



Universidad Autónoma de San Luis Potosí

Facultad de Ingeniería

Centro de Investigación y Estudios de Posgrado

“Efecto de la modificación de membranas asimétricas de acetato de celulosa con partículas ultrafinas de fluoruro de calcio”

T E S I S

Que para obtener el grado de:

Maestra en Metalurgia e Ingeniería de Materiales

Presenta:

I.Q. Andrea Molina Estrada

Asesor:

Dra. María Guadalupe Sánchez Loredo

San Luis Potosí, S. L. P.

Agosto del 2017



DEDICATORIA

Con todo mi cariño y agradecimiento dedico este trabajo:

A mis abuelos Eva y Raúl †, por siempre darme su apoyo incondicional e inspiración para seguir soñando y cumpliendo mis metas.

A mi mamá Venus, por siempre ponerme los pies en la tierra, creer en mí, guiarme y acompañarme en todo momento.

A mi hermano Héctor, por apoyarme, ser mi principal motivación y fan #1.

AGRADECIMIENTOS

- Les agradezco a mi mamá y abuelita, por apoyarme en todos los sentidos, en todo momento y por creer en mí.
- A mi tío Germán, por todo su apoyo incondicional a lo largo de mis estudios.
- A mis tías Sol, Verónica, Lorena, Ivonne y Lilia, por su apoyo y palabras de aliento.
- A Sergio por darme siempre todo el apoyo, ánimos y consejos para poder concluir este trabajo.
- Le agradezco especialmente a mi asesora la Dra. María Guadalupe Sánchez Loreda, por darme la confianza y oportunidad de realizar este proyecto, y por su apoyo durante todo el desarrollo.
- A la Profesora María Norberta de Pinho, por su cálido recibimiento al laboratorio de membranas del Instituto Superior Técnico (IST) y gran ayuda para la realización de este proyecto.
- A la Dra. Mónica Faria y Cíntia Moreira, por sus consejos y apoyo para la realización de este trabajo.
- A mis amigos y compañeros de laboratorio Rita Vilas Boas y Gonçalo Mendes, por su ayuda en el laboratorio del IST y afectuoso recibimiento.
- A la Dra. Isabel Dias Nogueira por su apoyo en el uso del FESEM, en el laboratorio de microscopía del IST.
- Al Dr. Sergio Alves, por su gran ayuda en el manejo y obtención de resultados del análisis DLS en el IST.
- A la Dra. Juana María Miranda Vidales y el Dr. Luis Salvador Hernández Hernández, por su ayuda en la revisión de este trabajo.
- A la Dra. Nubia V. Arteaga Larios y MMIM. Rosa Lina Tovar Tovar, por su apoyo en la primera etapa experimental de este proyecto.
- A la Dra. Gladis J. Labrada Delgado y Dr. Héctor G. Silva Pereyra, por su apoyo en el uso de los microscopios del Laboratorio Nacional de Investigaciones en Nanociencias y Nanotecnología (LINAN) del IPICYT.
- La presente, IQ. Andrea Molina Estrada con número de registro CVU 638408, agradece a CONACYT por el apoyo brindado durante el período de la Maestría por el otorgamiento de la beca nacional, y la beca mixta para mi estancia en Lisboa, Portugal.
- Al gobierno de Guanajuato y su programa SUBES, por otorgarme la beca de transportación para ir a mi estancia en Lisboa, Portugal.
- A los Doctores que son parte del posgrado y que me dieron clases, nunca olvidaré sus enseñanzas.
- A las técnicas, MMIM. Martha Lomelí y MMIM. Claudia Elías, por brindarme su amistad y apoyo a lo largo de mi estancia en el Instituto de Metalurgia.
- Al personal del Instituto de Metalurgia, en especial a Jenny Zertuche y Nalleli Martínez, por brindarme su amistad y ayuda en cada trámite.
- A mis compañeros y amigos de la maestría Perla, Arturo, Mónica, Daniel, Emmanuel, Dalila, Lupita y Oscar por los buenos momentos y acompañarme a lo largo de la maestría.

15 de junio de 2017



Universidad Autónoma
de San Luis Potosí

**ING. ANDREA MOLINA ESTRADA
P R E S E N T E.**

En atención a su solicitud de Temario, presentada por la **Dra. María Guadalupe Sánchez Loredo**, Asesora de la Tesis que desarrollará Usted, con el objeto de obtener el Grado de **Maestra en Metalurgia e Ingeniería de Materiales**, me es grato comunicarle que en la Sesión del H. Consejo Técnico Consultivo celebrada el día 15 de junio del presente, fue aprobado el Temario propuesto:

TEMARIO:

"Efecto de la modificación de membranas asimétricas de acetato de celulosa con partículas ultrafinas de fluoruro de calcio"

Introducción.

1. Procesos de membranas.
2. Aplicación de nanopartículas en membranas asimétricas.
3. Desarrollo experimental, técnicas de caracterización y evaluación de las membranas.
4. Resultados y discusión de la caracterización de las partículas ultrafinas de fluoruro de calcio.
5. Resultados y discusión de la inclusión de partículas ultrafinas de fluoruro de calcio en membranas de acetato de celulosa.

Conclusiones.

Recomendaciones y trabajos a futuro.

Apéndices.

Referencias.

"MODOS ET CUNCTARUM RERUM MENSURAS AUDEBO"

ATENTAMENTE

**M. I. JORGE ALBERTO PÉREZ GONZÁLEZ
DIRECTOR.**

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA
DE SAN LUIS POTOSÍ
FACULTAD DE INGENIERÍA
DIRECCIÓN



FACULTAD DE
INGENIERÍA

Av. Manuel Nava 8
Zona Universitaria • CP 78290
San Luis Potosí, S.L.P.
tel. (444) 826 2330 al39
fax (444) 826 2336
www.uaslp.mx

Copia. Archivo.
*etn.

ÍNDICE

ÍNDICE DE FIGURAS	I
ÍNDICE DE TABLAS	III
ÍNDICE DE ECUACIONES	IV
RESUMEN	V
ABSTRACT.....	VII
INTRODUCCIÓN.....	IX
CAPÍTULO I. Procesos de membranas	1
1.1 Tecnología de membranas y su clasificación.....	2
Microfiltración.....	3
Ultrafiltración.....	3
Nanofiltración.....	3
Ósmosis inversa.....	4
1.2 Membranas simétricas	5
1.3 Membranas asimétricas.....	6
1.4 Proceso de separación de membranas.....	6
1.5 Técnica de inversión de fase para la preparación de membranas asimétricas	7
1.6 Membranas orgánicas y sus ventajas	8
1.7 Membranas de acetato de celulosa.....	8
CAPÍTULO II. Aplicación de nanopartículas en membranas asimétricas	10
2.1 (A) Membranas nanocompósitas de película delgada	11
2.2 (B) Membranas compósitas de película delgada	11
2.3 (C) Membranas nanocompósitas de superficie localizada.....	12
2.4 (D) Membranas nanocompósitas convencionales.....	12
2.5 Modificación de membranas.....	13
2.6 Incorporación de nanopartículas a membranas poliméricas	15
CAPÍTULO III. Desarrollo experimental, técnicas de caracterización y evaluación de las membranas	20
3.1 Preparación de membranas	21
3.1.1 Preparación de partículas de fluoruro de calcio.....	21
3.1.2 Preparación de solución de colada (<i>casting solution</i>).....	22
3.1.3 Método de fabricación.....	24
3.2 Caracterización de partículas de fluoruro de calcio.....	25

3.2.1 Difracción de rayos X.....	25
3.2.2 Microscopía electrónica de transmisión (TEM).....	26
3.2.3 Microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FESEM).....	26
3.2.4 Dispersión de luz dinámica (DLS).....	27
3.3 Caracterización de estructura y superficie de acetato de celulosa y acetato de celulosa/fluoruro de calcio.....	28
3.3.1 Estudio de la morfología por medio de microscopía electrónica de barrido.....	28
3.3.2 Análisis elemental por espectrometría de dispersión de energía de rayos X (EDS)	28
3.4 Experimentos de permeación.....	28
3.4.1 Descripción del equipo.....	28
3.4.2 Compactación de las membranas.....	30
3.4.3 Permeabilidad hidráulica selectiva.....	30
3.4.4 Rechazo de solutos.....	31
CAPÍTULO IV. Resultados y discusión de la caracterización de las partículas ultrafinas de fluoruro de calcio.....	36
4.1 Difracción de rayos X.....	37
4.2 Microscopía electrónica de transmisión (TEM).....	38
4.3 Microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FESEM).....	39
4.4 Dispersión de luz dinámica (DLS).....	41
CAPÍTULO V. Resultados y discusión de la inclusión de partículas ultrafinas de fluoruro de calcio en membranas de acetato de celulosa.....	44
5.1 Experimentos de permeabilidad hidráulica.....	45
5.2 Determinación del coeficiente de rechazo aparente a las sales.....	48
5.3 Determinación del rechazo aparente de solutos orgánicos y umbral de corte molecular (MWCO).....	52
5.4 Estudio de la morfología y composición por medio de Microscopía electrónica de barrido y análisis elemental por espectrometría de dispersión de rayos X (EDS).....	56
CONCLUSIONES.....	68
Recomendaciones y trabajos a futuro.....	70
REFERENCIAS BIBLIOGRAFÍAS.....	71
APÉNDICE A.....	80
APÉNDICE B.....	81
APÉNDICE C.....	84
APÉNDICE D.....	87

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Proceso basado en filtración por membranas.	1
Figura 2. Comparación de los procesos de membranas según su rechazo y presión.	2
Figura 3. Modo de operación de filtración: a) Filtración convencional (Dead-end); B) Filtración tangencial (flujo cruzado).	5
Figura 4. Esquemas de membranas simétricas, a) Microporosa, b) Densa, c) Cargada eléctricamente.	5
Figura 5. Esquema de corte transversal de una membrana de estructura asimétrica de piel integrada.	6
Figura 6. Estructura del acetato de celulosa.	9
Figura 7. Tipos de membranas nanocompósitas.	10
Figura 8. Esquema de inversión de fase.	13
Figura 9. Agitador mecánico P Selecta Vibromatic.	22
Figura 10. Casting solution CA400-30 con 0.1% de fluoruro de calcio.	23
Figura 11. (a) Cuchillo de colada (Casting knife), (b) Procedimiento para fabricar la membrana.	24
Figura 12. Instalación de Ultrafiltración.	29
Figura 13. Instalación de celdas de ultrafiltración.	29
Figura 14. Celda de permeación usada en la instalación de ultrafiltración.	30
Figura 15. Gráfico de flux de permeado vs. presión transmembrana.	31
Figura 16. Ejemplo de determinación de MWCO.	34
Figura 17. Analizador de carbono orgánico total. TOC-V _{CSH} , Shimadzu.	35
Figura 18. Representación esquemática de las técnicas utilizadas en la caracterización de las partículas de CaF ₂	36
Figura 19. Difractograma de muestra de CaF ₂ en polvo.	37
Figura 20. Imágenes de TEM de las partículas de fluoruro de calcio sin lavado.	38
Figura 21. Histograma de tamaño de partícula de fluoruro de calcio sin lavado.	38
Figura 22. (a) Micrografía de partículas de fluoruro de calcio sin lavado, (b) Espectro EDS de las partículas de fluoruro de calcio sin lavado.	39
Figura 23. Partículas de fluoruro de calcio secas y después del lavado.	39
Figura 24. Histograma de tamaño de partículas secas y después del lavado.	40

Figura 25. (a) Micrografía de partículas de fluoruro de calcio lavadas, (b) Espectro EDS de las partículas de fluoruro de calcio lavadas.....	40
Figura 26. Distribución de tamaño de partículas de CaF ₂ suspendidas en acetona con concentración de 10 ppm.	41
Figura 27. Distribución de tamaño de partículas de CaF ₂ suspendidas en formamida con concentración de 10 ppm.	42
Figura 28. Distribución de tamaño de partículas de CaF ₂ suspendidas a 10 ppm en 30 % formamida – 53 % acetona, proporciones correspondientes a la casting solution.	42
Figura 29. Representación esquemática de las técnicas utilizadas en la caracterización de las membranas con y sin partículas de CaF ₂	44
Figura 30. Permeabilidad hidráulica de membrana de acetato de celulosa con tiempos de evaporación de 30 s, 2 min y 10 min.	46
Figura 31. Gráfico de resultados de rechazo de sales de membranas CA400-30, con y sin fluoruro de calcio.	48
Figura 32. Gráfico de resultados de coeficientes de rechazo para glucosa, PEG y Dextran, para membranas, con y sin fluoruro de calcio.	52
Figura 33. Determinación del MWCO para la membrana CA 30 s.....	53
Figura 34. Resultados de MWCO de cada membrana.	55
Figura 35. Micrografías SEM de membranas con y sin partículas de CaF ₂ , CA 30 s: a) Capa activa, b) Capa porosa, c) Sección transversal; CA 30 s F: d) Capa activa, e) Capa porosa, f) Sección transversal; CA 2 min: g) Capa activa, h) Capa porosa, i) Sección transversal; CA 2 min F: j) Capa activa, k) Capa porosa, l) Sección transversal.	57
Figura 36. Micrografías SEM de membranas con y sin partículas de CaF ₂ , CA 10 min: a) Capa activa, b) Capa porosa, c) Sección transversal; CA 10 min F: d) Capa activa, e) Capa porosa, f) Sección trasversal.	58
Figura 37. Gráfico de tiempo de evaporación vs. espesor de sección transversal de las membrana de acetato de celulosa.....	59
Figura 38. Gráfico de tiempo de evaporación vs. espesor de sección transversal de las membrana de acetato de celulosa con partículas de fluoruro de calcio.	60
Figura 39. Micrografías SEM de macroporos en membranas con 10 min de evaporación.	60
Figura 40. (a) Micrografía de corte transversal de la membrana CA 30 s F, (b) Espectro EDS del corte transversal de la membrana CA 30 s F, 0.1 % CaF ₂	61

Figura 41. Acercamiento de aglomerados de partículas de CaF ₂ , en CA 30 s F.	61
Figura 42. (a) Micrografía de corte transversal de la membrana CA 2 min F, (b) Espectro EDS del corte transversal de la membrana CA 2 min F, 0.1 % CaF ₂	62
Figura 43. Acercamiento de aglomerados de partículas de CaF ₂ , en CA 2 min F.	62
Figura 44. (a) Micrografía de corte transversal de la membrana CA 10 min F, (b) Espectro EDS del corte transversal de la membrana CA 10 min F, 0.1 % CaF ₂	63
Figura 45. Acercamiento de CA 10 min F en: (a) corte transversal, (b) y (c) "nidos" de partículas de CaF ₂	64
Figura 46. Micrografía de la capa activa de la membrana: CA 30 s F (a) detector de electrones secundarios, (b) detector de electrones retrodispersados; CA 2 min F (c) y (d) detector de electrones retrodispersados; CA 10 min F (e) detector de electrones secundarios, (f) detector de electrones retrodispersados.	65
Figura 47. Micrografía de corte transversal de CA 2 min F con partículas de CaF ₂	66
Figura 48. (a) Micrografía de CA 30 s F con nanopartículas de CaF ₂ , (b) EDS de nanopartículas de CaF ₂	66
Figura 49. (a) Micrografía de CA 10 min F con nanopartículas de CaF ₂ , (b) EDS de nanopartículas de CaF ₂	67

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Interacciones superficiales de partículas inmersas en fase líquida [41].	15
Tabla 2. Antecedentes de nanopartículas colocadas en membranas poliméricas.	17
Tabla 3. Reactivos utilizados en la síntesis.	22
Tabla 4. Reactivos utilizados en la elaboración de membranas.	23
Tabla 5. Composiciones de la casting solution y la película con fluorita.	23
Tabla 6. Tiempos de evaporación de membranas CA400-30 puras y con fluorita.	25
Tabla 7. Condiciones de operación.	26
Tabla 8. Sales utilizadas en ensayo de rechazo.	32
Tabla 9. Solutos orgánicos utilizados en ensayo de MWCO.	33
Tabla 10. Índices de Miller obtenidos.	37
Tabla 11. Resumen de permeabilidades hidráulicas, L _p (kgm ⁻² h ⁻¹ bar ⁻¹).	46
Tabla 12. Resultados obtenidos de coeficientes de rechazo para sales.	48
Tabla 13. Radio iónico hidratado [82].	50

Tabla 14. Coeficientes de Difusión D_i de sales a 25°C [85].....	51
Tabla 15. Coeficientes de rechazo para glucosa, PEG y Dextran.....	52
Tabla 16. Resultados de MWCO, de cada membrana.	55
Tabla 17. Espesor de las membranas, sección transversal y capa activa, con incertidumbre de $\pm 0.5 \mu\text{m}$	59

ÍNDICE DE ECUACIONES

$n\lambda = 2dsen\theta$	(1)	25
$d(H) = \frac{kT}{3\pi\eta D}$	(2)	27
$J_p = \frac{M_p}{A_m t}$	(3)	31
$f_A = \frac{C_{Ai} - C_{Af}}{C_{Af}}$	(4).....	32
$f_A' = \frac{C_{Am} - C_{Ap}}{C_{Am}}$	(5).....	32
$\left[\text{Log} \left(\frac{f}{1-f} \right) = \text{Log} \left(\frac{.909}{1-.909} \right) = 0.999 \right]$	(6).....	53

RESUMEN

En este trabajo de investigación se estudiaron membranas de acetato de celulosa modificadas con partículas ultrafinas de fluoruro de calcio (CaF_2), para procesos de ultrafiltración. Comprendió desde la síntesis de partículas de CaF_2 y su caracterización por medio de difracción de rayos X (DRX), microscopía electrónica de transmisión (TEM), microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FESEM) con análisis elemental por espectrometría de dispersión de energía de rayos X (EDS), y dispersión de luz dinámica (DLS). Posteriormente, se agregó una suspensión de 0.1 g de CaF_2 a 100 g de solución con 17% de acetato de celulosa, 53% acetona y 30% formamida, las membranas fueron fabricadas por medio del método de inversión de fase. Se propuso variar los tiempos de evaporación empezando por 30 segundos, 2 y 10 minutos, esto con el objetivo de estudiar el cambio que podrían presentar las diferentes membranas con la adición de las partículas, por lo que se elaboraron membranas con y sin CaF_2 .

La caracterización de las membranas consistió en el análisis estructural por medio de FESEM, análisis elemental EDS y análisis con detector de electrones retrodispersados, donde se observó la capa activa, porosa y sección transversal de cada membrana. Los ensayos de permeabilidad y rechazo de solutos, fueron realizados en un equipo de permeación de flujo cruzado para membranas de ultrafiltración.

Los resultados de permeabilidad hidráulica revelaron que conforme aumenta el tiempo de evaporación, la permeabilidad se ve influenciada debido al engrosamiento de la capa activa, causando el decremento en esta propiedad. Para las membranas con partículas, la de 30 segundos y 2 minutos no mostraron un aumento significativo, no obstante, la membrana con 10 minutos sí mostró un cambio importante en la permeabilidad. Por otra parte, las membranas de 30 segundos con y sin partículas presentaron mayor coeficiente de rechazo para las sales con el anión SO_4^{-2} , y la membrana de 10 minutos con y sin partículas para las sales con anión Cl^- . En el análisis por microscopía se observó que las partículas fueron introducidas a la matriz polimérica, sin embargo, aparentemente no mostraron compatibilidad con esta. El estudio por contraste de número atómico reveló que la mayoría de las partículas se distribuyeron a lo largo de la capa activa y fue posible localizar nanopartículas de 20 y 30 nm.

Los resultados obtenidos en las pruebas de permeabilidad concuerdan con las características de una membrana de ultrafiltración. También se observó que las partículas y nanopartículas

encontradas, aparentemente no mostraron compatibilidad con la matriz polimérica de acetato de celulosa, sin embargo el efecto que presentaron sobre algunas membranas fue semejante a lo encontrado en la bibliografía con diferentes tipos de partículas. La permeabilidad hidráulica obtuvo un aumento significativo y la selectividad de solutos orgánicos e inorgánicos fue modificada.

Las aplicaciones aún no pueden ser del todo específicas, ya que es necesario realizar ensayos de permeabilidad de gases y análisis microbiológico. Hasta ahora, los resultados muestran que las membranas pueden ser utilizadas para el tratamiento de aguas residuales, como barrera para polímeros con altos pesos moleculares y sales monovalentes o divalentes.

ABSTRACT

In this work, cellulose acetate membranes, modified with ultrafine particles of calcium fluoride (CaF_2), were studied for ultrafiltration processes. The work comprised from the synthesis of CaF_2 particles and their characterization by means of X-ray diffraction (XRD), transmission electron microscopy (TEM), field emission scanning electron microscopy (FESEM) with elemental analysis by energy dispersion spectrometry X-ray (EDS), and dynamic light scattering (DLS). Subsequently, a suspension of 0.1 g of CaF_2 was added to 100 g of casting solution (with 17% cellulose acetate, 53% acetone and 30% formamide), the membranes were manufactured by the phase inversion method. It was proposed to vary the evaporation times starting from 30 seconds, 2 and 10 minutes, with the aim of studying the change that the different membranes could present with the addition of the particles, so that membranes with and without CaF_2 were elaborated.

The characterization of the membranes consisted of the structural analysis by FESEM, elemental analysis EDS and analysis with backscattered electron detector, where the active porous layer and cross section of each membrane were observed. The permeability and solute rejection tests were performed on crossflow permeation equipment for ultrafiltration membranes.

The results of hydraulic permeability revealed that, as the evaporation time increases, the permeability is influenced by the thickening of the active layer, causing the decrease in this property. For the membranes with particles, the 30 seconds and 2 minutes, the membranes permeability did not show a significant increase, however, nevertheless, the membrane with 10 minutes showed a significant change in permeability. On the other hand, the membranes of 30 seconds with and without particles had a higher rejection coefficient for the salts with the SO_4^{-2} anion, and the membrane of 10 minutes with and without particles, for the salts with Cl^- anion. It was observed by microscopy that the particles were introduced to the polymer matrix, however, apparently did not show good compatibility with this one. The atomic number contrast study revealed that most of the particles were distributed along the active layer and it was possible to locate nanoparticles of 20 and 30 nm.

The results obtained in the permeability tests agree with the characteristics of an ultrafiltration membrane. It was also observed that, even though the particles and nanoparticles apparently did not show good compatibility with the polymer matrix, the effect they presented on some

membranes was similar to the findings in the literature concerning different types of particles. The hydraulic permeability showed a significant increase and the selectivity of organic and inorganic solutes was modified.

The applications can't yet be completely specific, as it is necessary to perform gas permeability tests and microbiological analysis. The results show that the membranes can be used for wastewater treatment, as a barrier to polymers with high molecular weights and monovalent or divalent salts.

INTRODUCCIÓN

La cantidad de agua dulce en el planeta ha permanecido constante con el tiempo. Sin embargo, el crecimiento de la población va en aumento, lo que significa que cada año se intensifica la competencia por un suministro limpio y abundante de agua para beber, cocinar, bañarse y sustentar la vida. La Organización Mundial de la Salud y el Fondo de las Naciones Unidas para la Infancia (UNICEF) estiman que 750 millones de personas en todo el mundo no tienen acceso a agua potable. Lo que representa que aproximadamente una de cada nueve personas, y casi la mitad de estas personas se localizan en África, se encuentran con este problema [1].

En los países en desarrollo, la existencia de una fuente confiable de agua significa enormes esfuerzos en términos de tiempo y dinero. Ya que, aunque el 70% de la superficie del planeta está cubierta de agua, sólo el 2.5% de esta agua es agua dulce, mientras que el resto es agua salada, y de este 2.5% de agua dulce sólo se tiene acceso al 1%.

Por su lado, para las industrias de transformación química, elegir el proceso de separación adecuado resulta un paso esencial para garantizar la calidad deseada del producto. Sobre todo, poniendo énfasis en el hecho de utilizar métodos de producción respetuosos con el medio ambiente, y de bajo costo. Los procesos de separación empleados en la industria son métodos básicos, tales como destilación, extracción con disolventes, precipitación, absorción y filtración [2].

Si se realiza un breve estudio de cada uno de los procesos mencionados anteriormente, la energía calorífica necesaria para poder llevar a cabo algunos de estos, no los hace factibles si queremos optar por un proceso que sea reducido en costos. Por otro lado, también están involucrados reactivos y disolventes orgánicos adicionales para poder llevar a cabo la separación, generando más residuos y disminuyendo la sustentabilidad del proceso. Es por eso que los nuevos métodos de separación hacen posible utilizar tecnologías que antes era imposible mejorar o incluso emplear. Haciendo a su vez que los procesos limpios sean más limpios, y que los métodos caros resulten más accesibles. Entre estos métodos de innovación se encuentra el empleo de membranas, como una opción de los procesos de filtración que ha ido avanzando debido a la alta eficiencia que ha demostrado, bajos costos de consumo energético y de operación [2-5].

Las membranas han sido ampliamente estudiadas, y con el objetivo de que mejoren o adquieran nuevas propiedades, se han hecho diversas investigaciones para elaborar

membranas compósitas y nanocompósitas, introduciendo nanopartículas en la matriz. Estas modificaciones podrían ser útiles para reducir la contaminación (fouling) en la superficie de las membranas, uno de los problemas más comunes que se presenta al momento de operar el proceso de filtración, ya que debido a esto la selectividad y el rendimiento se ven afectados.

Los fluoruros inorgánicos han atraído la atención debido a sus propiedades inusuales, tales como comportamiento electro-receptor, alta resistividad y conductividad aniónica. El fluoruro de calcio (CaF_2), es de alta estabilidad, no es higroscópico, y tiene alto índice de refracción. Las partículas de CaF_2 tienen importancia tecnológica debido a sus posibles aplicaciones, incluyendo materiales ópticos avanzados [6], monitores de pantalla, imagen y amplificación de luz [7]. El fluoruro de calcio ha tenido uso en la tribología como un aditivo de lubricación e interesante participación como material óptico ultravioleta, para la litografía de circuitos integrados en la entrega de haz [8]. Y por si fuera poco, en la última década se ha estudiado como aditivo para resinas dentales, debido a que también ha mostrado propiedades antibacteriales [9].

Debido a lo anterior se propone un estudio que tiene por objetivo general, preparar y caracterizar una serie de membranas de acetato de celulosa incorporando partículas ultrafinas de fluoruro de calcio (CaF_2) a la matriz polimérica por un método *ex situ*. Variando los tiempos de evaporación durante la fabricación de las membranas, y comparando los diferentes tiempos con un porcentaje fijo de partículas (0.1% *wt*, en *casting solution*, o *solución de colada*), así al tener un material compuesto podremos conferirle nuevas propiedades a las membranas, que ayuden a mejorar su permeabilidad e índice de rechazo (selectividad).

Y como objetivos específicos:

Caracterizar las partículas obtenidas mediante microscopía electrónica de transmisión, microscopía electrónica de barrido con análisis elemental EDS, difracción de rayos X y dispersión de luz dinámica (DLS).

Caracterizar las membranas de acetato de celulosa libres de partículas a diferentes tiempos de evaporación, mediante microscopía electrónica de barrido.

Estudiar el cambio en propiedades de permeación que presentan de acuerdo a los diferentes tiempos de evaporación empleados durante la preparación, y comparar las propiedades adquiridas al agregar las nanopartículas de fluoruro de calcio.

Delimitación de la investigación

Este trabajo de investigación se centró en la obtención de membranas compósitas de acetato de celulosa con partículas ultrafinas de CaF_2 , la concentración de partículas se mantuvo constante y se elaboraron membranas con diferentes tiempos de evaporación durante su fabricación. Esto comprendió desde la síntesis de partículas de fluoruro de calcio y su caracterización, tanto morfológica como de estabilidad en los disolventes presentes en la *casting solution*, hasta su inclusión en las membranas para finalmente caracterizar la superficie de cada membrana y realizar ensayos de permeabilidad y rechazo de solutos.

Estructura de la tesis

La estructura de esta tesis consta de cinco capítulos.

El Capítulo 1 describe los conceptos básicos de los procesos de membranas y su fabricación.

En el Capítulo 2 se abordan los tipos de membranas compósitas que se han obtenido, algunos métodos de incorporación de nanopartículas a la matriz, así como las investigaciones recientes de diferentes membranas poliméricas modificadas con nanopartículas.

En el Capítulo 3 se presentan los métodos experimentales desde, la síntesis de partículas de fluoruro de calcio y las indicaciones para su caracterización con un breve resumen de cada técnica. Así como el proceso de fabricación de las membranas y la inclusión de partículas de CaF_2 , con las condiciones para su caracterización estructural y fundamentos para los ensayos de permeabilidad y rechazo de solutos con sus respectivas indicaciones y equipos.

El Capítulo 4 presenta los resultados y la discusión del análisis hecho a las partículas de CaF_2 obtenidas en la síntesis. Por su parte, el Capítulo 5 aborda los resultados y la discusión de la inclusión de las partículas en las membranas, siendo comparadas con membranas que fueron fabricadas libres de partículas. Por último, se presentan las conclusiones de este trabajo, así como apéndice de tablas y gráficos obtenidos a lo largo de los ensayos de permeabilidad y rechazo de solutos.

CAPÍTULO I. Procesos de membranas

En éste capítulo se hace una breve descripción sobre los tipos de membranas que se han desarrollado para procesos de separación con un gradiente de presión, y en la figura 1 se presenta un esquema de un proceso de separación utilizando membranas. También se presentan las estructuras más comunes de las membranas, así como la principal técnica de fabricación empleada en el último siglo.

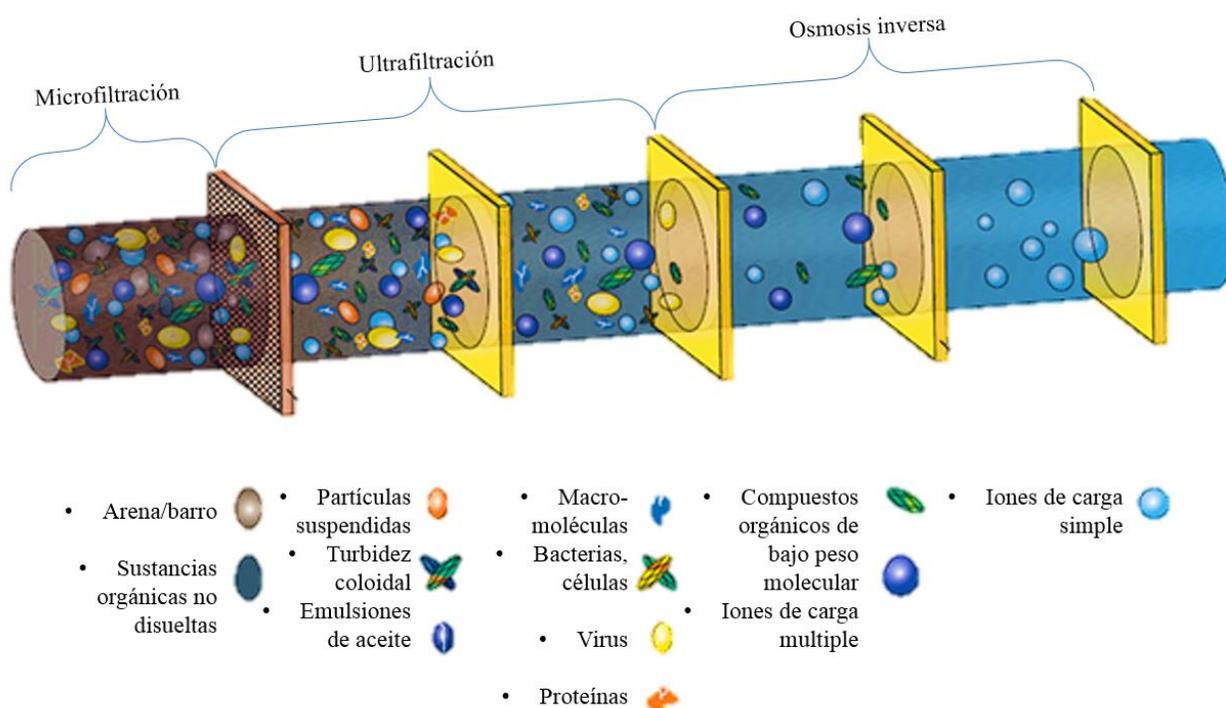


Figura 1. Proceso basado en filtración por membranas [10].

1.1 Tecnología de membranas y su clasificación.

Una membrana es una barrera permeo selectiva entre dos medios, es decir, permite la transferencia de ciertos componentes, desde un medio a otro y a través de ella, mientras que impide el paso de otros componentes. Para que la separación se lleve a cabo, el transporte a través de la membrana debe ser sensible a una o varias propiedades moleculares o físicoquímicas de los componentes. Esta interacción se da debido a que la membrana tiene determinadas propiedades químicas y de estructura.

La acción de una fuerza impulsora, es una diferencia de magnitud física o físicoquímica presente entre las fases, y se manifiesta como un gradiente a través de la membrana, capaz de originar el flujo entre los componentes. La principal propiedad de una membrana, es la capacidad de controlar la velocidad de permeación de una determinada especie química, a través de ésta, actuando esencialmente como una barrera semipermeable, la cual separa un fluido (permeado) y da transporte restringido de varios químicos en una manera selectiva [11]. En los procesos de membranas anteriormente mencionados, se utiliza un gradiente de presión para promover la penetración de solutos a través de ellas. Las principales diferencias entre los cuatro procesos de membrana a presión, presentados en la figura 2, están relacionadas con las condiciones operativas, y las características morfológicas y de retención de las membranas, siendo basada la selección del proceso en el tratamiento o separación que se debe lograr.

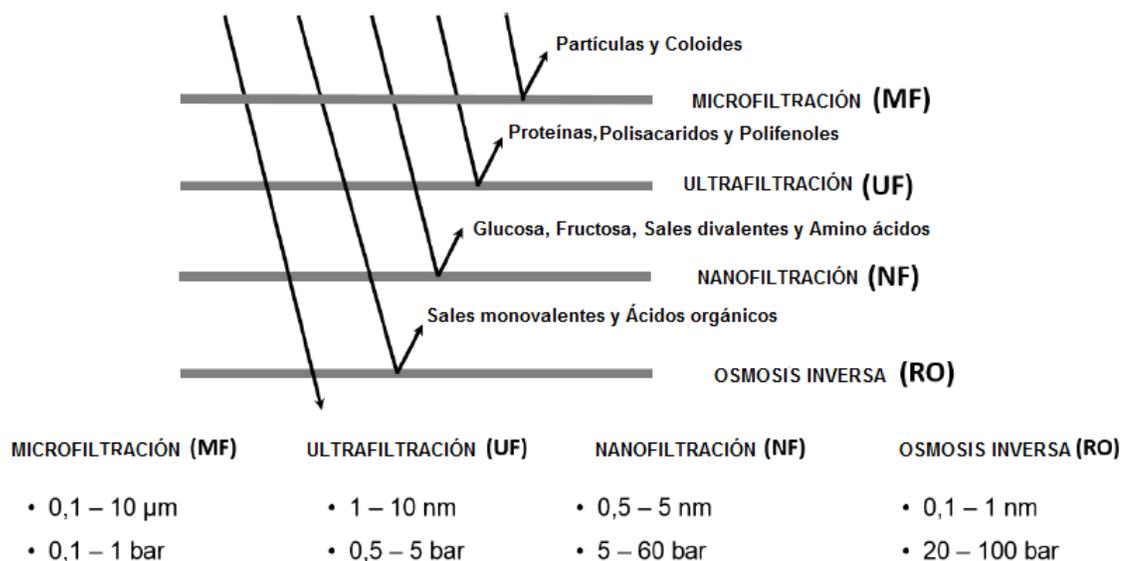


Figura 2. Comparación de los procesos de membranas según su rechazo y presión [12].

Microfiltración

Una característica especial de las membranas de microfiltración es la uniformidad en el tamaño de poro y la formación de una gran cantidad de estos por unidad de área en la membrana, y con la capa más delgada donde se encuentran los poros más pequeños. Se usan para separar cuantitativamente el material en suspensión en un intervalo de partícula de 0.1-10 μ m para líquidos y gases.

Los materiales poliméricos más usados en la fabricación de membranas de microfiltración, cubren una amplia gama entre materiales hidrofílicos e hidrofóbicos. Típicamente los materiales hidrofílicos son polisulfona, polietersulfona, celulosa y acetato de celulosa, poliamida, poliiimida, polieterimida y policarbonato. Los materiales hidrofóbicos más comunes son polietileno (PE), polipropileno (PP), politetrafluoroetileno (PTFE, teflón) y fluoruro de polivinilideno [13].

Ultrafiltración

La ultrafiltración es uno de los métodos más económicos de separación de mezclas y purificación de sustancias. Esto reduce el costo de los productos y previene la acción nociva del agua residual en la naturaleza. Los métodos de ultrafiltración son ampliamente usados para remover los productos derivados del petróleo emulsionados en el agua residual, tratamientos en plantas de papel y pulpa, regeneración de químicos de las soluciones de bronceado, concentración de enzimas, remoción de partículas coloidales, tratamiento de aguas, etc [14] .

Nanofiltración

Las membranas de nanofiltración poseen un tamaño de poro de 1nm, el cual corresponde al umbral de corte molecular (MWCO) de 300-500 Da¹. En contacto con soluciones acuosas, están cargadas ligeramente debido a la disociación de los grupos funcionales en la superficie o absorción del soluto cargado.

La membrana de nanofiltración es un tipo de membrana de presión con propiedades cercanas a las membranas de osmosis inversa y ultrafiltración. Ofrece ventajas como operación a presiones bajas, flujo alto, retención alta de sales aniónicas multivalentes y moléculas orgánicas con P.M. por encima de 300, inversiones relativamente bajas y bajos costos de operación y mantenimiento [15].

(1) El Dalton (Da) es un nombre alternativo de la unidad de masa atómica, equivalente a un g/mol.

Ósmosis inversa

En el proceso de ósmosis inversa, los tamaños de las partículas a separar pueden ser del mismo orden de magnitud, debiendo la presión aplicada superar la osmótica, por lo que suelen emplearse presiones de 20 a 10 bar.

Actualmente, la ósmosis inversa es quizás el campo más activo dentro de la separación con membranas, especialmente por su aplicación a la desalinización del agua marina y el tratamiento de aguas residuales, así como en las industrias alimentaria y farmacéutica. Se usan también membranas asimétricas que constan de una capa muy delgada y densa sobre un soporte poroso de tamaño de poro grande [16].

Por lo tanto, hay dos modos de operar las membranas, el primero es el modo convencional o *dead-end* y el segundo, la filtración por flujo cruzado o filtración tangencial. Como se muestra en la figura 3, en la filtración convencional los flujos de alimentación van en la misma dirección del permeado, como resultado de la deposición de solutos en la superficie de la membrana y variación del flujo permeado sobre un tiempo de operación. Los solutos depositados sobre la superficie de la membrana, son la fracción rechazada por la misma, y forman una “torta” sobre su superficie contribuyendo al aumento en la resistencia a la transferencia de masa.

En la filtración de flujo cruzado, la solución de alimentación fluye tangencialmente a la membrana y debido a la presión aplicada se divide en dos corrientes, permeado y retenido. El permeado es la corriente que pasa a través de la membrana, y el retenido es la corriente rechazada por esta. Este modo de filtración parte de los solutos rechazados que son barridos de la superficie de la membrana por el caudal de alimentación tangencial, sin embargo, siempre hay cierta acumulación en la superficie de la membrana. Este fenómeno se conoce como polarización por concentración, y es responsable del aumento de la resistencia a la transferencia de masa [17].

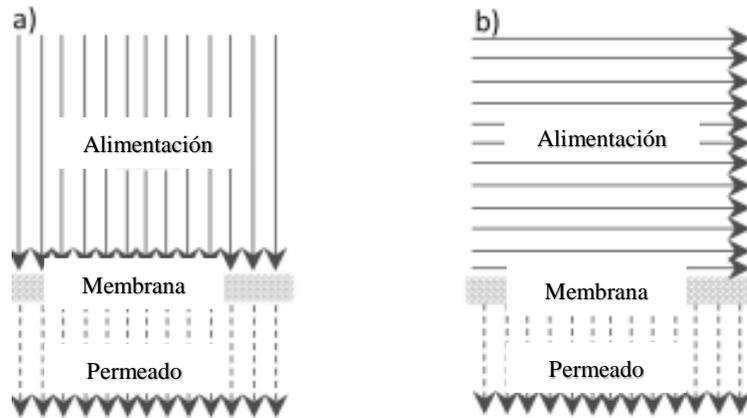


Figura 3. Modo de operación de filtración: a) Filtración convencional (Dead-end); B) Filtración tangencial (flujo cruzado) [17].

1.2 Membranas simétricas

Las membranas simétricas tienen una estructura de composición uniforme, y éstas pueden ser porosas, densas o no porosas y cargadas eléctricamente [18].

En la figura 4 se presenta un esquema de los tres diferentes tipos de membranas simétricas, donde la membrana microporosa (4a) es muy similar a un filtro convencional, en estructura y función, tiene estructura rígida con poros interconectados y aleatoriamente distribuidos. La estructura de los poros inducirá un rechazo de las especies que son más grandes que los poros más grandes, las partículas más pequeñas que los poros más grandes pero más grandes que los poros más pequeños serán parcialmente rechazadas, y el permeado contendrá las partículas más pequeñas que los poros más pequeños [11, 19].

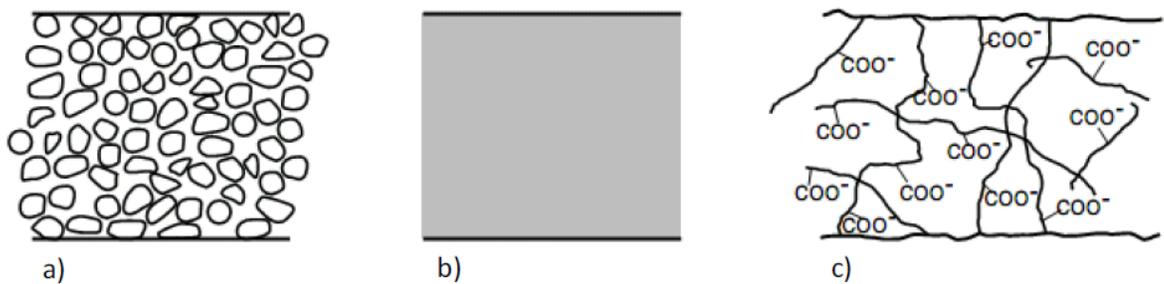


Figura 4. Esquemas de membranas simétricas, a) Microporosa, b) Densa, c) Cargada eléctricamente [11].

1.3 Membranas asimétricas

Las membranas más utilizadas en la industria son de estructura asimétrica. Se componen de dos capas: la superior es una capa densa con espesor muy fino, y la inferior es la subcapa porosa, como se observa en la figura 5. La capa densa define las propiedades de permeación de la membrana; mientras que la capa porosa le confiere fuerza mecánica o soporte mecánico. Cuando el material de la capa superior y subcapa porosa son el mismo, la membrana asimétrica es llamada de piel integrada. Por otro lado, si el polímero de la capa superior es diferente al polímero de la capa porosa, la membrana es llamada compuesta o compósita. La ventaja de las membranas asimétricas compuestas sobre las de piel integrada, es que tanto la parte superior como la inferior pueden ser elegidas por separado para optimizar el funcionamiento global del sistema [11, 19].

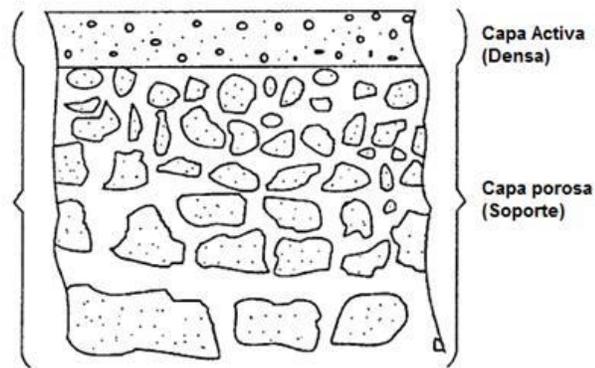


Figura 5. Esquema de corte transversal de una membrana de estructura asimétrica de piel integrada [14].

1.4 Proceso de separación de membranas

Con el desarrollo de Loeb y Sourirajan de una membrana polimérica con estructura asimétrica en 1960, el proceso de separación por membranas comenzó a tener más importancia en las aplicaciones industriales. Como todo en la historia de la ciencia, las investigaciones posteriores han sido para desarrollar nuevas membranas con diversos materiales que confieran a éstas mayor selectividad o permeabilidad, al igual que en la optimización de métodos de fabricación y diseño de procesos [20-22].

En el tratamiento de aguas, las membranas poseen ventajas que otras técnicas de desinfección, destilación o medio de filtración no tienen, ya que todos estos requieren de aditivos, energía térmica o mantenimiento continuo [22].

Las membranas tienen distintas aplicaciones industriales, y, según sea el tipo de espécimen que hay que separar, es el tipo de membrana. Hay membranas que separan macromoléculas como las de microfiltración (MF) y ultrafiltración (UF), en cambio, las moléculas finas e iones se retienen en las membranas de nanofiltración (NF) y osmosis inversa (RO). Normalmente en la industria, para la purificación de corrientes de agua y retención de productos se utilizan la MF y UF, mientras que la membrana de NF es usada para la desalinización de agua y la de RO es usada en áreas como la producción de agua potable o desmineralizada [23].

1.5 Técnica de inversión de fase para la preparación de membranas asimétricas

Uno de los métodos más utilizados para la fabricación de membranas asimétricas, es el método de inversión de fase, desarrollado por Kunts y Sourirajan [24]. En este proceso entran en juego 3 componentes: el polímero, el disolvente y un coagulante. El método consta de 3 pasos consecutivos:

1. El polímero se disuelve en un disolvente primario (más volátil) y éste se mezcla con un no-disolvente secundario (menos volátil), obteniendo una mezcla polímero-disolventes.
2. Esta mezcla se extiende formando una película de espesor entre 100 y 500 μm sobre una superficie limpia, donde se somete a un tiempo de evaporación parcial del disolvente más volátil.
3. Posteriormente pasa a un baño de solidificación donde se forma la película polimérica. También interviene la temperatura del baño en las propiedades finales de la membrana.

La solidificación ocurre debido a la secuencia de evaporación del disolvente e intercambio entre disolvente-no disolvente en el baño. Es deseable escoger un reactivo de fuerte poder de disolución y con alta volatilidad. Durante el segundo paso de desolvatación por evaporación de disolvente, el tiempo de evaporación define la formación y el espesor de la capa delgada constituida en la parte superior de la película polimérica, normalmente llamada capa activa. En el tercer paso, el proceso de intercambio disolvente-no disolvente, el no disolvente difunde en la solución ayudando a formar los microporos en la capa inferior, capa densa. La selección del aditivo no disolvente debe considerarse adecuadamente durante la preparación de la solución polimérica.

Se ha encontrado que la proporción entre el disolvente menos volátil y el disolvente volátil es un parámetro crucial para el control del proceso de inversión de fase y un factor importante en la determinación de diversas morfologías, tales como capa porosa o densa. El uso de los disolventes permite un ajuste más fino de la evaporación del disolvente y de las tasas de coagulación polimérica [25].

La tasa de intercambio de disolvente y no disolvente durante la formación de la membrana, cuando la película es sumergida en el baño de coagulación, depende de los tamaños moleculares de los disolventes y las diferencias de solubilidad entre los disolventes y el baño coagulante. Cuanto mayor sea el tamaño molecular de los disolventes, la tasa de intercambio de disolvente y no disolvente se reducirá y dará lugar a una capa relativamente gruesa y densa. En el caso de las diferencias de solubilidad, la mayor diferencia de solubilidad entre los disolventes y el coagulante dará como resultado una mayor velocidad de solidificación del polímero, de este modo, se formará una capa delgada y porosa [26].

1.6 Membranas orgánicas y sus ventajas

Tradicionalmente, para la fabricación de membranas orgánicas se utilizan materiales poliméricos como polietileno (PE), politetrafluoroetileno (PTFE), polipropileno (PP), poliamida (PI), poliácridonitrilo (PAN), acetato de celulosa (CA), polisulfona (PS) y poli(étersulfona) (PES). Las ventajas que presentan las membranas sobre otros procesos de separación son considerables, ya que tienen bajo costo de operación, son fáciles de fabricar y selectivas. Sin embargo, algunas propiedades se ven afectadas debido a la polarización por concentración, tales como la disminución de flujo y selectividad. Debido a esto se han empezado a desarrollar métodos de fabricación que ayuden a mejorar las propiedades mecánicas, térmicas, antibacteriales y de permeación selectiva en las membranas.

Se han publicado diversos estudios con el desarrollo de membranas nanocompósitas con la adición de nanopartículas metálicas, que han mejorado su capacidad de inhibir el crecimiento bacteriano y evitar el taponamiento debido a las incrustaciones que se pueden presentar en los poros de la membrana [27-29].

1.7 Membranas de acetato de celulosa

Las membranas asimétricas de acetato de celulosa son preparadas por el proceso de inversión de fase, y han sido empleadas exitosamente en procesos de osmosis inversa y separación de sistemas acuosos [24]. Su estructura asimétrica presenta una capa densa delgada que

usualmente es nombrada capa activa de 0.1-1 μ m aproximadamente de espesor, y esta se encuentra unida a una subestructura porosa que la soporta, con espesor aproximado de 100 μ m, la cual es llamada capa porosa [30].

Así mismo, las membranas de ultrafiltración de acetato de celulosa han sido de interés práctico para una gran variedad de aplicaciones industriales, como procesamiento de alimentos y separaciones bioquímicas. Estas membranas de ultrafiltración pueden ser consideradas como membranas simples de osmosis inversa con un tamaño de poro promedio en la superficie relativamente más grande [24].

La estructura de acetato de celulosa mostrada en la figura 6, es obtenida por medio de celulosa tratada con anhídrido acético, las cadenas de acetatos ya no presentan unión tan rígida entre sí por puentes de hidrógeno, ello hace que su solubilidad en compuestos orgánicos aumente sustancialmente.

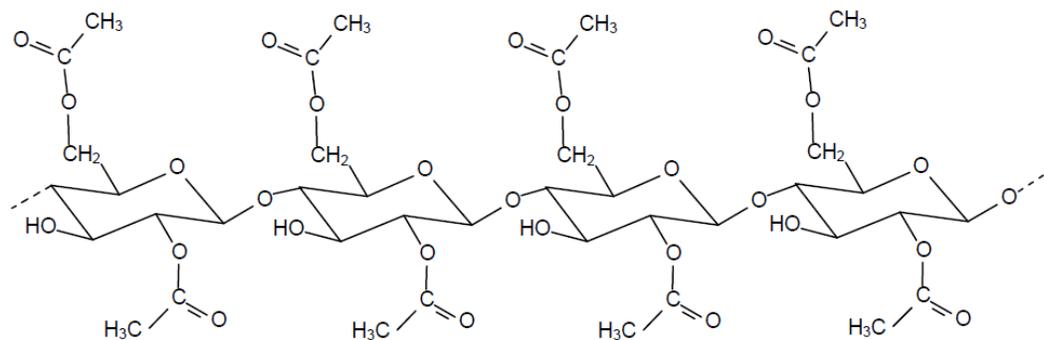


Figura 6. Estructura del acetato de celulosa

Las membranas de acetato de celulosa desarrolladas durante esta tesis fueron preparadas por el método de inversión de fase de Kunst y Sourirajan, con diferentes espesores de capas porosa y activa, variando el tiempo de evaporación, y manteniendo constante la composición de la *casting solution*, dando como resultado diferentes espesores y porosidades de capa activa y porosa. Por otro lado, la excelente estabilidad química, baja adsorción, buena estabilidad térmica y gran permeabilidad son las principales características por las que se decidió trabajar con este material. Todas las membranas fueron preparadas con acetato de celulosa Sigma-Aldrich, con peso molecular de 30000 g/mol y con un contenido de acetilo del 38.9%.

CAPÍTULO II. Aplicación de nanopartículas en membranas asimétricas

En este capítulo se presentan algunos estudios que se han realizado respecto a la incorporación de diferentes tipos de nanopartículas en membranas poliméricas, donde independientemente de la composición química de las capas activa y porosa, este tipo de membranas se clasifican como nanocompósitas. A continuación se presenta su clasificación de acuerdo a la estructura y localización de las nanopartículas, como se muestra en la figura 7, donde: (a) membrana nanocompósita de película delgada, (b) membrana compósita de película delgada, (c) membrana nanocompósita de superficie localizada, (d) membrana nanocompósita convencional.

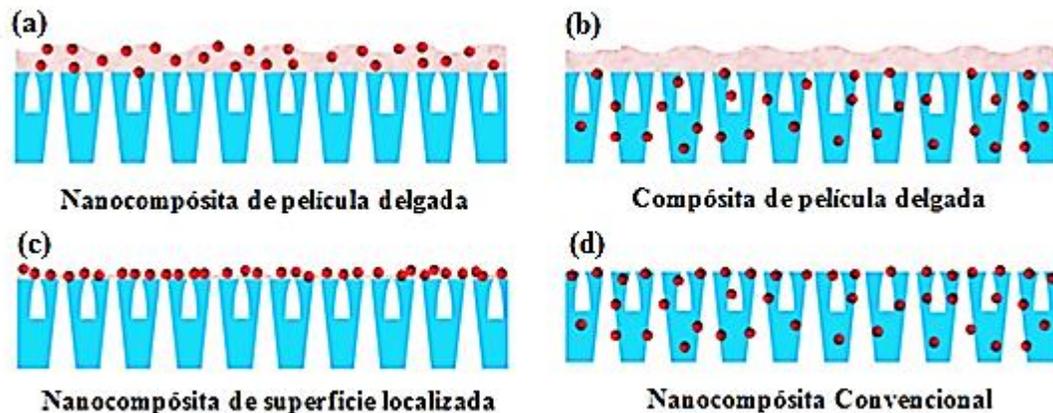


Figura 7. Tipos de membranas nanocompósitas [31].

Cuando las dimensiones de una partícula son reducidas en escala nanométrica y el número de átomos que constituye la partícula es pequeño, las propiedades físicas fundamentales pueden cambiar drásticamente, tales como el punto de fusión y en el caso de los materiales cerámicos, estos pueden ser sinterizados a temperaturas aún más bajas. Así mismo, las partículas pueden ser más pequeñas que la longitud de onda de la luz visible, y no sólo volverse transparentes, también pueden emitir luz por medio de absorción de plasmón.

Por tanto, la definición de nanopartícula difiere dependiendo del material y las aplicaciones correspondientes. Por un lado, se consideran como partículas más pequeñas que 10 o 20 nm, donde las propiedades físicas de los materiales muestran cambios drásticos. Y por otro lado, se dice que son partículas que van desde un intervalo de tamaño de 1 a 100 nm, donde pueden exhibir cambios significativos que no presentan cuando son materiales de gran tamaño [32].

A continuación se presentan la clasificación de las membranas nanocompósitas, según la localización de las nanopartículas.

2.1 (A) Membranas nanocompósitas de película delgada

Consisten en una capa que actúa como soporte con una barrera ultrafina en la superficie, frecuentemente está hecha de poliamida (PA), y usualmente se incorporan nanopartículas de óxido de titanio o silicio, Ag o zeolitas. La fabricación de estas membranas nanocompósitas implica la formación de la capa soporte por medio del método de inversión de fase, seguido de la polimerización interfacial por la inmersión en una solución acuosa de m-fenilendiamina [29], posteriormente sumergiéndolas en una solución orgánica de cloruro de trimesoílo. Las nanopartículas pueden ser dispersas en la solución de m-fenilendiamina o en la de cloruro de trimesoílo.

2.2 (B) Membranas compósitas de película delgada

Consiste en una capa que actúa como soporte, donde las nanopartículas son incorporadas, y posee una película delgada encima. La capa soporte es fabricada mediante el método de inversión de fase, donde las nanopartículas son incorporadas en la *casting solution*. La película delgada es formada en la superficie de la capa soporte por polimerización interfacial.

Se reportó esta fabricación utilizando un nuevo substrato nanocompuesto de polisulfona y dióxido de titanio con una capa activa de poliamida, mediante polimerización interfacial. Los efectos morfológicos, hidrofílicos y de permeabilidad de agua fueron estudiados, y los resultados revelaron una mejora en la porosidad debido a la adición del TiO₂, llevando a un aumento en su afinidad al agua [33].

2.3 (C) Membranas nanocompósitas de superficie localizada

Consiste en una membrana típica con una capa de nanomateriales en la superficie. Debido a que esta técnica presenta mínimos efectos en la estructura intrínseca de la membrana, es posible utilizar una membrana comercial, y así modificar su superficie para tener nanopartículas localizadas sobre ésta. Por tanto, muchas técnicas pueden ser utilizadas, tales como atracción electrostática, adsorción-reducción, acoplamiento capa por capa, revestimiento/deposición, entre otras.

Una técnica novedosa se basa en la unión de nanopartículas antimicrobianas por medio de enlaces covalentes, o iónicamente a la superficie de las membranas de ultrafiltración de polisulfona. Las nanopartículas de plata encapsuladas con polietilenimina cargada positivamente, se hicieron reaccionar con una membrana de polisulfona modificada con plasma de oxígeno, con y sin la presencia de clorhidrato de 1-etil-3-(3-dimetilaminopropil) carbodimida. Las aminas nucleofílicas primarias de la polietilenimina reaccionan con los grupos electrofílicos carboxi localizados en la superficie de la membrana de polisulfona, para formar enlaces electrostáticos y covalentes. Este proceso transmite actividad antimicrobial significativa a la superficie de la membrana [34].

2.4 (D) Membranas nanocompósitas convencionales

El método de inversión de fase, descrito anteriormente, es el más utilizado para la fabricación de membranas nanocompósitas convencionales, donde las nanopartículas son incorporadas en la *casting solution*. Ésta técnica fue el método utilizado para la fabricación de las membranas desarrolladas durante ésta tesis. A continuación se presenta en la figura 8, un esquema representativo de este método.

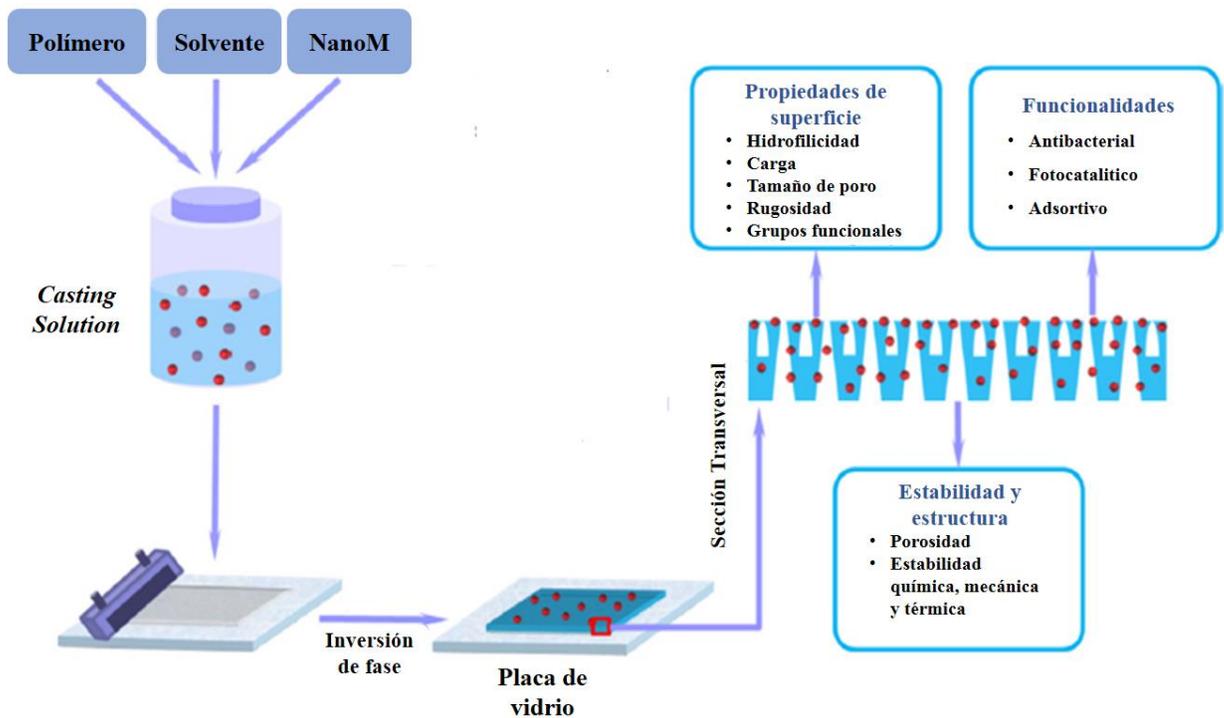


Figura 8. Esquema de inversión de fase [31].

2.5 Modificación de membranas

Los métodos de fabricación de las membranas pueden ser modificados para las diferentes aplicaciones, según las nuevas características que se les quiera conferir a las membranas, ya sea cambiando las propiedades químicas de los materiales o el tamaño de poro. Gracias a la combinación de diferentes materiales, orgánicos e inorgánicos, es posible obtener membranas híbridas de una estructura y propiedades deseables. Con este propósito, diferentes métodos químicos y físicos son usados para la modificación de membranas [35].

Es así como las propiedades de las membranas pueden ser modificadas por la introducción de grupos iónicos, los cuales pueden alterar las características de la superficie de la membrana de hidrófoba a hidrófila [36]. Estas modificaciones podrían ser útiles, ya que se podría reducir la contaminación (fouling) en la superficie de las membranas. Por consiguiente, los métodos que se han usado son oxidación química, tratamiento de plasma, funcionalización química o radiación inducida (*Surface grafting*). Además, la modificación con agentes surfactantes y la incorporación de nanopartículas hidrofílicas a la matriz polimérica, son otros métodos para la modificación de la superficie de la membrana. Otra aproximación a la modificación del

polímero tiene lugar antes de la formación de la membrana, mediante la adición de los compuestos hidrofílicos en la matriz de la membrana [37, 38].

La oxidación química es hecha por la introducción en la superficie de la membrana de grupos que contienen oxígeno, los oxidantes más comunes son permanganato de potasio, ácido nítrico y ácido crómico, o iniciadores redox tales como cloruro férrico. La oxidación de la superficie de la membrana promueve la formación de los sitios activos, guiados por la polimerización por introducción en la superficie.

La funcionalización química es lograda mediante la introducción específica de los grupos funcionales dando a la superficie de la membrana nuevas características. Estos grupos funcionales son ligados con los grupos funcionales presentes en la superficie de la membrana, mediante enlaces iónicos o polares, y pueden promover el comportamiento hidrofílico en la membrana.

Por otro lado, las membranas inorgánicas también pueden ser modificadas de acuerdo con las aplicaciones en las que sean requeridas. En cuanto a las ventajas de estas membranas cerámicas es que tienen alta resistencia química y mecánica, son estables térmicamente y son fáciles de limpiar. Sin embargo, la separación basada en exclusión por tamaño no es confiable, ya que no tienen selectividad suficiente. Es por esto que la modificación de las membranas cerámicas, por medio de la absorción de alcohol, revela un método simple para cambiar las propiedades de la membrana [39]. La quimisorción de alcohol causa hidrofobización de la superficie, proporcionada por los grupos álcali y, en consecuencia, disminuye el transporte de agua. Las membranas cerámicas con capas absorbentes son altamente estables a medios ácidos por debajo de $\text{pH}=1$. Esto favorece la modificación de las membranas para medios altamente ácidos, por ejemplo, aguas residuales procedentes de plantas de reprocesamiento nuclear. Por lo tanto, estos estudios han impulsado el desarrollo de los materiales nanoestructurados y nanopartículas soportadas sobre la matriz de la membrana, ya que con ayuda de esta funcionalización, las membranas han mostrado más resistencia a las incrustaciones o contaminación en la superficie [40].

2.6 Incorporación de nanopartículas a membranas poliméricas

Uno de los parámetros más importantes por conocer de las partículas que conforman un polvo es el tamaño de éstas. Habitualmente, el polvo está constituido por una gran variedad de tamaños de partículas, debido a esto no sólo es necesario conocer el tamaño promedio de la partícula, también se debe conocer la distribución de tamaño. Actualmente, las técnicas de caracterización para conocer el tamaño de partícula han sido principalmente analíticas con respuesta rápida, alta repetibilidad, y abarcan una gran gama de tamaños de partícula, como es el caso de dispersión y difracción de láser [32, 41].

La incorporación de nanopartículas en el diseño y síntesis de nuevos materiales poliméricos ha sido un área de gran interés en los últimos años. Una de las últimas aplicaciones que tiene este tipo de incorporación es en membranas poliméricas. Esto con el fin de modificar las propiedades más importantes en una membrana, como permeabilidad hidráulica, selectividad, resistencia y propiedades hidrofílicas. Sin embargo, las limitaciones o inconvenientes al querer modificar un material mediante la introducción de nanopartículas pueden presentarse, y una de estas pueden ser la dispersión o agregación que tendrán las nanopartículas en la membrana, ya que este proceso es importante para el diseño y obtención de un material funcional con nanopartículas incorporadas. Algunos ejemplos de interacciones que se presentan entre la superficie de partículas menores de 100 nm de diámetro y una solución polimérica [41], se presentan en la tabla 1.

Tabla 1. Interacciones superficiales de partículas inmersas en fase líquida [41].

Interacción de superficie	Mecanismo
Interacción de Van der Waals	Fuerza electromagnética de corto alcance entre moléculas y/o átomos.
Superposición de doble capa eléctrica	Interacciones eléctricas por la superposición de la doble capa eléctrica alrededor de las partículas en solución.
Interacciones estéricas de polímero absorbido	Interacciones de corto alcance por superposición de la capa de polímero absorbida en las partículas.
Puentes	Formación del puente de polímero aglutinante y/o surfactante entre las partículas.
Hidratación	Superposición de hidrogeno enlazado a una molécula de agua en la superficie hidrofílica de una partícula.
Agotamiento	Adsorción negativa del soluto y polímero por tener

	menos afinidad en la superficie que el disolvente.
--	--

Las interacciones entre la superficie de las nanopartículas y la solución polimérica tienen lugar cuando se cumplen las condiciones enlistadas anteriormente. No obstante, a pesar de que varias investigaciones han propuesto las teorías de interacción entre superficies, los factores que contribuyen a inducir las aglomeraciones siguen siendo poco claros. Como consecuencia, se presenta la dificultad de mantener las nanopartículas estables y dispersas en la matriz polimérica durante la fabricación de la membrana. Pese a esto, se han propuesto teorías donde se ha observado que con el incremento de la concentración de nanopartículas, se promueve la formación de aglomerados [42]. También se ha sugerido que la fuerza iónica y el pH de la solución, son factores que inducen la agregación de las partículas en la matriz polimérica [43]. Por otra parte, el “ensuciamiento de las membranas” ha sido explicado como el bloqueo de los poros en la membrana, el intercambio de ligandos, las interacciones de carga o interacciones hidrofóbicas [44]. Debido a esto, frecuentemente el material de la membrana es uno de los moduladores que más predominan en el ensuciamiento, por lo que se observa una mayor tendencia en membranas hidrofóbicas que en hidrofílicas [45, 46]. Se han desarrollado muchos métodos para evitar el ensuciamiento, un ejemplo es la modificación de la superficie de las membranas que ayuda a volverla hidrofílica [47-50]. Y además, la incorporación de varios tipos de partículas en las membranas poliméricas ha tenido gran importancia en numerosas investigaciones en los últimos años [51].

El método de inversión de fase es el más utilizado para la fabricación de membranas con nanopartículas incorporadas, donde la *casting solution* es preparada mediante la disolución de una relación porcentual de polímero y nanopartículas en uno de los disolventes [52-54]. Principalmente un medio disperso de nanopartículas es requerido para mejorar la dispersión de estas al ser incorporadas en la *casting solution* [55, 56]. Otro factor de importancia es la inmersión de la placa de vidrio en el baño coagulante de agua desionizada a temperatura ambiente o 0° C, ya que sin esto el proceso de inmersión de fase no se realizaría correctamente [57-59].

Algunos de los estudios de nanopartículas que se han incorporado a membranas poliméricas, se presentan en la tabla 2.

Tabla 2. Antecedentes de nanopartículas colocadas en membranas poliméricas.

Membranas modificadas	Observaciones	Referencia
Membranas de acetato de celulosa con nanopartículas de plata	La incorporación de la plata mostró un incremento en la permeabilidad hidráulica, MWCO y actividad antibacterial.	[27]
Membranas híbridas de polietersulfona con acrilamida y nanopartículas de plata.	La actividad antibacterial fue alta después de adicionar las nanopartículas de plata a las membranas. Así mismo, con ayuda de la adición de acrilamida también se evitó la formación de incrustaciones por residuos orgánicos	[60]
Membranas de polisulfona (PS) con nanopartículas de plata	Se observó que la permeabilidad y el MWCO decrecieron con el incremento de la proporción de nanopartículas de plata. El cambio en la rugosidad y el incrustamiento adsorptivo de las membranas fueron directamente proporcionales a la cantidad de nanopartículas de plata	[61]
Membranas compósitas de quitosano y nanopartículas de óxido de zinc	El contenido de nanopartículas de ZnO tuvo un efecto en las propiedades mecánicas de la membrana, que se vio beneficiada con el 1% en peso de nanopartículas. También aumentó la actividad antibacterial hacia <i>Bacillus subtilis</i> , <i>Escherichia coli</i> y <i>Staphylococcus aureus</i>	[62]
Membranas compósitas de polietersulfona con alúmina	Los resultados revelaron que conforme aumenta la concentración de polímero, la permeabilidad disminuye, mostrando un incremento en la resistencia a la presión. También que, conforme aumentó el tiempo de evaporación, la permeabilidad disminuyó. Por otro lado, el efecto de las nanopartículas de Al_2O_3 ocasionó un incremento en la porosidad e interacciones hidrofóbicas entre la superficie de la membrana	[44]
Membranas de polifluoruro de vinilideno con nanopartículas de SiO_2	Mostraron un aumento de resistencia a la temperatura inicial de degradación debido al aumento de SiO_2 , también exhibieron alta permeoselectividad para iones monovalentes y divalentes, y se presentó un incremento en la conductividad específica de la membrana también con el aumento de nanopartículas	[52]

Membranas de polisulfona (PSF) con nanopartículas de SiO ₂	Se observó una mejoría en la permeabilidad a los gases con el aumento de sílice, pero un ligero decremento en la selectividad tanto para O ₂ /N ₂ como para CO ₂ /CH ₄	[63]
Membranas compósitas de polibenzimidazol con nanopartículas de SiO ₂	La incorporación de partículas de sílice en la matriz polimérica aumentó la solubilidad de los gases y también aumentó la permeabilidad del CO ₂ y CH ₄ , se observó que con el aumento de sílice se redujo la permeabilidad para N ₂ . Se presentó la mejora de la solubilidad de gas en las membranas, mientras que la difusividad de gases fue reducida debido a las obstrucciones hechas por las partículas.	[64]
Membranas nanocompósitas de cloruro de polivinilo con nanopartículas de óxido de hierro	Las membranas con 0.1% de Fe ₃ O ₄ muestran mejor flujo y rechazo de sales comparando con concentraciones de 0.01% y 1%	[65]
Membranas de polietersulfona y nanopartículas de Fe ₃ O ₄	Los resultados mostraron que con contenido de 15% de óxido de hierro se obtuvo un valor alto en flujo y con 10% de nanopartículas un valor alto en rechazo de sales.	[66]
Membranas de polisulfona que contienen nanotubos de carbono semi-dispersados	La adición de nanotubos de carbono no alteró significativamente la morfología de la membrana, ni la permeabilidad o hidrofobicidad. Se observó un aumento en la rugosidad. La dispersión parcial de los nanotubos impidió que el material polimérico huésped asumiera las propiedades mecánicas de los nanotubos de carbono	[67]
Membranas de polisulfona con zeolita	Se observó que la membrana con mayor contenido de zeolita SAPO-34 presentó un incremento en permeabilidad hidráulica. Al igual que la disminución del ensuciamiento por ácido húmico, iniciado por el bloqueo de poros Mostraron un tamaño de poro alargado y la energía de superficie fue incrementada cuando se agregó 15% y 20% en peso de zeolita SAPO-44. Con 15% de zeolita se observó mayor permeabilidad hidráulica. Cerca del 80% de flujo permeado se mantuvo durante la filtración de	[68] [69]

	<p>una solución de ácido húmico.</p> <p>Debido a la incorporación de zeolita 4A, se obtuvo el equilibrio entre la permeabilidad y la selectividad de la membrana de ultrafiltración. También se observaron regulación morfológica, nano canales enriquecidos y cargas negativas. Todas las membranas modificadas presentaron buena estabilidad térmica y mecánica. De la misma manera, mostraron mejora en sus propiedades hidrofílicas y resistencia al ensuciamiento.</p>	<p>[70]</p>
--	---	-------------

Este trabajo es la continuación de una serie de estudios de preparación y caracterización de membranas asimétricas de acetato de celulosa, elaboradas por el grupo de investigación de membranas del Instituto Superior Técnico de Lisboa.

Particularmente, las membranas compuestas de acetato de celulosa, acetona y formamida fabricadas mediante el proceso de inversión de fase, fueron clasificadas como la serie CA400, y han mostrado las características típicas de las membranas de ultrafiltración, tales como tendencia lineal en los resultados de permeabilidad hidráulica a presiones de 1 a 6 bar y bajos porcentajes de rechazo para sales a concentraciones bajas.

De esta serie, en un trabajo anterior se seleccionaron las CA400 con 22, 30 y 34% de formamida, en las cuales se agregaron nanopartículas de plata [17]. Para este trabajo se seleccionó la membrana con 30% de formamida debido a que en el estudio antes mencionado se observó mejor dispersión de nanopartículas y además mejor comportamiento en las propiedades de permeación. En trabajos posteriores de este grupo de investigación, este tipo de membranas fueron usadas agregando zeolita [12] y sílice [71].

Para este estudio en particular, se optó por incluir partículas de fluoruro de calcio utilizando la misma serie CA400-30 con las mismas condiciones de fabricación y de estudio. Sin embargo, en las investigaciones anteriores no se había considerado la variación del tiempo de evaporación en el proceso de fabricación de las membranas, por lo que se decidió trabajar con esto. Hasta donde se tiene conocimiento no se ha reportado el uso de partículas de CaF_2 para la modificación de membranas orgánicas.

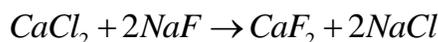
CAPÍTULO III. Desarrollo experimental, técnicas de caracterización y evaluación de las membranas

En este capítulo se explica la metodología utilizada para el desarrollo experimental. Se describe el procedimiento de obtención de partículas ultrafinas de fluoruro de calcio, así como el método de inversión de fase para la fabricación de las membranas de acetato de celulosa y la manera de incorporar las partículas a la matriz polimérica. También se establecen las técnicas de caracterización y los parámetros propuestos para cada estudio.

3.1 Preparación de membranas

3.1.1 Preparación de partículas de fluoruro de calcio

La preparación de 75 mL de dispersión que contiene CaF_2 fue realizada con la lista de reactivos presentada en la tabla 3, de acuerdo a los siguientes pasos y la reacción:



1. Disolver 1.5 g de polivinilpirrolidona (PVP) en agua desionizada y llevar a un volumen total de 75 mL (concentración de 20 g/L), disolver mediante la combinación de baño ultrasónico y agitación con vórtex.
2. Disolver 0.2624 g de NaF en 25 mL de la solución de PVP (0.25 mol/L NaF), con ayuda del baño ultrasónico y agitador vórtex.
3. Disolver 0.6086 g de $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ en 25 mL de solución de PVP (0.125 mol/L $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$).
4. Colocar los 25 mL restantes en un vaso de precipitados y ponerlo en agitación constante. Con ayuda de una bomba de doble inyección, agregar ambas soluciones preparadas anteriormente mediante goteo constante.
5. Permanecer en agitación durante 2 h y dejar reposar.
6. Agregar NaCl para ayudar a precipitar y centrifugar.
7. Lavar con agua y acetona de 5 a 6 veces.

Procedimiento de lavado

1. Al precipitado que se obtuvo en el paso 6, se agregaron 3 mL de agua desionizada y 7 mL de acetona.
2. Se suspendió con la ayuda del baño ultrasónico y agitación con vórtex.
3. Se separó por centrifugación.
4. Los pasos anteriores se repitieron 5 veces, cuando las partículas están libres de sales residuales se observa que son más fáciles de suspender en el paso 2.
5. Se dejan secar en el desecador. Las partículas de CaF_2 obtenidas fueron un polvo blanco y fino.

Tabla 3. Reactivos utilizados en la síntesis.

Reactivo	Marca	Lote	Pureza	PM
PVP	BDH Chemicals	4722900G	>88.18%	~44.000 g/mol
NaF	MERCK	B0108949	>99.5%	41.9882 g/mol
CaCl ₂ *2H ₂ O	MERCK	TA470582	99.0%	147.01 g/mol

3.1.2 Preparación de solución de colada (*casting solution*).

La *casting solution* fue preparada con los reactivos que se muestran en la tabla 4. Las proporciones de la serie CA400-30 (30% formamida) se muestran en la tabla 5, una vez que se pesaron las cantidades deseadas se agitó vigorosamente en un agitador mecánico mostrado en la figura 9, hasta que la mezcla quedara totalmente homogénea (figura 10).

La *casting solution* que contiene las partículas de fluorita fue preparada de la siguiente manera:

1. Se pesaron las proporciones mostradas en la tabla 3 de acetato de celulosa y formamida en un frasco.
2. En otro frasco se pesaron 0.1 g de fluorita y fueron suspendidos en 10 mL de acetona.
3. Se adicionó el total de la suspensión de partículas al primer frasco, y se complementó la masa de acetona hasta llegar a los 53 g requeridos.
4. El frasco fue tapado y cubierto con papel parafilm para evitar la evaporación de la acetona, y puesto en agitación durante 24 hrs.



Figura 9. Agitador mecánico P Selecta Vibromatic.

Tabla 4. Reactivos utilizados en la elaboración de membranas.

Reactivo	Marca	Lote	Pureza	PM
Acetato de celulosa	Sigma-Aldrich	MKBM8033V	>97.0%	~30,000 g/mol
Formamida	Sigma-Aldrich	BCBH9281V	>99.5%	45.04 g/mol
Acetona	Labchem	030756111	99.9%	58.08 g/mol

Tabla 5. Composiciones de la *casting solution* y la película con fluorita.

Membrana	CA400/30	CA30 0.1 CaF ₂
<i>Casting Solution (wt%)</i>		
Acetato de celulosa	17	16.98
Formamida	30	29.97
Acetona	53	52.95
Fluoruro de calcio	-	0.1
Total:	100	100
Concentración teórica de CaF ₂ en la membrana seca	-	0.58
Condiciones de Casting		
Temperatura de la casting solution (°C)	20-25	
Temperatura atmosférica (°C)	20-25	
Tiempo en el medio solidificación	1-2hr (Agua a 0°)	



Figura 10. *Casting solution* CA400-30 con 0.1% de fluoruro de calcio.

3.1.3 Método de fabricación

El equipo de fabricación consiste en una placa de vidrio rectangular y un marco metálico llamado cuchillo de colada (*casting knife*), como se observa en la figura 13. El marco tiene una ranura de 0.25 mm en uno de sus lados, y esta permite que la *casting solution* salga del marco y se distribuya al deslizar el marco sobre la placa de vidrio, obteniendo un espesor constante.

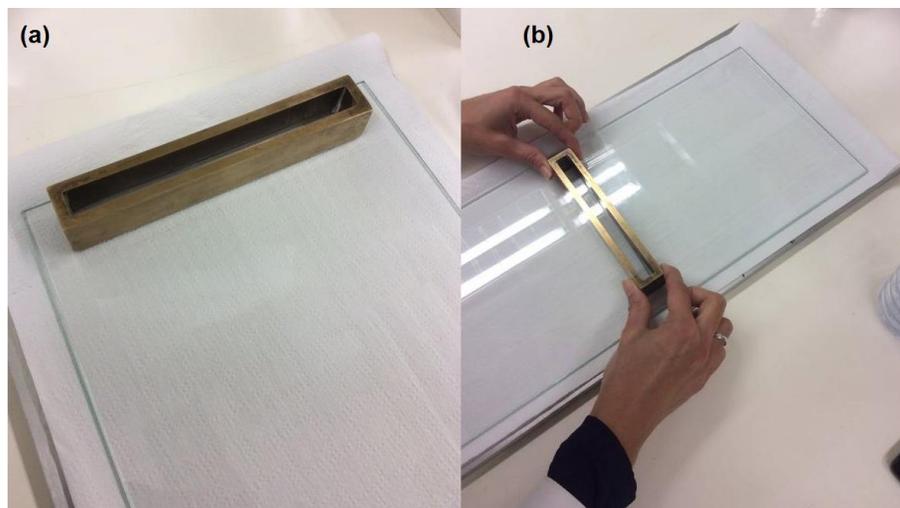


Figura 11. (a) Cuchillo de colada (*Casting knife*), (b) Procedimiento para fabricar la membrana.

Antes de comenzar con este paso, el marco metálico y la placa de vidrio deben estar limpios y libres de impurezas, también no deben tener ningún rasguño o estar dañados. Se coloca la placa de vidrio sobre una base horizontal recta y se pone el cuchillo metálico con la ranura encontrada en la parte superior del vidrio. Al vaciar la solución de colada por dentro del marco, se empieza a contar el tiempo de evaporación presentado en la tabla 6, recorriendo el cuchillo a velocidad constante hacia la parte inferior de la placa hasta cubrir la superficie.

Al término del tiempo de evaporación, la placa de vidrio con la película polimérica es puesta en agua desionizada a 0°C para llevar acabo la solidificación del acetato de celulosa y formar la membrana. Al paso de 3 min. la membrana fue separada de la placa y colocada en un baño de agua desionizada a 0°C y refrigerada.

Procedimiento de secado

Todas las membranas fueron secadas con disolventes de diferente polaridad y el procedimiento de secado se describe a continuación:

1. Dejar reposar la membrana en 50 ml isopropanol puro por 24 h.
2. Posteriormente, pasar a una dilución de 50 ml de 50% isopropanol - 50% hexano, dejar por 24 h.
3. Después colocarla en 50 ml de hexano puro y dejar reposar durante 24 h.
4. Por último, poner a secar en un desecador durante al menos 24 h, y almacenar en un lugar seco y fresco.

Tabla 6. Tiempos de evaporación de membranas CA400-30 puras y con fluorita.

Tiempo de evaporación	Membrana
30 segundos	CA 30 s
	CA 30 s F (CaF ₂)
2 minutos	CA 2 min
	CA 2 min F (CaF ₂)
10 minutos	CA 10 min
	CA 10 min F (CaF ₂)

3.2 Caracterización de partículas de fluoruro de calcio

3.2.1 Difracción de rayos X

La difracción de rayos X es la herramienta más común para la caracterización de sólidos cristalinos, ya que puede diferenciar entre fases que cuenten con la misma composición química pero presentan diferentes estructuras cristalinas (polimorfos). Para determinar las estructuras se emplea un haz de rayos X monocromático, el cual tiene longitud de onda que produce una reflexión en una familia dada de planos cristalográficos. Lo anterior se cumple si se satisface la ecuación 1:

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (1)$$

Donde n es un entero, λ es la longitud de onda de los rayos X, d es la distancia entre los planos paralelos sucesivos y θ es el ángulo de incidencia y reflexión de rayos X sobre el plano

considerado. Los análisis se llevaron a cabo en un difractor de rayos X (DRX) marca BRUKER modelo D8 advance con cátodo de Cu (1.54 \AA) a 40 kV y monocromador de Ni a 35 mA, localizado en el Instituto de Metalurgia. Para realizar el análisis la muestra en polvo fue perfectamente secada y molida, se colocó en un portamuestras de acrílico-aluminio en el cual se compactó adecuadamente para su análisis. La tabla 7 muestra las condiciones de operación del difractor de rayos X para obtener los difractogramas de las partículas de CaF_2 .

Tabla 7. Condiciones de operación.

Ángulo de barrido	4-90°
Velocidad de barrido	0.3 s
Incremento	0.02°

3.2.2 Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

El TEM es una técnica para generar imágenes de alta resolución que ayudan a examinar la muestra en morfología, tamaño y estructura. El tamaño y la morfología del fluoruro de calcio, fueron observados en un HR-TEM FEI Tecnai F30 (300 keV) localizado en el Laboratorio nacional de investigaciones en nanociencias y nanotecnología del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica (IPICYT). La preparación de la muestra consistió en depositar la suspensión de las partículas sin lavar sobre una rejilla de cobre, seguido de la evaporación al aire libre.

3.2.3 Microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FESEM)

El SEM es una técnica de microscopia de gran profundidad de campo y que permite observar la superficie de la muestra y tamaño de los materiales, así como hacer análisis elemental por espectrometría de dispersión de energía de rayos X (EDS) para identificar los componentes de la muestra. El análisis se llevó a cabo en un FEG-SEM JEOL JSM-7001F localizado en el Instituto Superior Técnico de Lisboa (IST).

La suspensión de nanopartículas sin lavar fue puesta en la mezcla de los disolventes con las proporciones correspondientes a la casting solution. Por otro lado, la muestra en polvo (lavada) fue suspendida en acetona, y fue sometida a agitación rigurosa. De cada una de las

muestras, se colocaron unas gotas sobre una hoja de aluminio y éstas fueron puestas sobre el portamuestras, seguido de su evaporación al aire libre.

3.2.4 Dispersión de luz dinámica (DLS)

La DLS es una técnica que ayuda a medir la dispersión de tamaño de partículas en suspensión utilizando el principio del movimiento Browniano de las partículas. La luz del láser se dispersa en diferentes intensidades y con el análisis de estas fluctuaciones se obtiene la velocidad del movimiento Browniano, y por lo tanto el tamaño de partícula mediante la relación de Stokes-Einstein, ecuación 2.

$$d(H) = \frac{kT}{3\pi\eta D} \quad (2)$$

Donde $d(H)$ es el diámetro hidrodinámico, D es el coeficiente de difusión translacional el cual es la propiedad que define la velocidad del movimiento Browniano, k es la constante de Boltzman, T es la temperatura en unidades absolutas y η es la viscosidad del líquido.

El diámetro que es medido en DLS es un valor que se refiere a cómo se difunde una partícula en un fluido, dando referencia al diámetro hidrodinámico. El diámetro que es obtenido por esta técnica es el diámetro de la esfera que tiene el mismo coeficiente de difusión translacional que la partícula. El coeficiente de difusión translacional dependerá no solo del tamaño de la partícula, también de la estructura de la superficie, la concentración y el tipo de iones presentes en el medio.

Para este ensayo se utilizó un Zetasizer NanoRange marca Malvern localizado en el Instituto Superior Técnico de Lisboa (IST), las partículas lavadas fueron suspendidas en cada uno de los disolventes presentes en la casting solution. La concentración de partículas en todas las suspensiones fue de 10 ppm, tomando 6 mediciones en cada corrida, la temperatura de las soluciones durante la medición fue de 20-25°C. Para todas las muestras se examinó el tamaño de partícula según la interacción del disolvente en el que se encontraba en suspensión.

3.3 Caracterización de estructura y superficie de acetato de celulosa y acetato de celulosa/fluoruro de calcio

3.3.1 Estudio de la morfología por medio de microscopía electrónica de barrido

La incorporación del fluoruro de calcio fue evidenciada utilizando un Microscopio Electrónico de Barrido por Emisión de Campo (FESEM) usando un JM-7001F FEG-SEM (JEOL, IST, Lisboa). Se examinó la morfología, tamaño y superficie de las partículas en la membrana, así como la capa activa, capa porosa y área transversal de cada tipo de membrana hecha.

Para este ensayo, las membranas fueron secadas con el procedimiento de secado descrito anteriormente, fueron enfriadas con nitrógeno líquido y cortadas para obtener la vista del área transversal. Después de pegar cada fase de las membranas con cinta adhesiva de doble cara en el portamuestras, éstas fueron llevadas a recubrir con una delgada capa de oro antes de empezar la caracterización.

3.3.2 Análisis elemental por espectrometría de dispersión de energía de rayos X (EDS)

Se realizó un análisis cualitativo por medio de espectrometría de dispersión de energía de rayos X. Donde esta técnica se basa en el espectro de rayos X emitido por la muestra sólida, bombardeada por un haz de electrones enfocado, obteniendo así un análisis químico localizado. Este análisis fue hecho en áreas donde se observaban zonas con partículas por medio de FESEM, procedimiento descrito anteriormente.

3.4 Experimentos de permeación

3.4.1 Descripción del equipo

Para este estudio se utilizó un equipo de ultrafiltración de flujo cruzado, localizado en el laboratorio de membranas del IST, que se presenta en la figura 12 y 13. El equipo consiste básicamente en un tanque de alimentación a temperatura constante de 25°C, un medidor de corriente, una bomba, dos manómetros, cinco celdas de permeación en serie y una válvula controladora de presión.

Las celdas de permeación tienen dos partes desmontables y son separadas por una placa porosa (soporte de la membrana), tienen un área superficial de 13.2 cm^2 , en la figura 14 se observa la celda utilizada en el equipo.



Figura 12. Instalación de Ultrafiltración.



Figura 13. Instalación de celdas de ultrafiltración.



Figura 14. Celda de permeación usada en la instalación de ultrafiltración.

El tanque de alimentación tiene 5 L de capacidad, la presión es controlada por una válvula y ésta es monitoreada en los manómetros colocados antes y después de la serie de celdas. La velocidad de flujo de la circulación para alimentar la línea, se ajusta controlando simultáneamente los botones de velocidad de la bomba y la válvula de contrapresión.

3.4.2 Compactación de las membranas

Antes de realizar el ensayo de permeabilidad, las membranas fueron compactadas mediante el paso del flujo de agua a determinada presión durante un tiempo. El flujo fue de 180 L/h, a 3 bar durante 3 hrs. a temperatura de 20-25°C. La compactación de las membranas ayuda a que cada medición de permeación tenga condiciones estables.

3.4.3 Permeabilidad hidráulica selectiva

La permeabilidad del agua pura en una membrana, es la primera propiedad que debe ser analizada, ya que se mide el flujo que tiene el agua a través de ella. Se conoce como permeabilidad hidráulica L_p , y es representada por la cantidad de agua permeada por unidad de tiempo, área superficial y presión transmembrana. Este parámetro es obtenido experimentalmente y es la pendiente de la relación lineal entre el flux de agua J_p , y la presión transmembrana ΔP , como se observa en la figura 15. El flux del permeado (J_p) se puede calcular experimentalmente, colectando el volumen permeado en un tiempo definido, y

la masa de éste permeado (M_p) es dividida entre el tiempo (t) y área superficial de la membrana (A_m), como se muestra en la ecuación 3.

$$J_p = \frac{M_p}{A_m t} \quad (3)$$

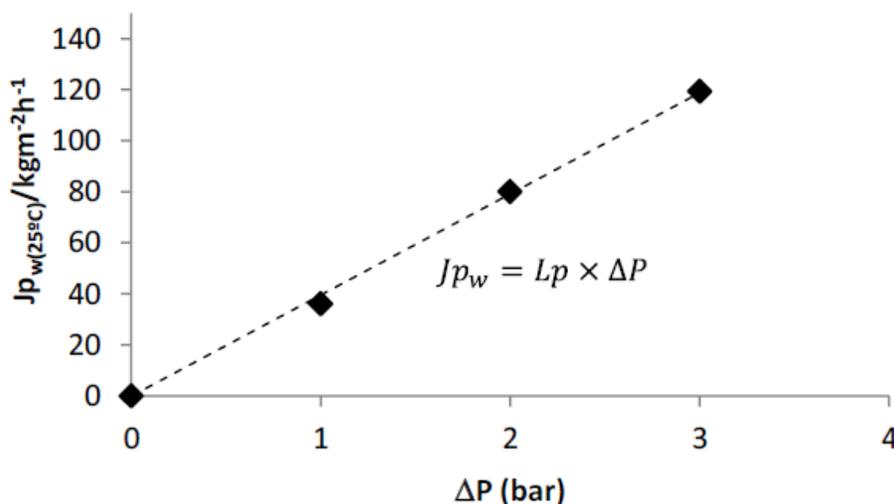


Figura 15. Gráfico de flux de permeado vs. presión transmembrana [17].

En este trabajo, el flux del permeado fue obtenido usando una velocidad de flujo de alimentación de 180 L/h y presiones transmembrana de 1 a 6 bar, para el equipo de ultrafiltración. Las mediciones fueron hechas después de 30 min. de estabilización.

3.4.4 Rechazo de solutos

La selectividad es una de las propiedades más importantes que se debe evaluar en una membrana, y se define como la habilidad que tiene a rechazar solutos preferencialmente. La selectividad es normalmente expresada en términos de coeficiente de rechazo y se clasifica en parámetro de rechazo f , rechazo intrínseco f' , y rechazo real f'' .

El coeficiente de rechazo de un soluto A , f_A , puede ser determinado como se observa en la ecuación 4, donde C_{A_i} es la concentración del soluto en la alimentación y C_{A_f} en la solución permeada. Se considera que debido, al hecho que hay acumulación del soluto en la superficie de la membrana, la concentración del soluto cerca de la superficie de la membrana es C_{A_m} , la

cual es diferente a la concentración del soluto en la alimentación, así, el coeficiente de rechazo intrínseco es definido por la ecuación 5.

$$f_A = \frac{C_{Ai} - C_{Af}}{C_{Af}} \quad (4)$$

$$f_A' = \frac{C_{Am} - C_{Ap}}{C_{Am}} \quad (5)$$

3.4.4.1 Coeficiente de rechazo aparente a las sales

La permeación de soluciones acuosas de sales fue hecha para evaluar la habilidad de las membranas para el rechazo de éstas. Los reactivos utilizados se presentan en la tabla 8. Los experimentos fueron llevados a cabo a una concentración de 2 g/L de sal, con un flujo de alimentación de 180 L/h a 3 bar. Todos los experimentos fueron hechos después de 30 minutos de estabilización.

Tabla 8. Sales utilizadas en ensayo de rechazo.

Reactivo	Marca	Lote	Pureza	PM
NaCl	AnalaR NORMAPUR	11D120005	99.9%	58.44 g/mol
CaCl ₂ *2H ₂ O	MERCK	TA470582	99.0%	147.01 g/mol
KCl	MERCK	TA195836	99.5%	74.55 g/mol
Na ₂ SO ₄	Scharlau	SO06671000	98.5%	142.04 g/mol
K ₂ SO ₄	Scharlau	-----	99.5%	174.27 g/mol
MgSO ₄ *7H ₂ O	MERCK	A217086 026	99.0%	246.48 g/mol

Para determinar la velocidad de rechazo de sales, la concentración de sal fue medida con un conductímetro GLP 32 marca Crison. Se construyó una curva de calibración, conductividad vs. concentración de sal, para cada una de las sales. Las mediciones fueron hechas a temperatura ambiente y convertidas por el conductímetro a la temperatura de referencia de 25°C. Para la calibración del equipo se utilizaron soluciones estándar de cloruro de potasio de 0.1 M (12.88mS/cm) y 0.01 M (1413 µS/cm).

3.4.4.2 Determinación de umbral de corte molecular (*MWCO*)

El umbral de corte molecular, por su nombre y siglas en inglés *Molecular Weight Cut-Off* (*MWCO*), es un parámetro usado para la caracterización de membranas y se relaciona con el peso molecular de un soluto de referencia, cuyo coeficiente de rechazo es mayor al 90.9%. El rechazo depende de muchos parámetros en el proceso, como el tipo de soluto, concentración, presión, temperatura y pH. Las mediciones usualmente se llevan a cabo en experimentos separados usando diferentes solutos, cada uno con un peso molecular diferente.

Para este caso, la determinación del coeficiente *MWCO* fue realizada utilizando como solutos orgánicos de referencia el polietilenglicol (PEG), dextran y glucosa (tabla 9). El *MWCO* se define como una línea recta de $\log\left(\frac{f}{1-f}\right)$ como una función del peso molecular de los solutos orgánicos utilizados en el ensayo. El valor de *MWCO* es obtenido por la intersección de la línea recta con el valor 1, el cual corresponde a el coeficiente de rechazo aparente del 90.9%, como se observa en el figura 16.

Tabla 9. Solutos orgánicos utilizados en ensayo de *MWCO*.

Reactivo	Marca	PM Da (Daltons)
Polietilen glicol	MERCK	1000
		10000
Dextran	Pharmacia	70000
		110000
Glucosa	Panreac	192

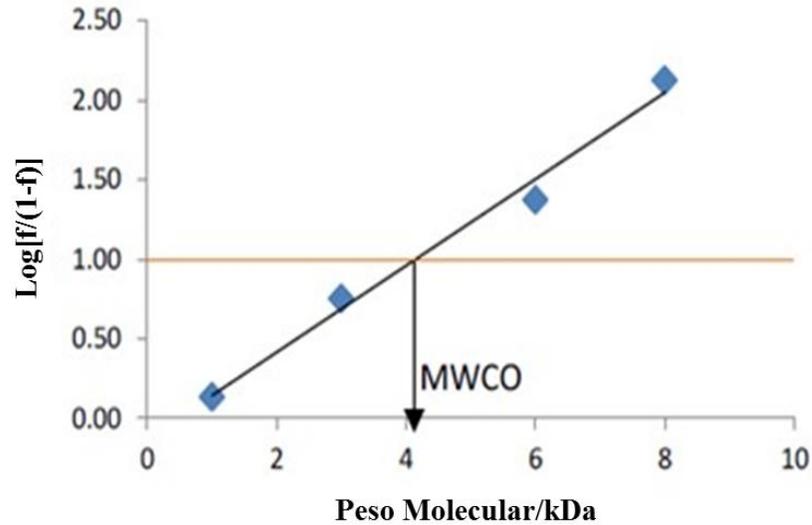


Figura 16. Ejemplo de determinación de *MWCO* [17].

La medición de la concentración de soluto orgánico fue hecha en términos de carbono orgánico total (TOC) en un analizador de carbono orgánico total Shimadzu, modelo CSH, localizado en el laboratorio de membranas del IST (figura 17). El principio del equipo se basa en la combustión de la muestra con ayuda de un gas acarreador (O_2) a un detector infrarrojo no dispersado, después éste es limpiado con un baño de ácido y agua. El detector genera un valor de respuesta al final del análisis, siendo una medida integrada del tiempo de concentración media de CO_2 . La presión del oxígeno fue 4 bar y la temperatura del horno de $680^\circ C$. El procedimiento consiste en la inyección de la muestra, y la inserción de ésta en la cámara de combustión, los gases de combustión son llevados al detector y la señal es procesada por el integrador. El valor final de contenido de carbono en la muestra, es obtenido por la resta del valor obtenido por el agua desionizada usada en la preparación de las soluciones.



Figura 17. Analizador de carbono orgánico total. TOC-V_{CSH}, Shimadzu.

La determinación del *MWCO* fue hecha usando soluciones acuosas de solutos orgánicos a 600 ppm, con flujo de 180 L/h a 3 bar para el equipo de ultrafiltración. La prueba fue efectuada después de 30 min. de estabilización.

CAPÍTULO IV. Resultados y discusión de la caracterización de las partículas ultrafinas de fluoruro de calcio

En este capítulo se presenta la caracterización de las partículas de fluoruro de calcio tanto en suspensión como en polvo, figura 18. Se realizó difracción de rayos X a las partículas en polvo, para verificar que, tomando en cuenta las limitantes en detección del equipo, estuvieran libres de otros compuestos. Se llevó igualmente a cabo la caracterización morfológica por TEM y FESEM, así como EDS para conocer la composición química. Y con el fin de conocer la dispersión de tamaño y estabilidad de los coloides en los disolventes presentes en la casting solución, se prepararon diluciones con éstos para análisis por DLS.



Figura 18. Representación esquemática de las técnicas utilizadas en la caracterización de las partículas de CaF_2 .

4.1 Difracción de rayos X

El polvo de CaF_2 que se obtuvo en la síntesis descrita en la sección 3.1.1, fue caracterizado por medio de difracción de rayos X. Como se muestra en el difractograma de la figura 19, todos los picos obtenidos fueron indexados obteniendo la fase cúbica con estructura tipo fluorita, con grupo espacial $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$, coincidiendo con difractogramas encontrados en la literatura [72-74]. Utilizando los índices de Miller, (hkl), que se presentan en la tabla 10, se obtuvo el valor constante “a” de la red. Por lo tanto, fue calculado que $a = 5.42 \text{ \AA}$, lo cual no está alejado al valor encontrado en la literatura, donde $a = 5.4355 \text{ \AA}$ [75].

Tabla 10. Índices de Miller obtenidos.

Pico	(hkl)
1	(111)
2	(220)
3	(311)
4	(400)
5	(331)
6	(422)

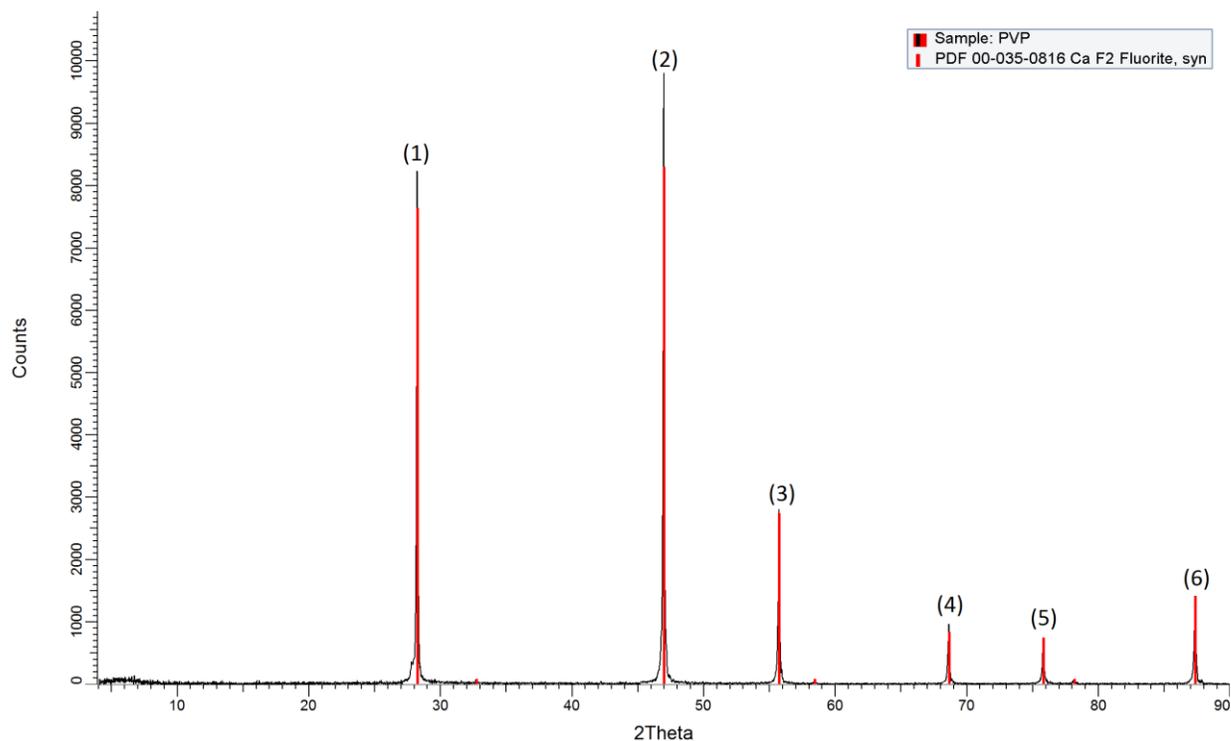


Figura 19. Difractograma de muestra de CaF_2 en polvo.

4.2 Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

Las micrografías de la figura 20 muestran que la morfología de las partículas de la suspensión de fluoruro de calcio, sin ser previamente precipitadas y lavadas, es cúbica. Como se presenta en el histograma de la figura 21, hay partículas que llegan a medir 300 nm, pero la mayoría se encuentra en el tamaño de 81-123 nm. También algunas de las partículas más pequeñas se encuentran sobre las más grandes dejando poca visibilidad para medirlas, así mismo no son completamente cúbicas [73].

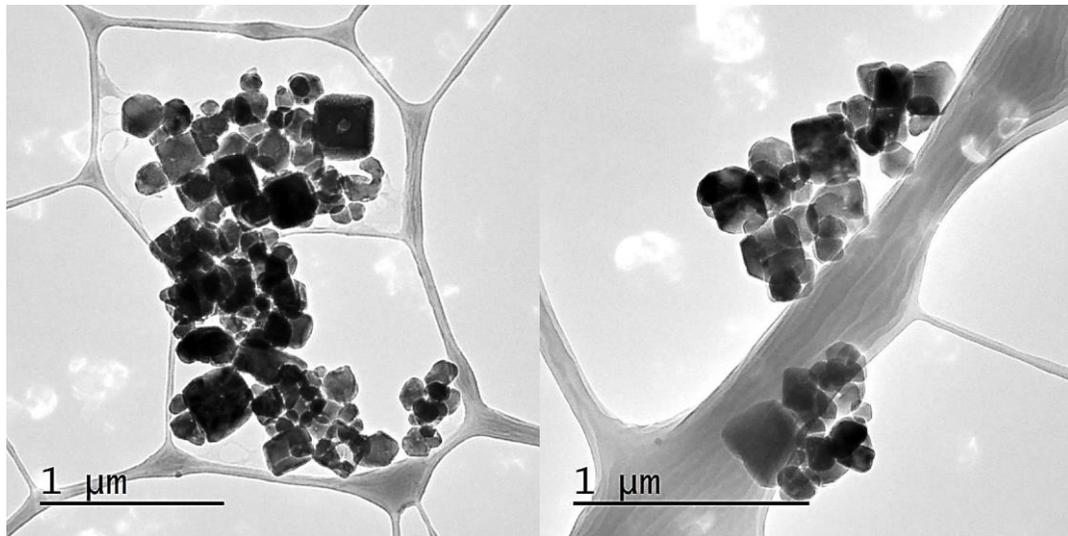


Figura 20. Imágenes de TEM de las partículas de fluoruro de calcio sin lavado.

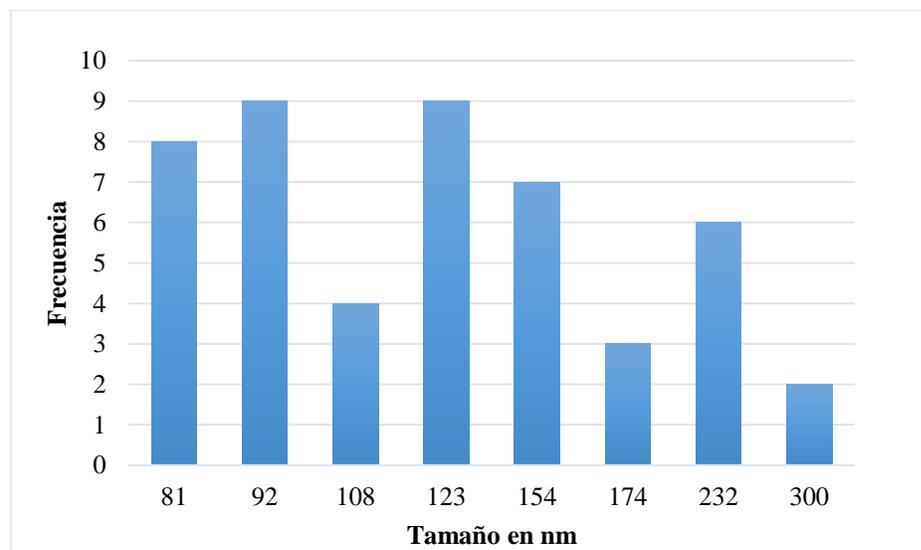


Figura 21. Histograma de tamaño de partícula de fluoruro de calcio sin lavado.

4.3 Microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FESEM)

El estudio de microscopía y análisis EDS, ayuda a comprobar la eficiencia del lavado de las partículas antes de ser agregadas a la *casting solution*, ya que en la síntesis no todos los reactivos reaccionan por completo y se generan sales, dejando residuos de cloruros como se observa en el EDS de la figura 22b. En la micrografía mostrada en la figura 22a, la película delgada que se forma sobre las partículas es posiblemente la PVP de la suspensión, dando efecto de partículas “encapsuladas”.

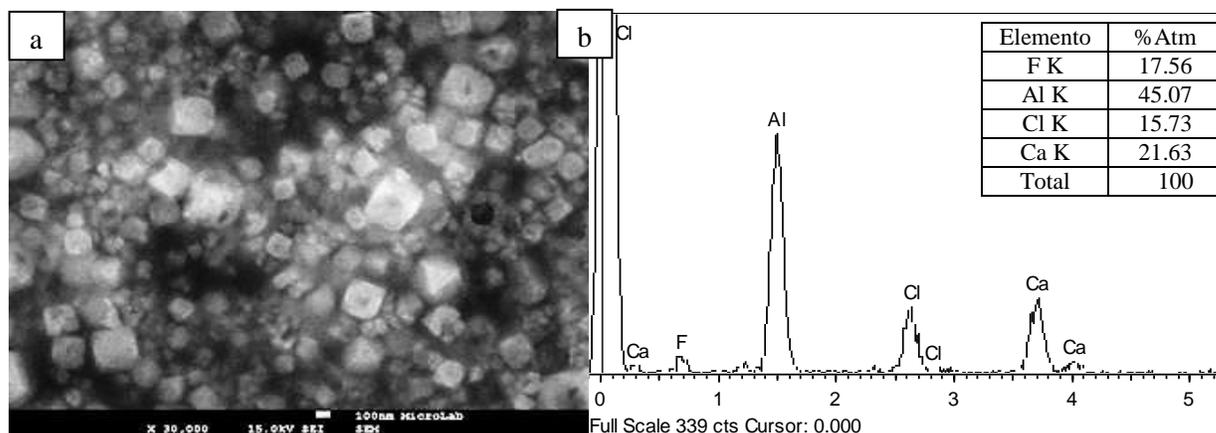


Figura 22. (a) Micrografía de partículas de fluoruro de calcio sin lavado, (b) Espectro EDS de las partículas de fluoruro de calcio sin lavado.

Por otro lado, el polvo blanco obtenido después del lavado, se suspendió en acetona y fue puesto sobre una lámina de aluminio, las partículas se observan en las micrografías de la figura 23. Después del lavado se observan más finas (23b) y aparentemente sin residuos de sales disueltas. El histograma presentado en la figura 24, revela que el mayor porcentaje de las partículas se encuentra entre 180-250 nm, sin embargo, también se encontraron partículas de 122 y 150 nm.

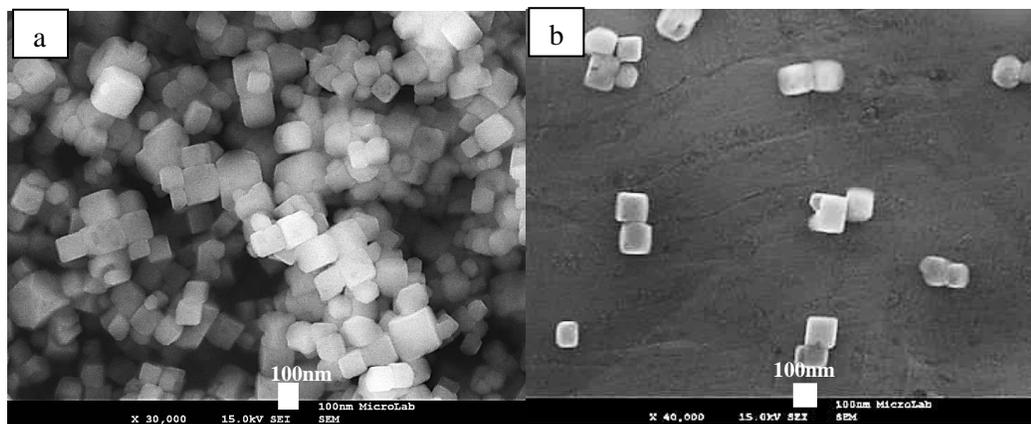


Figura 23. Partículas de fluoruro de calcio secas y después del lavado.

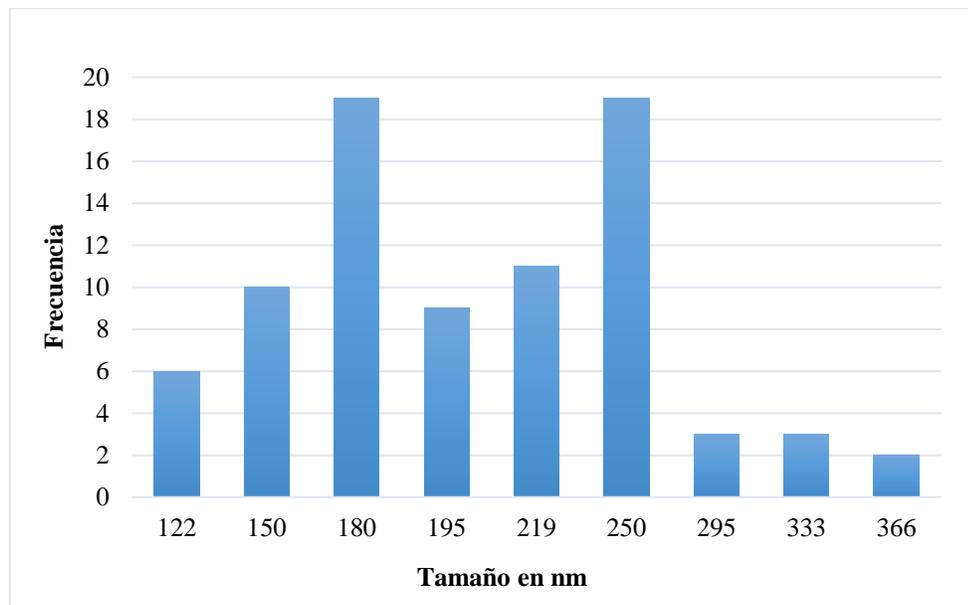


Figura 24. Histograma de tamaño de partículas secas y después del lavado.

Por su parte, el análisis EDS que se presenta en la figura 25b, muestra el espectro de fluoruro de calcio [76], aparentemente libre de Cl^- residual o algún otro elemento ajeno. Por esta razón, se puede concluir que el lavado de la suspensión de partículas de CaF_2 fue exitoso y se puede proceder a agregar a la *casting solution*.

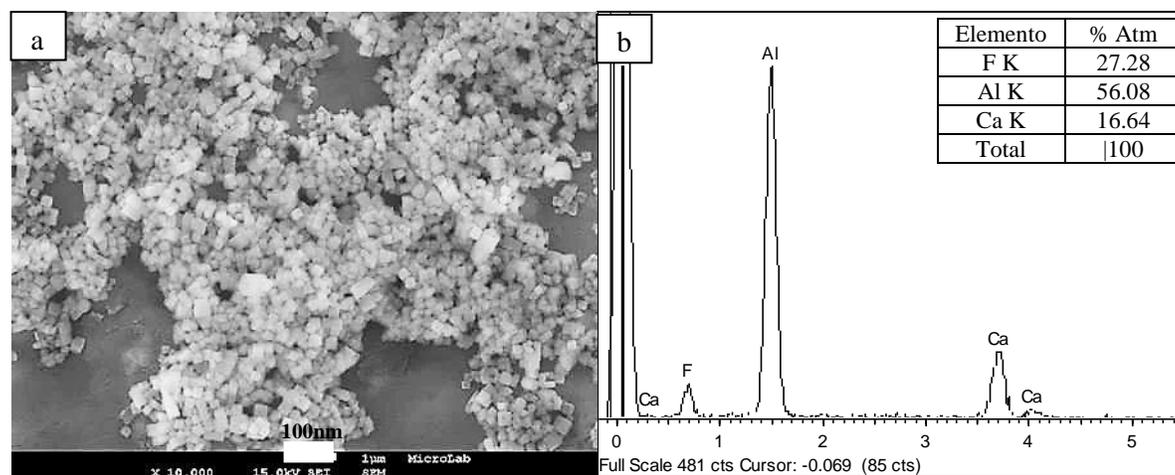


Figura 25. (a) Micrografía de partículas de fluoruro de calcio lavadas, (b) Espectro EDS de las partículas de fluoruro de calcio lavadas.

4.4 Dispersión de luz dinámica (DLS)

La técnica de dispersión de luz dinámica fue fundamental ya que con esto, se determinó el tamaño de las partículas sintetizadas y lavadas, suspendidas en los disolventes presentes en la *casting solution*. Powers y colaboradores [77], propusieron la técnica de DLS como una de las más valiosas y útiles para evaluar el tamaño de partícula, y distribución de tamaño de cualquier nanomaterial en solución.

El presente estudio comenzó con evaluar la distribución de tamaños de las partículas de CaF_2 suspendidas en acetona, el patrón de DLS mostrado en la figura 26, reveló un comportamiento relativamente monodisperso debido a la aparición de un solo pico de dispersión de tamaño, con valor de 110 ± 14 nm. Esto coincide con las micrografías de TEM y SEM anteriormente mostradas, ya que los tamaños de mayor frecuencia fueron de 81-123 y 180, respectivamente. Esto podría indicar que las nanopartículas al estar en contacto con la acetona no forman agregados.

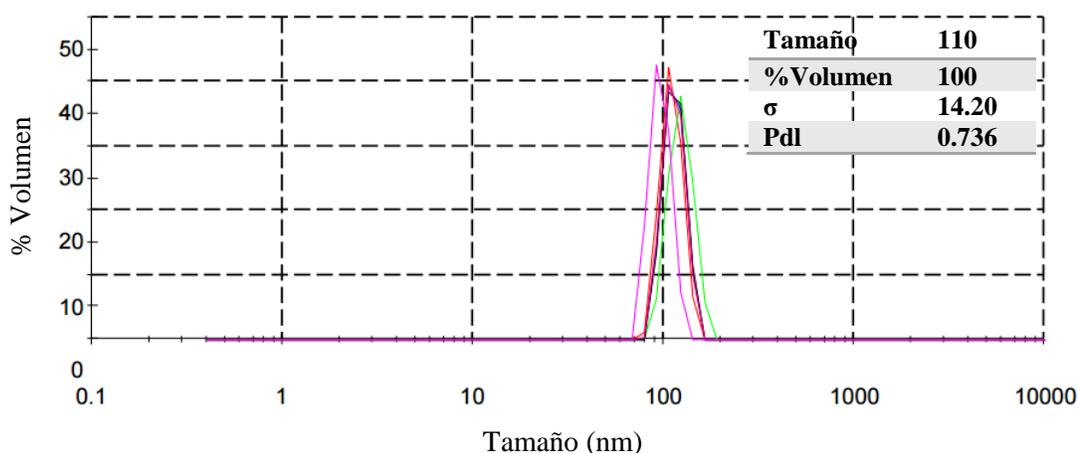


Figura 26. Distribución de tamaño de partículas de CaF_2 suspendidas en acetona con concentración de 10 ppm.

Posteriormente se evaluó la dispersión de tamaño de las partículas en una suspensión de formamida, esto para observar si ésta tenía un efecto en la estabilidad de las mismas. Como se observa en la figura 27, se obtuvieron 2 picos de dispersión de tamaños, sin embargo, el equipo sólo consideró el primer pico de 870 nm. A diferencia de la suspensión en acetona, la formamida promueve la formación de agregados de nanopartículas o partículas ultrafinas, con desviación estándar de ± 355 nm, e índice de polidispersidad de 0.153, lo que implicaría la formación de aglomerados.

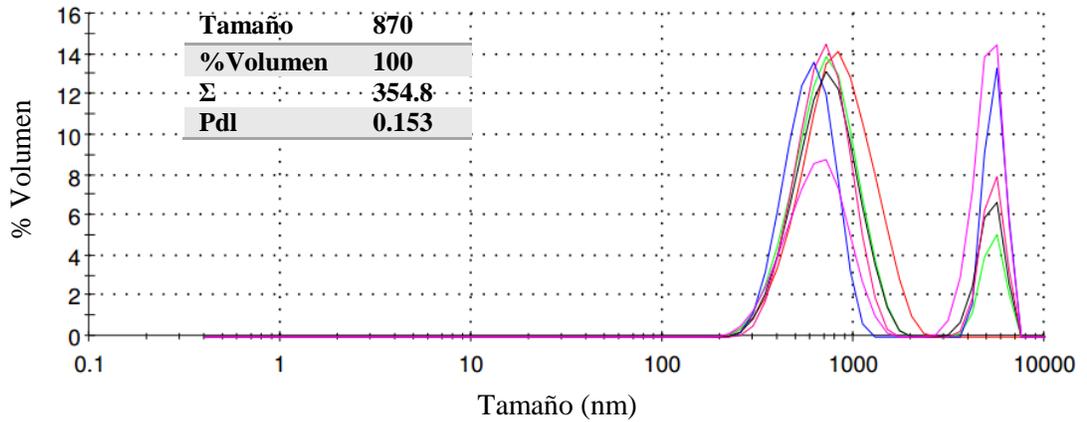


Figura 27. Distribución de tamaño de partículas de CaF_2 suspendidas en formamida con concentración de 10 ppm.

Se suspendieron las partículas en una solución que contiene las mismas proporciones de formamida-acetona (30-53 %) que la *casting solution*, la distribución de tamaño se muestra en la figura 28. Se observó que el índice de polidispersidad aumentó a 0.811, por lo que el primer pico representa un tamaño medio de 86 ± 17 nm y el segundo 1034 ± 171 nm con 80 y 20 % de volumen de partículas, respectivamente. Esto indica que el mayor volumen de partículas fue para las de tamaño 86–103 nm, lo cual señala que hay un comportamiento semejante a la suspensión de acetona, y que un porcentaje relativamente bajo de nanopartículas o partículas ultrafinas formó agregados o son partículas grandes

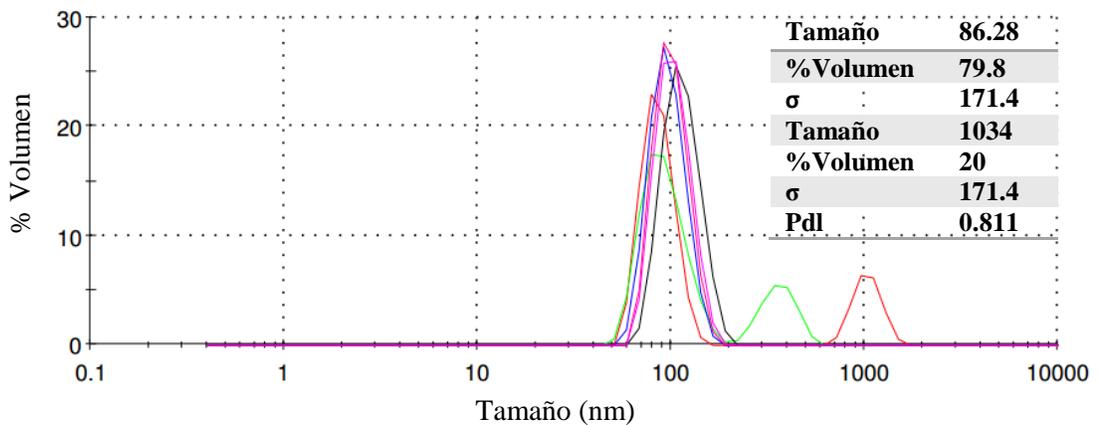


Figura 28. Distribución de tamaño de partículas de CaF_2 suspendidas a 10 ppm en 30 % formamida – 53 % acetona, proporciones correspondientes a la *casting solution*.

Debido a este estudio se podría esperar que las partículas de CaF_2 en los disolventes utilizados para la *casting solution* se mantengan predominantemente dispersas, pero al agregar el acetato de celulosa y fabricar las membranas, las partículas podrían no mantenerse del todo dispersas y/o estables sobre la matriz, formando algunos aglomerados. También es importante considerar, que las interacciones del acetato de celulosa con las partículas de CaF_2 no han sido consideradas en este estudio de DLS.

CAPÍTULO V. Resultados y discusión de la inclusión de partículas ultrafinas de fluoruro de calcio en membranas de acetato de celulosa.

En la realización de este trabajo las membranas de acetato de celulosa fueron evaluadas mediante diferentes técnicas (figura 29). Al obtener las membranas simples y compósitas, con el fin de estudiar sus propiedades, se practicaron experimentos de permeabilidad hidráulica y análisis de rechazo de solutos orgánicos e inorgánicos. Por otra parte, se les realizó caracterización de estructura por FESEM en ambas capas y corte transversal, así como análisis elemental EDS en cada zona localizada.

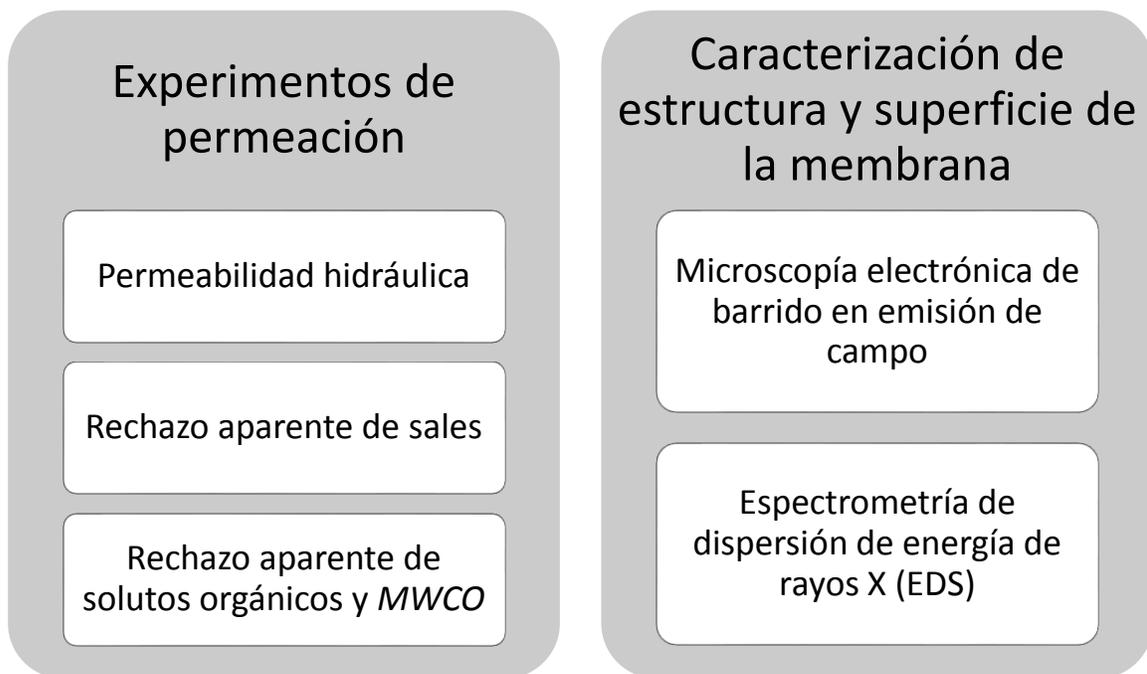
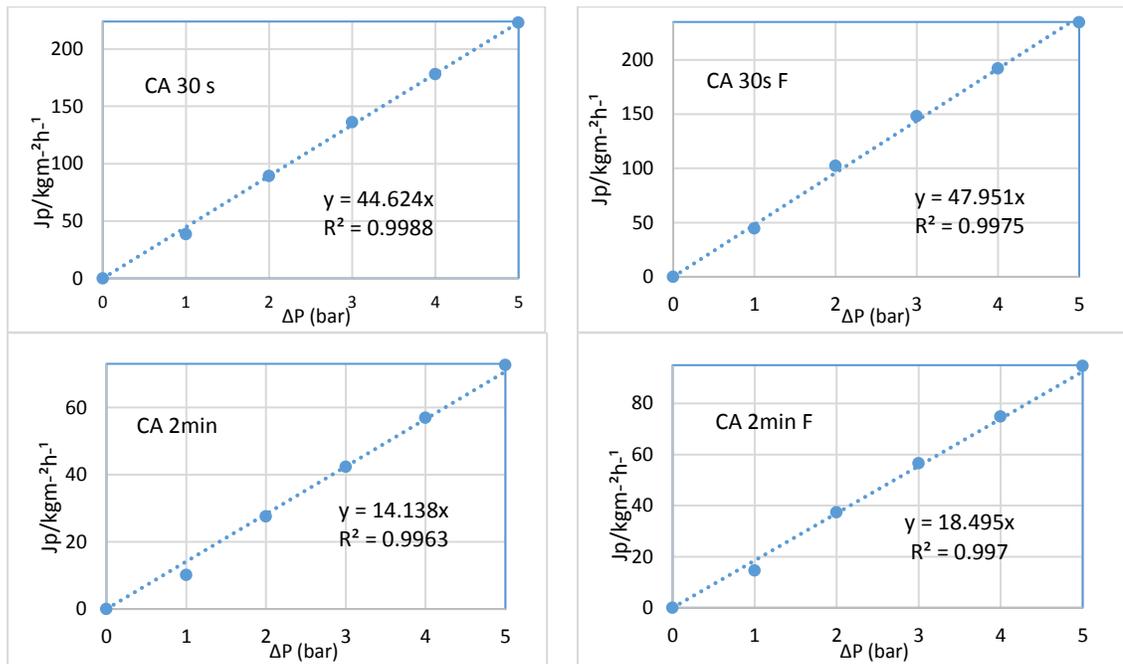


Figura 29. Representación esquemática de las técnicas utilizadas en la caracterización de las membranas con y sin partículas de CaF_2 .

5.1 Experimentos de permeabilidad hidráulica

La estructura de una membrana asimétrica elaborada mediante el método de inversión de fase está constituida por una película relativamente delgada, la cual es llamada capa activa, ésta es soportada sobre una estructura porosa llamada capa de soporte. La capa activa es la que controla la selectividad de la membrana, ofreciendo alta resistencia a la penetración del material, mientras que la capa porosa brinda menos resistencia a la misma, pero provee a la membrana mayor resistencia mecánica.

La permeabilidad hidráulica, L_p , fue determinada por las mediciones del flujo permeado de agua pura como una función de la presión transmembrana, los datos obtenidos de cada medición se presentan en el apéndice A. Los valores de L_p son las pendientes de esta variación lineal como fue descrito en la sección 3.4.3 Las rectas resultantes de los ensayo de permeabilidad hidráulica de las membranas de acetato de celulosa (CA 30 s, CA 2 min, CA 10 min) y las membranas de acetato de celulosa con 0.1% partículas de CaF_2 (CA 30 s F, CA 2 min F, CA 10 min F) son presentadas en la figura 30.



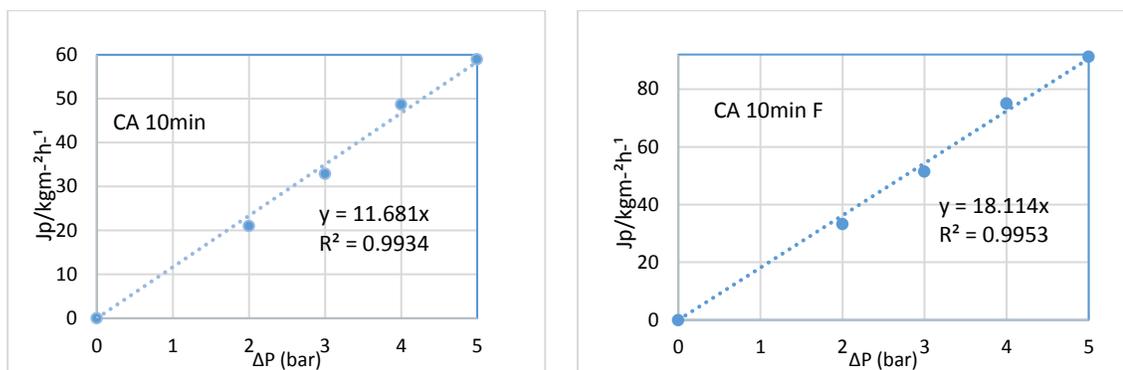


Figura 30. Permeabilidad hidráulica de membrana de acetato de celulosa con tiempos de evaporación de 30 s, 2 min y 10 min.

De la misma manera, se presenta en la tabla 11 el resumen de las permeabilidades hidráulicas de cada una de las membranas. Y como se esperaba, en base a lo estudiado en la literatura, conforme aumenta el tiempo de evaporación en el proceso de fabricación de las membranas libres de partículas, la capa activa se vuelve más gruesa y provoca una disminución en la permeabilidad. Con 30 s de evaporación, la permeabilidad hidráulica es de $44.62 \text{ kgm}^{-2}\text{h}^{-1}\text{bar}^{-1}$, en cambio, con 2 min de evaporación, disminuye fuertemente hasta $14.14 \text{ kgm}^{-2}\text{h}^{-1}\text{bar}^{-1}$. Para la membrana con 10 min de evaporación, la disminución de permeabilidad fue drástica al ser comparada con la de 30 s, sin embargo, no se observó cambio significativo con la membrana de 2 min. El efecto que provoca el tiempo de evaporación en la permeabilidad hidráulica ha sido objeto de numerosos trabajos con membranas de polietersulfona [44], polisulfona [78], membranas de poliureimida hidrazida [79] y una membrana de poli (ftalazina éter sulfona cetona) [80].

Tabla 11. Resumen de permeabilidades hidráulicas, L_p ($\text{kgm}^{-2}\text{h}^{-1}\text{bar}^{-1}$).

CA400-30			
Membrana	30 segundos	2 minutos	10 minutos
0% CaF_2	44.624	14.138	11.681
0.1% CaF_2	47.931	18.495	18.114

Jian y colaboradores [80] investigaron el efecto que tiene el tiempo de evaporación durante la fabricación de membranas de ultrafiltración, en su permeabilidad hidráulica. Observaron que

al aumentar el tiempo de evaporación, a temperatura controlada de 25°C, la permeabilidad hidráulica fue disminuyendo gradualmente, debido al engrosamiento de la capa activa.

Se observó que la incorporación de las partículas de CaF₂, no lleva a un incremento significativo en permeabilidad entre las membranas con 30 segundos y 2 minutos de evaporación, ya que ese ligero cambio puede ser considerado como error experimental. Por otra parte, al comparar los valores obtenidos para las membrana de 10 minutos de evaporación, la incorporación de partículas refleja un aumento en la permeabilidad de 11.68 a 18.11 kgm⁻²h⁻¹bar⁻¹, lo que podría ser significativo. Estos resultados indican que, tal como lo propusieron Junaidi y colaboradores [68], las partículas cerámicas, al ser hidrofílicas, pueden ayudar a incrementar la permeabilidad hidráulica en membranas.

Koseoglu-Imer y colaboradores [61] incorporaron nanopartículas de plata a concentraciones de 0.25 a 1 % en membranas de polisulfona, concluyeron que la concentración óptima para obtener un valor de permeabilidad hidráulica alto fue de 0.25%, descartando las otras concentraciones debido a que presentaron disminución de la permeabilidad y altas concentraciones de plata en el permeado.

Para las membranas CA 30 s F y CA 2 min F se observa que, al aumentar el tiempo de evaporación de 30 segundos a 2 minutos, ocurre una caída drástica en permeabilidad de 47.93 a 18.5 kgm⁻²h⁻¹bar⁻¹. Sin embargo, no se percibe un efecto cuando aumenta el tiempo de 2 a 10 minutos. El cambio poco significativo de permeabilidad para estas membranas, puede ser reflejo de la dificultad que tiene la acetona para difundirse a través de la capa activa, durante la fabricación, debido al aumento de grosor de la capa activa en estas comparando con la membrana de 30 segundos.

A pesar de que no se observó un cambio drástico en la permeabilidad hidráulica de las membranas modificadas, los resultados indican que las partículas de CaF₂ como tal, si influyeron en la permeabilidad de las membranas de acetato de celulosa.

5.2 Determinación del coeficiente de rechazo aparente a las sales

Como se mencionó en la sección 3.4.4, la selectividad es una de las propiedades más importantes de una membrana, ya que define el tipo de aplicación. La selectividad puede modularse para cubrir un amplio rango de tamaños de partícula o pesos moleculares de solutos, que pueden ir desde materiales macromoleculares como proteínas, hasta iones monovalentes. Como el ion cloruro, que es uno de los más pequeños y por consiguiente de los más difíciles de rechazar.

Para determinar la velocidad de rechazo de sales, se elaboraron curvas de calibración con las sales que se utilizaron en las pruebas (tabla 8), las concentraciones de cada solución fueron medidas de acuerdo a las indicaciones de la sección 3.5.3 y las curvas se muestran en el apéndice B. Los resultados obtenidos para los coeficientes de rechazo de sales se muestran en la tabla 12 y figura 31.

Tabla 12. Resultados obtenidos de coeficientes de rechazo para sales.

Membrana	NaCl	KCl	CaCl ₂	Na ₂ SO ₄	K ₂ SO ₄	MgSO ₄
CA 30 s	23.91	19.35	22.08	24.8	27.04	34.75
CA 2 min	31.87	23.29	17.06	21.27	42.81	28.58
CA 10 min	36.01	20.85	12.95	10.05	15.42	19.79
CA 30 s F	19.59	14.7	13.48	20.57	21.67	31.5
CA 2 min F	39.45	22.77	17.29	18.48	36.73	28.58
CA 10 min F	45.02	22.35	27.38	8.84	16.95	11.86

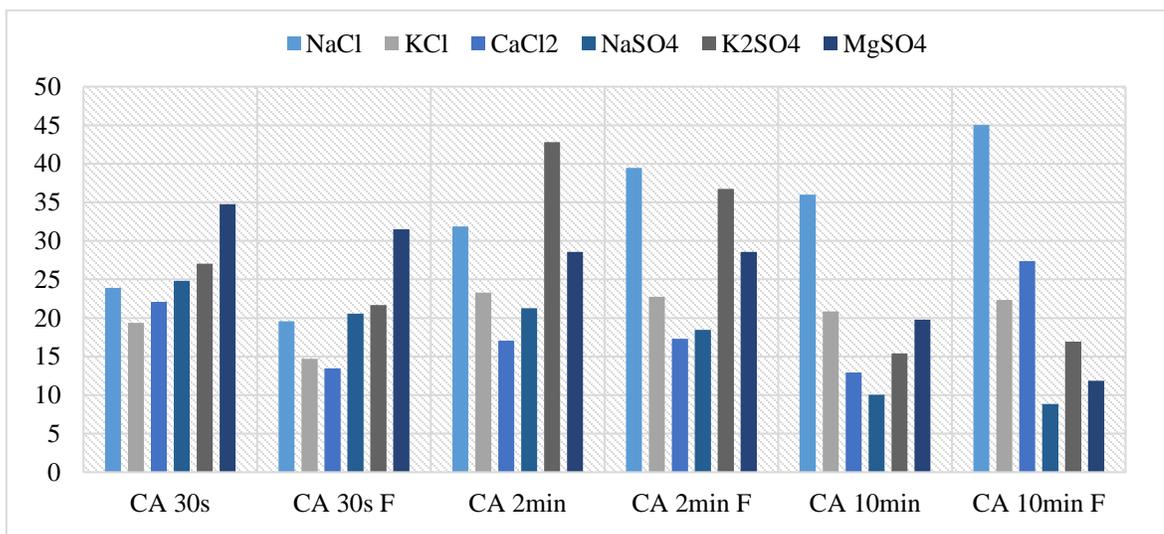


Figura 31. Gráfico de resultados de rechazo de sales de membranas CA400-30, con y sin fluoruro de calcio.

La secuencia de incremento de coeficientes de rechazo de sales para las membranas CA 30 s es la siguiente, $R_{KCl} < R_{CaCl_2} < R_{NaCl} < R_{NaSO_4} < R_{K_2SO_4} < R_{MgSO_4}$, y para CA 30s F es, $R_{CaCl_2} < R_{KCl} < R_{NaCl} < R_{NaSO_4} < R_{K_2SO_4} < R_{MgSO_4}$, en ambas los mayores coeficientes de rechazo se dan para las sales con iones sulfato, mientras que las membranas con 2 min de evaporación con y sin partículas, no muestran tendencia coherente ya que los coeficientes de retención son altos tanto para las sales de K_2SO_4 y $MgSO_4$ como para el $NaCl$. Para las membranas de CA 10 min y CA 10 min F, se presenta un comportamiento interesante en la secuencia de incremento de coeficientes de rechazo, ya que al observar la figura 31, se aprecia que el $NaCl$ fue la sal que más rechazo tuvo y el Na_2SO_4 fue la sal con el coeficiente más bajo, por lo que las secuencias de incremento de los coeficientes de rechazo se presentan a continuación:

$$\text{CA 10min - } R_{NaSO_4} < R_{CaCl_2} < R_{K_2SO_4} < R_{MgSO_4} < R_{KCl} < R_{NaCl}$$

$$\text{CA 10min F - } R_{NaSO_4} < R_{MgSO_4} < R_{K_2SO_4} < R_{KCl} < R_{CaCl_2} < R_{NaCl}$$

Se esperaba que al igual que la disminución en la permeabilidad hidráulica debido al aumento en el tiempo de evaporación, el rechazo de iones monovalentes seguiría la tendencia de mayor rechazo a mayor tiempo de evaporación. Sin embargo, llama la atención que la tendencia se invierte en las membranas con 10 min de evaporación, cuando uno de los iones es divalente obteniendo menores coeficientes de rechazo sin importar si se trata de un anión o catión.

Al igual que las membranas de 30 segundos, las diferencias en los coeficientes de rechazo de las sales monovalentes no sólo pueden atribuirse a los efectos de carga, también hay difusión de iones en la superficie de la membrana.

Bidal y colaboradores [79] estudiaron el efecto que tiene el cambio del tiempo de evaporación en la fabricación de las membranas, con el coeficiente de rechazo de una solución de $NaCl$. Observaron que, a pesar de que el flujo permeado disminuía conforme aumentaba el tiempo de evaporación, el coeficiente de rechazo no se veía influenciado proporcionalmente por esto, llegando a la conclusión que los parámetros como la composición de la *casting solution* y el intercambio entre los disolventes, podrían interferir de forma más significativa en la estructura de la membrana.

Figueiredo [17] estudió el cambio del coeficiente de rechazo de diferentes sales en tres membranas elaboradas con acetato de celulosa, variando las proporciones de disolventes de la *casting solution* y manteniendo el tiempo de evaporación constante. En este caso, los coeficientes de rechazo fueron inversamente proporcionales de acuerdo a la relación de incremento de formamida en la *casting solution*. Es decir, la membrana con menor contenido de formamida mostró coeficientes de rechazo más altos, en comparación a las otras dos membranas, las cuales mostraron un coeficiente de rechazo muy bajo.

Ambas investigaciones indican que el efecto que produce el tiempo de evaporación en la membrana no es el único determinante para el rechazo de sales, ya que este puede verse alterado por otros factores que también influyen en la estructura de la membrana y en las interacciones de las sales con la superficie de la membrana.

En la secuencia de los coeficientes de rechazo de las membranas con menor tiempo de evaporación con y sin partículas, parece que el anión SO_4^{-2} presenta los valores de rechazo más altos. Esto podría indicar que es la membrana más cargada negativamente ya que el co-ión con carga más negativa, SO_4^{-2} , da lugar al aumento de retención. Lo cual concuerda con la teoría de retención de Donnan, que establece que para una membrana cargada negativamente un aumento en la carga del co-ión y/o una disminución en la carga del contra-ión dará lugar a un aumento en la retención de la sal [81]. Por otro lado, el efecto del tamaño del ion hidratado también puede ser considerado, ya que el SO_4^{-2} tiene mayor tamaño en comparación al Cl^- , tabla 13.

Tabla 13. Radio iónico hidratado [82].

Ion	Radio (nm)
Na^+	0.36
K^+	0.33
Mg^{+2}	0.43
Cl^-	0.33
SO_4^{-2}	0.38

La secuencia de coeficientes de rechazo de CA 10 min y CA 10 min F, muestra un comportamiento diferente, y probablemente no sólo se pueda atribuir al efecto de carga en la membrana, ya que el co-ión más negativo (SO_4^{-2}) encabeza las retenciones más bajas. Este comportamiento puede ser debido a la disminución de flujo en la membrana [83], pues

conforme la permeabilidad va en decremento la selectividad es modificada y disminuye para las sales divalentes. Schaep y colaboradores [84] hacen hincapié en no sólo considerar las interacciones entre la carga de los iones y la membrana, sino que también se deben tener en cuenta el tamaño del ion hidratado y los coeficientes de difusión de las sales en agua (Tabla 14).

Tabla 14. Coeficientes de Difusión D_i de sales a 25°C [85].

Sal	D_i (10^{-9} m ² /s)
NaCl	1.61
Na ₂ SO ₄	1.23
KCl	1.99
K ₂ SO ₄	1.53
CaCl ₂	1.33
MgSO ₄	0.85

Sin embargo, la secuencia de difusividades de las sales utilizadas en la prueba, no concuerda con la secuencia de coeficientes de rechazo. Puesto que, al tener mayor coeficiente de difusión se podría esperar que tuviera rechazo más bajo, en comparación con las otras sales, difundiendo a través de la membrana. Para las membranas CA 2 min y CA 10 min con y sin partículas, el NaCl fue el que tuvo coeficiente de rechazo mayor, y debido a esto la tendencia de los coeficientes de rechazo no puede ser justificada solamente por esta propuesta.

No obstante, si se tomara en cuenta la disminución de flujo para las membranas con mayores tiempos de evaporación podría existir cierta acumulación de soluto, provocando un tipo de acumulación de este en la superficie, llegando a lo que se conoce como polarización por concentración, que puede ocurrir cuando los solutos rechazados por la membrana, y se acumulan cerca de la superficie de ésta. Resulta de la limitación difusional, es decir, se desarrolla un gradiente de concentración para que el flujo de difusión de co-iones rechazado por la membrana de intercambio iónico, compense el flujo de migración causado por la presión aplicada [86]. Por consiguiente, se sugiere que esto pudo afectar fuertemente en el rendimiento del proceso de separación, ya que modificó la selectividad de la membrana [11].

5.3 Determinación del rechazo aparente de solutos orgánicos y umbral de corte molecular (MWC0)

Para el cálculo de los coeficientes de rechazo, se prepararon diluciones de 600 ppm con los polímeros de referencia mencionados en la sección 3.4.4.2. En la tabla 15 y figura 32, se presenta el resumen de los resultados de cada membrana.

Tabla 15. Coeficientes de rechazo para glucosa, PEG y Dextran.

Membrana	Glucosa	PEG (Da)		Dextran (Da)	
		1,000	10,000	70,000	110,000
CA 30 s	30.28	46.35	80.89	96.29	97.98
CA 2 min	33.40	35.68	91.50	93.87	97.98
CA 10 min	34.67	30.46	76.83	91.70	94.88
CA 30 s F	19.34	30.41	56.06	88.45	95.39
CA 2 min F	32.96	34.79	90.43	93.56	98.82
CA 10 min F	29.25	35.83	83.36	93.15	96.59

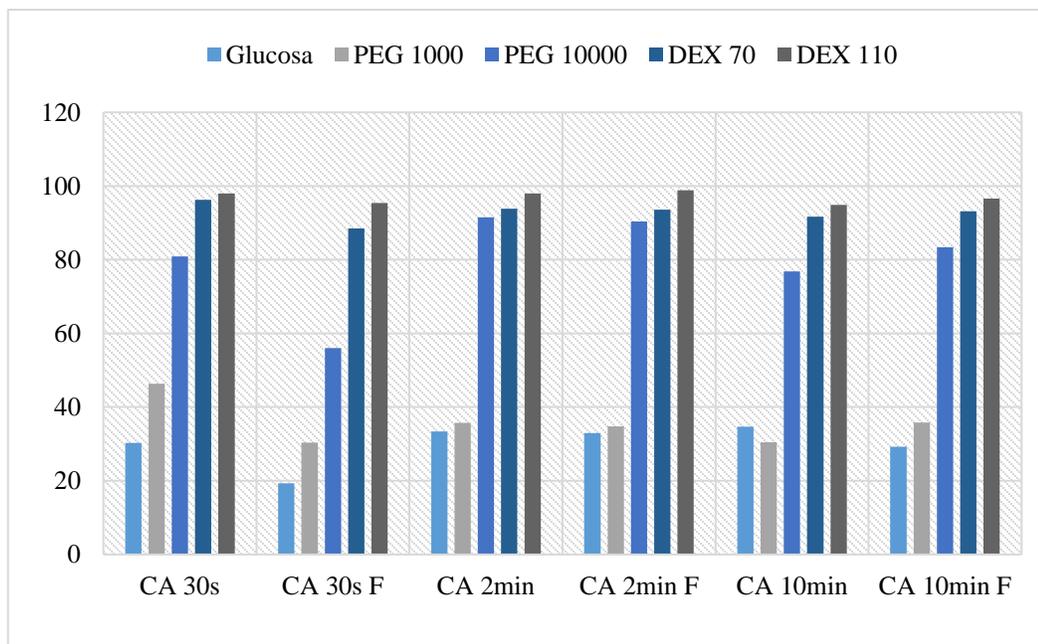


Figura 32. Gráfico de resultados de coeficientes de rechazo para glucosa, PEG y Dextran, para membranas, con y sin fluoruro de calcio.

La determinación del *MWCO* comenzó linealizando los resultados para facilitar la lectura, ya que en valores de peso molecular (PM) mayores hay un comportamiento lineal al graficar el coeficiente de rechazo en función del peso molecular. Como se mencionó en la sección 3.4.4.2 el coeficiente de rechazo aparente se tomará de 90.9%, por lo tanto, la línea roja trazada en las gráficas es el valor correspondiente a la tasa de rechazo calculada en la ecuación 6.

$$\left[\text{Log} \left(\frac{f}{1-f} \right) = \text{Log} \left(\frac{.909}{1-.909} \right) = 0.999 \right] \quad (6)$$

Según los resultados obtenidos en la tabla 15, para compuestos con peso molecular inferior a 1,000 Da, el coeficiente de rechazo será bajo en todas las membranas. En la figura 33 se presenta un ejemplo de la determinación del valor de *MWCO* para la membrana CA 30 s, los gráficos de las membranas restantes se muestran en el apéndice D.

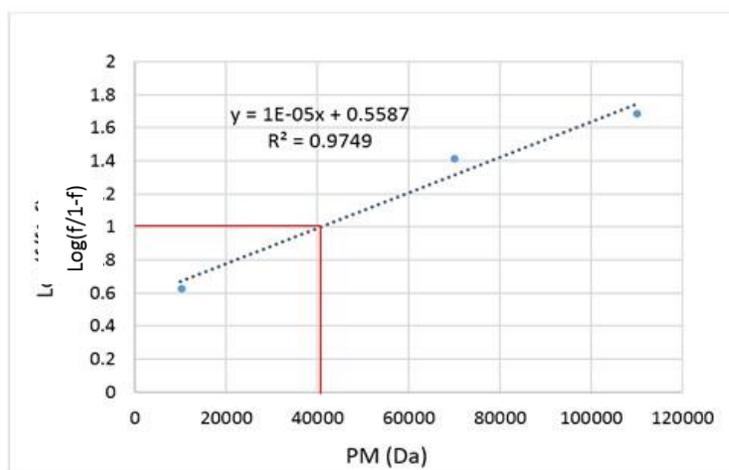


Figura 33. Determinación del *MWCO* para la membrana CA 30 s.

La tabla 16 y figura 34 muestran el resumen de los valores de *MWCO* obtenidos, donde el *MWCO* de la membrana CA 30 s es 40 KDa. Para la membrana CA 2 min, el cambio de tiempo fue significativo, ya que comparando CA 30 s con CA 2 min, el coeficiente de rechazo para PEG 10,000 incrementó de 80.89 a 91.5 %, esto prueba que el *MWCO* tiene que ser cercano a 10,000 Da, como se observa en la figura 34. Este resultado podría ser esperado debido al aumento en espesor de la capa activa con el aumento del tiempo de evaporación. Sin embargo, el resultados de CA 10 min no concuerdan con esto, ya que el coeficiente de rechazo para 10,000 Da disminuyó a 73.86%. De igual manera, el valor de *MWCO* aumentó a 70 KDa, este resultado encaja con el coeficiente de rechazo obtenido para Dextran 70, de 91.7%.

Jian y colaboradores [80] estudiaron el efecto que tienen diferentes tiempos de evaporación en las membranas en ensayos de permeación de solutos orgánicos, y llegaron a la conclusión de que la permeabilidad hidráulica sí se ve afectada por el engrosamiento de la capa activa, pero el coeficiente de rechazo a los solutos orgánicos no cambia significativamente, por lo tanto la prolongación en el tiempo de evaporación no es proporcional a esta propiedad .

El efecto que mostraron las partículas de fluoruro de calcio en la membrana CA 30 s F fue la notable disminución de los coeficientes de rechazo para la glucosa (30.28-19.34%), el PEG 1000 (46.35-30.41%) y PEG 10,000 (80.89-56.06%), como se observa en la tabla 15. Este comportamiento también se vio reflejado en el valor de *MWCO*, ya que aumentó de 40 KDa a 81 KDa. Lo cual posiblemente indica que las partículas provocaron un cambio en la estructura que promueve un aumento en el espacio libre, dejando pasar polímeros con peso molecular mayor a 81 KDa.

El efecto que mostró la adición de las partículas de fluoruro de calcio fue poco significativo para la membrana CA 2 min F, como se observa en la figura 32. Para las membranas de 10 minutos de evaporación se presenta el caso contrario, se obtuvo un aumento en los valores de coeficiente de rechazo al agregar las partículas de fluoruro de calcio, donde muestra disminución de *MWCO* de 70 KDa a 51 KDa. Este cambio en la estructura de la membrana podría ser debido a la formación de aglomerados de partículas, ya que posiblemente actúan como puntos de bloqueo para los polímeros con PM iguales o mayores a 51 KDa.

Figueiredo y colaboradores [27], estudiaron el cambio del rechazo aparente de solutos orgánicos con las mismas proporciones de *casting solution* que en el presente trabajo, agregando 0.1% de nanopartículas de plata y usando un tiempo de evaporación de 30 segundos. Los resultados mostraron un aumento en el valor *MWCO* para las membranas con nanopartículas, así como la disminución de los coeficientes de rechazo comparados con la membrana libre de nanopartículas. De la misma manera, realizaron un estudio para observar la influencia en el *MWCO* variando las proporciones de disolventes de la *casting solution*, con 0.1% de nanopartículas metálicas. Los resultados revelaron que la relación de disolventes en la *casting solution* sí tuvo influencia proporcional en los resultados, ya que conforme se incrementó la cantidad de formamida, el valor de *MWCO* también aumentó.

Tabla 16. Resultados de MWCO, de cada membrana.

Membrana	30 segundos	2 minutos	10 minutos
CA	40	10.27	70
CA con CaF ₂	81	20.4	51

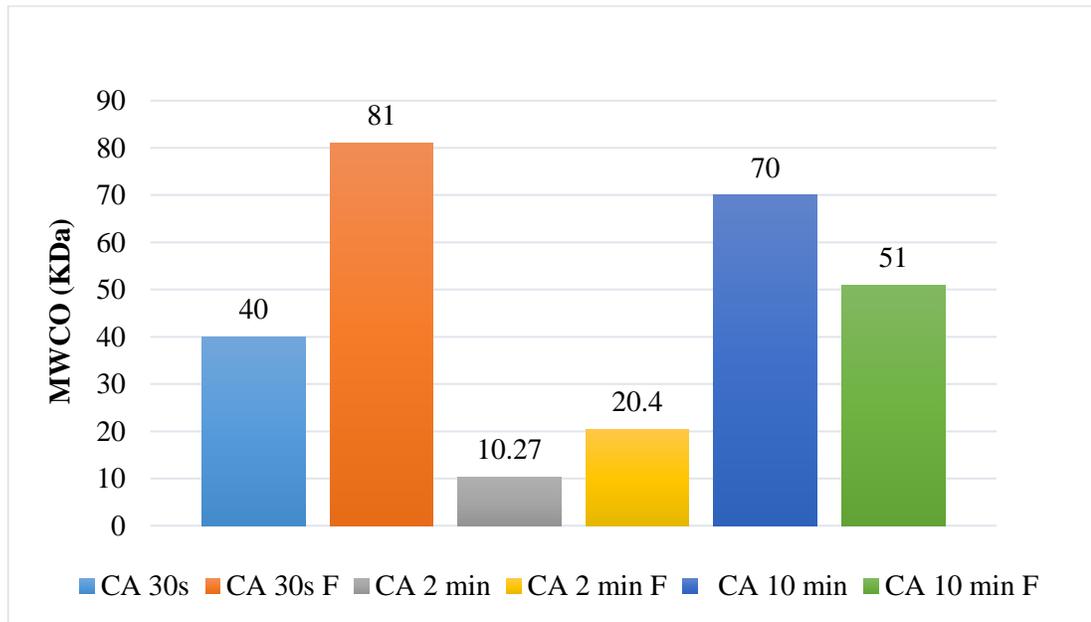


Figura 34. Resultados de MWCO de cada membrana.

5.4 Estudio de la morfología y composición por medio de Microscopía electrónica de barrido y análisis elemental por espectrometría de dispersión de rayos X (EDS)

Para este análisis de superficie se utilizó un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo marca JM-7001F FEG-SEM, y las imágenes tomadas de las capas activa, porosa y sección transversal de las membranas libres de partículas, y membranas con partículas de CaF_2 , se observan en las figuras 35 y 36. La estructura de las membranas asimétricas es evidente al observar las diferencias entre la capa activa (izquierda) y la capa porosa (centro). La capa activa presenta una superficie más lisa y sin poros; mientras que el soporte muestra una capa con estructura “esponjosa”. Las imágenes de las secciones transversales se muestran del lado derecho de cada figura, donde se puede observar que la capa activa es delgada y más densa, presentando un espesor significativamente menor a la capa que la soporta (porosa).

En la figura 35, se muestran las membranas fabricadas con tiempos de evaporación de 30 s y 2 min. Las imágenes correspondientes a las membranas con 30 segundos de evaporación 35a y 35b, no muestran un cambio significativo después de haber incorporado el CaF_2 , figuras 35d y 35e. Sin embargo, al comparar las micrografías de corte transversal 35c y 35f, se aprecian pequeños puntos blancos que podrían ser grupos de partículas (encerrados en círculos rojos en la figura 35f). Por otro lado, el espesor de cada membrana se presenta en la tabla 17, donde para la membrana CA 30 s, el espesor medido fue de $48 \mu\text{m}$ y la capa activa de $1.36 \mu\text{m}$, de la misma manera para CA 30 s F, se encontró que el espesor se redujo a $44 \mu\text{m}$ y la capa activa a $1.33 \mu\text{m}$.

Para las membranas con 2 minutos de evaporación, no se observaron cambios con la incorporación de partículas tanto en la capa activa como porosa, de la misma manera comparando las micrografías de las figuras 35i y 35l, no hay presencia de grupos de partículas a simple vista. No obstante, al medir el espesor de la sección transversal de la membrana CA 2 min, se obtuvo un aumento del 21% y como se esperaba inicialmente, un aumento en la capa activa del 137.5%, en comparación con CA 30 s. La membrana CA 2 min F también reflejó un cambio en el espesor en comparación con CA 2 min, ya que se redujo a 90% la sección transversal y a 70.5% la capa activa.

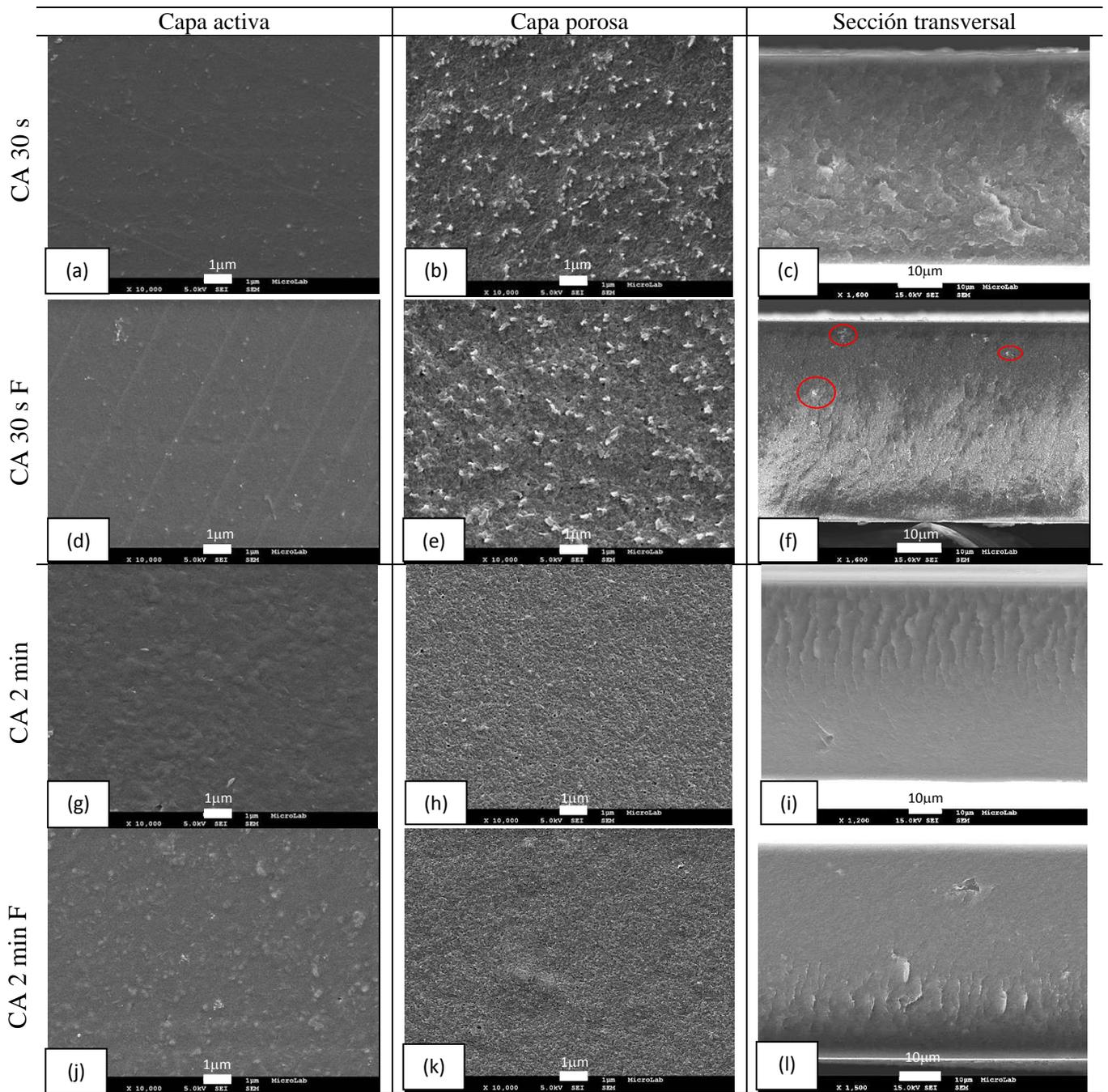


Figura 35. Micrografías SEM de membranas con y sin partículas de CaF_2 , CA 30 s: a) Capa activa, b) Capa porosa, c) Sección transversal; CA 30 s F: d) Capa activa, e) Capa porosa, f) Sección transversal; CA 2 min: g) Capa activa, h) Capa porosa, i) Sección transversal; CA 2 min F: j) Capa activa, k) Capa porosa, l) Sección transversal.

Las micrografías tomadas de las membranas con 10 minutos de evaporación se muestran en la figura 36, donde tanto la capa activa y porosa de ambas membranas muestran diferencias, ya que a simple vista se observa que la rugosidad de la capa activa y la porosidad de la capa porosa disminuyeron.

Siguiendo la tendencia de tiempo de evaporación con respecto al espesor de la capa activa, se observó un incremento, puesto que comparando con la membrana CA 30 s, el aumento de la sección transversal de CA 10 min fue de 173% y espesor de capa activa de 368%. Por su parte, la tendencia de cambio que mostró la membrana CA 10 min F en relación al espesor, fue semejante a las otras membranas; dado que, al mismo tiempo de evaporación pero sin partículas, la sección transversal pasó de 83 μm a 80 μm , mientras que la capa activa pasó de 5 μm a 2.6 μm , como se observa en la tabla 17.

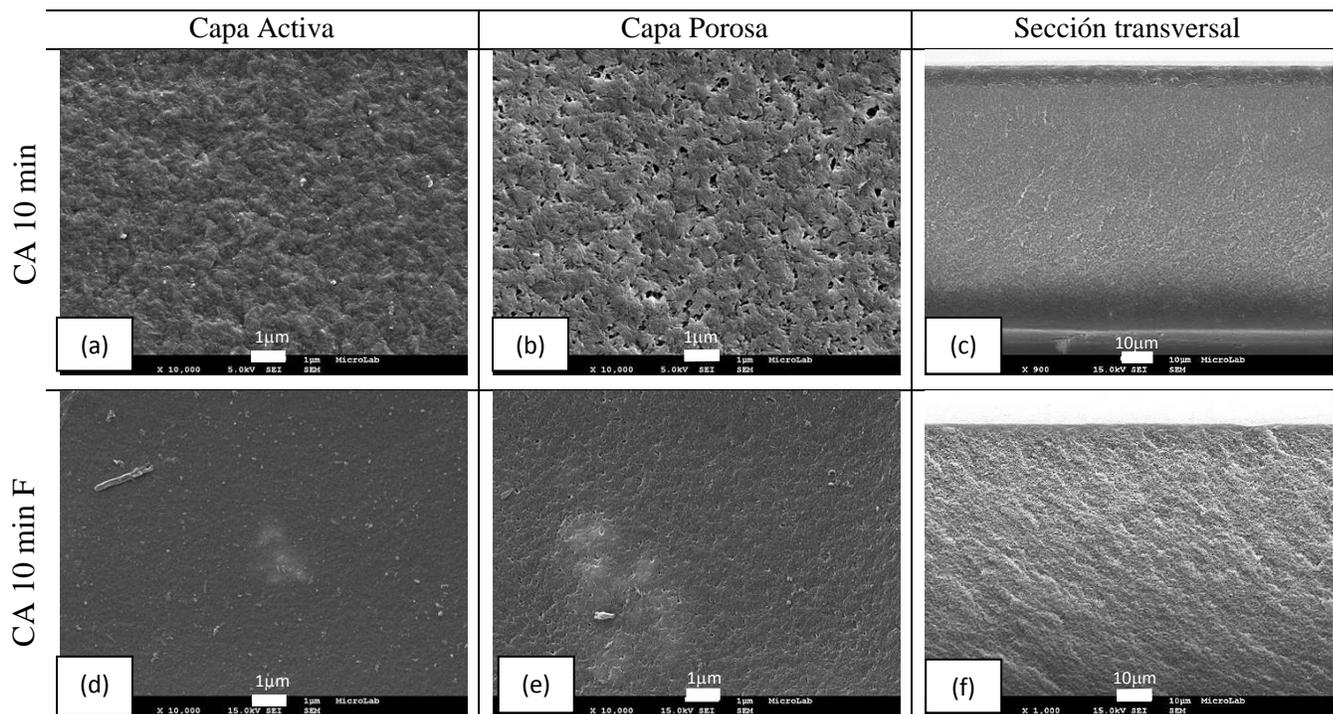


Figura 36. Micrografías SEM de membranas con y sin partículas de CaF_2 , CA 10 min: a) Capa activa, b) Capa porosa, c) Sección transversal; CA 10 min F: d) Capa activa, e) Capa porosa, f) Sección transversal.

Tabla 17. Espesor de las membranas, sección transversal y capa activa, con incertidumbre de $\pm 0.5 \mu\text{m}$.

Membrana	Sección Transversal (μm)	Capa Activa (μm)
CA 30 s	48	1.36
CA 30 s F	44	1.33
CA 2 min	58	3.23
CA 2 min F	52	2.28
CA 10 min	83	5
CA 10 min F	80	2.6

Al graficar el espesor obtenido de cada membrana en función del tiempo de evaporación (Figuras 37 y 38), se obtuvo una tendencia lineal con ajuste de 0.98 para la membrana sin partículas y 0.99 para la membrana con fluoruro de calcio, esto nos indica que es posible predecir el espesor de la membrana en base al tiempo. Esto aplica solo para este tipo particular de membranas.

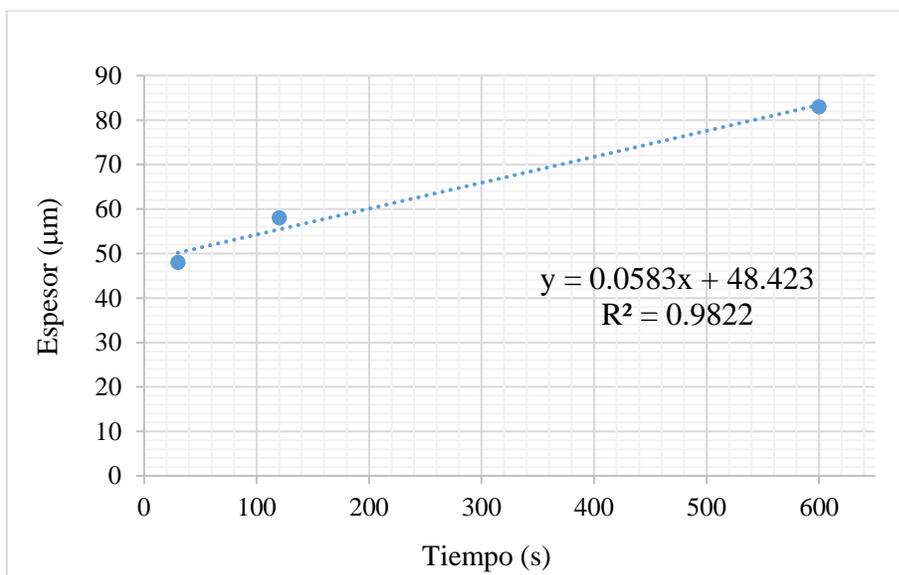


Figura 37. Gráfico de tiempo de evaporación vs. espesor de sección transversal de las membranas de acetato de celulosa.

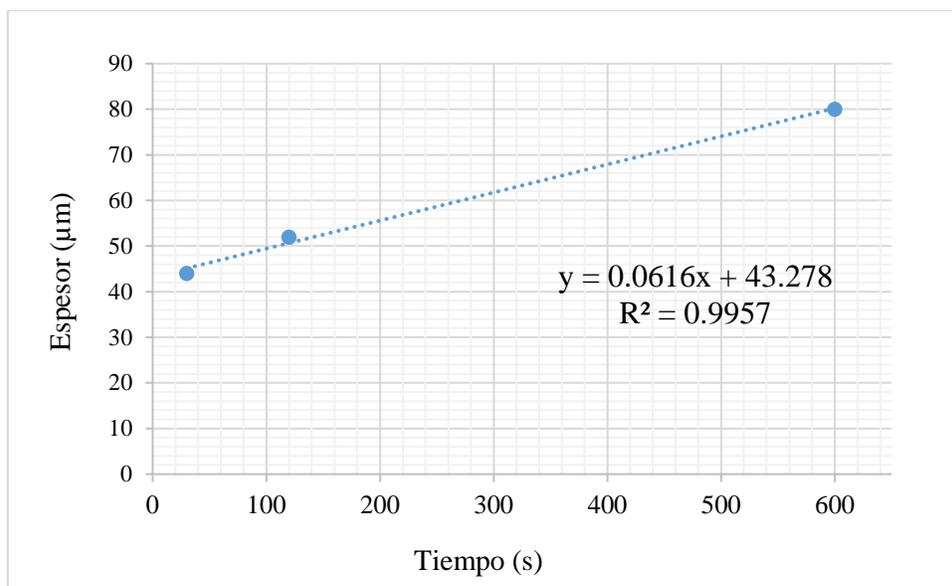


Figura 38. Gráfico de tiempo de evaporación vs. espesor de sección transversal de la membrana de acetato de celulosa con partículas de fluoruro de calcio.

La figura 39 muestra el corte transversal de la membrana de 10 minutos, donde se observa la formación de macroporos a lo largo de este.

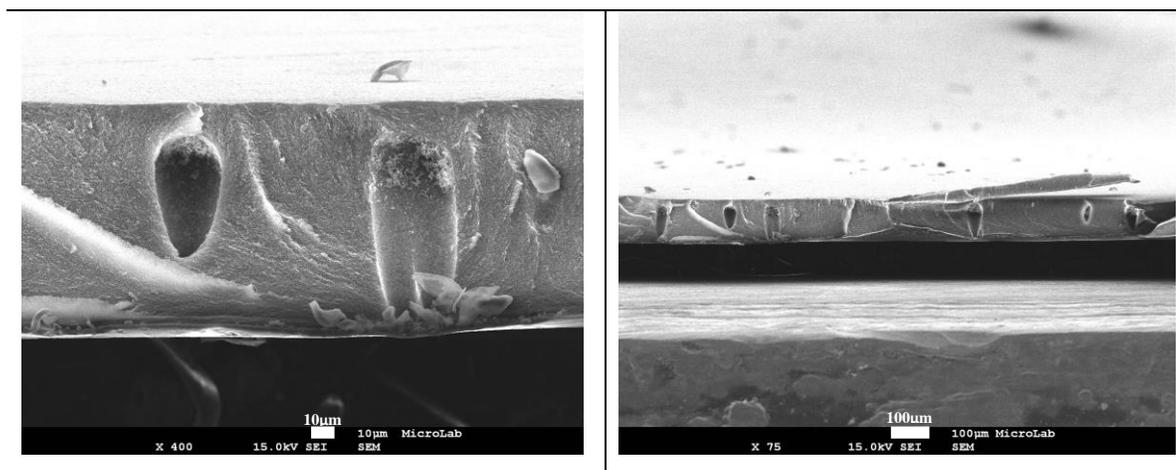


Figura 39. Micrografías SEM de macroporos en membranas con 10 min de evaporación.

Los resultados obtenidos, fueron semejantes a los de Pei y colaboradores [78], que investigaron el efecto que tiene el tiempo de evaporación sobre el espesor de la capa activa. Y encontraron que el incremento en el grosor de ésta fue debido a la prolongación del tiempo de evaporación. Además, observaron que el incremento en ella causaba un decremento en la velocidad de intercambio entre el disolvente y el baño de coagulante, llevando a un aumento en el tamaño de macroporo de la membrana, sin embargo, esto no influyó en la permeabilidad hidráulica ya que mostraron una fuerte disminución en el flujo permeado.

El análisis por EDS tuvo un carácter importante en las pruebas realizadas, ya que uno de los objetivos de esta tesis es probar que las partículas de CaF_2 se encuentran en la matriz de la membrana. En la figura 40b se presenta el espectro EDS del corte transversal de la membrana CA 30 s F, y corresponde a la zona marcada en la micrografía 40a, el espectro revela la presencia de carbono, oxígeno, calcio y flúor en ese punto. Los elementos carbono y oxígeno pueden ser atribuidos al acetato de celulosa de la matriz polimérica, y los elementos inorgánicos representan al CaF_2 .

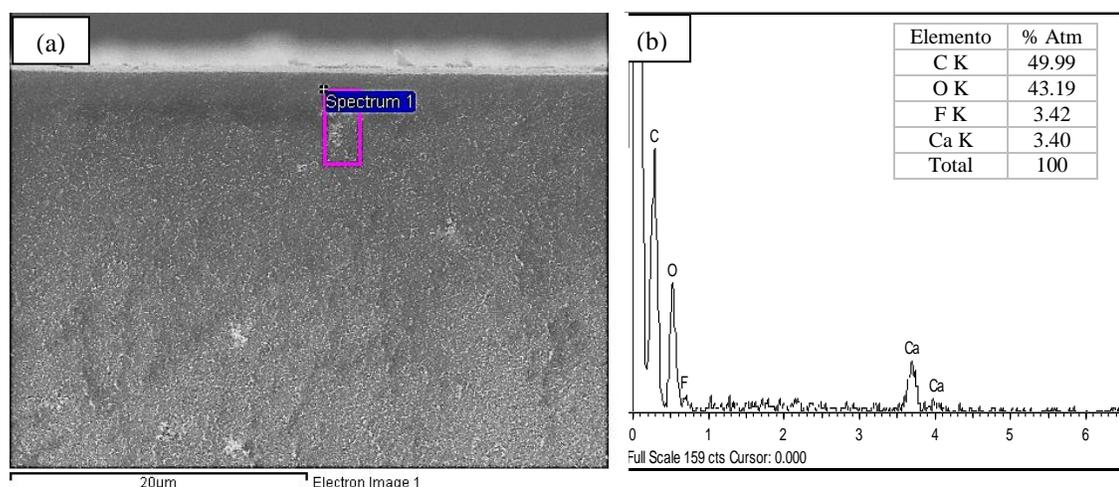


Figura 40. (a) Micrografía de corte transversal de la membrana CA 30 s F, (b) Espectro EDS del corte transversal de la membrana CA 30 s F, 0.1 % CaF_2 .

Se realizó un acercamiento a la zona donde se hizo el análisis y zonas semejantes (figura 41). La morfología que presentan las partículas sigue siendo característica de CaF_2 , sin embargo formaron aglomerados con tamaños de aproximadamente $1\mu\text{m}$ en diferentes zonas de la matriz.

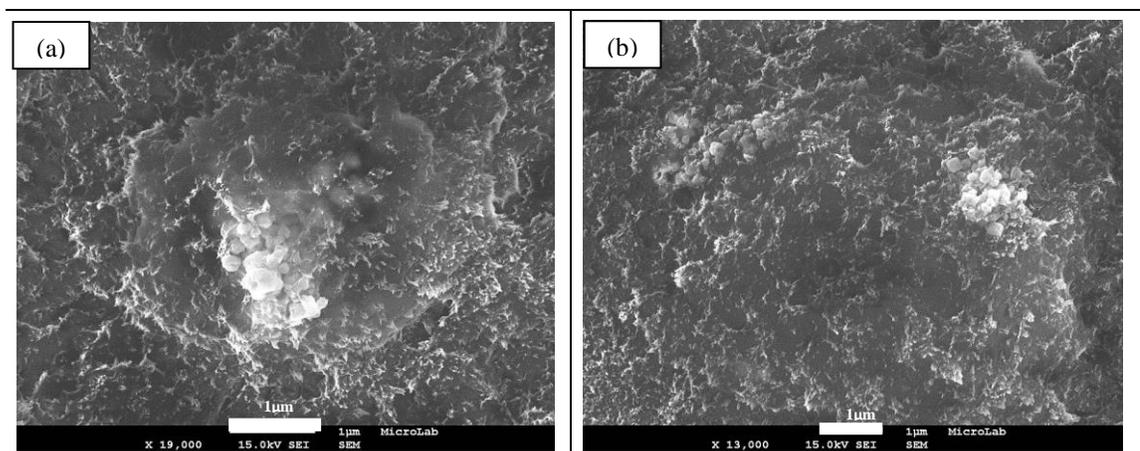


Figura 41. Acercamiento de aglomerados de partículas de CaF_2 , en CA 30 s F.

En la figura 42 se muestra la imagen y el espectro EDS de la sección transversal de la membrana CA 2 min F (figura 42b), el análisis se realizó en la zona marcada, encontrando los mismos elementos que la membrana anterior.

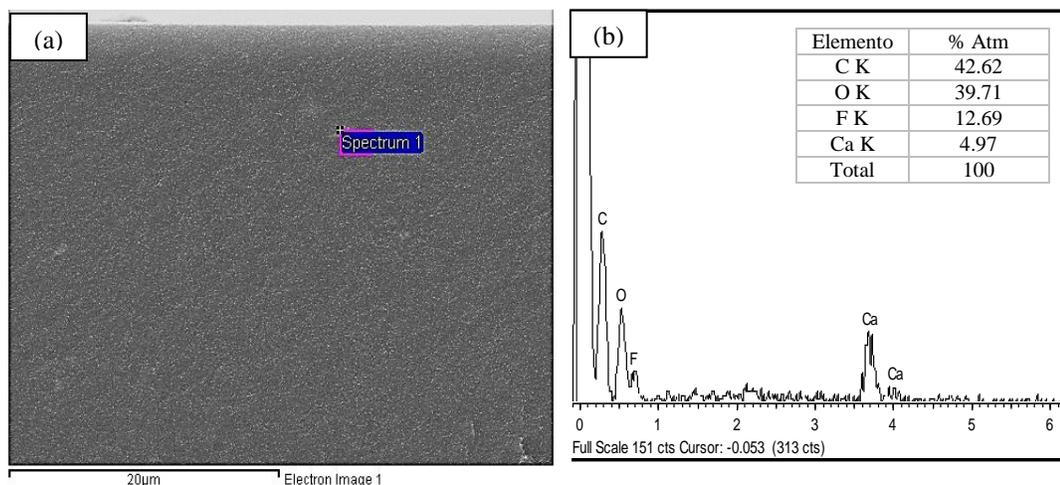


Figura 42. (a) Micrografía de corte transversal de la membrana CA 2 min F, (b) Espectro EDS del corte transversal de la membrana CA 2 min F, 0.1 % CaF_2 .

En la figura 43 se muestran los acercamientos a las zonas donde se encontraron partículas aglomeradas, que presentan morfología cúbica. De la misma forma que las micrografías pasadas, el tamaño de los aglomerados es de $1\ \mu\text{m}$ aproximadamente, la diferencia es que para esta membrana la localización de estos aglomerados fue más difícil, ya que se observa que tuvieron más interacción con la matriz de acetato de celulosa.

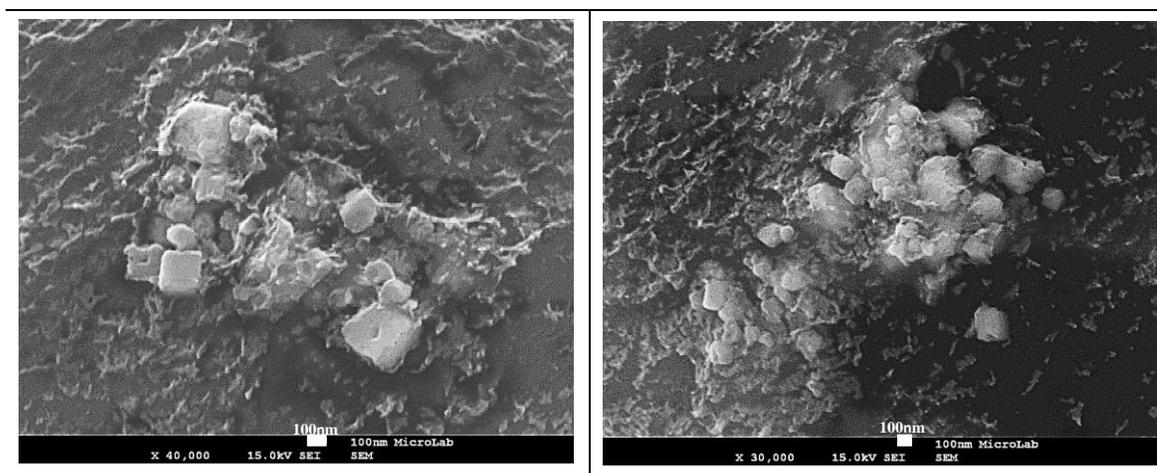


Figura 43. Acercamiento de aglomerados de partículas de CaF_2 , en CA 2 min F.

Para la membrana CA 10 min F, la figura 44 muestra la zona donde se obtuvo el espectro EDS. El análisis elemental muestra los elementos correspondientes a las partículas de CaF_2 y a la matriz polimérica, en las zonas donde se depositaron las partículas se observó la formación de huecos, siendo así más sencilla la forma de localizarlas, pero indicando una menor compatibilidad de las partículas grandes con el polímero.

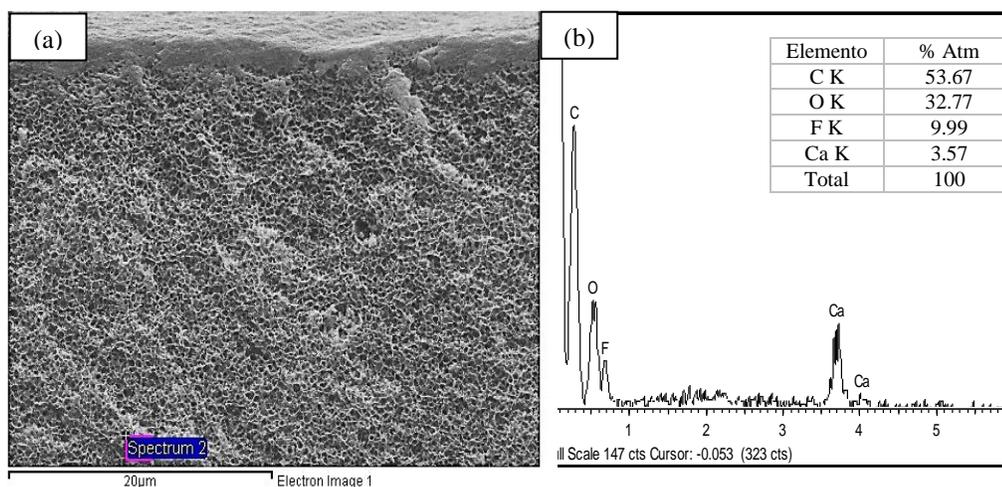


Figura 44. (a) Micrografía de corte transversal de la membrana CA 10 min F, (b) Espectro EDS del corte transversal de la membrana CA 10 min F, 0.1 % CaF_2 .

En la figura 45 se presentan las micrografías obtenidas de la membrana CA 10 min F, donde 45a muestra el corte transversal con las zonas donde se depositaron las partículas, marcadas con un círculo rojo. Las micrografías de las figuras 45b y 45c, muestran el acercamiento de estas zonas, en las cuales se formaron huecos con aspecto de “nidios”.

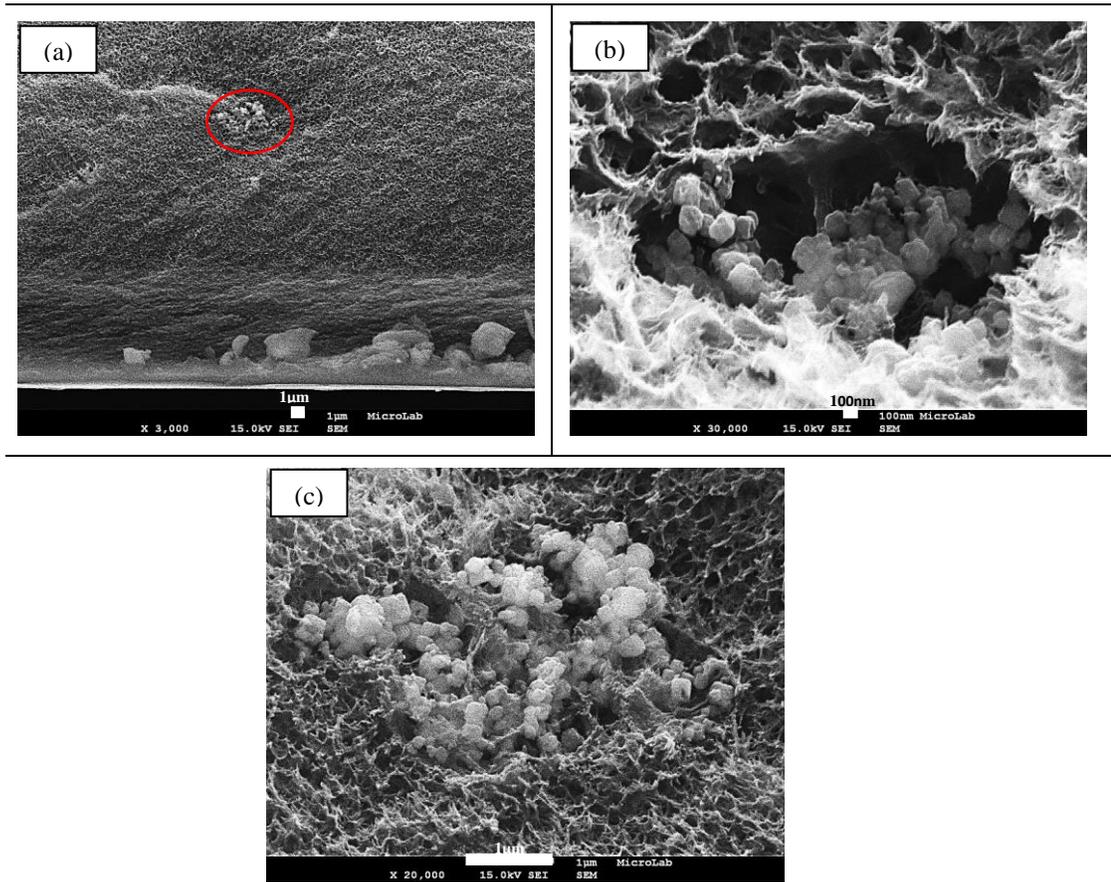


Figura 45. Acercamiento de CA 10 min F en: (a) corte transversal, (b) y (c) "nidos" de partículas de CaF_2 .

Para identificar la distribución de partículas en la capa activa y corte transversal de las membranas, se optó por utilizar el detector de electrones retrodispersados para el análisis por contraste atómico en un microscopio electrónico de barrido de doble haz marca FEI-Helios Nanolab 600 (IPICyT, San Luis Potosí). El análisis por contraste atómico se presenta para cada una de las membranas con partículas incorporadas.

La figura 46 muestra las micrografías con detectores de electrones secundarios y retrodispersados de las membranas CA 30 s F, CA 2 min F y CA 10 min F. Es evidente la diferencia entre los detectores utilizados, ya que en la figura 46b, 46d y 46f se observan "puntos brillantes" que son referidos a un número atómico mayor al de la matriz, correspondientes al CaF_2 . La dispersión de las partículas no es la ideal puesto que se observan aglomerados de éstas, sin embargo, pareciera que la mayoría se encuentran ubicadas en la capa activa, lo que podría explicar cambios en las propiedades de permeación.

Para el caso de la membrana con menor tiempo de evaporación, en la figura 46b se observa una mejor dispersión de las partículas en la superficie de la membrana.

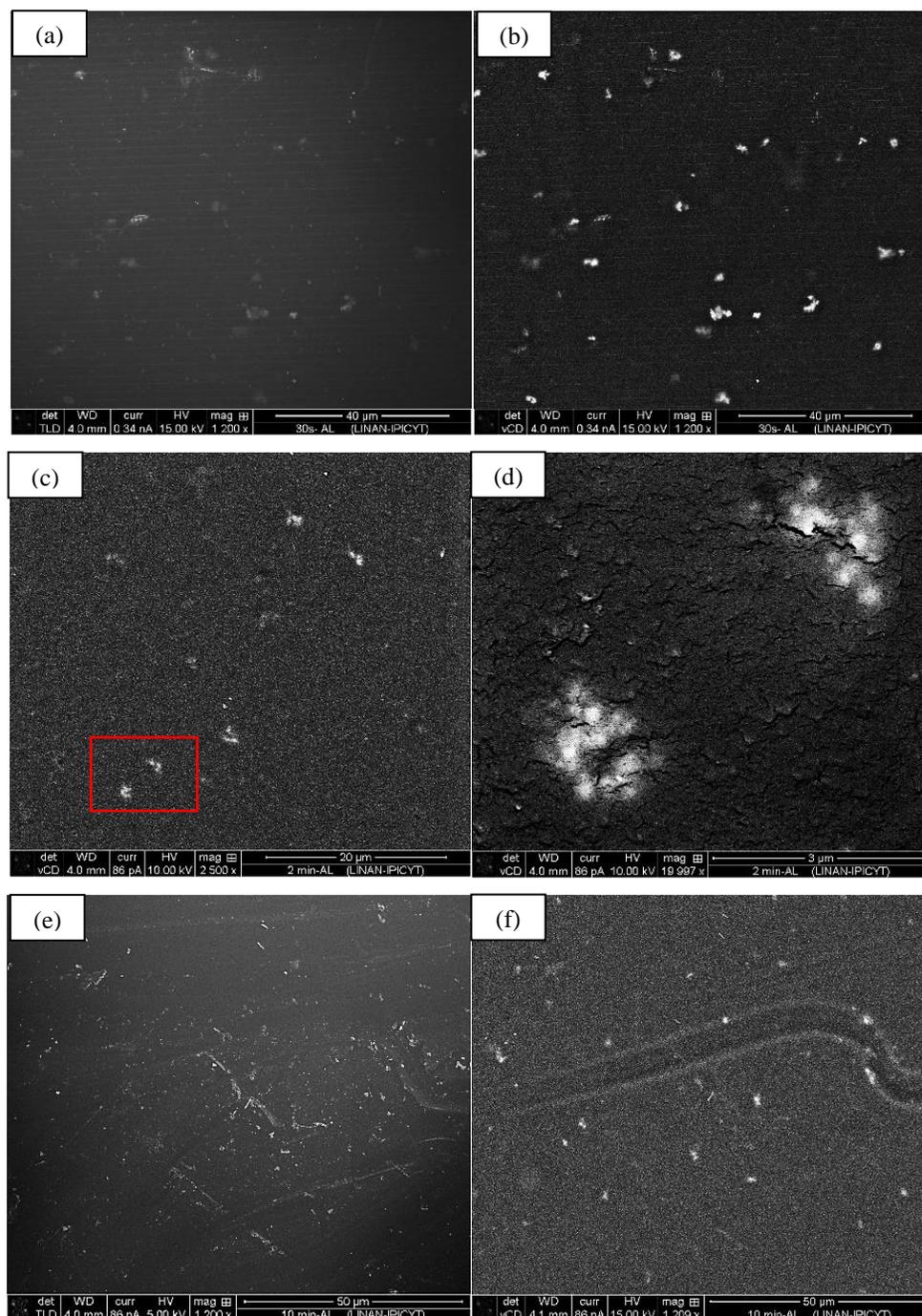


Figura 46. Micrografía de la capa activa de la membrana: CA 30 s F (a) detector de electrones secundarios, (b) detector de electrones retrodispersados; CA 2 min F (c) y (d) detector de electrones retrodispersados; CA 10 min F (e) detector de electrones secundarios, (f) detector de electrones retrodispersados.

Para la membrana CA 2 min F mostrada en la figura 46c y d, la localización de las partículas no fue sencilla, por lo cual se obtuvieron imágenes en el corte transversal con detector de electrones retrodispersados. En la figura 47, se observan puntos blancos que podrían ser partículas distribuidas a lo largo de todo el espesor de la membrana, no obstante se muestra la tendencia en permanecer en el espesor de la capa activa, algo ya observado por Figueiredo y colaboradores en una membrana similar con nanopartículas de plata [27].

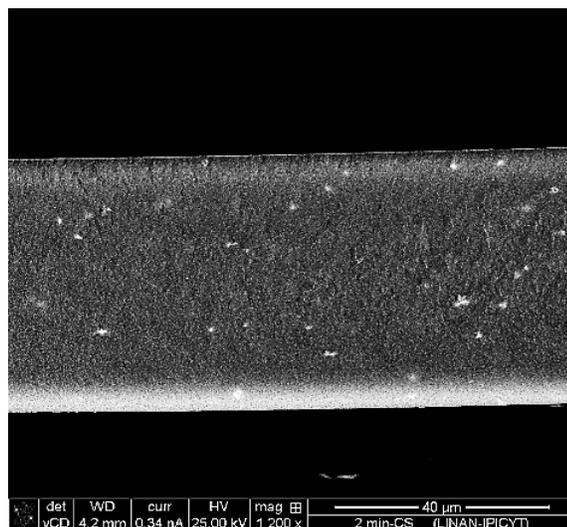


Figura 47. Micrografía de corte transversal de CA 2 min F con partículas de CaF_2 .

Por medio de este análisis se lograron localizar zonas en la capa activa de la membrana CA 30 s F donde se situaron nanopartículas, de tamaño entre 20 a 30 nm, que presentaron la morfología característica del CaF_2 (figura 48a). El espectro de la figura 48b muestra los elementos pertenecientes al acetato de celulosa y a las nanopartículas de CaF_2 .

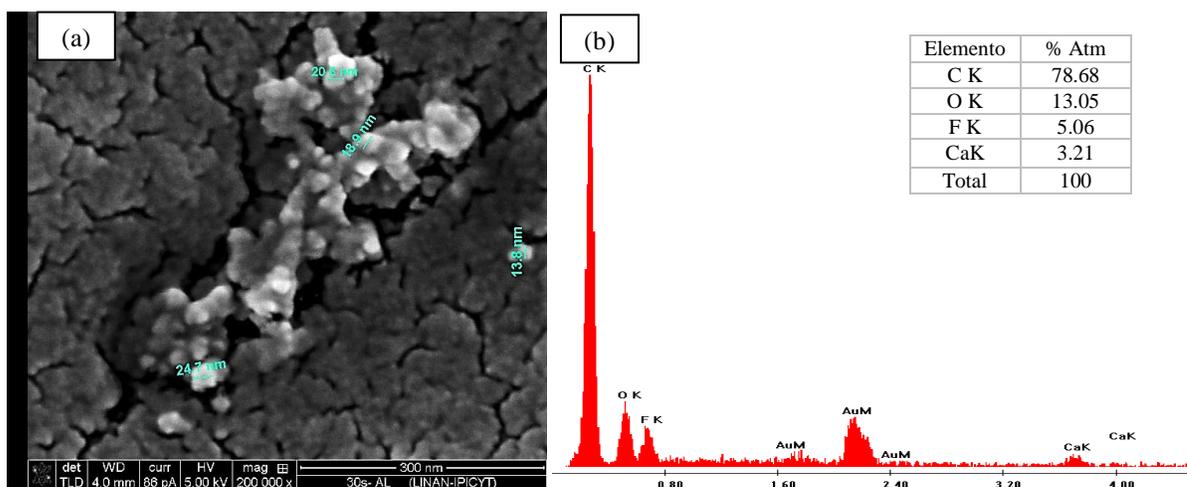


Figura 48. (a) Micrografía de CA 30 s F con nanopartículas de CaF_2 , (b) EDS de nanopartículas de CaF_2 .

Así mismo se localizaron zonas en la capa activa de la membrana CA 10 min F (figura 49a), donde la morfología de las nanopartículas fue característica del CaF_2 y mostraron tamaños de 20 a 30 nm aproximadamente. En la figura 49b se presenta el análisis elemental EDS hecho en esta zona, en el cual el espectro muestra los elementos esperados en la muestra.

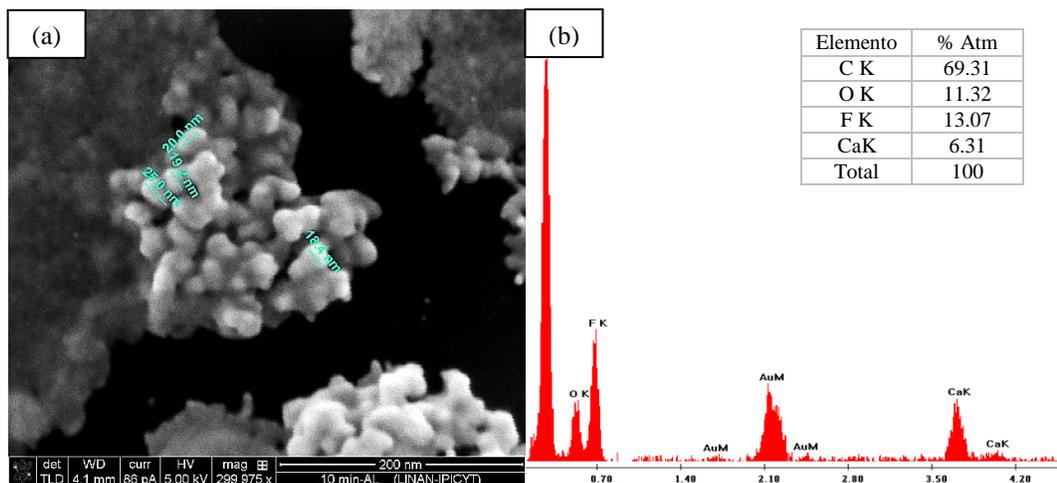


Figura 49. (a) Micrografía de CA 10 min F con nanopartículas de CaF_2 , (b) EDS de nanopartículas de CaF_2 .

CONCLUSIONES

- En el presente trabajo se prepararon membranas de acetato de celulosa con y sin partículas ultrafinas de CaF_2 , posteriormente se caracterizaron y estudiaron sus propiedades de permeación.
- Se estableció un método sencillo para la incorporación de partículas ultrafinas de CaF_2 a la *casting solution*, realizando un estudio de estabilidad de las partículas en los diferentes disolventes utilizados en esta.
- Las imágenes por SEM de las membranas indican que se obtuvo con éxito la estructura asimétrica, así mismo las rectas obtenidas en los ensayos de permeabilidad hidráulica, comprueban que son membranas para procesos de ultrafiltración.
- La variación de tiempo de evaporación en el proceso de fabricación tuvo influencia en la permeabilidad hidráulica de las membranas. El tiempo de evaporación fue inversamente proporcional a los resultados de permeabilidad.
- La retención de solutos en cada membrana no fue proporcional al tiempo de evaporación. No obstante, debido a la disminución de permeabilidad hidráulica, la selectividad para sales se modificó en membranas con mayor tiempo de evaporación. Una posibilidad es que esto se deba a la saturación de soluto en la superficie de la membrana, causando polarización por concentración.
- Se demostró mediante pruebas de microscopía que las partículas fueron incorporadas a la matriz polimérica. Sin embargo, las grandes no se conservaron dispersas sobre ésta, formando aglomerados de $1\ \mu\text{m}$ aproximadamente.
- Se observó que las partículas y nanopartículas encontradas, no mostraron buena compatibilidad con la matriz polimérica de acetato de celulosa, sin embargo, el efecto que presentaron algunas membranas fue semejante a lo encontrado en la bibliografía con diferentes tipos de partículas. Para la membrana CA 10 min F, la permeabilidad hidráulica presentó un aumento significativo con respecto a CA 10 min, y por otro lado, la selectividad de solutos orgánicos e inorgánicos de CA 30 s F fue modificada con respecto a la membrana CA 30 s.

- Las aplicaciones aun no pueden ser del todo específicas, ya que es necesario realizar ensayos de permeabilidad de gases y análisis microbiológico. Hasta ahora, los resultados muestran que las membranas pueden ser utilizadas para el tratamiento de aguas residuales, como barrera para polímeros con altos pesos moleculares y sales monovalentes o divalentes.

Recomendaciones y trabajos a futuro

- El estudio del comportamiento anómalo de la tendencia de rechazo a solutos de la membrana con 2 minutos de evaporación, debe llevarse a cabo con más detalle.
- Determinar el contenido real de partículas de fluoruro de calcio en las membranas y analizar si hay algún residuo de estas en el permeado después del proceso de filtración.
- Las partículas de fluoruro de calcio deben ser estudiadas a diferentes concentraciones en membranas de 30 segundos y 10 minutos de evaporación, e investigar el comportamiento.
- Investigar las propiedades antibacteriales y mecánicas de la membrana con partículas de fluoruro de calcio.
- Observar la formación de incrustaciones o ensuciamiento de la superficie de las membranas modificadas en condiciones de permeación.

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- [1] UNICEF and W. H. Organization, "Progress on sanitation and drinking water," update and MDG assessment ed: United States of America, 2015.
- [2] J. D. Seader, E. J. Henley, and D. K. Roper, "Separation process principles," 1998.
- [3] H. A. Qdais y H. Moussa, "Removal of heavy metals from wastewater by membrane processes: a comparative study," *Desalination*, vol. 164, no. 2, pp. 105-110, 2004/04/01/ 2004.
- [4] B. Van der Bruggen, C. Vandecasteele, T. Van Gestel, W. Doyen, y R. Leysen, "A review of pressure-driven membrane processes in wastewater treatment and drinking water production," *Environmental progress*, vol. 22, no. 1, pp. 46-56, 2003.
- [5] C. J. Geankoplis, "Transport processes and separation process principles:(includes unit operations)". Prentice Hall Professional Technical Reference, 2003.
- [6] T. Hase, T. Kano, E. Nakazawa, y H. Yamamoto, "Phosphor Materials for Cathode-Ray Tubes," *Advances in Electronics and Electron Physics*, vol. 79, pp. 271-373, 1990/01/01/ 1990.
- [7] A. Bensalah, M. Mortier, G. Patriarche, P. Gredin, y D. Vivien, "Synthesis and optical characterizations of undoped and rare-earth-doped CaF₂ nanoparticles," *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 179, no. 8, pp. 2636-2644, 2006/08/01/ 2006.
- [8] P. Maushake. (2007). "Calcium fluoride offers unique optical properties." Available: <http://optics.org/article/30318>
- [9] S. Naorungroj, H.-H. Wei, R. R. Arnold, E. J. Swift Jr, y R. Walter, "Antibacterial surface properties of fluoride-containing resin-based sealants," *Journal of Dentistry*, vol. 38, no. 5, pp. 387-391, 5// 2010.
- [10] O. W. Technology. "Diferencia de la tecnología de membranas". Available: <http://www.oxidine.net/productos/membranas/#toggle-id-1>
- [11] R. W. Baker, "Membrane Technology and Applications", J. W. Sons, Second Edition California, 2012.
- [12] S. Beisl, "Investigation of the influence of silver nanoparticles on the permeation and bactericidal properties of nanofiltration membranes," Master, Department of Chemical Engineering, Vienna University of Technology, Vienna, 2015.
- [13] T. Matsuura, "Synthetic membranes and membrane separation processes". CRC press, 1993.

- [14] G. P. Denisova, T. P. Ustinova, E. G. Povolotskii, S. V. Igonina, y N. Y. Martynova, "Effect of the Structure of Cellulose Acetate Solutions on the Morphological Characteristics of Ultrafiltration Membranes," *Fibre Chemistry*, vol. 34, no. 5, pp. 335-337, 2002// 2002.
- [15] N. Hilal, H. Al-Zoubi, N. A. Darwish, A. W. Mohamma, y M. Abu Arabi, "A comprehensive review of nanofiltration membranes: Treatment, pretreatment, modelling, and atomic force microscopy," *Desalination*, vol. 170, no. 3, pp. 281-308, 2004/11/05 2004.
- [16] A. Hernández, "Microfiltración, ultrafiltración y ósmosis inversa.", Editum, 1990.
- [17] A. S. De Oliveira Figueiredo, "Asymmetric nanocomposite cellulose acetate/silver ultrafiltration membranes - Permeation performance and antibacterial effect.," PhD., Chemical Engineering, Instituto Superior Técnico, Lisbon, Portugal, 2016.
- [18] R. van Reis y A. Zydney, "Bioprocess membrane technology," *Journal of Membrane Science*, vol. 297, no. 1-2, pp. 16-50, 7/5/ 2007.
- [19] M. N. de Pinho, V. Geraldés, y L. M. Minhalma, "Integração de Operações de Membranas Em Processos Químicos: Dimensionamento E Optimização de Equipamentos," Instituto Superior Técnico, Lisbon, 2002.
- [20] R. D. Noble y S. A. Stern, "Membrane Separations Technology: Principles and Applications," *Membrane Science and Tecnology*, vol. 2, 1995.
- [21] A. Saxena, B. P. Tripathi, M. Kumar, y V. K. Shahi, "Membrane-based techniques for the separation and purification of proteins: An overview," *Advances in Colloid and Interface Science*, vol. 145, no. 1-2, pp. 1-22, 1/30/ 2009.
- [22] M. M. Pendergast and E. M. V. Hoek, "A review of water treatment membrane nanotechnologies," *Energy & Environmental Science*, 10.1039/C0EE00541J vol. 4, no. 6, pp. 1946-1971, 2011.
- [23] H. Bruschke, "Industrial application of membrane separation processes," *Pure and applied chemistry*, vol. 67, no. 6, pp. 993-1002, 1995.
- [24] B. Kunst y S. Sourirajan, "An Approach to the Development of Cellulose Acetate Ultrafiltration Membranes," *Journal of Applied Polymer Science*, Science Article vol. 18, pp. 3423-3434, 1974.

- [25] M. Mustaffar, A. Ismail, y R. Ilias, "Study on the effect of polymer concentration on hollow fiber ultrafiltration membrane performance and morphology," in *Regional Symposium on Membrane Science and Technology, Malaysia, 2004*.
- [26] S. C. Pesek y W. J. Koros, "Aqueous quenched asymmetric polysulfone hollow fibers prepared by dry/wet phase separation," *Journal of Membrane Science*, vol. 88, no. 1, pp. 1-19, 1994/03/09 1994.
- [27] A. S. Figueiredo, M. G. Sánchez-Loredo, A. Maurício, M. F. Pereira, M. Minhalma, y M. N. de Pinho, "Tailoring of structures and permeation properties of asymmetric nanocomposite cellulose acetate/silver membranes," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 132, no. 21, 2015.
- [28] L. Huang, S. Zhao, Z. Wang, J. Wu, J. Wang, y S. Wang, "In situ immobilization of silver nanoparticles for improving permeability, antifouling and anti-bacterial properties of ultrafiltration membrane," *Journal of Membrane Science*, vol. 499, pp. 269-281, 2/1/ 2016.
- [29] P. F. Andrade, A. F. de Faria, S. R. Oliveira, M. A. Z. Arruda, y M. d. C. Gonçalves, "Improved antibacterial activity of nanofiltration polysulfone membranes modified with silver nanoparticles," *Water Research*, vol. 81, pp. 333-342, 9/15/ 2015.
- [30] D. Murphy y M. N. de Pinho, "An ATR-FTIR study of water in cellulose acetate membranes prepared by phase inversion," *Journal of Membrane Science*, vol. 106, no. 3, pp. 245-257, 1995/10/31 1995.
- [31] J. Yin y B. Deng, "Polymer-matrix nanocomposite membranes for water treatment," *Journal of Membrane Science*, vol. 479, pp. 256-275, 4/1/ 2015.
- [32] T. Yokoyama, "Chapter 1 - basic properties and measuring methods of nanoparticles," *Nanoparticle Technology Handbook* Amsterdam: Elsevier, 2008, pp. 3-48.
- [33] D. Emadzadeh, W. J. Lau, and A. F. Ismail, "Synthesis of thin film nanocomposite forward osmosis membrane with enhancement in water flux without sacrificing salt rejection," *Desalination*, vol. 330, pp. 90-99, 12/2/ 2013.
- [34] M. S. Mauter, Y. Wang, K. C. Okemgbo, C. O. Osuji, E. P. Giannelis, and M. Elimelech, "Antifouling ultrafiltration membranes via post-fabrication grafting of biocidal nanomaterials," *ACS applied materials & interfaces*, vol. 3, no. 8, pp. 2861-2868, 2011.

- [35] B. Van der Bruggen, M. Mänttari, y M. Nyström, "Drawbacks of applying nanofiltration and how to avoid them: A review," *Separation and Purification Technology*, vol. 63, no. 2, pp. 251-263, 10/22/ 2008.
- [36] N. Bolong, A. F. Ismail, M. R. Salim, D. Rana, y T. Matsuura, "Development and characterization of novel charged surface modification macromolecule to polyethersulfone hollow fiber membrane with polyvinylpyrrolidone and water," *Journal of Membrane Science*, vol. 331, no. 1–2, pp. 40-49, 4/1/ 2009.
- [37] D. Rana y T. Matsuura, "Surface modifications for antifouling membranes," *Chemical reviews*, vol. 110, no. 4, pp. 2448-2471, 2010.
- [38] Y. Wei, H.-Q. Chu, B.-Z. Dong, X. Li, S.-J. Xia, y Z.-M. Qiang, "Effect of TiO₂ nanowire addition on PVDF ultrafiltration membrane performance," *Desalination*, vol. 272, no. 1–3, pp. 90-97, 5/3/ 2011.
- [39] A. Dafinov, R. Garcia-Valls, y J. Font, "Modification of ceramic membranes by alcohol adsorption," *Journal of Membrane Science*, vol. 196, no. 1, pp. 69-77, 2/15/ 2002.
- [40] J. Kim and B. Van der Bruggen, "The use of nanoparticles in polymeric and ceramic membrane structures: Review of manufacturing procedures and performance improvement for water treatment," *Environmental Pollution*, vol. 158, no. 7, pp. 2335-2349, 7// 2010.
- [41] H. Kamiya, K. Gotoh, M. Shimada, T. Uchikoshi, Y. Otani, M. Fuji., "Chapter 3 - characteristics and behavior of nanoparticles and its dispersion systems a2" in *Nanoparticle Technology Handbook*, K. Nogi, M. Naito, and T. Yokoyama, Eds. Amsterdam: Elsevier, 2008, pp. 113-176.
- [42] L. Y. Yu, H. M. Shen, y Z. L. Xu, "PVDF–TiO₂ composite hollow fiber ultrafiltration membranes prepared by TiO₂ sol–gel method and blending method," *Journal of applied polymer science*, vol. 113, no. 3, pp. 1763-1772, 2009.
- [43] B. Gilbert, R. K. Ono, K. A. Ching, y C. S. Kim, "The effects of nanoparticle aggregation processes on aggregate structure and metal uptake," *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 339, no. 2, pp. 285-295, 11/15/ 2009.
- [44] N. Maximous, G. Nakhla, W. Wan, y K. Wong, "Preparation, characterization and performance of Al₂O₃/PES membrane for wastewater filtration," *Journal of Membrane Science*, vol. 341, no. 1–2, pp. 67-75, 9/30/ 2009.

- [45] H.-Y. Yu, M.-X. Hu, Z.-K. Xu, J.-L. Wang, y S.-Y. Wang, "Surface modification of polypropylene microporous membranes to improve their antifouling property in MBR: NH₃ plasma treatment," *Separation and Purification Technology*, vol. 45, no. 1, pp. 8-15, 9// 2005.
- [46] Q. Sun, Y. Su, X. Ma, Y. Wang, y Z. Jiang, "Improved antifouling property of zwitterionic ultrafiltration membrane composed of acrylonitrile and sulfobetaine copolymer," *Journal of Membrane Science*, vol. 285, no. 1–2, pp. 299-305, 11/15/ 2006.
- [47] R. Sheikholeslami, "Fouling mitigation in membrane processes," *Desalination*, vol. 123, no. 1, pp. 45-53, 1999/08/30 1999.
- [48] N. Singh, S. M. Husson, B. Zdyrko, y I. Luzinov, "Surface modification of microporous PVDF membranes by ATRP," *Journal of Membrane Science*, vol. 262, no. 1–2, pp. 81-90, 10/1/ 2005.
- [49] A. Asatekin, A. Menniti, S. Kang, M. Elimelech, E. Morgenroth, y A. M. Mayes, "Antifouling nanofiltration membranes for membrane bioreactors from self-assembling graft copolymers," *Journal of Membrane Science*, vol. 285, no. 1–2, pp. 81-89, 11/15/ 2006.
- [50] F.-Q. Nie, Z.-K. Xu, X.-J. Huang, P. Ye, y J. Wu, "Acrylonitrile-Based Copolymer Membranes Containing Reactive Groups: Surface Modification by the Immobilization of Poly(ethylene glycol) for Improving Antifouling Property and Biocompatibility," *Langmuir*, vol. 19, no. 23, pp. 9889-9895, 2003/11/01 2003.
- [51] L. Y. Ng, A. W. Mohammad, C. P. Leo, y N. Hilal, "Polymeric membranes incorporated with metal/metal oxide nanoparticles: A comprehensive review," *Desalination*, vol. 308, pp. 15-33, 1/2/ 2013.
- [52] S. Yu, X. Zuo, R. Bao, X. Xu, J. Wang, y J. Xu, "Effect of SiO₂ nanoparticle addition on the characteristics of a new organic–inorganic hybrid membrane," *Polymer*, vol. 50, no. 2, pp. 553-559, 1/16/ 2009.
- [53] I. Soroko y A. Livingston, "Impact of TiO₂ nanoparticles on morphology and performance of crosslinked polyimide organic solvent nanofiltration (OSN) membranes," *Journal of Membrane Science*, vol. 343, no. 1–2, pp. 189-198, 11/1/ 2009.

- [54] H. Kim, H.-G. Kim, S. Kim, y S. S. Kim, "PDMS–silica composite membranes with silane coupling for propylene separation," *Journal of Membrane Science*, vol. 344, no. 1–2, pp. 211-218, 11/15/ 2009.
- [55] C. H. Park, H. K. Kim, C. H. Lee, H. B. Park, y Y. M. Lee, "Nafion® nanocomposite membranes: Effect of fluorosurfactants on hydrophobic silica nanoparticle dispersion and direct methanol fuel cell performance," *Journal of Power Sources*, vol. 194, no. 2, pp. 646-654, 12/1/ 2009.
- [56] S. C. G. Leeuwenburgh, I. D. Ana, y J. A. Jansen, "Sodium citrate as an effective dispersant for the synthesis of inorganic–organic composites with a nanodispersed mineral phase," *Acta Biomaterialia*, vol. 6, no. 3, pp. 836-844, 3// 2010.
- [57] J.-H. Li, Y.-Y. Xu, L.-P. Zhu, J.-H. Wang, y C.-H. Du, "Fabrication and characterization of a novel TiO₂ nanoparticle self-assembly membrane with improved fouling resistance," *Journal of Membrane Science*, vol. 326, no. 2, pp. 659-666, 1/20/ 2009.
- [58] L. Gao, B. Tang, y P. Wu, "An experimental investigation of evaporation time and the relative humidity on a novel positively charged ultrafiltration membrane via dry–wet phase inversion," *Journal of Membrane Science*, vol. 326, no. 1, pp. 168-177, 1/5/ 2009.
- [59] X. Cao, J. Ma, X. Shi, y Z. Ren, "Effect of TiO₂ nanoparticle size on the performance of PVDF membrane," *Applied Surface Science*, vol. 253, no. 4, pp. 2003-2010, 12/15/ 2006.
- [60] I. Sawada, R. Fachrul, T. Ito, Y. Ohmukai, T. Maruyama, y H. Matsuyama, "Development of a hydrophilic polymer membrane containing silver nanoparticles with both organic antifouling and antibacterial properties," *Journal of Membrane Science*, vol. 387–388, pp. 1-6, 1/1/ 2012.
- [61] D. Y. Koseoglu-Imer, B. Kose, M. Altinbas, y I. Koyuncu, "The production of polysulfone (PS) membrane with silver nanoparticles (AgNP): Physical properties, filtration performances, and biofouling resistances of membranes," *Journal of Membrane Science*, vol. 428, pp. 620-628, 2/1/ 2013.
- [62] L.-H. Li, J.-C. Deng, H.-R. Deng, Z.-L. Liu, y L. Xin, "Synthesis and characterization of chitosan/ZnO nanoparticle composite membranes," *Carbohydrate Research*, vol. 345, no. 8, pp. 994-998, 5/27/ 2010.

- [63] J. Ahn, W.-J. Chung, I. Pinnau, y M. D. Guiver, "Polysulfone/silica nanoparticle mixed-matrix membranes for gas separation," *Journal of Membrane Science*, vol. 314, no. 1–2, pp. 123-133, 4/30/ 2008.
- [64] M. Sadeghi, M. A. Semsarzadeh, y H. Moadel, "Enhancement of the gas separation properties of polybenzimidazole (PBI) membrane by incorporation of silica nano particles," *Journal of Membrane Science*, vol. 331, no. 1–2, pp. 21-30, 4/1/ 2009.
- [65] A. Gholami, A. R. Moghadassi, S. M. Hosseini, S. Shabani, y F. Gholami, "Preparation and characterization of polyvinyl chloride based nanocomposite nanofiltration-membrane modified by iron oxide nanoparticles for lead removal from water," *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 20, no. 4, pp. 1517-1522, 7/25/ 2014.
- [66] J. Alam, L. A. Dass, M. Ghasemi, y M. Alhoshan, "Synthesis and optimization of PES-Fe₃O₄ mixed matrix nanocomposite membrane: Application studies in water purification," *Polymer Composites*, vol. 34, no. 11, pp. 1870-1877, 2013.
- [67] L. Brunet D. Lyon, K. Zodrow, J. C. Rouch, B. Caussat, P. Serp, y J. C. Remigy, "Properties of membranes containing semi-dispersed carbon nanotubes," *Environmental Engineering Science*, vol. 25, no. 4, pp. 565-576, 2008.
- [68] M. Junaidi, C. Leo, S. Kamal, y A. Ahmad, "Fouling mitigation in humic acid ultrafiltration using polysulfone/SAPO-34 mixed matrix membrane," *Water Science and Technology*, vol. 67, no. 9, pp. 2102-2109, 2013.
- [69] C. P. Leo, N. H. Ahmad Kamil, M. U. M. Junaidi, S. N. M. Kamal, y A. L. Ahmad, "The potential of SAPO-44 zeolite filler in fouling mitigation of polysulfone ultrafiltration membrane," *Separation and Purification Technology*, vol. 103, pp. 84-91, 1/15/ 2013.
- [70] F. Liu, B.-R. Ma, D. Zhou, Y.-h. Xiang, y L.-x. Xue, "Breaking through tradeoff of Polysulfone ultrafiltration membranes by zeolite 4A," *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 186, pp. 113-120, 3/1/ 2014.
- [71] G. D. G. Mendes, "Novas membranas assimétricas de matriz mista de acetato de celulose e sílica," Master, Chemical Engineering, Instituto Superior Técnico, Lisbon, Portugal, 2016.
- [72] N. Omolfajr, S. Nasser, R. Mahmood, A. Kompany , "Synthesis and Characterization of CaF₂ NPs with Co-precipitation and Hydrothermal Method," *Journal of Nanomedicine & Nanotechnology*, pp. -, 2011.

- [73] K. Tahvildari, M. Esmaili pour, S. Ghammamy, y H. Nabipour, "CaF₂ nanoparticles: Synthesis and characterization," *International Journal of Nano Dimension*, vol. 2, no. 4, pp. 269-273, 06/01 2012.
- [74] B.-C. Hong y K. Kawano, "Reduction of Eu²⁺-activated nanoparticles by unique TCRA treatment," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 451, no. 1–2, pp. 276-279, 2/28/ 2008.
- [75] A. Taylor, "X-ray Metallography", I. John Wiley & Sons. New York, 1961.
- [76] McGill University. (September 2016). "Spectra of Energy Dispersive Spectrometry". www.eps.mcgill.ca/~lang/EDSSPEC/mineralfile/Fluorite.html
- [77] K. W. Powers, S. C. Brown, V. B. Krishna, S. C. Wasdo, B. M. Moudgil, y S. M. Roberts, "Research Strategies for Safety Evaluation of Nanomaterials. Part VI. Characterization of Nanoscale Particles for Toxicological Evaluation," *Toxicological Sciences*, vol. 90, no. 2, pp. 296-303, 2006.
- [78] G. Pei, G. Cheng, y Q. Du, "Preparation of chelating resin filled composite membranes and selective adsorption of Cu(II)," *Journal of Membrane Science*, vol. 196, no. 1, pp. 85-93, 2/15/ 2002.
- [79] R. C. Bindal, M. S. Hanra, y B. M. Misra, "Novel solvent exchange cum immersion precipitation technique for the preparation of asymmetric polymeric membrane," *Journal of Membrane Science*, vol. 118, no. 1, pp. 23-29, 1996/09/04 1996.
- [80] X. Jian, Y. Dai, G. He, y G. Chen, "Preparation of UF and NF poly (phthalazine ether sulfone ketone) membranes for high temperature application," *Journal of Membrane Science*, vol. 161, no. 1–2, pp. 185-191, 8/1/ 1999.
- [81] K. Boussu, Y. Zhang, J. Cocquyt, P. Van der Meeren, A. Volodin, C. Van Haesendonck, "Characterization of polymeric nanofiltration membranes for systematic analysis of membrane performance," *Journal of Membrane Science*, vol. 278, no. 1–2, pp. 418-427, 7/5/ 2006.
- [82] E. R. Nightingale, "Phenomenological Theory of Ion Solvation. Effective Radii of Hydrated Ions," *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 63, no. 9, pp. 1381-1387, 1959/09/01 1959.
- [83] G. Arthanareeswaran, T. K. Sriyamuna Devi, y M. Raajenthiren, "Effect of silica particles on cellulose acetate blend ultrafiltration membranes: Part I," *Separation and Purification Technology*, vol. 64, no. 1, pp. 38-47, 11/20/ 2008.

- [84] J. Schaep, B. Van der Bruggen, C. Vandecasteele, y D. Wilms, "Influence of ion size and charge in nanofiltration," *Separation and Purification Technology*, vol. 14, no. 1–3, pp. 155-162, 8/27/ 1998.
- [85] J. Newman, y K. E. Thomas-Alyea, "Electrochemical Systems", Ed. I. John Wiley & Sons, Hoboken, 3rd ed. University of California, Berkeley, 2004.
- [86] R. abu-Rjal, V. Chinaryan, M. Z. Bazant, I. Rubinstein, y B. Zaltzman, "Effect of concentration polarization on permselectivity," *Physical Review E*, vol. 89, no. 1, p. 012302, 01/06/ 2014.

APÉNDICE A

Tablas de permeabilidades hidráulicas para membranas de ultrafiltración.

Tabla A1. Datos de permeabilidad hidráulica de CA 30s y CA 30s F

Presión/bar	0	1	2	3	4	5
CA 30 s	0	38.65	89.247	136.31	178.16	223.119
CA 30 s F	0	44.662	102.575	148.220	192.347	234.688

Tabla A2. Datos de permeabilidad hidráulica membrana CA2 min y CA 2min F.

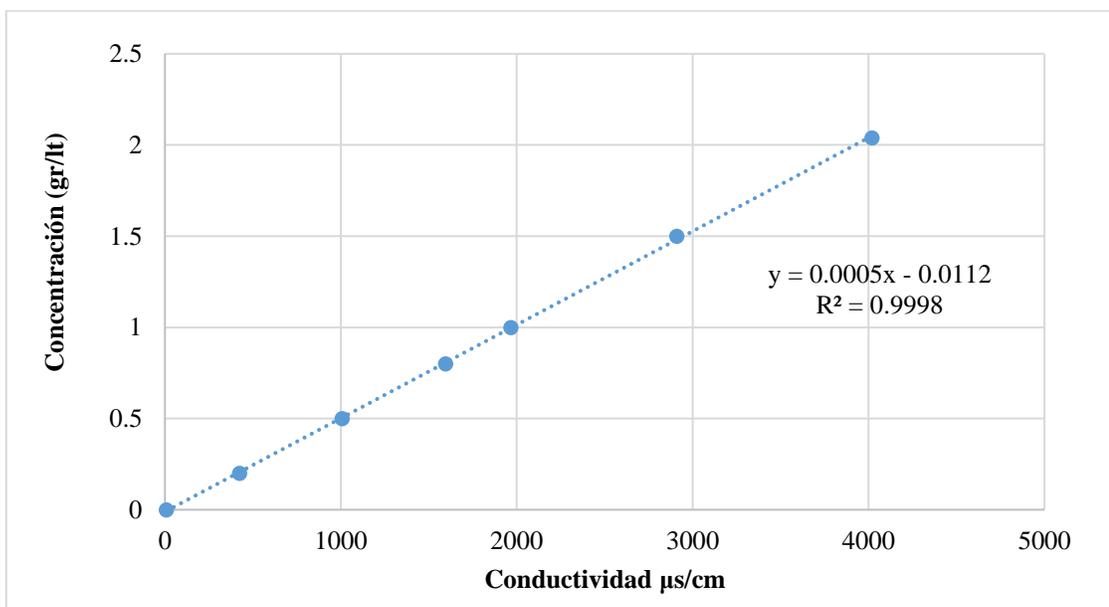
Presión/bar	0	1	2	3	4	5
CA 2 min	0	10.121	27.543	42.379	56.914	72.662
CA 2 min F	0	14.599	37.441	56.629	74.935	94.685

Tabla A3. Datos de permeabilidad hidráulica membrana CA10 min y CA 10min F.

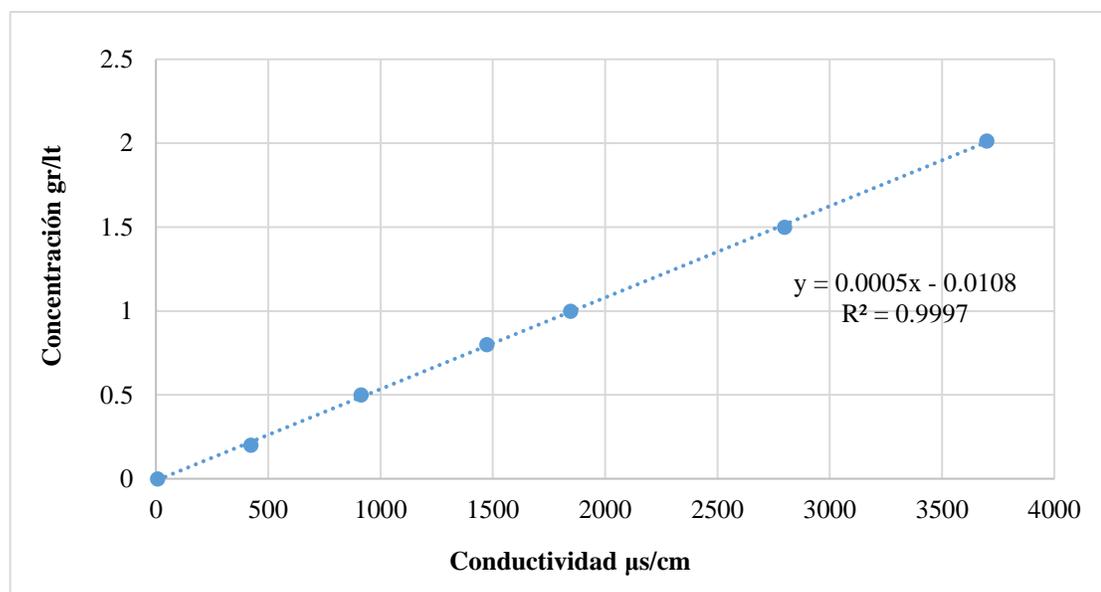
Presión	0	2	3	4	5
CA 10 min	0	21.005	32.951	48.71	59.012
CA 10 min F	0	33.288	51.503	75.104	91.327

APÉNDICE B

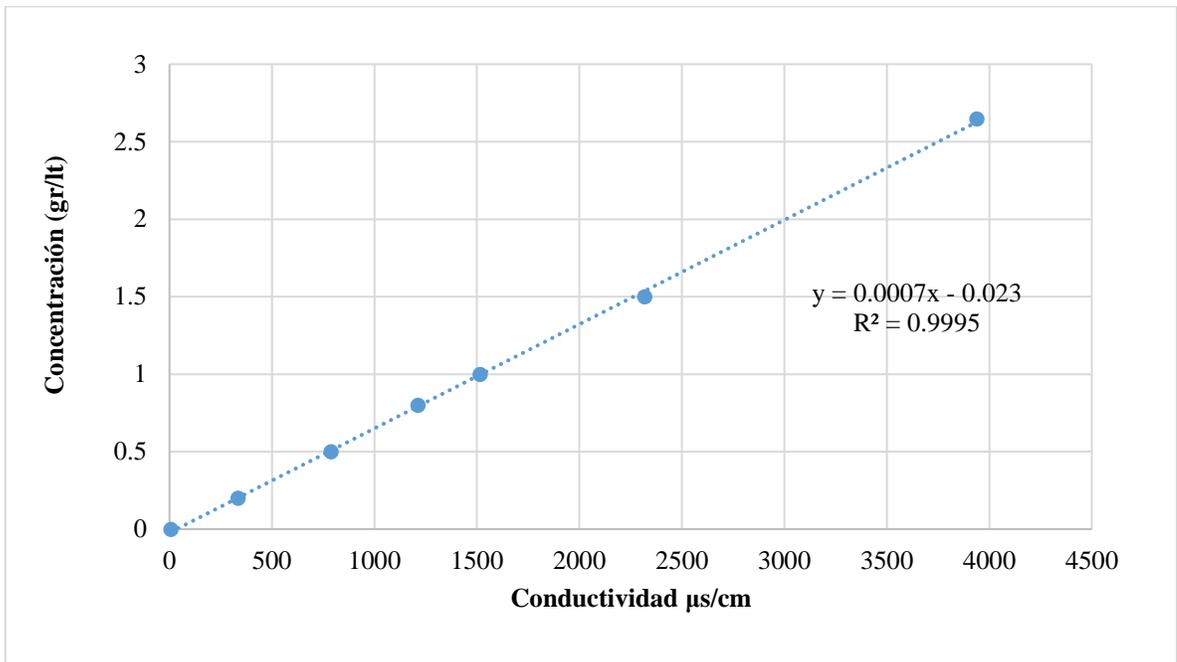
Gráficas de calibración para pruebas de rechazo de sales.



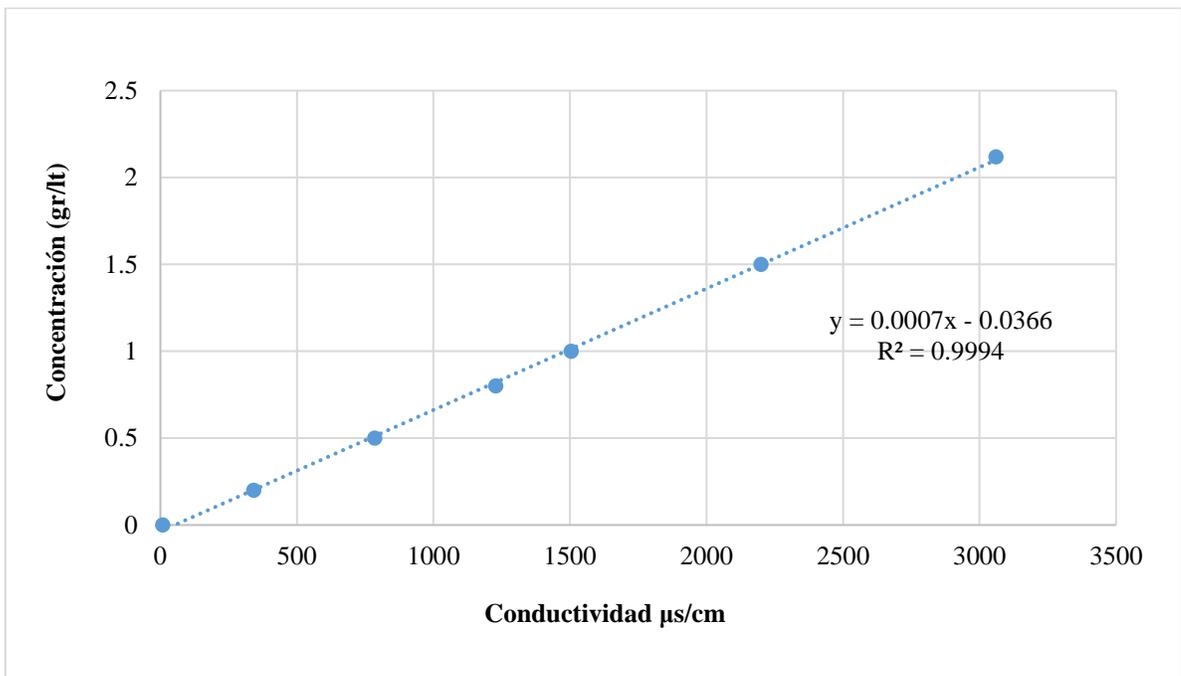
Grafica B1. Recta de calibración de conductividad para NaCl 2 g/L.



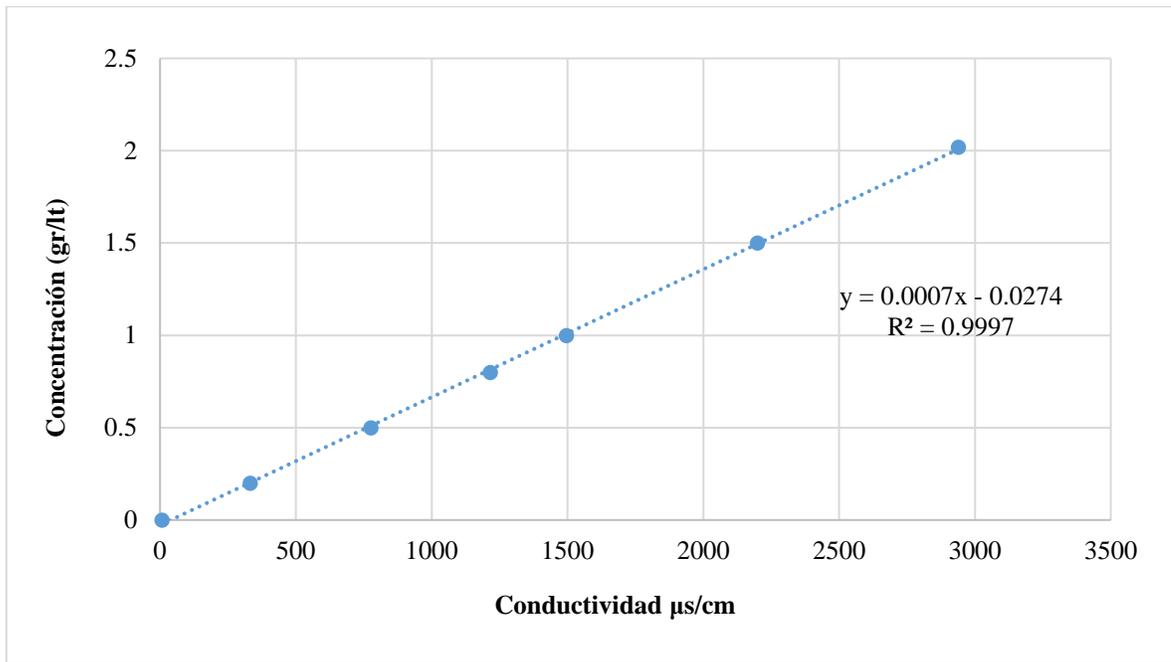
Grafica B2. Recta de calibración de conductividad para KCl 2g/L.



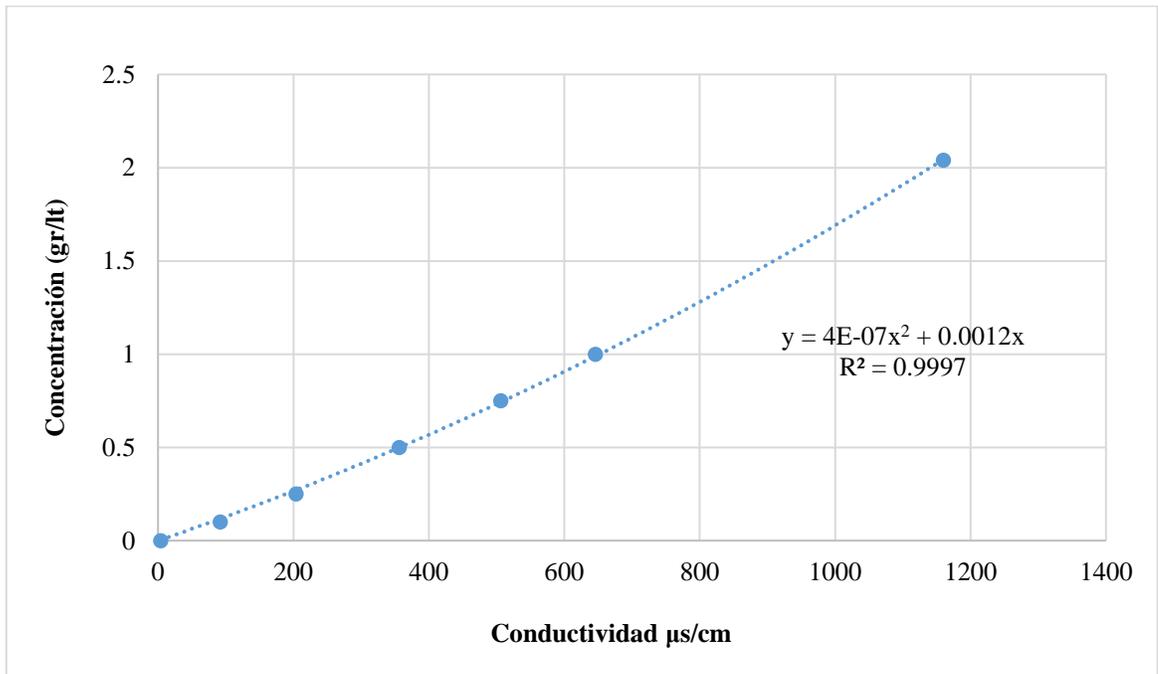
Grafica B3. Recta de calibración de conductividad para CaCl_2 2g/L.



Grafica B4. Recta de calibración de conductividad para Na_2SO_4 2g/L.



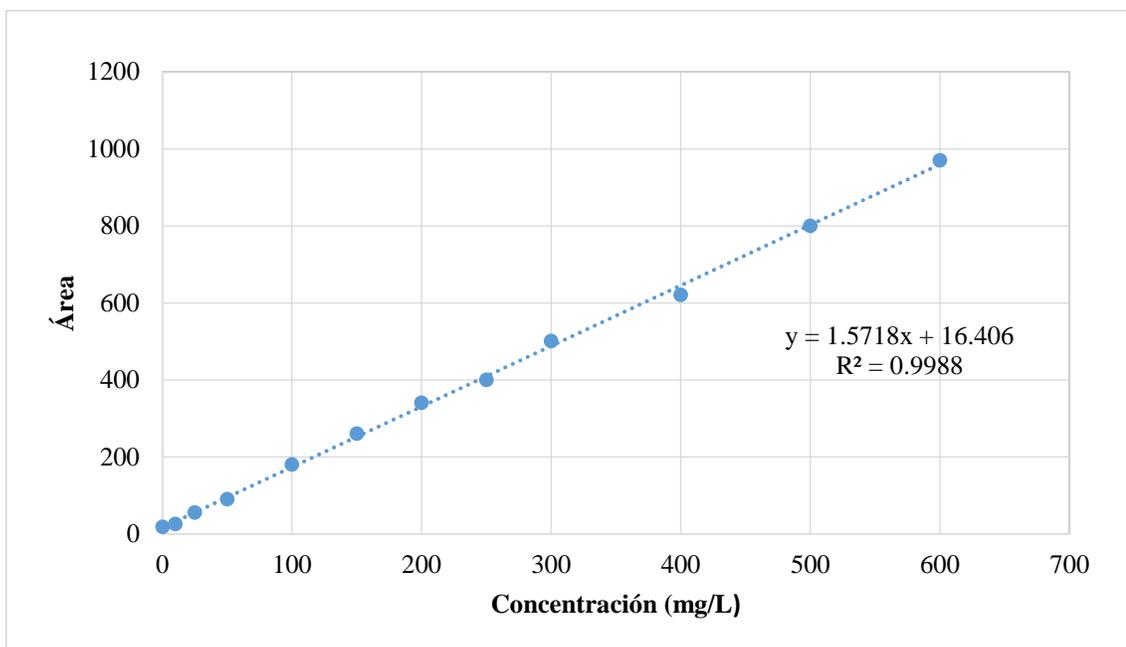
Grafica B5. Recta de calibración de conductividad para K₂SO₄ 2 g/L.



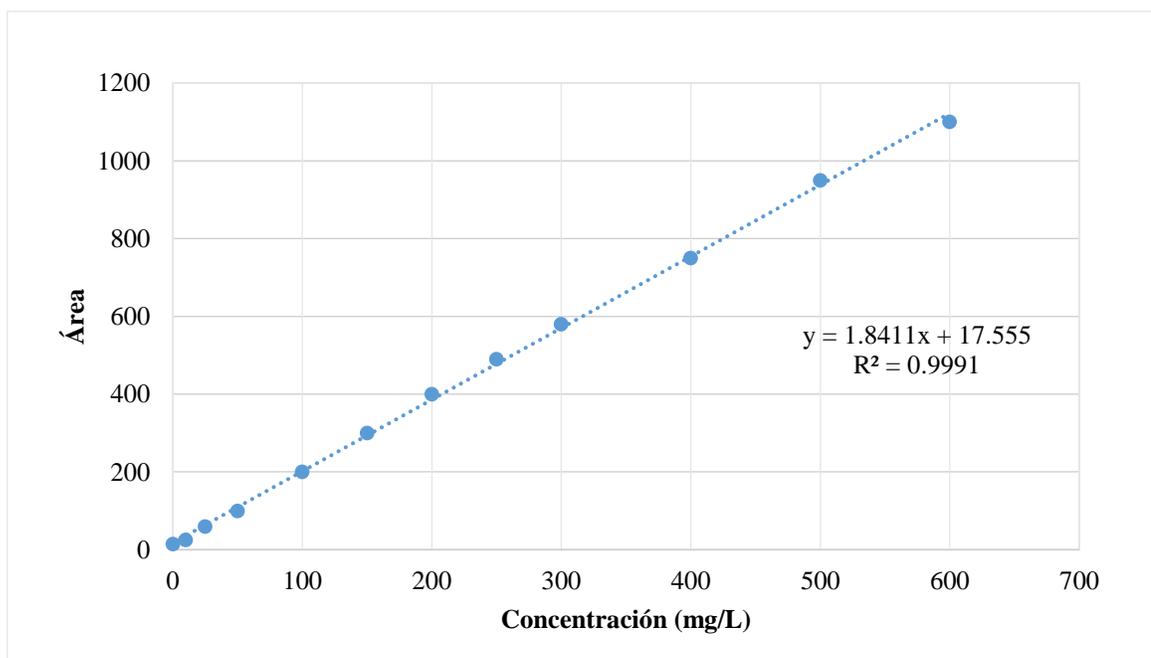
Grafica B6. Curva de calibración de conductividad para MgSO₄ 2 g/L.

APÉNCIDE C

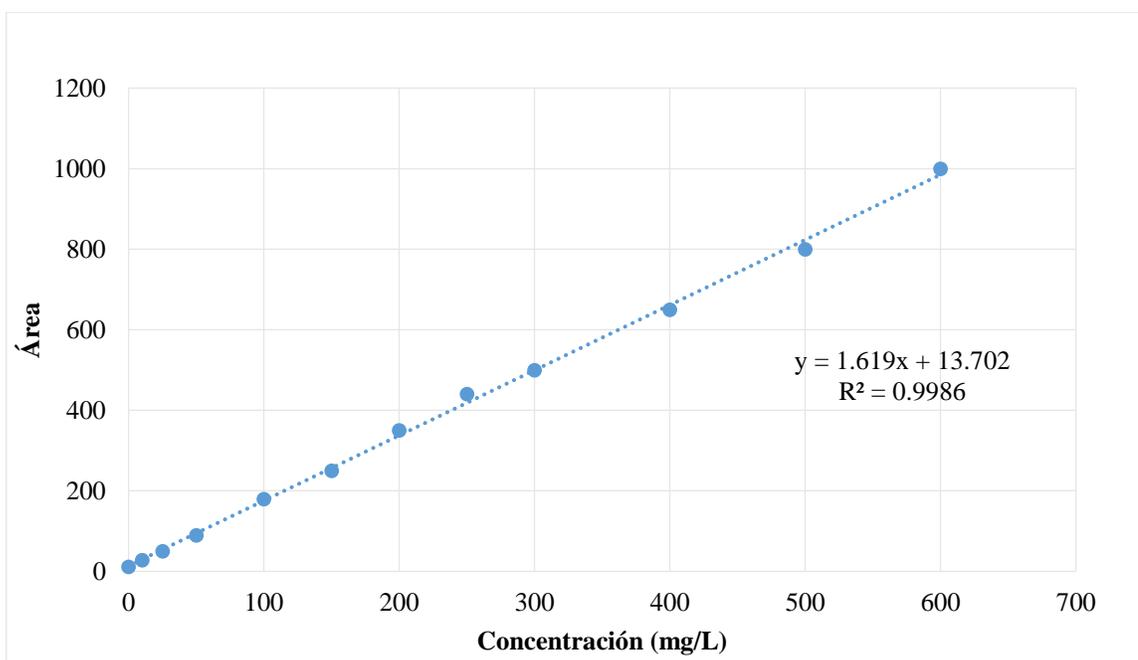
Gráficas de calibración para pruebas de rechazo de solutos orgánicos.



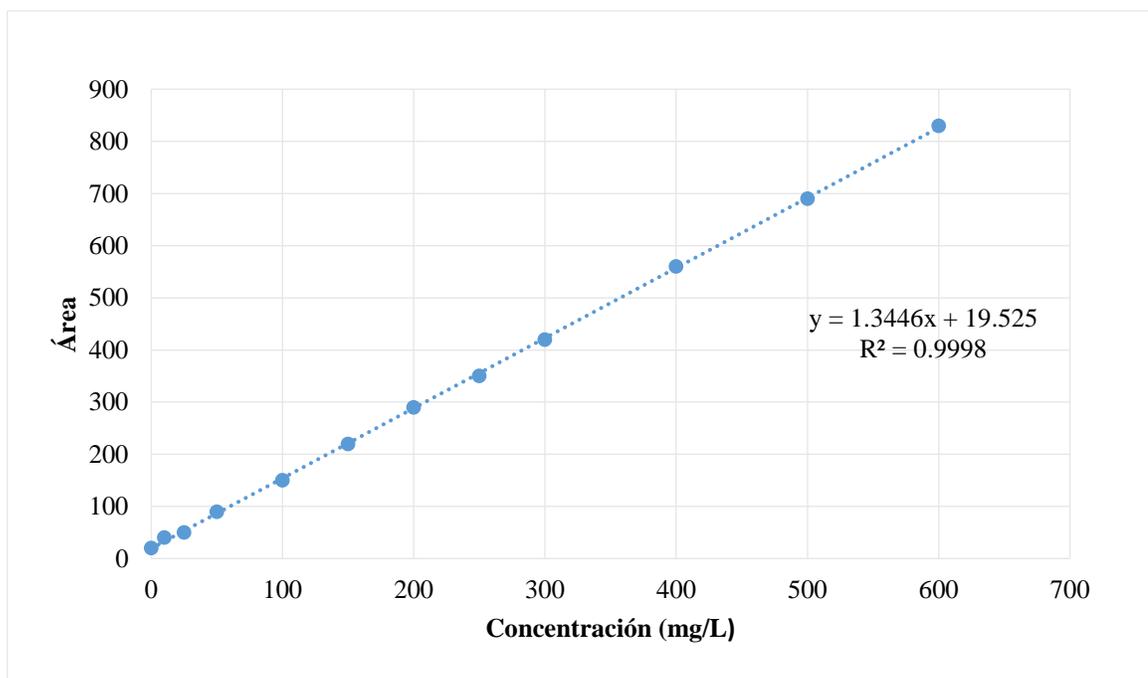
Grafica C1. Recta de calibración de TOC para glucosa.



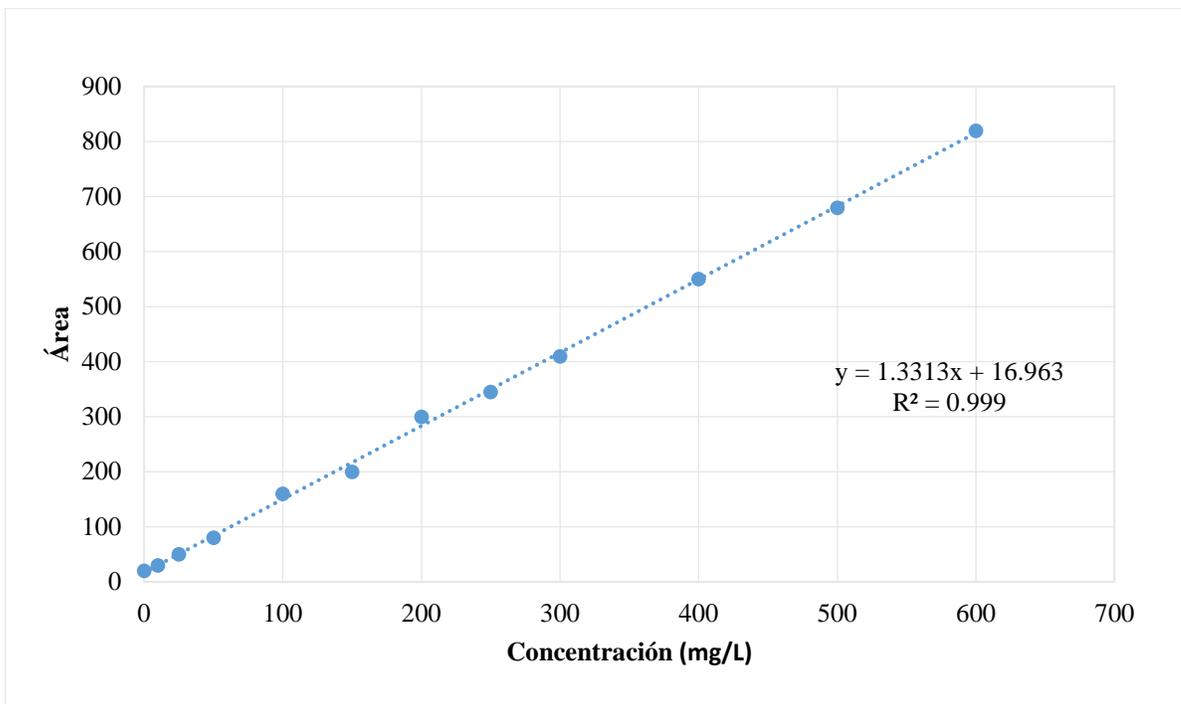
Grafica C2. Recta de calibración de TOC para PEG 1000.



Grafica C3. Recta de calibración de TOC para PEG 10000.



Grafica C4. Recta de calibración de TOC para DEX 70.



Grafica C5. Recta de calibración de TOC para DEX 110.

APÉNDICE D

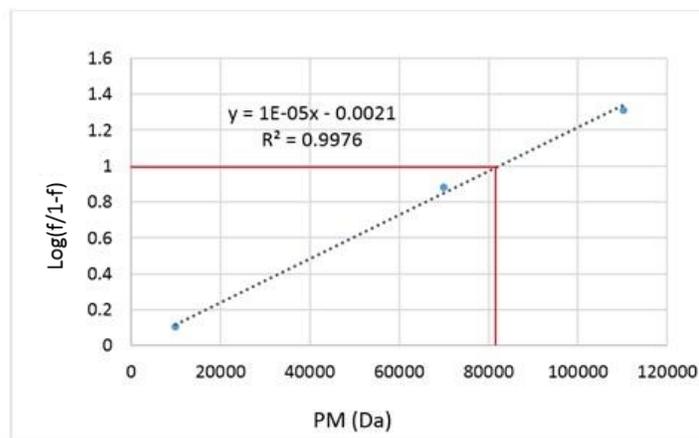


Figura D1. Determinación del MWCO para la membrana para la membrana CA 30 s F con 0.1% CaF_2 .

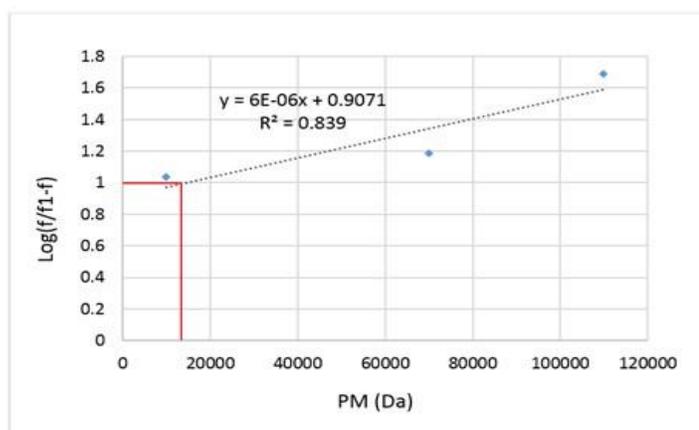


Figura D2. Determinación del MWCO para la membrana para la membrana CA 2 min.

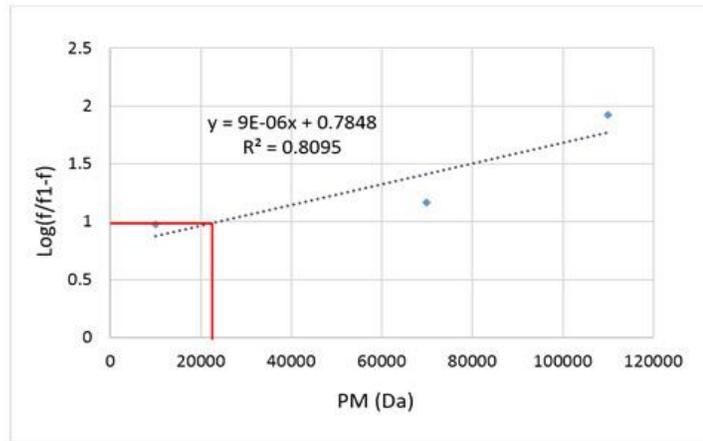


Figura D3. Determinación del MWCO para la membrana para la membrana CA 2 min con 0.1% CaF_2 .

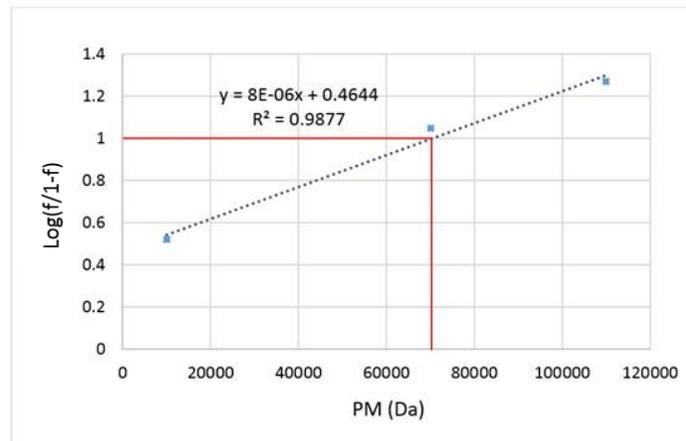


Figura D4. Determinación del MWCO para la membrana para la membrana CA 10 min.

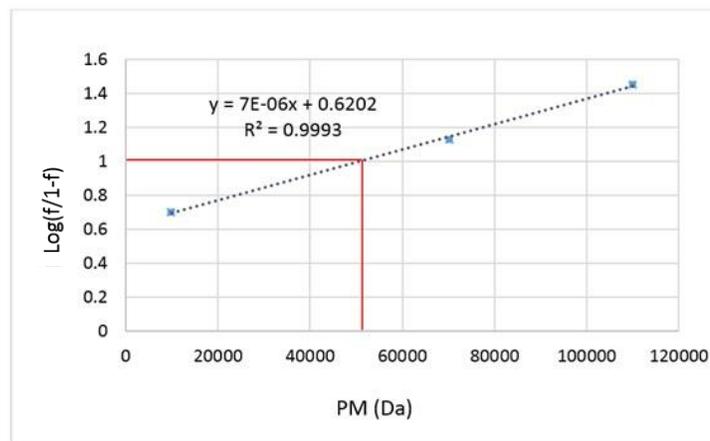


Figura D5. Determinación del MWCO para la membrana para la membrana CA 10 min con 0.1% CaF_2 .