	N/A
2-D/25/0.1	0	0	N/A
3-D/25/0.5	0.024	$4.7 \cdot 10^{-13}$	94.5
4-D/45/0	0	0	N/A
5-D/45/0.5	0	0	N/A
6-C/25/0	0.157	$3 \cdot 10^{-12}$	99.5
7-C/25/0.5	0	0	N/A
8-C/45/0	0	0	N/A
9-C/45/0.1	0	0	N/A
10-C/45/0.1	0	0	N/A

Como se puede observar, de las 10 membranas evaluadas, ninguna de las obtenidas a 45°C dejó pasar un flujo de permeado, lo que indica que la alta temperatura promovió una rápida evaporación del solvente, por lo cual no existieron condiciones para la formación de poros en el material, haciendo que, con las condiciones dadas de operación, no se obtuviera flujo del producto.

En el caso de las membranas 3 y 6, donde la temperatura es menor, el tipo de solvente y la presencia del aditivo son características opuestas en cada membrana, sin embargo, en ambas muestras sí se pudo recolectar cierto flujo de permeado, lo que indica la presencia de poros en estas dos membranas.

De este modo, se piensa que en las membranas 1 y 2, de DMF obtenidas a baja temperatura, a pesar de presentar mayores valores de porosidad y área superficial, así como de observarse poros en la superficie (apreciados con ayuda del SEM); éstas no presentan una interconexión interna de los poros, por lo que no es posible el paso del agua. Por el contrario, para la membrana 3, la apertura de sus poros, los cuales se conectaron de manera que se permitió el paso del líquido, podría estar relacionada con la presencia del aditivo (grafeno) en mayor cantidad (0.5%). Pues con la baja volatilidad del solvente, en el polímero se generan poros más grandes, y en las secciones con poros pequeños, el aumento en la concentración de grafeno ayudaría a separar las paredes y conectar los poros.

En cambio, para las membranas 6 y 7, al evaporarse más rápido el solvente, debido a la mayor volatilidad del cloroformo en comparación al DMF, no se generaron poros tan grandes como en la membrana 3, por lo que en este caso, el aditivo disperso en todo el polímero pudo llegar a obstruir los poros de la membrana 7.

Estos resultados sugieren que la volatilidad del solvente es un factor mucho más importante y significativo en la determinación del tamaño de poros que la presencia de aditivos.

En cuanto al rechazo de sales, la membrana 3 alcanzó a rechazar el 94.5% de las sales presentes en la alimentación, y la membrana 6 un 99.5% de rechazo, siendo el último un valor muy cercano al reportado en membranas comerciales.

El resultado más sorprendente que se puede observar a la luz de los resultados de este estudio es que el desempeño de la membrana 6, especialmente en función del rechazo de sales, es muy parecido al de los productos comercializados actualmente -cuyos datos fueron mostrados en la Tabla 3.6 de la sección 3.3- , tal como se puede verificar en la siguiente figura.

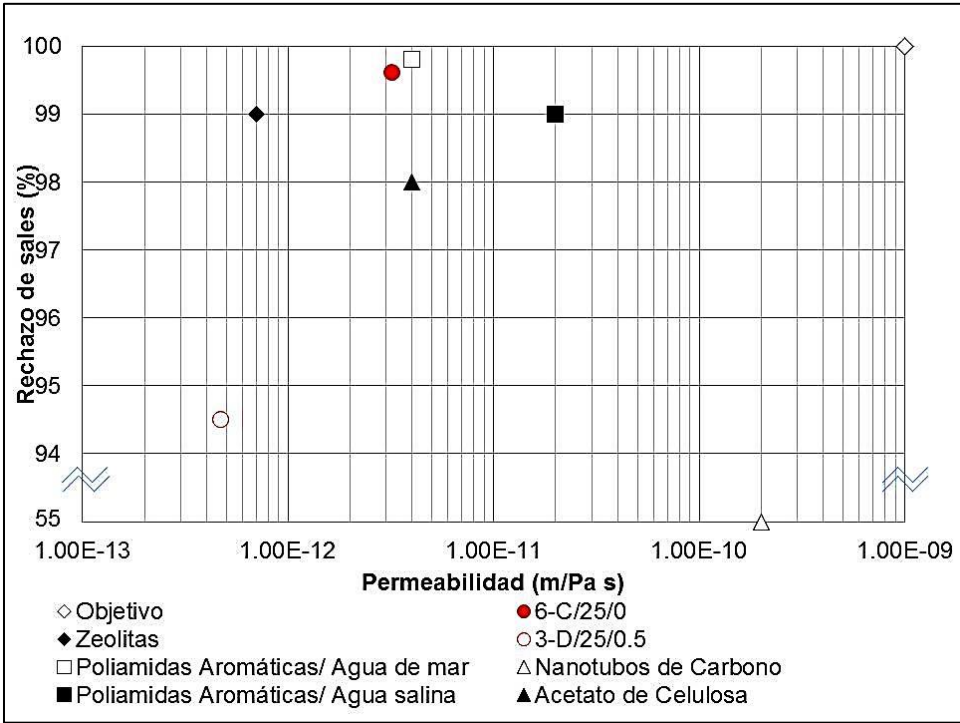


Figura 5.13. Comparación del desempeño de la membrana 6 con respecto a membranas comerciales.

6 CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS

6.1 CONCLUSIONES

Se determinó que el factor que más influye en el tamaño de poros de las membranas fue la volatilidad, es decir, la combinación tanto del tipo de solvente utilizado como de la temperatura de evaporación; así, para una evaporación más rápida, el tamaño de los poros es menor, hasta el punto en el cual algunas membranas ya no presentaron poros, o al menos los que se generaron son muy pequeños.

El grafeno contribuye al aumento en la resistencia mecánica de las membranas, dotándolas de mayor rigidez y dureza; así como en una reducción notable en el porcentaje de deformación, conforme se aumentó el contenido de grafeno.

Asimismo, el grafeno no necesariamente contribuye con la mejora del desempeño de las membranas, ya que éste depende principalmente de la porosidad que se consiga en la membrana. Por lo anterior, se ha de encontrar el adecuado balance entre desempeño (rechazo de sales) y adecuado comportamiento mecánico de las membranas generadas.

Es posible obtener membranas con base en la polisulfona con desempeño similar al de algunas membranas comerciales para desalinización de agua. Este polímero no ha sido ampliamente estudiado para dicho fin.

6.2 PERSPECTIVAS

Del presente proyecto han surgido diferentes perspectivas a futuro que permitirán abonar a la investigación y desarrollo de mejores membranas. Algunas de estas ideas se presentan a continuación.

Se plantea la posibilidad de combinar solventes, en distintas proporciones, para evaluar el efecto en la porosidad de las muestras.

Se puede considerar reducir el espesor de las membranas de DMF para obtener mejores resultados de permeabilidad.

Se ha planteado la construcción de un sistema propio de filtración, que permitirá una evaluación más rápida de las variables.

7 BIBLIOGRAFÍA

- [1] World Bank. (2016). High and Dry: Climate Change, Water, and the Economy. Washington, DC: World Bank Group.
- [2] USGS. (02 de Diciembre de 2016). USGS Science for changing world. Recuperado el 14 de Marzo de 2017, de The USGS Water Science School: <https://water.usgs.gov/edu/earthwherewater.html>
- [3] Kucera, J. (2014). Deslination, Water from Water. USA: Wiley.
- [4] CONAGUA. (2015). Estadísticas del Agua en México. México.
- [5] Le, N.L. & Nunes S.P. (2016) Materials and membrane technologies for water and energy sustainability. *Sustainable Materials and Technologies* 7 1–28
- [6] Lechuga, J., Rodríguez, M., & Lloveras, J. (2007). Análisis de los procesos para desalinización de agua de mar aplicando la inteligencia competitiva y tecnológica. *Ingeniería, Revista Académica de la FI-UADY*, 11(3), 5-14.
- [7] Yuan, H.-G. et al. (2016) A homogeneous polysulfone nanofiltration membrane with excellent chlorine resistance for removal of Na₂SO₄ from brine in chloralkali process. *Desalination* 379 16–23.
- [8] Yuan, H.-G. et al. (2017) Self-standing nanofilms of polysulfone doped with sulfonated polysulfone via solvent evaporation for forward osmosis. *Journal of Membrane Science* 523 567–575
- [9] Cifuentes, J., Torres, M., & Frías, M. (1986). El océano y sus recursos. II. Las ciencias del mar: Oceanografía Geológica y Oceanografía Química (Segunda ed.). México: Fondo de Cultura Económica.
- [10] El-Dessouky, Ettouney; (2002) *Fundamentals of salt water desalination*. Elsevier
- [11] Igunnu, E., & Chen, G. (2012) Produced water treatment technologies. *International Journal of Low-Carbon Technologies*. 0, 1–21
- [12] Crittenden, J. C., et al. (2012) *Membrane Filtration*, in *MWH's Water Treatment: Principles and Design*, (Third Edition), USA, John Wiley & Sons,
- [13] Sagle, A., & Freeman, B. (2004). Fundamentals of membranes for water treatment. *The future of desalination in Texas*, 2, 137-154.

- [14] Reuvers, A. J., et al. (1987) Formation of membranes by means of immersion precipitation: part 1. A model to describe mass transfer during immersion precipitation. *Journal of Membrane Science* 34, 45–65.
- [15] Boussu, K. et al. (2006) Characterization of commercial nanofiltration membranes and comparison with self-made polyethersulfone membranes. *Desalination* 191 245–253.
- [16] Méndez, M. et. al. (2014) Properties of Polyethersulfone Ultrafiltration Membranes Modified With Polyethylene Glycols. *Polymer Engineering And Science* Published online in Wiley Online Library (wileyonlinelibrary.com).
- [17] Goh, P.S. et al. (2016) Recent trends in membranes and membrane processes for desalination. *Desalination* 391, 43–60
- [18] Zhao, C. et al. (2013) Modification of polyethersulfone membranes – A review of methods. *Progress in Materials Science* 58 76–150
- [19] Manawi, et al. (2016) Can carbon-based nanomaterials revolutionize membrane fabrication for water treatment and desalination? *Desalination* 391 69–88
- [20] Zambare, R. S., et al. (2017). Polyamine functionalized graphene oxide polysulfone mixed matrix membranes with improved hydrophilicity and anti-fouling properties. *Desalination*, 403, 24-35.
- [21] Liu, Q. & Xu, G. (2016) Graphene oxide (GO) as functional material in tailoring polyamide thin film composite (PA-TFC) reverse osmosis (RO) membranes. *Desalination* 394, 162–175
- [22] Chung, Y.T. et al. (2017) Development of polysulfone-nanohybrid membranes using ZnO-GO composite for enhanced antifouling and antibacterial control. *Desalination* 402, 123–132
- [23] Ganesh, B.M. et al. (2013) Enhanced hydrophilicity and salt rejection study of graphene oxide-polysulfone mixed matrix membrane. *Desalination* 313 199–207.
- [24] Fornasiero, F. et al (2008) Ion exclusion by sub-2 nm carbon nanotube pores *Proceedings of the National Academy of Science USA* 105 17250–5

- [25] Li, L. X. & Lee, R. (2009) Purification of produced water by ceramic membranes: material screening, process design and economics *Separation Science and Technology* 44 3455–84
- [26] GE Water and Process Technologies. (2011) Desalination Membrane Literature <http://www.gewater.com/whatwedo/waterscarcity/desalination>.
- [27] Koch (2011) Membrane Systems Technical Literature: Reverse Osmosis <http://www.kochmembrane.com/supportrolit.html>
- [28] DOW Water Solutions FILMTEC Membranes, I (2011) Product Information Catalog www.rosystems.com/pdf/Filmtec-Membranes/filmtecliterature.pdf
- [29] Humplik, T. et al (2011) Nanostructured materials for water desalination. *Nanotechnology* 22, 292001 (19pp)

ANEXOS

En la siguiente figura se muestran las interacciones de los factores en el ángulo de contacto de las membranas.

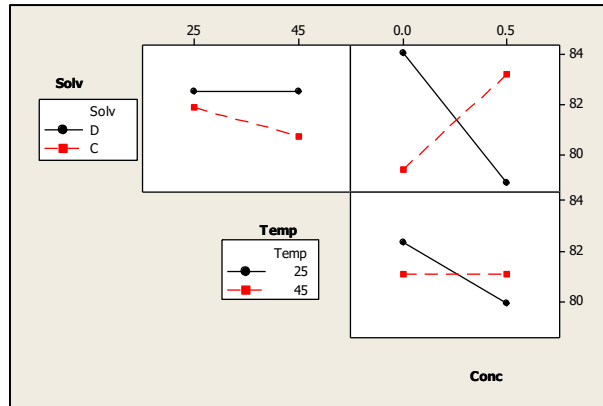


Figura A.1. Diagrama de efectos combinados para ángulo de contacto.

En esta gráfica, se puede notar que la concentración del grafeno interactúa con los otros dos factores, en la determinación del ángulo de contacto; y a pesar de que dicha interacción ocurre de manera antagónica, su efecto es mínimo, pues el valor final no varía demasiado entre las membranas.

En la siguiente figura se observa el diagrama de efectos combinados para la temperatura de transición vítrea.

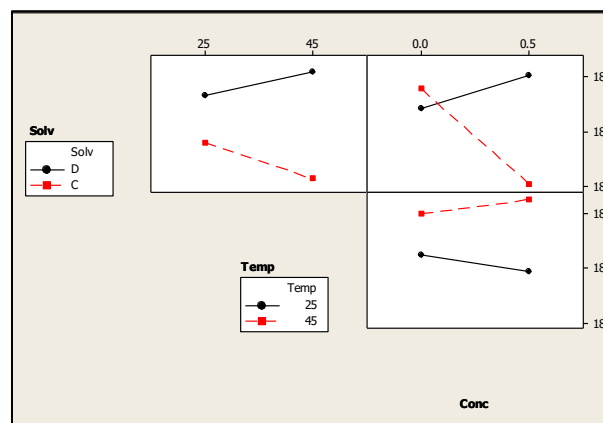


Figura A.2. Diagrama de efectos combinados para la temperatura de transición vítrea.

Aquí se puede observar que la temperatura de obtención de las membranas, al interactuar con los otros factores, casi no ejerce ninguna influencia en el valor de

la Tg. Y aunque al parecer sí existe una interacción entre el solvente y la cantidad de aditivo; el efecto resultante es mínimo, tal como se explicó en la sección 5.2.6.

En la siguiente figura se pueden observar las gráficas de calorimetría diferencial de barrido para las 10 membranas obtenidas.

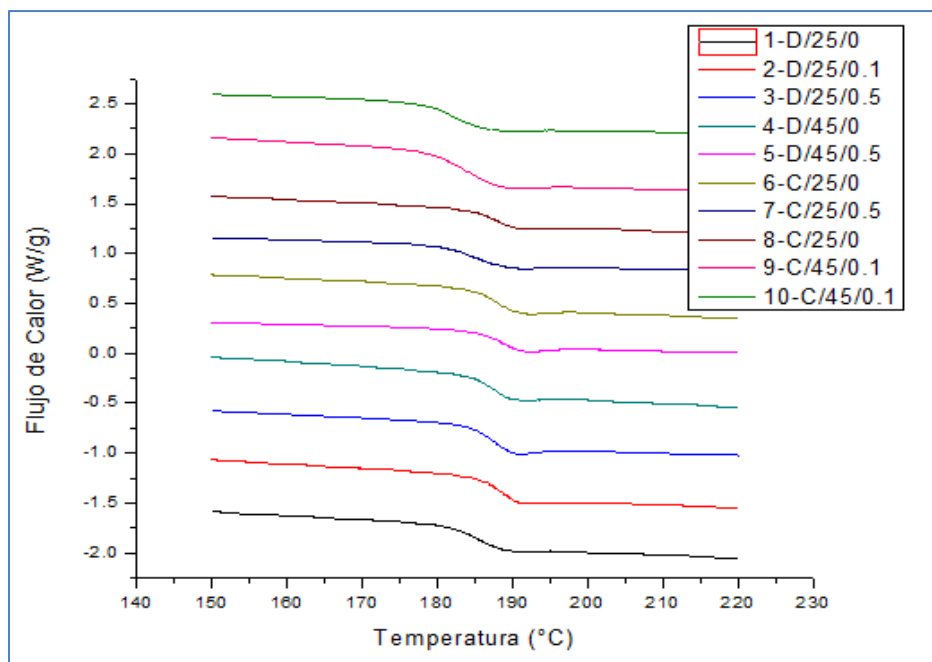


Figura A.3. Comparación de DSC de las 10 membranas.

Es posible observar que las temperaturas de transición vítrea (Tg) de las membranas se encuentran principalmente en el intervalo de la polisulfona, es decir, de 185°C a 190°C.