



---

# Universidad de Guanajuato

División de Ciencias Naturales y Exactas

Posgrado en Química

## Modificación y caracterización de membranas poliméricas para su aplicación en la separación de aniones.

---

T E S I S  
QUE PARA OBTENER EL GRADO DE  
DOCTOR EN CIENCIAS (QUÍMICA)

PRESENTA:  
Q. IVETTE GUADALUPE SANDOVAL OLVERA

*Guanajuato, Guanajuato.*

*6 de diciembre de 2019.*

A través de la presente, la Q. Ivette Guadalupe Sandoval Olvera agradece al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por la beca doctoral otorgada durante el periodo de agosto 2012 – julio 2017. Número de becario 273684.

El trabajo de investigación titulado “Modificación y caracterización de membranas poliméricas para su aplicación en la separación de aniones” fue realizado por la Q. Ivette Guadalupe Sandoval Olvera a fin de obtener el grado de Doctor en Ciencias (Química). Mismo que fue desarrollado en los laboratorios del cuerpo académico de Química Analítica Ambiental y de Procesos Industriales del Departamento de Química sede Pueblito de Rocha de la Universidad de Guanajuato, bajo la dirección de la Dra. María del Pilar González Muñoz y la codirección del Dr. Mario Ávila Rodríguez. Asimismo, en los laboratorios del grupo de Superficies y Materiales Porosos (SMAP) de la Universidad de Valladolid en Valladolid España, bajo la supervisión de la Dra. Laura Palacio Martínez, del Dr. Pedro Prádanos del Pico y del Dr. Antonio Hernández Giménez.

---

**Dra. María del Pilar González Muñoz**

---

**Dr. Mario Ávila Rodríguez**

**Miembros del jurado del examen que para obtener el grado de Doctor en Ciencias**

**(Química) presenta la Q. Ivette Guadalupe Sandoval Olvera:**

Presidente Dr. Germán Cuevas Rodríguez

Secretario Dra. María Concepción García Castañeda

Vocal Dra. Laura Palacio Martínez

Vocal Dr. Javier Guzmán Pantoja

Vocal Dra. Liliana Villafaña López

Suplente Dra. Teresa Alejandra Razo Lazcano

*"No estudio para saber más, sino para ignorar menos"*

*Sor Juana Inés de la Cruz*

## AGRADECIMIENTOS

---

A la Dra. María del Pilar González Muñoz, por tu confianza en mi trabajo, tus enseñanzas, tus consejos, tu apoyo, tu paciencia y tu amistad. Porque más allá del trato profesor–alumno, por siempre preocuparse de la parte humana. Después de diez años trabajando juntas, ¡mil gracias, Pilar!

Al Dr. Mario Ávila Rodríguez por sus consejos, sus conocimientos y sus enseñanzas. Gracias Doctor por el punto de vista crítico, tan necesario para llevar cualquier proyecto de investigación a buen puerto.

Al grupo de Superficies y Materiales Porosos (SMAP) de la Universidad de Valladolid, por haberme recibido en sus laboratorios y hecho sentir parte del SMAP durante los 15 meses de estancia en Valladolid, España. Gracias en especial a la Dra. Laura Palacio Martínez, el Dr. Pedro Prádanos del Pico y el Dr. Antonio Hernández Giménez por su calidad humana, su apoyo, sus enseñanzas y todo el aprendizaje recibido.

A mis amigos y compañeros de laboratorio. En México, Darío, Faby, Lili, Lupita y Tere. En Valladolid, Sara y Darío. El tiempo y ayuda compartida a su lado hizo esta jornada más ligera y amena.

A la División de Ciencias Naturales y Exactas de la Universidad de Guanajuato.

A mi *Alma Mater*, la Universidad de Guanajuato.

## DEDICATORIAS

---

A mis padres, Micaela Olvera González y Álvaro Sandoval Medel. Todos y cada uno de mis triunfos son de ellos, sin su amor, dedicación, confianza y apoyo no habría motor que me impulse para cumplir cada uno de mis sueños.

A mis abuelitos Merced y Lupita quienes no tuvieron otra cosa que amor y enseñanzas conmigo, para ustedes hasta el cielo.

A mi mami Chuche, que ha sido como una segunda madre para mí, siempre dándome sus consejos, su tiempo, su guía, su paciencia y su cariño inmenso.

A mis hermanas Paola e Ivonne, más allá de los lazos familiares, crecer a su lado ha sido un viaje y aprendizaje maravilloso. A mi cuñado Mario, quien se ha convertido en un hermano más. Su apoyo y consejos han sido parte esencial.

A mi familia. Tíos, primos y sobrinos. Especialmente Gigi, Tere, Martha, Vicky, Eve, Luis, Nena, Pedro, Gloria, Margarita, Fernando, Quica, José, Nico, Mary, Goya, Lucy, Fanny, Teresa, Mer, Gaby, Norma, Luis Raúl, Tony, Mau, Hannia, Caro, Ali.

A mis amigos: Angie, Areli, Cindy, Gerardo, Henar, Irene, Jessy, Karina, Mayra, Paola, Sarah, Sarahí y Vere.

A Maki, Iker, Sophie, Teo, Molly y Chris.

A la vida.

A Dios.

## RESUMEN

---

Las membranas de Ultrafiltración típicamente son utilizadas para separar compuestos de peso molecular elevado como proteínas, polisacáridos, entre otros. Éstas pueden ser modificadas para utilizarse como una alternativa en la separación de microsolutos como iones inorgánicos. Su principal ventaja con respecto a otros procesos con membranas como la Nanofiltración, es el menor consumo de energía durante el proceso de separación. El objetivo principal de la modificación de membranas es mejorar algunas de sus propiedades como selectividad, carga superficial, entre otras. Entre las técnicas de modificación que existen se encuentran los tratamientos ácido y alcalino, el recubrimiento superficial y el tratamiento con plasma. En este trabajo de tesis doctoral se probaron diferentes metodologías de modificación de membranas. A partir de tratamientos ácidos y alcalinos se logró incrementar la carga superficial de las membranas, sin embargo, su estructura sufrió daños importantes. Asimismo, se ha desarrollado una metodología de modificación de membranas de ultrafiltración de polifluoruro de vinilideno (PVDF) de carga positiva con poli(4-estirensulfonato de sodio) (PSS) y tratamiento con plasma de argón de una potencia de 10.2 W. Las membranas fueron caracterizadas morfológica, estructural y eléctricamente mediante las técnicas de potencial zeta, microscopía electrónica de barrido, energía dispersiva de rayos-X, análisis de imágenes, porometría de desplazamiento líquido-líquido, espectroscopía fotoelectrónica de rayos-X, microscopía de fuerza atómica, espectroscopía infrarroja ATR y espectroscopía Raman. Éstas caracterizaciones mostraron que: el PSS se depositó en las membranas mediante cargas electrostáticas, que el tratamiento con plasma produjo un cambio de fase en el PVDF estabilizando al PSS sobre la membrana logrando modificaciones permanentes, que las membranas modificadas tuvieron carga negativa, que hubo una reducción en el tamaño de poro de alrededor del 50 % y, que la separación de aniones se debió a interacciones electrostáticas. Por su parte, las caracterizaciones funcionales mostraron una disminución de la permeabilidad de agua debido a la presencia del PSS en la superficie y poros de las membranas. Asimismo, las membranas modificadas mediante esta técnica tuvieron porcentajes de retención observada de 41.29 % para nitratos, 49.28 % para cromatos ácidos, 59.35 % para la mezcla  $\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$  y 66.01 % para cromatos.

## ABSTRACT

---

Ultrafiltration membranes are typically used to separate high molecular weight compounds such as proteins, polysaccharides, among others. These can be modified to be used as an alternative in the separation of microsolute as inorganic ions. Its main advantage over other processes with membranes such as nanofiltration is the lower energy consumption during the separation process. The main objective of membrane modification is to improve some of its properties such as selectivity, surface charge, etc. Among the modification techniques that exists there are acid and alkaline treatments, surface coating and plasma treatment. In this doctoral thesis, different membrane modification methodologies were tested. The acid and alkaline treatments showed that the surface charge of membranes was increased, however its structure suffered significant damage. Likewise, a methodology for the modification of ultrafiltration membranes of polyvinylidene fluoride (PVDF) positively charged with sodium poly-4-styrenesulfonate (PSS) and argon plasma treatment of 10.2 W has been developed. Membranes were characterized morphologically, structurally and electrically by zeta potential, scanning electron microscope, energy dispersive X-ray, image analysis, liquid-liquid displacement porosimetry, X-ray photoelectron spectroscopy, atomic force microscopy, infrared spectroscopy ATR and Raman spectroscopy techniques. These characterizations showed that: the PSS is deposited on the membranes by electrostatic charges, the plasma treatment produced a phase change in the PVDF stabilizing the PSS on the membrane achieving permanent modifications, the modified membranes had a negative charge, there was a reduction in pore size about 50 % and, the separation of anions was due to electrostatic interactions. On the other hand, membranes modified by this technique showed observed retention percentages of 41.29% for nitrates, 49.28 % for acid chromates, 59.35 % for a mixture of  $\text{H}_2\text{PO}_4^- / \text{HPO}_4^{2-}$  and 66.01 % for chromates.



# ÍNDICE GENERAL

RESUMEN.....	7
ABSTRACT.....	8
ÍNDICE DE FIGURAS.....	13
ÍNDICE DE TABLAS.....	16
INTRODUCCIÓN.....	17
OBJETIVOS.....	20
<b>Objetivo General</b> .....	20
<b>Objetivos específicos</b> .....	20
Capítulo 1. FUNDAMENTO TEÓRICO.....	21
<b>1.1. Membrana. Ultrafiltración: estructura de las membranas y características del proceso de separación</b> .....	21
<b>1.1.1. Definición de membrana</b> .....	21
<b>1.1.2. Ultrafiltración</b> .....	21
<b>1.1.3. Estructura y características de membranas de ultrafiltración</b> .....	22
<b>1.2. Modificación de membranas</b> .....	23
<b>1.2.1. Modificaciones por tratamiento ácido o alcalino</b> .....	25
<b>1.2.2. Modificaciones mediante recubrimiento superficial</b> .....	26
<b>1.2.3. Modificaciones por tratamiento con plasma</b> .....	29
<b>1.3. Caracterización de membranas</b> .....	31
<b>1.3.1. Caracterización funcional</b> .....	32
<b>1.3.1.1. Flujo volumétrico de agua (<math>J_v</math>)</b> .....	32
<b>1.3.1.2. Flujo volumétrico de solutos</b> .....	33
<b>1.3.1.3. Coeficiente de permeabilidad de agua (<math>L_p</math>)</b> .....	33
<b>1.3.1.4. Coeficiente de retención observado (<math>R_{Obs}</math>) de solutos</b> .....	34
<b>1.3.1.5. Coeficiente de retención verdadero (<math>R</math>) de solutos</b> .....	34
<b>1.3.2. Caracterización de la composición, morfología y estructura</b> .....	35
<b>1.3.2.1. Espectroscopía infrarroja (IR)</b> .....	36
<b>1.3.2.2. Espectroscopía Raman</b> .....	38
<b>1.3.2.3. Microscopía electrónica de barrido (SEM)</b> .....	40
<b>1.3.2.4. Espectroscopía de energía dispersiva de rayos – X (EDS)</b> .....	41
<b>1.3.2.5. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)</b> .....	42
<b>1.3.2.6. Microscopía de fuerza atómica (AFM)</b> .....	43

1.3.2.8. Potencial zeta ( $\zeta$ ) .....	46
1.3.2.8. Porometría de desplazamiento líquido – líquido .....	47
Capítulo II. METODOLOGÍA .....	51
2.1. Tratamientos con ácidos minerales e hidróxido de sodio a membranas de Ultrafiltración... 51	51
2.1.1. Membranas.....	51
2.1.2. Lavado de membranas .....	52
2.1.2.1. Poliétersulfona GR60PP, Alfa Laval .....	52
2.1.2.2. Celulosa regenerada PLGC04710, Millipore .....	52
2.1.3. Sistema de filtración.....	53
2.1.4. Tratamientos con ácidos minerales y alcalino a membranas de Ultrafiltración.....	53
2.1.5. Caracterización de membranas de poliétersulfona y celulosa regenerada .....	53
2.1.5.1. Espectrometría infrarroja de reflectancia total atenuada (FTIR-ATR): identificación de grupos funcionales .....	54
2.1.5.2. Potencial zeta ( $\zeta$ ): Análisis de carga superficial.....	54
2.1.5.3. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) .....	54
2.1.5.4. Espectroscopía de Energía Dispersiva de Rayos-X: Análisis elemental .....	55
2.2. Modificación y caracterización de membranas de ultrafiltración de poli(fluoruro de vinilideno) con poli(4-estirensulfonato de sodio) (PSS) y tratadas con plasma.....	55
2.2.1. Membranas.....	55
2.2.2. Lavado de membranas de poli(fluoruro de vinilideno) .....	56
2.2.3. Sistema de filtración.....	56
2.2.4. Poli(4-estirensulfonato de sodio) (PSS) .....	56
2.2.5. Modificación de membranas .....	57
2.2.5.1. Concentración y peso molecular de PSS.....	57
2.2.5.2. Tratamiento con plasma .....	57
2.2.6. Caracterización funcional de las membranas.....	58
2.2.6.1. Flujo volumétrico de agua ( $J_v$ ) .....	58
2.2.6.2. Coeficiente de permeabilidad de agua ( $L_p$ ) .....	59
2.2.6.3. Flujo volumétrico y porcentaje de retención observado de disoluciones de cromatos .....	59
2.2.7. Estabilidad de las modificaciones .....	59
2.2.8. Desempeño de las membranas HFM-183+PSS+Ar-media en la separación de aniones: nitratos, cromatos ácidos y especies fosfatadas .....	61
2.2.9. Cuantificación de aniones .....	61

2.2.9.1. Cuantificación de especies de Cr(VI).....	61
2.2.9.2. Cuantificación de nitratos. ....	62
2.2.9.3. Cuantificación de especies fosfatadas .....	62
2.2.10. Caracterización morfológica, estructural y eléctrica de las membranas.....	62
2.2.10.1. Microscopía electrónica de barrido .....	63
2.2.10.2. Espectroscopía de energía dispersiva de rayos-X: composición elemental .....	63
2.2.10.3. Espectroscopía fotoelectrónica de Rayos-X.....	64
2.2.10.4. Microscopía de Fuerza Atómica.....	64
2.2.10.5. Espectroscopía infrarroja de reflectancia total atenuada: caracterización de grupos funcionales.....	64
2.2.10.6. Espectroscopía Raman: caracterización de grupos funcionales .....	65
2.2.10.7. Porometría de desplazamiento líquido – líquido.....	65
2.2.10.8. Caracterización de carga superficial: potencial zeta .....	67
Capítulo III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	68
3.1. Tratamientos con ácidos minerales e hidróxido de sodio a membranas de Ultrafiltración.....	68
3.1.1. Membranas de poliétersulfona 20 kDa (Alfa Laval, GR60PP) .....	68
3.1.1.1. Espectroscopía FTIR-ATR: Análisis estructural .....	68
3.1.1.2. Potencial zeta: Análisis de carga superficial.....	74
3.1.1.3. Microscopía Electrónica de Barrido: Observación superficial.....	78
3.1.2. Membranas de celulosa regenerada 10 kDa (Millipore, PLGC04710) .....	79
3.1.2.1. Potencial zeta: análisis de carga superficial .....	80
3.1.2.2. Microscopía Electrónica de Barrido: Caracterización superficial .....	83
3.1.2.3. Espectroscopía de Energía Dispersiva de Rayos-X: Análisis elemental .....	85
<b>3.2. Modificación y caracterización de membranas de ultrafiltración de poli(fluoruro de vinilideno) modificadas con poli(4-estirensulfonato de sodio) y tratadas con plasma .....</b>	<b>86</b>
3.2.1. Modificación de membranas .....	86
3.2.1.1. Concentración y peso molecular del PSS .....	86
3.2.1.2. Condiciones del plasma. Selección de gas y potencia.....	90
<b>3.2.2. Caracterización funcional de las membranas modificadas .....</b>	<b>94</b>
3.2.2.1. Estabilidad de las membranas modificadas .....	94
<b>3.2.2.2. Estabilidad de las membranas en disoluciones de alta fuerza iónica .....</b>	<b>99</b>
3.2.2.3. Desempeño de las membranas HFM-183+PSS+Ar-media en la separación de aniones: nitratos, cromatos ácidos y especies fosfatadas.....	99
3.2.3. Caracterización morfológica, estructural y eléctrica de las membranas .....	102

3.2.3.1. Potencial zeta: caracterización de carga superficial .....	102
3.2.3.2. Microscopía electrónica de barrido: observación de la sección transversal.....	104
3.2.3.3. Espectroscopía de energía dispersiva de rayos X: composición elemental .....	106
3.2.3.4. Porometría.....	109
<b>3.2.3.5. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos-X .....</b>	<b>115</b>
3.2.3.6. Microscopía de fuerza atómica: Rugosidad superficial y densidad espectral de potencia .....	121
3.2.3.7. Espectroscopía infrarroja de reflectancia total atenuada: caracterización de grupos funcionales .....	127
<b>3.2.3.8. Espectroscopía Raman .....</b>	<b>131</b>
Capítulo IV. CONCLUSIONES .....	136
BIBLIOGRAFÍA .....	139

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.01. Estructura general de membranas de ultrafiltración (adaptado de Baker R. W. [6]).....	22
Figura 1.02. Clasificación general de la modificación de membranas.....	24
Figura 2.01. Monómeros de a) Poliétersulfona y b) Celulosa regenerada.....	51
Figura 2.02. Monómero del poli(fluoruro de vinilideno).....	56
Figura 2.03. Monómero del poli(4-estirensulfonato de sodio).....	57
Figura 2.04. Esquema del dispositivo experimental de desplazamiento líquido – líquido (tomado de Calvo y col. [73]).....	66
Figura 3.01. Espectros FTIR-ATR de membranas de poliétersulfona (GR60PP) tratadas con ácido sulfúrico 5 mol/L. a) Sin tratamiento, b) 2 h, c) 4 h, d) 6 h y e) 8 h.....	69
Figura 3.02. Espectros FTIR-ATR de membranas de poliétersulfona (GR60PP) tratadas con ácido sulfúrico 10 mol/L. a) Sin tratamiento, b) 2 h, c) 4 h, d) 6 h y e) 8 h.....	70
Figura 3.03. Espectros FTIR-ATR de membranas de poliétersulfona (GR60PP) tratadas con ácido fosfórico 5 mol/L. a) Sin tratamiento, b) 2 h, c) 4 h, d) 6 h y e) 8 h.....	71
Figura 3.04. Espectros FTIR-ATR de membranas de poliétersulfona (GR60PP) tratadas con ácido fosfórico 10 mol/L. a) Sin tratamiento, b) 2 h, c) 4 h, d) 6 h y e) 8 h.....	72
Figura 3.05. Variación del potencial zeta en función del pH. Membranas tratadas con ácido sulfúrico 5 mol/L y 10 mol/L. (●) Poliétersulfona (GR60PP), (◆) H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 5 mol/L 2 h, (■) H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 5 mol/L 8 h, (▲) H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 10 mol/L 2 h y (◇) H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 10 mol/L 8 h.....	75
Figura 3.06. Variación del potencial zeta en función del pH. Membranas tratadas con ácido fosfórico 5 mol/L y 10 mol/L. (●) Poliétersulfona (GR60PP), (◆) H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> 5 mol/L 2 h, (■) H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> 5 mol/L 8 h, (▲) H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> 10 mol/L 2 h y (◇) H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> 10 mol/L 8 h.....	76
Figura 3.07. Interacción de la poliétersulfona con especies cargadas del ácido sulfúrico y ácido fosfórico.....	78
Figura 3.08. Micrografías de la observación superficial de membranas de poliétersulfona (GR60PP). a) sin tratamiento, b) H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 5 mol/L 8 h y c) H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> 5 mol/L 8 h.....	79
Figura 3.09. Variación del potencial zeta en función del pH. Membranas de celulosa regenerada (PLGC04710) tratadas con ácido fosfórico 5 mol/L. (●) PLGC04710, (◆) 12 h, (■) 24 h y (▲) 48 h.....	80
Figura 3.10. Variación del potencial zeta en función del pH. (●) Membranas de celulosa regenerada (PLGC04710), (◆) HCl 1 mol/L 12 h, (■) HCl 1 mol/L 24 h y (▲) HCl 1 mol/L 48 h, (◇) NaOH 1 mol/L 12 h, (□) NaOH 1 mol/L 24 h y (Δ) NaOH 1 mol/L 48 h.....	81
Figura 3.11. Mecanismo de hidrólisis ácida de la celulosa.....	83

Figura 3.12. Micrografías de SEM superficiales de las membranas de celulosa regenerada (PLGC04710): a) sin tratamiento, b) H3PO4 5 mol/L 48 h, c) HCl 1 mol/L 48 h y d) NaOH 1 mol/L 48 h.....	84
Figura 3.13. Membranas modificadas con PSS y utilizadas en la filtración de cromato. a) 2.10 g/L PSS, b) 20.85 g/L PSS.....	88
Figura 3.14. a) Variación de la permeabilidad debido a la inmersión en agua de las membranas modificadas. b) Variación relativa de la permeabilidad de agua después de los tratamientos alcalino y ácido de las membranas modificadas.....	95
Figura 3.15. Retención de cromato de la membrana modificada con PSS y las modificadas con PSS y tratadas con plasma de algún gas después de modificar y después de las pruebas de estabilidad.....	97
Figura 3.16. Retenciones observadas y verdaderas en función del flujo volumétrico de las disoluciones aniónicas evaluadas con membranas HFM-183+PSS+Ar-media.....	100
Figura 3.17. Variación del potencial zeta en función del pH. Membranas HFM-183 (●), HFM-183+PSS (◆) y HFM-183+PSS+Ar-media (■) .....	103
Figura 3.18. Micrografías de SEM de la sección transversal de las membranas a) HFM-183, b) HFM-183+PSS, c) HFM-183+PSS+Ar-media sin utilizar en la filtración, d) HFM-183+PSS+Ar-media utilizada en la filtración de cromato y e) HFM-183+PSS+Ar-media utilizada en la filtración de cromato ácido.....	105
Figura 3.19. Imágenes superficiales (izquierda) y curvas de la frecuencia de poros observados (derecha). Fila a) membrana HFM-183, Fila b) membrana HFM-183+PSS y Fila c) membrana HFM-183+PSS+Ar-media.....	110
Figura 3.20. Gráficas flujo en función de la presión (columna izquierda) y gráficas de distribución de permeabilidad (columna derecha). Fila a) Membranas HFM-183, fila b) HFM-183+PSS y fila c) HFM-183+PSS+Ar-media.....	113
Figura 3.21. Espectro XPS de la membrana HFM-183.....	116
Figura 3.22. Deconvolución del pico C1S de las membranas HFM-183, HFM-183+PSS y HFM-183+PSS+Ar.....	119
Figura 3.23. Imágenes topográficas de membranas a) HFM-183, b) HFM-183+PSS y c) HFM-183+PSS+Ar-media.....	122
Figura 3.24. Imágenes de contraste de fase de membranas a) HFM-183, b) HFM-183+PSS y c) HFM-183+PSS+Ar-media.....	122
Figura 3.25. Rugosidad en función del tamaño de barrido de las membranas: (▲) HFM-183, (■) HFM-183+PSS y (●) HFM-183+PSS+Ar-media.....	123
Figura 3.26. PSD <sub>1D-ISO</sub> en función de la frecuencia espacial. HFM-183 (rosa), HFM-183+PSS (verde) y HFM-183+PSS+Ar-media (morado).....	126

Figura 3.27. Espectros FTIR-ATR para a) película de PSS, b) membrana HFM-183, c) membrana HFM-183+PSS y d) membrana HFM-183+PSS+Ar-media.....	128
Figura 3.28. Espectros Raman de a) PVDF, b) membrana HFM-183, c) membrana HFM-183+PSS y d) membrana HFM-183+PSS+Ar-media.....	132
Figura 3.29. Estructuras del PVDF a) fase $\beta$ y b) fase $\alpha$ .....	133

## ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 2.01. Especificaciones de las membranas poliméricas utilizadas en los tratamientos ácidos y básico.....	51
Tabla 2.02. Condiciones de tratamiento con plasma y rótulos de las membranas.....	58
Tabla 2.03. Postratamientos aplicados a las membranas modificadas.....	60
Tabla 3.01. Composición elemental de las membranas de celulosa regenerada (PLGC04710), las tratadas con H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> 5 mol/L 48 h, con HCl 1 mol/L 48 h y con NaOH 1 mol/L 48 h.....	85
Tabla 3.02. Concentración de disoluciones de PSS utilizadas en la modificación de membranas y su retención cualitativa de cromato.....	87
Tabla 3.03. Resultados del porcentaje de Retención observado de cromato y tiempo de modificación en membranas modificadas con PSS 70 kDa y 1000 kDa.....	89
Tabla 3.04. Condiciones del tratamiento con plasma de argón, aire y dióxido de carbono en membranas modificadas con PSS.....	91
Tabla 3.05. Permeabilidad de agua ( $L_p$ ), flujo volumétrico ( $J_v$ ) y retención observada de cromato ( $R_{Obs}$ ) de las membranas modificadas con PSS, así como las modificadas con PSS y tratadas con plasma de argón, aire y dióxido de carbono de potencia media.....	91
Tabla 3.06. Permeabilidad de agua ( $L_p$ ), flujo volumétrico ( $J_v$ ) y retención observada de cromato ( $R_{Obs}$ ) de las membranas modificadas con PSS y tratadas con plasma de argón de potencias baja, media y alta.....	93
Tabla 3.07. Datos de los aniones permeados [97-100].....	100
Tabla 3.08. Análisis elemental por EDS de las muestras de la Figura 3.18.....	107
Tabla 3.09. Parámetros estadísticos de las distribuciones de tamaños de diámetro de poro con una distribución log-normal mostrados en la Figura 3.19.....	111
Tabla 3.10. Radio de poro ( $r_p$ ), diámetro de poro ( $d_p$ ) y peso molecular de corte (MWCO) obtenidos por porometría de desplazamiento líquido-líquido.....	114
Tabla 3.11. Composición elemental de las membranas HFM-183, HFM-183+PSS y HFM-183+PSS+Ar-media obtenida por XPS.....	116
Tabla 3.12. Deconvolución del pico C1s.....	119
Tabla 3.13. Deconvolución del pico N1s.....	121
Tabla 3.14. Rugosidad, pendientes de las rectas (Figura 3.26) y dimensión fractal.....	126



# INTRODUCCIÓN

---

El incremento de la actividad industrial y tecnológica ha traído como consecuencia la contaminación del agua. Esta contaminación se ha convertido en uno de los principales problemas de salud mundial, causando diversas infecciones y mortandad en todos los organismos vivos. Existen un gran número de contaminantes en el agua, entre los que se encuentran los de tamaño pequeño como son las especies iónicas, en estos, la comunidad científica a puesto mayor interés debido a que su recuperación o eliminación del agua es más difícil.

La tecnología de separación con membranas es ampliamente utilizada en el tratamiento de aguas, particularmente en los tratamientos secundarios y terciarios. Las membranas tienen la capacidad de separar e incluso eliminar contaminantes en un volumen pequeño, pueden ser reutilizadas y no generan subproductos como lodos, radicales libres, entre otros.

La nanofiltración y ósmosis inversa son los procesos con membranas más utilizados en la eliminación de iones del agua [1-3]. El mecanismo de separación de la nanofiltración es consecuencia de interacciones tanto electrostáticas como estéricas por lo que si se elige el tamaño de poro adecuado se tendrán altos porcentajes de retención. Por su parte, las membranas de ósmosis inversa tienen una capa activa densa, lo que impide el paso de casi cualquier especie que no sea agua. De los procesos con membranas que utilizan la presión como fuerza impulsora, la nanofiltración y ósmosis inversa son los que requieren de mayores presiones.

Las membranas de ultrafiltración, en cambio, utilizan menor energía en comparación con los procesos de nanofiltración y ósmosis inversa. Típicamente son utilizadas para separar macrosolutos en solución (proteínas, polisacáridos, etc.). Debido a su tamaño de poro no son capaces de separar especies pequeñas como iones inorgánicos. En ese sentido, la modificación de membranas se ha vuelto un interesante recurso tecnológico. Su principal ayuda es que se mejora la selectividad o incluso, se crean nuevas funciones de separación.

Esto puede ser alcanzado a través de la introducción de nuevos compuestos o grupos funcionales específicos para lograr una mayor afinidad y/o propiedades específicas para lograr separaciones más eficientes. Como resultado de la modificación, se obtienen membranas con alta selectividad que pueden ser aplicadas en distintas áreas del conocimiento como química analítica, medicina, reactores de membranas o sistemas de biorreactores, entre otros [4].

En la actualidad, se lleva a cabo la modificación de membranas de ultrafiltración, ya que se puede realizar la separación de especies tan pequeñas como iones inorgánicos. Existen diversas clasificaciones de los métodos de modificación de membranas, uno de ellos se divide en modificaciones químicas y físicas. Los métodos químicos involucran la modificación de la cadena principal del polímero de la membrana mediante reacciones químicas, lo que propicia la ruptura y/o formación de enlaces. Entre este tipo de modificaciones se encuentra la modificación de la cadena polimérica, la hidrólisis ácida o alcalina y las reacciones de injerto. Las modificaciones físicas por su parte implican la interacción entre el polímero de la membrana y el agente modificador sin formación o ruptura de enlaces. Un ejemplo de las modificaciones físicas es utilizar una mezcla de polímeros para recubrir la membrana.

Por otra parte, la caracterización de membranas antes y después del proceso de modificación es clave para elucidar factores importantes como uniformidad, reproducibilidad, estabilidad y control del proceso [5].

Esta tesis doctoral se planteó la modificación de membranas poliméricas de ultrafiltración, mediante la introducción de nuevos grupos funcionales y/o compuestos cargados negativamente. Con la modificación las membranas mejorarían la retención de aniones inorgánicos debido a un cambio en su carga superficial, así como de una reducción del peso molecular de corte. Por lo que, el mecanismo de separación de las membranas modificadas sería más complejo, ya que involucraría las interacciones electrostáticas, este mecanismo es propio de las membranas de nanofiltración. Al mismo tiempo, conservarían el peso molecular de corte de las membranas de ultrafiltración y el consumo de energía de este

proceso.

Las técnicas de modificación fueron evaluadas funcionalmente, es decir, buenos porcentajes de retención y poca pérdida de flujo. También fueron caracterizadas en su composición elemental, morfología superficial y transversal, carga superficial y tamaño de poros.

El documento está dividido en cuatro capítulos: En el Capítulo I, se presentan los aspectos generales de las membranas de ultrafiltración, los principales tipos de modificaciones de membranas y las técnicas de caracterización utilizadas en esta investigación.

El Capítulo II, describe de manera detallada los aspectos metodológicos de los tratamientos ácidos y básicos, de las modificaciones con PSS y tratamientos con plasma y las caracterizaciones realizadas en el desarrollo del trabajo de investigación.

En el Capítulo III, se muestran y discuten en detalle los resultados obtenidos a partir de las metodologías de los tratamientos ácidos y básicos, de las modificaciones con PSS y tratamientos con plasma y las caracterizaciones descritas en el Capítulo II.

Por último, en el Capítulo IV, se exponen las conclusiones obtenidas a partir del desarrollo del trabajo de investigación.

# OBJETIVOS

---

## Objetivo General

Modificar y caracterizar membranas poliméricas de ultrafiltración para aplicarlas en la separación de aniones en disoluciones acuosas.

## Objetivos específicos

1. Modificar membranas de ultrafiltración a través de tratamientos ácidos y básico.
2. Modificar membranas de ultrafiltración mediante recubrimiento superficial y tratamiento con plasma.
3. Caracterizar las membranas y evaluar los posibles cambios superficiales, estructurales y de composición.
4. Aplicar las membranas modificadas en la separación de aniones en disolución, para evaluar la eficiencia y estabilidad de la modificación.

## Capítulo I. FUNDAMENTO TEÓRICO

---

### 1.1. Membrana. Ultrafiltración: estructura de las membranas y características del proceso de separación

#### 1.1.1. Definición de membrana

Una membrana es una barrera física que separa dos fases, restringiendo o favoreciendo el transporte de especies de manera selectiva. Estas pueden ser homogéneas o heterogéneas, de estructura simétrica o asimétrica, porosa o densa, líquida o sólida, neutra o con carga. Su espesor puede variar de 100 nm y hasta mayores de 1 cm. Asimismo, la resistencia eléctrica va de algunos megaohms a una fracción de 1 ohm. El transporte de masa a través de una membrana puede ser causada por convección o por difusión de moléculas individuales inducidas por un campo eléctrico, o un gradiente de concentración, presión o temperatura [6-8].

#### 1.1.2. Ultrafiltración

La ultrafiltración (UF), es un proceso con membranas capaz de separar moléculas en disolución según su tamaño, es decir, basado en un efecto tamiz. Comúnmente son utilizadas en la separación de macrosolutos, por ejemplo: proteínas, azúcares de alto peso molecular, péptidos grandes, etc. Pueden llevar a cabo la separación de partículas de tamaños 0.1 – 0.001  $\mu\text{m}$ . Utilizan una presión entre 1 y 10 bar como fuerza impulsora. Por otro lado, el disolvente, sales e iones permean a través de la membrana. Por lo cual, la ultrafiltración se utiliza para concentrar macrosolutos [6-9].

La ultrafiltración a escala laboratorio, fue desarrollada en Alemania alrededor de la década de 1930. Su aplicación industrial fue hasta 1960 en Estados Unidos, principalmente en la

concentración de macromoléculas [7].

### 1.1.3. Estructura y características de membranas de ultrafiltración

Las membranas de ultrafiltración son típicamente estructuras asimétricas hechas mediante el proceso de inversión de fase de Loeb-Sourirajan. Tienen una capa superficial finamente porosa llamada capa activa, tiene un espesor entre 0.1 y 1  $\mu\text{m}$ . Los diámetros de poro de la capa activa miden entre 10 y 1000  $\text{Å}$ . Esta capa está soportada en un sustrato microporoso de aproximadamente 125  $\mu\text{m}$  de espesor [6,8,9]. En la capa superficial se lleva a cabo la separación mientras que, por su parte, el sustrato microporoso proporciona soporte y resistencia mecánica [7-9]. La Figura 1.01 muestra la estructura general de una membrana de ultrafiltración.

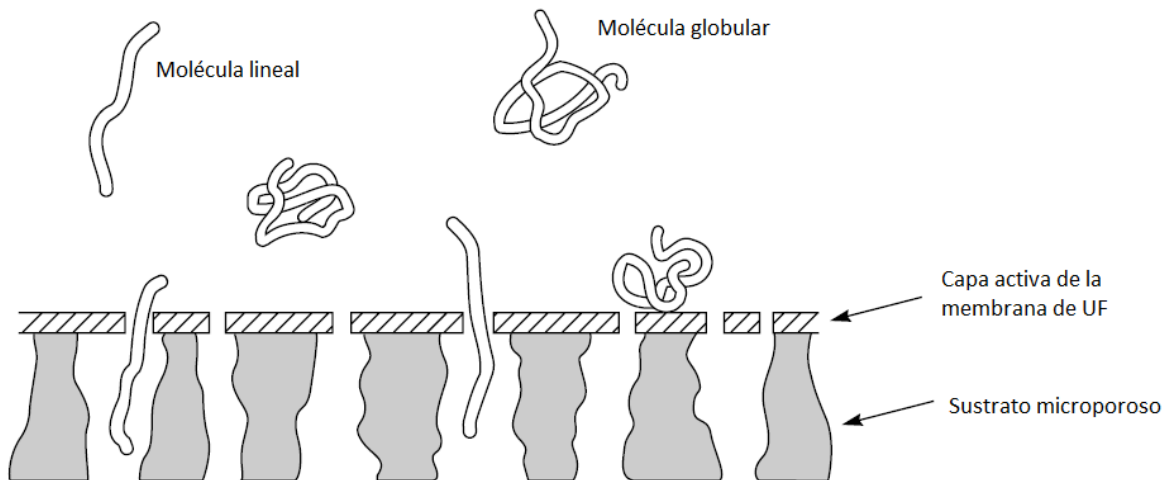


Figura 1.01. Estructura general de membranas de ultrafiltración (adaptado de Baker R. W. [6]).

Ya que en la capa activa se encuentran los poros más pequeños, una vez que el soluto penetra a través de estos, éste atraviesa fácilmente la membrana hasta el otro lado, ya que los canales más amplios del soporte no impiden su paso a través de la membrana [7,8].

En la ultrafiltración, el tamaño de los poros es generalmente expresado como el peso molecular de corte en kilodalton (MWCO, por sus siglas en inglés de *molecular weight cut-off*). Éste se estima tomando como referencia el peso de una molécula (generalmente proteínas) de conformación globular que al menos el 90% es rechazada por la membrana [6,7,9,10].

Muchas de las membranas de ultrafiltración están hechas de polímeros. Sin embargo, hay membranas que son preparadas de materiales cerámicos, líquidas, híbridas, entre otras. Las membranas poliméricas generalmente son obtenidas por un proceso de inversión de fase. En principio, se puede utilizar cualquier mezcla polimérica, aunque los polímeros más utilizados son poliacrilonitrilo (PAN), polisulfona (PS), polietersulfona (PES), poli(fluoruro de vinilideno) (PVDF), algunas amidas aromáticas y acetato de celulosa (CA) [6,10]. Las membranas poliméricas con configuración en hojas planas (*flat-sheet*) y tubulares suelen ser las más utilizadas [8].

## 1.2. Modificación de membranas

El polímero utilizado en la fabricación de la membrana ocasiona que éstas tengan propiedades muy definidas, tales como hidrofilidad, estabilidad química y térmica, principalmente.

La mayoría de los polímeros utilizados en la preparación de membranas suelen tener buena estabilidad química y térmica, lo que las hace resistentes y duraderas en algunas de las aplicaciones. Sin embargo, suelen ser hidrófobas por lo que su compatibilidad química con ciertas disoluciones disminuye, favoreciendo también el ensuciamiento.

La modificación es un amplio campo de estudio en la tecnología de membranas. En sus inicios, la modificación de membranas se enfocaba principalmente en disminuir esa característica hidrofóbica y con ello reducir también el fenómeno de ensuciamiento.

Actualmente, las diversas técnicas de modificación existentes han sido desarrolladas para

mejorar e incluso crear ciertas propiedades específicas en las membranas, es decir, “a medida”. Las áreas de aplicación son muy diversas: biológicas, energéticas, ambientales y tecnológicas.

La modificación de las membranas se puede realizar antes, durante o después de la preparación. Como se mencionó anteriormente, las modificaciones pueden ser físicas o químicas. En las modificaciones físicas no hay un cambio en la estructura química de la membrana, es decir, no hay ruptura o formación de nuevos enlaces. En cambio, una modificación química implica el rompimiento y/o formación de enlaces. En la Figura 1.02 se muestra la clasificación general de los métodos de modificación de membranas.

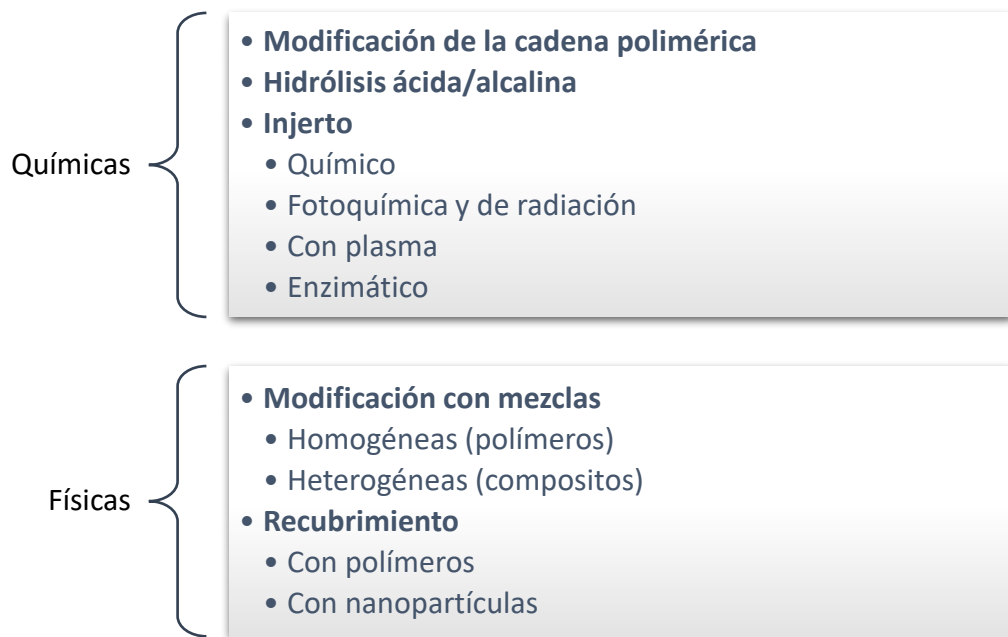


Figura 1.02. Clasificación general de la modificación de membranas.

De las distintas técnicas de modificación mostradas en la Figura 1.02, se profundizará en las modificaciones por hidrólisis o tratamiento ácido/alcalino, por recubrimiento superficial y el injerto por tratamiento con plasma.



### 1.2.1. Modificaciones por tratamiento ácido o alcalino

El tratamiento con un ácido mineral favorece la incorporación de grupos funcionales con carga negativa a la membrana o bien, hidroliza grupos funcionales del polímero. Los álcalis por su parte solamente hidrolizan grupos funcionales. Dada la naturaleza de los ácidos y los álcalis, estas modificaciones se realizan en solución acuosa.

Las modificaciones se llevan a cabo en membranas ya preparadas y la metodología mediante inmersión de éstas en la disolución ácida o básica. Si el objetivo es hidrolizar el polímero, este debe tener algún grupo funcional de su cadena capaz de hidrolizarse. Suelen emplearse membranas de poliacrilonitrilo, acetato de celulosa y poliamida en su mayoría [11-13]. En cambio, si el objetivo es adicionar grupos funcionales cargados, bastará que un átomo interactúe con el ácido, algunos autores suelen referirse a esto como hidrólisis parcial [14,15].

Zhang y col. [16] y Yang y Tong [17], estudiaron la hidrólisis alcalina del poliacrilonitrilo, en ambos trabajos fueron utilizadas distintas temperaturas y concentraciones de hidróxido de sodio. En un estudio similar Choi y col. [11], reportaron que al incrementar el tiempo de tratamiento se incrementa el porcentaje de hidrólisis.

Wang y col. [18], realizaron la hidrólisis alcalina en membranas de ultrafiltración de poliacrilonitrilo. Para ello, utilizaron cloruro de zinc ( $ZnCl_2$ ) y un tratamiento térmico para disminuir el tamaño de los poros, enseguida realizaron la hidrólisis con hidróxido de sodio 1 mol/L. De acuerdo con sus resultados, la disminución ocurrió debido a la interacción de enlaces covalentes coordinados entre el nitrógeno del grupo nitrilo y el zinc. Obteniendo la hidrólisis de los grupos nitrilo y membranas de nanofiltración.

Los mismos autores en un estudio posterior [19], primero llevaron a cabo la hidrólisis alcalina y después el tratamiento con cloruro de zinc y térmico. Según sus resultados, no afectó el orden entre la hidrólisis y el tratamiento con cloruro de zinc y térmico, debido a que en ambos casos obtuvieron la hidrólisis de los grupos nitrilo y membranas de nanofiltración.

También es posible realizar la hidrólisis ácida en membranas de poliamida. Para ello, se han utilizado ácidos minerales como el fluorhídrico (HF), el sulfúrico ( $H_2SO_4$ ) y el fosfórico ( $H_3PO_4$ ) [20,21].

En un par de estudios de González y col. [14,15], utilizaron membranas de nanofiltración de poliamida y las trataron con ácido fosfórico, ácido fluorhídrico y una mezcla de ambos. Sumergieron las membranas en las distintas disoluciones durante 14 y 35 días. De acuerdo con sus resultados, el ácido fluorhídrico favoreció un mayor incremento en la carga negativa de la membrana. El ácido fosfórico, por otra parte, disminuyó la carga negativa, mientras que, la mezcla de ambos ácidos aumentó la carga negativa. El incremento de la carga se atribuyó a la hidrólisis parcial de la poliamida y a una hidrólisis total la disminución de la carga. Los autores propusieron una estructura de la hidrólisis parcial, en la que el ácido interacciona con el oxígeno del grupo funcional amida.

Yu y col. [22] realizaron la hidrólisis alcalina de membranas de nanofiltración de triacetato de celulosa, seguido de la carboximetilación con ácido monocloroacético ( $ClCH_2COOH$ ). Los tiempos de reacción en cada etapa fueron de algunos minutos y las membranas modificadas tuvieron mejoras en su desempeño funcional, así como un incremento en el tamaño de los poros.

### 1.2.2. Modificaciones mediante recubrimiento superficial

El recubrimiento superficial de membranas es una técnica de modificación muy utilizada. Consiste en la deposición por adsorción de una película selectiva sobre la capa activa de la membrana [23]. La nueva capa suele estar hecha de nanopartículas de compuestos inorgánicos o bien, de algún surfactante o polímero.

A través de esta técnica generalmente se modifica la carga superficial o la hidrofiliidad de la membrana. Con ello es posible variar de manera específica las propiedades de retención o bien, reducir el ensuciamiento en una aplicación concreta. La modificación es sencilla, suele

realizarse por inmersión o filtración. No se requiere de instrumentación adicional por lo que su costo no es alto. La principal desventaja de las modificaciones por recubrimiento es que suelen ser temporales, por lo que funcionan bien en un periodo de tiempo corto, debido a lo débil de las interacciones entre la membrana y el compuesto utilizado [24]. A continuación, se presentan algunos estudios realizados, las membranas y compuestos utilizados en la modificación, así como sus principales resultados y conclusiones.

Ma y col. [25] realizaron la modificación de membranas de poliétersulfona a través de su recubrimiento con alcohol polivinílico (PVA). Esto incrementó la hidrofiliidad y mejoraron las propiedades antiensuciamiento de las membranas debido a la reticulación formada por el alcohol polivinílico, también ocasionó una ligera disminución del flujo.

En un estudio de Reddy y col. [26], se adsorbió poli(4-estirensulfonato de sodio) (PSS) en membranas de ultrafiltración, mediante filtración durante aproximadamente dos horas. Se comparó la resistencia al ensuciamiento de membranas sin modificar y modificadas. Los resultados mostraron que la modificación, disminuye el ensuciamiento.

Aravind y col. [27], también utilizaron el PSS, así como quitosano en el recubrimiento capa por capa (LBL, *layer by layer* por sus siglas en inglés) en membranas de poliétersulfona. Las membranas se evaluaron funcionalmente, mostrando altos valores de flujo y buena selectividad de proteínas. Un factor importante en la velocidad de transporte de proteínas fue el espesor de las capas, así como el pH de la disolución. Los mejores resultados se obtuvieron con nueve bicapas de quitosano – PSS.

La deposición capa por capa de polielectrolitos catiónicos y aniónicos de manera alternada en membranas de ultrafiltración, puede lograr la obtención de membranas similares a las de nanofiltración, con capacidad de separación de iones.

Ouyang y col. [28] realizaron modificaciones capa por capa mediante la adsorción de manera alterna de polianiones y policationes sobre un soporte de alúmina porosa. Utilizaron dos pares polianión-polication, adsorbiendo en cada caso cinco bicapas, PSS/poli(cloruro de alilamina) protonada y PSS/poli(cloruro de dialildimetilamonio). Las

membranas de nanofiltración resultantes, fueron aplicadas en la retención de iones sodio y calcio, alcanzando una retención de cloruro de calcio de 95 % y un flujo de la solución de  $0.85 \text{ m}^3/(\text{m}^2 \text{ día})$ .

Deng y col. [29], realizaron un estudio similar con modificaciones por recubrimiento capa por capa, utilizaron membranas de ultrafiltración de poliacrilonitrilo. Reportaron el uso del copolímero PSS-co-ácido maleico (PSS-co-MA) y poli(clorhidrato de alilamina) (PAH), así como PSS-co-MA y PSS. Luego de la modificación obtuvieron membranas de nanofiltración, alcanzando retenciones de sulfato de sodio de 91.4 % y un flujo de la solución de  $28.6 \text{ L/m}^2\text{h}$ , la presión utilizada fue de 0.2 MPa.

Hong y col. [30,31], reportaron un par de estudios en los que utilizaron alúmina porosa como soporte en modificaciones capa por capa, con el par PSS/PAH realizaron la separación de algunos aminoácidos, mientras que con el par PSS/poli(cloruro de dialildimetilamonio) (PDADMAC) separaron fosfatos. Ambos estudios mostraron buenos resultados de retención, selectividad y flujo de las disoluciones.

Los pares de los polímeros PSS/PAH protonada y PSS/PDADMAC también fueron probados por Malaisamy y col. [32] en la modificación de membranas de ultrafiltración de poliétersulfona. Los autores reportaron que el peso molecular de corte de las membranas disminuye, logrando así rechazar iones cloruro y sulfato al utilizar los polímeros PSS/PDADMAC.

En las modificaciones por recubrimiento también se han utilizado compuestos inorgánicos. Bae y col. [33], recubrieron membranas de ultrafiltración de poliétersulfona sulfonada (SPES) con nanopartículas de dióxido de titanio. Sus resultados mostraron que la cantidad y velocidad de ensuciamiento disminuye con la modificación.

Kochkodan y col. [34], recubrieron membranas de polisulfona, poliétersulfona y celulosa regenerada con partículas de dióxido de titanio y las irradiaron con luz UV. Las membranas fueron aplicadas para comprobar el efecto bactericida en agua natural. Los autores hallaron

que el flujo de las membranas modificadas se incrementa, en comparación con el de la membrana control modificada con dióxido de titanio sin ser irradiada.

### 1.2.3. Modificaciones por tratamiento con plasma

En 1929 el físico Irving Langmuir se refirió al plasma como un gas ionizado. Actualmente, una definición más precisa de plasma es: un gas parcialmente ionizado que está compuesto por partículas como átomos y moléculas neutras, electrones, fotones, cationes, aniones y radiación electromagnética [35].

Cualquier elemento o compuesto que pueda entrar en fase gaseosa puede ser utilizado para la formación de plasma [36]. La formación del plasma se lleva a cabo cuando un elemento o compuesto en estado gaseoso se disocia, ioniza o excita. Los elementos en que fueron separados durante la producción del plasma sufren una recombinación y vuelven a su estado original una vez que la fuente de generación de plasma es retirada [35].

La modificación de membranas se realiza con plasmas fríos y tienen como característica que la temperatura de los electrones es mayor a la de los iones, átomos y demás partículas pesadas. Suelen ser producidos por un arco eléctrico o mediante descargas de radiofrecuencia de alta intensidad [37,38].

Los plasmas que son producidos mediante descargas eléctricas se les llama descargas luminosas y son un tipo de plasma frío. Las descargas luminosas se generan mediante corriente directa o también, aplicando distintas oscilaciones al campo eléctrico. Dichas oscilaciones generalmente se encuentran en la porción del espectro de la radiofrecuencia [37].

El tratamiento con plasma generalmente se utiliza para obtener la modificación de la estructura molecular superficial o la sustitución atómica. En ambos casos, el seno de la membrana permanece sin cambios. Por lo que resulta útil en la modificación de las propiedades superficiales de manera permanente [37,38].

Debido a las colisiones entre las especies generadas por el plasma y la superficie de la membrana, estas pueden generar radicales libres debido al rompimiento de los enlaces covalentes propios de la membrana, los cuales, dependiendo del gas ionizado pueden generar otro tipo de reacciones tales como la polimerización, injerto, entrecruzamiento o degradación del material [37,38,39].

En general, gases como argón [40,41], nitrógeno [40,42] u oxígeno [40,43,44] han sido utilizados para la generación de plasma para la modificación de membranas con el objetivo de incrementar la hidrofiliidad de las mismas [40,45,46]. Mientras que, plasmas de amoníaco [40,47] y dióxido de carbono [48,49] llevan a cabo la funcionalización.

El tratamiento con plasma puede resultar agresivo con el polímero, causando la degradación de este. Esto depende de gas utilizado, así como del tiempo y potencia utilizados durante el tratamiento.

Wavhal y Fisher [41], utilizaron plasma de argón en el tratamiento de membranas de ultrafiltración de poliétersulfona. Utilizaron potencias del plasma de 25 W, 40 W y 50 W, mientras que, los tiempos de tratamiento fueron de 5 – 360 s. Posteriormente fueron expuestas por separado, a vapor de ácido poliacrílico (PAA) y ácido acrílico (AA) para realizar el injerto, el tiempo de exposición fue de 5 – 45 min. De acuerdo con sus resultados en la ultrafiltración de proteínas, las membranas en las que se utilizó el ácido acrílico tuvieron mejores propiedades de antiensuciamiento.

En un estudio similar de los mismos autores [50], utilizaron plasma de argón y vapor de acrilamida (AAm). El tratamiento con plasma tuvo una potencia de 40 W y el tiempo fue de 1 – 10 min. La exposición a la acrilamida fue de 60 min. Las membranas obtenidas mejoraron en sus propiedades hidrofílicas y de resistencia al ensuciamiento. El grado de injerto dependió del tiempo de tratamiento con plasma de argón. Las imágenes obtenidas por microscopía electrónica de barrido mostraron que hubo una ligera modificación en la estructura porosa sin causar daño superficial.

Steen y col. [51,52], en un par de estudios trataron con plasma vapor de agua membranas de polisulfona, poliétersulfona y polietileno. En el primer estudio, fueron probados distintas potencias (5 – 50 W) y tiempos de tratamiento (0.25 – 10 min). Mientras que, en el segundo estudió se mantuvieron las condiciones del plasma constantes (25 W y 2 min). La humectabilidad de las membranas mejoró, sin embargo, el tratamiento dependió del material de la membrana. Concluyeron que las modificaciones son permanentes en membranas de polisulfona y poliétersulfona.

Pozniak y col. [53], modificaron membranas de ultrafiltración de polisulfona con plasma de n-butilamina ( $n\text{-BuNH}_2$ ) y  $n\text{-BuNH}_2$ /argón. Las condiciones del plasma para ambos tratamientos fueron una potencia de 60 W y un tiempo de 0.5 – 10 min. De acuerdo con sus resultados, la presencia de argón en el ambiente del plasma lo hace más agresivo con el polímero de la membrana, incrementando el tamaño de los poros. Ambos plasmas injertan en su mayoría grupos amino, por lo que las membranas se cargaron positivamente en condiciones ácidas.

Bryjak y col. [54], utilizaron plasmas de amoníaco y una mezcla amoníaco/argón en la modificación de membranas de polisulfona. La potencia del plasma fue de 60 W y el tiempo de tratamiento fue de 0.5 – 10 min. La mezcla amoníaco/argón introdujo grupos funcionales con nitrógeno y oxígeno, aunque el plasma resultó agresivo, causando perforaciones en la membrana. Mientras que, el plasma de amoníaco fue más suave y no ocasionó daño a las membranas. Ambos plasmas aumentaron el tamaño de los poros. Las pruebas de desempeño funcional mostraron un mejor desempeño en las membranas tratadas con plasma de amoníaco.

### 1.3. Caracterización de membranas

La caracterización de las membranas antes y después de la modificación es de gran importancia, ya que permite comparar y verificar los distintos cambios de composición, morfología, estructura y desempeño.

Además, son de gran ayuda en la comprensión o predicción de los fenómenos físicos y químicos que se llevan a cabo con la modificación o bien, durante el proceso de filtración. Los métodos de caracterización de membranas pueden ser clasificados en:

- Funcionales.
- Composicionales, morfológicos y estructurales.

Actualmente, existen una gran cantidad de técnicas de caracterización disponibles, a continuación, se describen aquellas utilizadas en este trabajo.

### 1.3.1. Caracterización funcional

Ya que el propósito de una modificación es obtener membranas con nuevas propiedades, la caracterización de su desempeño funcional es de suma importancia pues indica de manera práctica la eficiencia de la modificación. La caracterización funcional de membranas consiste en la medición de parámetros como el flujo volumétrico de agua, permeabilidad de agua, coeficiente de retención de solutos y flujo volumétrico de solutos.

#### 1.3.1.1. Flujo volumétrico de agua ( $J_v$ )

El flujo volumétrico de agua o velocidad de permeación de agua se define como el volumen de agua que permea a través de la membrana por unidad de área y tiempo. De manera microscópica observaríamos que, el flujo es la suma de todos los flujos a través de los poros individuales de la membrana [6,7]. Este parámetro puede ser calculado de manera experimental a partir de la fórmula:

$$J_v = \frac{V}{A t} \quad (1.01)$$



Donde,  $J_v$  es el flujo volumétrico de agua en m/s;  $V$  el volumen de permeado en m<sup>3</sup>;  $A$  es el área de filtración efectiva de la membrana en m<sup>2</sup> y  $t$  es el tiempo en s. Aunque se recomienda el uso del Sistema Internacional, otras unidades suelen utilizarse para representar el flujo volumétrico: L/m<sup>2</sup> h, L/m<sup>2</sup> día, gal/pie<sup>2</sup> día y cm<sup>3</sup>/cm<sup>2</sup> h.

### 1.3.1.2. Flujo volumétrico de solutos

De manera similar al flujo volumétrico de agua, el flujo volumétrico de un soluto es el volumen de la solución que pasa a través de la membrana por unidad de área y tiempo. Esto es cierto para soluciones diluidas, cuyas viscosidades y coeficientes de difusividad de soluto no sean significativos [6,7]. En el cálculo del flujo volumétrico de solutos que cumplen con las condiciones mencionadas de concentración, viscosidad y coeficientes de difusividad se emplea la Ecuación 1.01.

### 1.3.1.3. Coeficiente de permeabilidad de agua ( $L_p$ )

En procesos como la ultrafiltración, el flujo de agua de una membrana depende de la presión aplicada, ya que su fuerza motriz es la presión. Por lo que, el coeficiente de permeabilidad del agua o simplemente permeabilidad del agua ( $L_p$ ) se define como el flujo volumétrico de agua de una membrana por unidad de presión.

El cálculo de este parámetro suele realizarse a partir de mediciones experimentales de flujo volumétrico a distintas presiones aplicadas. Con los valores experimentales se elabora una gráfica del flujo volumétrico en función de la presión, obteniéndose una línea recta cuyo origen es el punto [0, 0] y la pendiente de dicha recta será el coeficiente de permeabilidad de agua. Esto es cierto para sistemas ideales que obedecen la Ley de Fick.

#### 1.3.1.4. Coeficiente de retención observado ( $R_{Obs}$ ) de solutos

El coeficiente de retención observado ( $R_{Obs}$ ) o aparente es el más utilizado y suele referirse a él simplemente como retención. Se define como la cantidad relativa de soluto que no permea la membrana. Éste término es utilizado para soluciones diluidas que consisten en el disolvente (generalmente agua) y el o los solutos. El soluto es parcial o completamente retenido por la membrana, mientras que, el agua pasa libremente a través de ésta. El parámetro es adimensional, por lo que no depende de las unidades en las que se exprese la concentración [7,55].

El coeficiente de retención observado puede calcularse a partir de las concentraciones de las fracciones permeadas mediante la ecuación:

$$R_{Obs} = 1 - \frac{C_p}{C_f} \quad (1.02)$$

Donde  $R_{Obs}$  es el coeficiente de retención observado;  $C_p$  es la concentración del soluto en el permeado y  $C_f$  es la concentración final o del retenido de soluto.

#### 1.3.1.5. Coeficiente de retención verdadero (R) de solutos

De igual manera que el coeficiente de retención observado de solutos, el coeficiente de retención verdadero representa la cantidad relativa de soluto que no permeó la membrana, sin embargo, involucra distintos parámetros.

En el cálculo del coeficiente de retención verdadero se toma en cuenta la concentración que está directamente en contacto con la membrana, es decir, la polarización de concentración ( $C_m$ , que es mayor a la  $C_f$  utilizada en el cálculo de la  $R_{Obs}$ ). De esta manera, la retención verdadera se define como:

$$R = 1 - \frac{C_p}{C_m} \quad (1.03)$$

En el modelo de película (*film model*), se asume que la concentración disminuye desde  $C_m$  en la superficie de la membrana hasta  $C_f$  a una distancia  $\delta$  dentro de la fase de alimentación. Esta hipótesis lleva a un flujo volumétrico de permeado ( $J_v$ ) por unidad de área expuesta, dado por:

$$J_v = K_m \ln \frac{C_m - C_p}{C_f - C_p} \quad (1.04)$$

Donde  $K_m$  es el coeficiente de transferencia de masa de la celda, este parámetro puede ser calculado a partir de la ecuación:

$$K_m = A \gamma_c^{2\alpha-1} \rho^{\alpha-\beta} \eta^{\beta-\alpha} D^{1-\beta} \omega^\alpha \quad (1.05)$$

Donde  $A = 0.241$  para la celda utilizada,  $\gamma_c = 25.5$  mm es el radio de la celda circular,  $\alpha = 0.75$  y  $\beta = 1/3$  son los parámetros de correlación de Sherwood,  $\rho$  y  $\eta$  son la densidad y viscosidad (para concentraciones diluidas pueden suponerse los del agua),  $D$  es el coeficiente de difusión y  $\omega$  es la velocidad angular de agitación. Por lo que se puede obtener la  $R$  a partir de la  $R_{obs}$ . mediante la ecuación [55,56]:

$$\ln \left( \frac{1-R}{R} \right) = \ln \left( \frac{1-R_{obs}}{R_{obs}} \right) - \frac{J_v}{K_m} \quad (1.06)$$

### 1.3.2. Caracterización de la composición, morfología y estructura

Dado que con la modificación se introducen nuevos componentes en la capa activa, su composición, morfología o estructura pueden sufrir cambios. Las técnicas utilizadas fueron espectroscopía infrarroja, espectroscopía Raman, microscopía electrónica de barrido, espectroscopía de energía dispersiva de rayos-X, espectroscopía fotoelectrónica de rayos-X, potencial zeta, porometría y microscopía de fuerza atómica.

### 1.3.2.1. Espectroscopía infrarroja (IR)

Una de las técnicas espectroscópicas vibracionales para la caracterización de membranas es la espectroscopía infrarroja (IR). Por lo general, se caracterizan compuestos orgánicos, aunque, algunos cationes poliatómicos y algunos aniones pueden dar espectros útiles [57,58]. Esta técnica es ampliamente utilizada para caracterizar la composición química de membranas [59,60], así como para verificar interacciones entre distintos compuestos o la introducción de nuevos grupos funcionales. Tal es el caso de las membranas modificadas [61,62].

#### 1.3.2.1.1. Proceso de absorción infrarroja

Dos componentes importantes del proceso de absorción de IR son la frecuencia de radiación y el momento dipolar de la molécula. Para que la energía sea transferida de un fotón infrarrojo a la molécula a través de la absorción, la vibración molecular debe causar un cambio en el momento dipolar de la molécula. En otras palabras, para que la molécula sea activa en infrarrojo, debe existir un cambio en el momento dipolar durante la vibración [57,58].

El momento dipolar de una molécula es una función de la magnitud de las cargas atómicas y sus posiciones. Los momentos dipolares de moléculas sin carga derivan de cargas parciales en los átomos y pueden ser determinadas a partir de cálculos de orbitales moleculares. Como una simple aproximación, las cargas parciales pueden estimarse comparando las electronegatividades de los átomos. Las moléculas diatómicas homonucleares, no tienen momento dipolar y son inactivas en infrarrojo (aunque activas en Raman), mientras que las moléculas diatómicas heteronucleares tienen momentos dipolares y vibraciones activas para IR [57,58].

#### 1.3.2.1.2. Modos de vibración

Las transiciones entre los distintos estados energéticos producen las vibraciones de los enlaces químicos entre átomos y han sido nombradas en dos grupos: de alargamiento ( $\nu$ ) y deformación ( $\delta$ ). Las vibraciones de alargamiento (*stretching* en inglés) a su vez, se dividen en simétricas ( $\nu_{\text{sim}}$ ) y asimétricas ( $\nu_{\text{asim}}$ ). Por su parte, las vibraciones de deformación se dividen en tijereo ( $\sigma$ , *scissoring* en inglés), sacudimiento ( $\rho$ , *rocking* en inglés), meneo ( $\omega$ , *wagging* en inglés) y torsión ( $\tau$ , *twisting* en inglés). Las formas de vibración de tijereo y sacudimiento se hallan en el plano, mientras que las formas de meneo y torsión fuera del plano [58].

#### 1.3.2.1.3. Reflectancia Total Atenuada (ATR)

La reflectancia total atenuada (ATR, por sus siglas en inglés *attenuated total reflectance*) es un método de muestreo de contacto que involucra un elemento de reflexión interna (*internal reflection element*, IRE) con un alto índice de refracción y excelentes propiedades de transmisión infrarrojas. La reflectancia total atenuada es utilizada para medir los espectros IR de superficies o de materiales que son demasiado gruesos o que absorben fuertemente para ser analizados por métodos de transmisión más tradicionales. Por lo que, las membranas suelen ser caracterizadas mediante esta técnica [57].

La profundidad del muestreo del método de reflectancia total atenuada es de aproximadamente 2-15  $\mu\text{m}$ . Sin embargo, puede mejorarse de manera experimental variando el ángulo de incidencia de la luz y el índice de refracción del cristal [57,58].

La reflectancia total atenuada requiere un buen contacto entre la muestra y el cristal, por lo que, resulta una buena técnica para líquidos o sólidos suaves y fácilmente deformables. El uso de un micro-elemento de reflexión interna de diamante u otro material con un revestimiento protector de diamante permite utilizar una presión mucho mayor para

asegurar un buen contacto entre el cristal de reflectancia total atenuada y los materiales más duros [57,58].

El espectro obtenido por reflectancia total atenuada difiere de un espectro de transmisión clásico porque la luz penetra en la muestra a una profundidad proporcional a la longitud de onda. Por lo tanto, comparado con un espectro de transmisión clásico, las absorbancias en un espectro obtenido por reflectancia total atenuada a frecuencias más bajas son proporcionalmente mayores que a frecuencias más altas. Además, se esperan diferencias variables en las frecuencias de los picos y la forma de las bandas en comparación con un espectro de transmisión estándar [57].

#### 1.3.2.2. Espectroscopía Raman

Otra técnica espectroscópica vibracional utilizada en la caracterización de membranas es la espectroscopía Raman. De manera similar al infrarrojo, las diferentes vibraciones de los enlaces químicos proporcionan información sobre la estructura molecular a través de la interacción de la radiación y la muestra.

La espectroscopía Raman, es un fenómeno de dispersión de luz inelástica de dos fotones. El fotón incidente es de una energía mucho mayor a la energía cuántica vibracional, parte de la energía es transferida a la vibración molecular, mientras que la energía restante es dispersada como un fotón con menor frecuencia. En este caso, la interacción entre la luz y la materia es una condición de no resonancia que implica la polarizabilidad Raman de la molécula [57].

##### 1.3.2.2.1. *Proceso de dispersión Raman*

Los fenómenos de dispersión de la luz pueden describirse clásicamente en términos de radiación electromagnética producida por dipolos oscilantes inducidos en la molécula por

los campos electromagnéticos de la radiación incidente. Los fotones de luz dispersados incluyen principalmente el dominante efecto Rayleigh junto con una cantidad muy pequeña de luz dispersada Raman. El momento dipolar inducido se produce como resultado de la polarizabilidad molecular, donde la polarizabilidad es la deformabilidad de la nube de electrones alrededor de la molécula por un campo eléctrico externo [57].

#### *1.3.2.2.2. Espectrofotómetro Raman acoplado a microscopía confocal*

Debido a que la espectroscopía Raman es intrínsecamente una técnica de dispersión de luz que por lo general emplea fuentes de excitación láser visibles o cercanas al IR, es particularmente adecuada para interactuar con la microscopía óptica. Se emplea una geometría de retrodispersión (*backscattering*) para recopilar los espectros Raman de la muestra. Para ello, se utiliza un diafragma confocal (de apertura de orificio) antes del espectrómetro para eliminar las contribuciones fuera de foco, reducir las contribuciones de luz extraña dispersa y, por lo tanto, mejorar la calidad del espectro y de la imagen [57].

Las espectroscopías IR y Raman son técnicas complementarias, generalmente se utilizan ambas para medir los modos vibracionales de una molécula. Aunque algunas vibraciones pueden ser activas en infrarrojo y Raman, estas dos técnicas espectroscópicas surgen de diferentes procesos y diferentes reglas de selección. En general, la espectroscopía Raman es mejor para vibraciones simétricas de grupos no polares, mientras que la espectroscopía infrarroja es mejor en las vibraciones asimétricas de grupos polares [57,58].

En ambos casos la espectroscopía infrarroja y Raman, las bandas vibracionales se caracterizan por sus frecuencias (energía), intensidad (carácter polar o polarizabilidad) y, la forma de la banda (ambiente de los enlaces) [57].

### 1.3.2.3. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Mediante la microscopía electrónica de barrido (SEM, *scanning electron microscopy* por sus siglas en inglés), se puede observar y analizar la morfología superficial y transversal de las membranas. La base de la técnica es bombardear la muestra con electrones altamente energéticos, del orden de 1 – 25 kV. Estos electrones, llamados electrones primarios pasan a través de una serie de condensadores antes de bombardear la muestra. Los átomos superficiales de la muestra liberan electrones de menor energía llamados electrones secundarios, que llegan al detector y generan la imagen observada. Mediante esta técnica, la resolución límite es alrededor de los 10 nm, sin embargo, microscopios más sofisticados pueden alcanzar resoluciones menores [7,63].

En SEM, la técnica de preparación de las membranas es importante ya que, dependiendo del tipo de polímero y del voltaje utilizado éstas pueden sufrir quemaduras debió a la alta energía de los electrones primarios. Esto puede ser evitado mediante el recubrimiento de la muestra con una capa conductora; a menudo suele utilizarse oro para prevenir cargar la superficie [7].

Otro problema que suele presentarse está asociado con el secado de una muestra húmeda debido a que las fuerzas capilares implicadas dañan la estructura. Se pueden emplear diversos métodos para evitar esto, por ejemplo, el uso de una criounidad, o el reemplazo del agua en la membrana por un líquido con una tensión superficial más baja antes del secado.

Un problema de los polímeros con alta sorción de agua es que su estructura podría dañarse o alterarse durante el secado. Para este tipo de muestras, se puede usar microscopía electrónica de barrido a baja temperatura (LTSEM, por sus siglas en inglés), para ello una unidad criogénica es conectada al microscopio. Las muestras húmedas se enfrían en nitrógeno líquido y se llevan a la criounidad donde el agua congelada se sublima parcialmente. El agua congelada actúa como conductor de electrones, aunque también es posible recubrir la muestra con una capa de oro mediante una técnica de deposición. La



deposición de oro ayuda a lograr mayores amplificaciones, así como a evitar dañar la estructura de muestras que suelen hincharse [7].

El método de reemplazar el agua con otro líquido es más sencillo. El agua tiene una alta tensión superficial, y al reemplazarla por otro líquido con una tensión superficial mucho más baja, se reducen las fuerzas capilares que actúan durante el secado. Además de la baja tensión superficial, el líquido no deberá disolver la membrana. Una típica secuencia de líquidos utilizados es: agua, etanol, butanol, pentano y hexano. El hexano, por ejemplo, tiene una muy baja tensión superficial y puede ser fácilmente removido [7,63].

#### 1.3.2.4. Espectroscopía de energía dispersiva de rayos – X (EDS)

La espectroscopía de energía dispersiva de rayos – X (EDS, por sus siglas en inglés *energy dispersive X – ray spectroscopy*), es la caracterización de la composición elemental de una sustancia mediante el uso de la microscopía electrónica de barrido. La EDS es capaz de detectar elementos de número atómico mayor al del boro y concentraciones de al menos 0.1 % para estos elementos en una muestra [64].

Tras la colisión con el haz de electrones en el SEM típico, las muestras interactúan con el haz y producen rayos X característicos. Cada elemento tiene una configuración electrónica y por lo tanto un espectro de emisión de rayos X característico, lo que hace posible diferenciar y medir su concentración en una muestra. Los rayos X son el resultado de la interacción del haz electrónico primario con un átomo. El haz de electrones primario excitará un electrón de los niveles energéticos internos (menor energía) del átomo, expulsándolo y creando un hueco o vacante electrónica. En seguida, un electrón de un nivel energético externo (mayor energía) reemplazará al electrón eyectado faltante y liberará energía en forma de rayos X. Los rayos X emitidos se dividen en dos: en un continuo (generado por la desaceleración de los electrones) y en característicos (generados como resultado del llenado de los huecos en los niveles energéticos internos con los electrones de los niveles energéticos externos) [64,65].

De estos dos, los rayos X característicos se registran con el espectrómetro de energía dispersiva para la medición de la composición elemental de la muestra. Mientras que, continuo no es primordial para la identificación de elementos en la muestra [64,65].

Es posible estimar la cantidad de energía de rayos X que se irradia una muestra a través de un espectrómetro de energía dispersiva. Durante la transición de un electrón de los niveles L y M al nivel K, cada nivel electrónico proporciona sus líneas de transición K-alfa y K-beta respectivas. Las transiciones K-alfa y K-beta producen un fotón fluorescente que son identificados en el detector. La energía de un fotón fluorescente característico es igual a la diferencia de energía del primer y último orbital. En el análisis de energía dispersiva, la radiación fluorescente particular se investiga clasificando la energía de un fotón. La intensidad de cada radiación depende de la cantidad de cada elemento en la muestra [64,65].

#### 1.3.2.5. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)

La espectroscopía fotoelectrónica de rayos-X (XPS, por sus siglas en inglés *X-ray photoelectron spectroscopy*), es una técnica espectroscópica cuantitativa. Sus principales aplicaciones son la caracterización de la composición elemental, estado químico y estado electrónico de los elementos que existen en un material. La XPS permite el análisis superficial de las muestras, mientras que el seno del material difícilmente puede ser investigado [63,66-68].

De acuerdo con el principio de la XPS, cuando una superficie es bombardeada con energía electromagnética de suficiente energía, un número finito de átomos en la superficie absorberá un fotón y emitirá un electrón, este fenómeno es conocido como fotoemisión. La energía cinética de los electrones emitidos es igual a la diferencia entre la energía requerida para eliminar el electrón de su orbital (energía de enlace) y la energía del fotón absorbido. Son estos electrones emitidos y su energía cinética los que son detectados mediante esta técnica. Los datos se trazan típicamente como energía de enlace en el eje –

X en función de la intensidad en el eje – y, con la energía de enlace dentro del intervalo de 0 a 1200 eV [66-68].

La energía de enlace de cada pico es característica de un elemento particular, aunque el estado químico del átomo emisor puede tener un efecto sobre la energía de enlace y la forma del pico, dando cierta información sobre el estado de enlace químico. Para átomos dentro del seno del material que pueden excitarse, estos suelen no escapar de la superficie, o bien, la energía cinética de electrones emitidos suele ser demasiado baja para ser detectada, debido a colisiones con otros átomos [66-68].

Los picos que aparecen dependen de los orbitales de origen de los electrones emitidos. Los electrones emitidos de orbitales “s” suelen presentar picos individuales y son relativamente fáciles de interpretar. Sin embargo, los electrones de los orbitales “p”, “d” y “f” pueden presentar picos múltiples. Esta separación en multipletes ocurre cuando una vacante en un orbital central se acopla con un electrón desapareado de un orbital exterior, provocado por la fotoionización. Una variedad de estados finales puede ocurrir y verse en el espectro resultante [63,66-68].

#### 1.3.2.6. Microscopía de fuerza atómica (AFM)

Mediante la microscopía de fuerza atómica (AFM, por sus siglas en inglés *atomic force microscopy*), se puede determinar la estructura de la superficie de una membrana: la topografía y rugosidad. Una vez que se han obtenido las imágenes transversales es posible determinar el tamaño de poro y la porosidad [7,69].

El microscopio de fuerza atómica está conformado por una punta aguda de diámetro menor de 100 Å que se halla unida a un brazo flexible (cantiléver) cuya deflexión ocasionada por fuerzas intermoleculares, puede ser detectada por la reflexión de un rayo Láser debidamente focalizado que incide sobre un fotodetector. Debido a este principio de la

técnica, no es necesario que ambas partes, la punta y la superficie sean conductoras por lo que prácticamente todas las membranas pueden ser caracterizadas por AFM [7,69].

Las distancias comúnmente utilizadas entre la punta y la muestra son de 0.1 a 100 nm. En este intervalo existen diferentes tipos de fuerzas, como de London y Van der Waals. Siendo la más común es ésta última [69].

Con AFM, a diferencia de otras microscopías, no se requiere un pretratamiento de la muestra ni condiciones especiales para realizar el análisis, por lo que puede realizarse bajo condiciones atmosféricas. Existen tres modos de operación en AFM: contacto, no contacto e intermitente [7,69].

- a. Modo de contacto: Como el nombre lo indica, la punta toca la muestra a través de su deslizamiento, el movimiento en las direcciones “x” e “y” es controlado, mientras se registran los datos en la dirección “z”, obteniéndose datos de tres dimensiones y generando así una imagen topográfica de la superficie analizada [69].

Las fuerzas entre los átomos de la superficie de la muestra y la punta son de repulsión cuando el cantiléver se acerca a la superficie. Deben tomarse en cuenta fuerzas externas como la fuerza de capilaridad ejercida por el agua o algún contaminante sobre la muestra y la fuerza ejercida por el cantiléver [69].

Pueden alcanzarse resoluciones de escala atómica, aunque, si la muestra es muy blanda puede destruirse y, por el contrario, la punta puede romperse si la muestra es de alta dureza [69].

- b. Modo de no contacto: En este modo de operación la punta no toca la muestra, suele utilizarse este modo para no dañarla. La punta hace un barrido de la muestra por fuera de la capa de contaminación. La fuerza entre la punta y la muestra es baja (alrededor de  $10^{-12}$  N) por lo que algunos detalles de la superficie suelen no aparecer en la imagen resultante. Las fuerzas que intervienen en este modo son de atracción y se obtienen imágenes de menor resolución que en modo de contacto [69].

- c. Modo intermitente: Es una variación del modo de contacto y opera de manera similar a la de no contacto, utilizando las mejores características de ambos modos. El cantiléver oscila con su frecuencia de resonancia con una amplitud alrededor de los 100 nm (alta), lo que permite a la punta tocar la muestra durante la oscilación. De esta manera se obtienen, resoluciones altas, con daño superficial mínimo y eliminando fuerzas secundarias de fricción [69].

#### 1.3.2.6.1. Análisis digital de imágenes de AFM

Una vez que las imágenes son obtenidas, éstas pueden digitalizarse y analizarse con programas informáticos que en ocasiones son proporcionados por los fabricantes de los microscopios.

A partir de las imágenes digitalizadas es posible obtener parámetros como la densidad superficial de poros por unidad de superficie ( $N_T$ ), la porosidad ( $\Theta$ ), así como otros parámetros si se quiere determinar la distribución de poros, como área de poro ( $A_p$ ) o el perímetro de poro ( $P_p$ ). Por su parte, el diámetro equivalente o diámetro de poro Feret y el factor de forma pueden ser determinados de manera indirecta [69].

Diámetro equivalente o diámetro de poro Feret:

$$d_p = 2 \sqrt{\frac{A_p}{\pi}} \quad (1.07)$$

Factor de forma:

$$s_p = 4\pi \frac{A_p}{P_p^2} \quad (1.08)$$

También se puede obtener información sobre la rugosidad. Esto se realiza con la determinación de las alturas de la punta sobre la línea base o nivel de referencia ( $Z$ ). Luego, con un tratamiento estadístico de las alturas se obtiene la mediana de ese valor ( $Z_{med}$ ), el valor medio ( $Z_m$ ) o la máxima altura pico-valle en el perfil ( $R_t$ ) [69].

La rugosidad media ( $R_a$ ), está definida como:

$$R_a = \frac{1}{n} \sum_{i=0}^n |Z_i - Z_m| \quad (1.09)$$

Donde  $n$  es el número total de puntos en la matriz de la imagen. A partir de la transformada de Fourier del perfil se calcula la rugosidad cuadrática media ( $R_m$ ) [69].

#### 1.3.2.8. Potencial zeta ( $\zeta$ )

El potencial zeta ( $\zeta$ ), es una propiedad electrocinética propia de superficies con carga. Se define como el potencial en el plano de corte entre la doble capa electroquímica y la capa difusa, por lo que es una medición bastante exacta de la carga neta superficial [67].

Experimentalmente, se hace pasar una disolución de un electrolito (típicamente cloruro de potasio  $1 \times 10^{-3}$  mol/L) a través de un capilar aplicando una diferencia de presión. La disolución electrolítica puede pasar a través de los poros de la membrana generando un potencial de flujo transversal o bien, a través de un canal muy estrecho formado con dos trozos de membrana dispuestos de forma paralela, lo que genera un potencial de flujo tangencial. Medir el potencial zeta dentro de los poros de la membrana suele conducir a errores ya que la doble capa formada en lados opuestos del poro puede traslaparse. Por lo que, se prefieren las mediciones formando un canal con dos trozos de membrana [70,71].

Generalmente se hace un barrido de pH para registrar los cambios en el potencial zeta, obteniéndose una gráfica de la variación del potencial zeta en función del pH. Al hacer pasar soluciones de electrolitos a través de un capilar, se genera un potencial de flujo. La solución dentro del capilar tiene una carga neta, por lo que cuando fluye genera un potencial de corriente ( $I_s$ ), que da lugar a una diferencia de potencial ( $\Delta E$ ), y que a su vez se opone al movimiento de los iones. Esto se debe a que, a medida que se acumulan las cargas, el potencial de flujo se incrementa formándose una corriente de conducción en dirección inversa, denominada corriente de fuga ( $I_L$ ) (lo que lleva a una difusión posterior por difusión de iones y flujo electro-osmótico). En el equilibrio, la corriente de fuga y el potencial de

corriente son iguales en magnitud. La diferencia de potencial medida a través del capilar en este punto es el potencial de flujo [70,71].

El potencial zeta está relacionado con el potencial de flujo y la diferencia de presión aplicada a través de la Ecuación de Helmholtz-Smoluchowski. Esta ecuación puede ser simplificada si se hacen ciertas consideraciones como despreciar la conductividad superficial, lo cual es cierto para algunos materiales con cargas pequeñas [67,70,71].

$$\zeta = \frac{E_s}{\Delta p} \cdot \frac{\eta \cdot \kappa}{\epsilon_r \cdot \epsilon_0} \quad (1.10)$$

Donde  $\zeta$  es el potencial zeta;  $E_s$  es el potencial de flujo;  $\Delta p$  la diferencia de presión a lo largo de un capilar;  $\eta$  es la viscosidad del líquido,  $\kappa$  la conductividad del líquido;  $\epsilon_r$  es la permisibilidad del líquido y  $\epsilon_0$  la permisibilidad en el vacío. El cálculo del potencial zeta es sencillo, ya que algunos términos permanecen constantes en tanto que otros pueden ser medidos [70,71].

#### 1.3.2.8. Porometría de desplazamiento líquido – líquido

La medición del tamaño de poros mediante el desplazamiento líquido – líquido (LLDP, por sus siglas en inglés de *liquid – liquid displacement porometry*). Se basa en la medida de la presión necesaria para desalojar de los poros de una membrana el líquido en que se halla empapada, utilizando otro líquido para desplazarlo, el líquido de desplazamiento debe ser inmisible con el primero. A través de esta técnica se puede estimar el tamaño de poro medio, la distribución de tamaños de poro, así como la porosidad de las membranas [72].

Mediante el monitoreo de la presión y el flujo a través de la membrana, se puede calcular el radio de poro abierto equivalente a cierta presión aplicada utilizando la ecuación de Cantor. Siempre que el ángulo de contacto entre la interfase líquido–líquido y el material de la membrana pueda ser asumida como cero, la Ecuación de Cantor se reduce a [73,74]:

$$P = \frac{2\gamma}{r_p} \quad (1.11)$$

Donde  $P$  es la presión aplicada;  $\gamma$  es la tensión interfacial y  $r_p$  el radio de poro.

Consideremos una membrana con tres radios de poros:  $r_i > r_k > r_n$ . Para desplazar el líquido de impregnado de poro de radio  $r_i$  es necesario aplicar una presión  $P_i$  tal que [73,74]:

$$P_i = \frac{2\gamma}{r_i} \quad (1.12)$$

A esta presión, el flujo del líquido de permeado que atraviesa el poro de radio  $r_i$ , será  $J_i$ . Mientras que, el poro de radio  $r_k < r_i$ , será atravesado por el líquido de permeado sólo aplicando una presión  $P_k > P_i$  [73,74].

Si se incrementa la presión hasta alcanzar un valor  $P_n$ , de tal manera que el líquido de permeado desplace al líquido de impregnado del poro de radio  $r_n$ , atravesándolo [73,74]:

$$P_n = \frac{2\gamma}{r_n} \quad (1.13)$$

El flujo  $J_n$  a la presión  $P_n$  estará dado por todos los poros de radio inferior o igual a  $r_n$ . Por lo que, por encima de  $P_n$ , cualquier aumento de presión determinará un incremento proporcional del flujo atravesando la membrana. Como  $P_n$  es directamente proporcional a la tensión superficial entre los dos líquidos, si el valor de la tensión superficial es suficientemente pequeño habrá permeación del líquido de permeado a través de poros de dimensiones mucho menores sin necesidad de aplicar presiones elevadas, lo que podría alterar o dañar la estructura porosa de ciertos tipos de membranas [73,74].



Experimentalmente, se obtiene una curva flujo en función de la presión  $y$ , a partir de ésta y la Ecuación de Cantor, obtener la distribución de la permeabilidad ( $L=J/P$ ) para cada tamaño de poro [73,74].

Para obtener la distribución del número de poros, se utiliza un modelo de transporte. Si se asume un movimiento laminar atravesando poros cilíndricos, se puede utilizar la Ecuación de Hagen – Poiseuille [73,74]:

$$L_i = \frac{N_i \pi r_i^4}{8 \mu_p l} \quad (1.14)$$

Donde  $N_i$  es el número de poros, de radio  $r_i$  y longitud  $l$ , que son atravesados por el líquido de permeado de viscosidad  $\mu_p$ .

Al despejar  $N_i$  de la ecuación 1.14 y teniendo en cuenta que  $r_p=2\gamma/P$  y  $L=J/P$ , se tiene que:

$$N_i = \frac{J_i P_i^3 \mu_p l}{2 \pi \gamma^4} \quad (1.15)$$

La distribución de áreas en poros cilíndricos está dada por:

$$A_i = \frac{J_i P_i^3 \mu_p l r_i^2}{2 \gamma^4} \quad (1.16)$$

De la misma manera se obtiene la distribución de volúmenes de los poros,  $V_i$ . Por lo que, para obtener el número, área y volumen total solamente se tiene que sumar la contribución de cada componente, es decir, hacer una suma [73,74].

Nótese que, de los cuatro parámetros: permeabilidad, número de poros, área de poro y volumen de poro, sólo la permeabilidad se obtiene a partir de los datos experimentales. Las demás pueden ser calculadas asumiendo un movimiento laminar a través de poros

cilíndricos y paralelos entre sí y de la misma longitud, aproximadamente igual al espesor de la membrana [73,74].

## Capítulo II. METODOLOGÍA

### 2.1. Tratamientos con ácidos minerales e hidróxido de sodio a membranas de Ultrafiltración

#### 2.1.1. Membranas

Se utilizaron membranas de poliétersulfona (CAS 25135-51-7) y celulosa regenerada (CAS 9004-34-6), peso molecular de corte (*molecular weight cut off*, MWCO) y marcas comerciales en los tratamientos ácido y básico. En la Tabla 2.01 se muestran las especificaciones de las membranas y en la Figura 2.01 se muestran las estructuras de los polímeros de poliétersulfona y celulosa regenerada.

Tabla 2.01. Especificaciones de las membranas poliméricas utilizadas en los tratamientos ácido y básico.

Polímero	Marca	Modelo	MWCO* (kDa)	Proceso de separación
Poliétersulfona	Alfa Laval	GR60PP	20	Ultrafiltración
Celulosa Regenerada	Millipore	PLGC04710	10	Ultrafiltración

\* MWCO reportado por el fabricante.

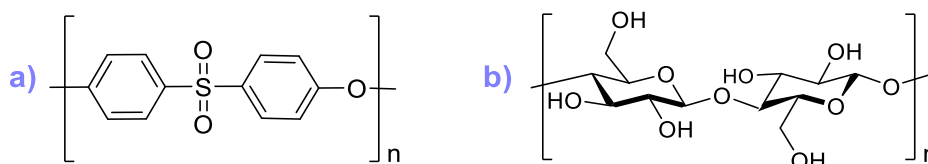


Figura 2.01. Monómeros de a) Poliétersulfona y b) Celulosa regenerada.

### 2.1.2. Lavado de membranas

Antes de ser utilizadas, las membranas se lavaron para retirar los agentes de preservación. Se utilizaron diferentes metodologías de acuerdo con las especificaciones del fabricante; en seguida se describe cada una.

#### 2.1.2.1. Poliétersulfona GR60PP, Alfa Laval

Fueron utilizados discos de membranas de 63.5 mm de diámetro, con área de filtración 28.7 cm<sup>2</sup>. Cada disco se lavó por separado. La membrana se colocó en 200 mL de agua y sumergió en un aparato de ultrasonido por 20 min a temperatura de 25 °C, el agua de lavado fue desechada. Enseguida, se adicionan 200 mL de alcohol isopropílico de una concentración de 40 % v/v y se aplicó ultrasonido durante 20 min a 25 °C, la disolución fue desechada. Nuevamente se agregaron 200 mL de agua y se aplicó ultrasonido por 20 min. Finalmente, se filtró agua a una presión de 3.79 bar durante 5 min en una celda de ultrafiltración de marca Amicon modelo 8200.

#### 2.1.2.2. Celulosa regenerada PLGC04710, Millipore

También fueron utilizados discos de membranas 63.5 mm de diámetro y área de filtración de 28.7 cm<sup>2</sup>. La membrana se sumergió en 200 mL de agua durante 20 min, el agua fue desechada. Este procedimiento se repitió dos veces más. Por último, la membrana se montó en la celda de filtración (Amicon 8200) y se permeó agua a través de esta a una presión de 3.79 bar por 5 min.

### 2.1.3. Sistema de filtración

Se utilizó una celda de filtración de la marca Millipore, de modelo Amicon 8200 de flujo muerto (*dead end*). Utiliza discos de membranas de 63.5 mm de diámetro y tiene un área de filtración de 28.7 cm<sup>2</sup>. Su capacidad volumétrica es de 200 mL, la presión máxima de operación es de 5.2 bar y se utilizó gas nitrógeno para presurizar.

### 2.1.4. Tratamientos con ácidos minerales y alcalino a membranas de Ultrafiltración

Las membranas Alfa Laval (modelo GR60PP) se trataron con disoluciones acuosas de ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) y ácido fosfórico (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) de concentraciones 5 mol/L y 10 mol/L de cada ácido.

Por su parte, las membranas de celulosa regenerada de marca Millipore (modelo PLGC04710) se trataron con disoluciones acuosas de ácido fosfórico 5 mol/L, ácido clorhídrico (HCl) 1 mol/L e hidróxido de sodio (NaOH) 1 mol/L.

El procedimiento general utilizado en el tratamiento de las membranas de poliétersulfona y celulosa regenerada fue el mismo, sin embargo, los tiempos de tratamiento para cada polímero fueron distintos. La membrana se lavó e introdujo en 100 mL de la disolución durante 2, 4, 6 y 8 h para las membranas de poliétersulfona y durante 12, 24 y 48 h para las membranas de celulosa regenerada. Luego del tratamiento, fueron lavadas dos veces con agua. Se realizó un experimento para cada tiempo de tratamiento.

### 2.1.5. Caracterización de membranas de poliétersulfona y celulosa regenerada

Luego del tratamiento, las membranas de poliétersulfona y celulosa regenerada fueron caracterizadas mediante las técnicas de espectrometría infrarroja de reflectancia total atenuada, mediciones de potencial zeta y microscopía electrónica de barrido.

### 2.1.5.1. Espectrometría infrarroja de reflectancia total atenuada (FTIR-ATR): identificación de grupos funcionales

Mediante la caracterización por espectrometría infrarroja de reflectancia total atenuada se identificaron los principales grupos funcionales. Las membranas se secaron previamente en la estufa a una temperatura de 50 °C durante 24 h. Los espectros fueron obtenidos obtuvieron en un espectrofotómetro de la marca Perkin Elmer modelo Spectrum One. Se utilizó una resolución espectral de 4 cm<sup>-1</sup> y 16 escaneos.

### 2.1.5.2. Potencial zeta ( $\zeta$ ): Análisis de carga superficial

A través de mediciones de potencial zeta se caracterizó la carga superficial de las membranas. Se utilizó un analizador electrocinético de la marca Anton Paar modelo SurPASS.

Para ello, dos trozos de membranas de 10x20 mm se fijaron con la capa activa hacia arriba y se colocaron de frente a una distancia de separación de aproximadamente 100  $\mu$ m. La medición se llevó a cabo en una disolución de cloruro de potasio (KCl) cuya concentración inicial fue de 1x10<sup>-3</sup> mol/L. Se realizó por separado, una titulación básica y una ácida con disolución volumétrica de hidróxido de sodio y ácido clorhídrico respectivamente. Se realizó una medición para cada condición de estudio.

### 2.1.5.3. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

La microscopía electrónica de barrido se utilizó para observar la superficie de las membranas. Se utilizó un microscopio de la marca Carl Zeiss modelo SIGMA-HD VP Field Emission. Las membranas se secaron previamente en la estufa a una temperatura de 50 °C durante 24 h y se analizaron trozos de 5x5 mm que fueron recubiertos con oro durante 1 minuto.

#### 2.1.5.4. Espectroscopía de Energía Dispersiva de Rayos–X: Análisis elemental

Se realizó el análisis elemental de las membranas de celulosa regenerada sin tratamiento y aquellas tratadas durante 48 h. Las muestras se prepararon de la misma manera que las utilizadas en la técnica de microscopía electrónica de barrido. En la caracterización elemental se utilizó un detector de Rayos–X de la marca Bruker modelo QUANTAX. Se analizaron tres secciones de cada trozo de membrana.

## 2.2. Modificación y caracterización de membranas de ultrafiltración de poli(fluoruro de vinilideno) con poli(4-estirensulfonato de sodio) (PSS) y tratadas con plasma

Se utilizaron membranas de poli(fluoruro de vinilideno) (PVDF) (CAS 24937-79-9) que fueron modificadas mediante recubrimiento con poli(4-estirensulfonato de sodio) (PSS) (CAS 25704-18-1) y tratadas con plasma, para ello fueron empleados distintos gases.

### 2.2.1. Membranas

Se utilizaron membranas de poli(fluoruro de vinilideno) de carga positiva de la marca Koch (modelo HFM-183). De acuerdo con las especificaciones del fabricante, estas membranas de ultrafiltración tienen un peso molecular de corte (MWCO) de 100 kDa y una presión de operación máxima de 9.7 bar. En la Figura 2.02 se muestra la estructura del monómero del PVDF.

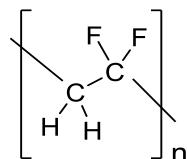


Figura 2.02. Monómero del poli(fluoruro de vinilideno).

### 2.2.2. Lavado de membranas de poli(fluoruro de vinilideno)

Antes de su uso, las membranas fueron lavadas para eliminar cualquier agente de preservación. Se utilizaron discos de 50 mm de diámetro y área de filtración de 14.6 cm<sup>2</sup>, cada disco se lavó por separado. Se colocó un disco de membrana en la celda y se filtraron 500 mL de agua a una presión de 8 bar.

### 2.2.3. Sistema de filtración

Se utilizó una celda de filtración de la marca Sterlitech (modelo HP4750) de flujo muerto. Este sistema utiliza discos de membranas de 47–49 mm de diámetro, el área de filtración es de 14.6 cm<sup>2</sup>, se utilizó gas nitrógeno para presurizar. El volumen máximo de la celda es de 300 mL y la presión máxima de operación es de 69 bar.

### 2.2.4. Poli(4-estirensulfonato de sodio) (PSS)

Se utilizó el polianión poli(4-estirensulfonato de sodio) (PSS) en la modificación de las membranas de poli(fluoruro de vinilideno). Se emplearon dos disoluciones acuosas del PSS de la Marca Sigma – Aldrich cuyos pesos moleculares y concentraciones fueron 70 kDa (30 % m/v) y 1000 kDa (25 % m/v). En la Figura 2.03 se muestra la estructura del monómero del PSS.

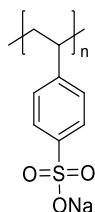


Figura 2.03. Monómero del poli(4-estirensulfonato de sodio).



## 2.2.5. Modificación de membranas

### 2.2.5.1. Concentración y peso molecular de PSS

Después del lavado, las membranas se modificaron mediante recubrimiento con PSS. Se prepararon cuatro diluciones acuosas de diferente concentración para cada peso molecular de PSS. Las concentraciones de PSS de 70 kDa fueron 0.21, 1.04, 2.10, 20.84 g PSS/L disolución y de PSS de 1000 kDa fueron 0.17, 0.87, 1.74 y 17.37 g PSS/L disolución, el volumen utilizado en la modificación de cada membrana fue de 50 mL. La filtración de la disolución se llevó a cabo en la celda Sterlitech, se utilizó una presión de 8 bar y la modificación se realizó sin agitación. Luego del recubrimiento con PSS, las membranas fueron sumergidas en glicerol durante 5 min y se colocaron en la estufa conectada a una bomba de vacío, la temperatura de secado fue de 35 °C y el tiempo fue de 1 h.

### 2.2.5.2. Tratamiento con plasma

El tratamiento con plasma se realizó en membranas previamente modificadas con PSS. Se utilizaron los gases argón (CAS 7440-37-1), aire sintético (CAS 132259-10-0) y dióxido de carbono (CAS 124-38-9) para generar el plasma. Todos los gases utilizados fueron de una pureza  $\geq 99.999\%$ .

El tratamiento con plasma fue realizado en una cámara de plasma de radiofrecuencia de la marca Harrick Plasma modelo Expanded Plasma Cleaner PDC-001. La cámara de plasma se conectó con un mezclador de flujo de la marca Harrick Plasma modelo PlasmaFlo PDC-FMG y a una bomba de vacío. El tratamiento con plasma se llevó a cabo utilizando un flujo de 0.3 mL/min y durante un tiempo de 15 minutos. Sólo fueron tratadas membranas modificadas con disoluciones de una concentración de 20.84 g PSS/L. En la Tabla 2.02 se muestran las condiciones del tratamiento con plasma utilizado, así como los rótulos de las membranas.

Tabla 2.02. Condiciones de tratamiento con plasma y rótulos de las membranas.

<b>Gas</b>	<b>Potencia plasma (W)</b>	<b>Rótulo</b>
<b>Argón</b>	7.2	HFM-183+PSS+Ar-baja
	10.2	HFM-183+PSS+Ar-media
	29.6	HFM-183+PSS+Ar-alta
<b>Aire</b>	10.2	HFM-183+PSS+Aire-media
<b>Dióxido de carbono</b>	10.2	HFM-183+PSS+CO <sub>2</sub> -media

## 2.2.6. Caracterización funcional de las membranas

Se realizó la caracterización funcional de las membranas que recibieron tratamiento con plasma, así como de las modificadas sólo con PSS. Estas últimas se etiquetaron como HFM-183+PSS. Se determinó el flujo volumétrico y permeabilidad de agua, flujo volumétrico y retención observada de la disolución iónica de cromatos (CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup>).

### 2.2.6.1. Flujo volumétrico de agua (J<sub>v</sub>)

Previo a su uso, se filtró agua a las membranas a una presión de 8 bar durante 5 minutos. Con este procedimiento se alcanzó un estado estacionario y se evitaron errores en las mediciones de los flujos volumétricos.

Una vez que se compactaron los poros, se midió el flujo volumétrico de agua de la membrana a las presiones 2, 3 y 4 bar, el primer punto de medición se realizó a 4 bar. Para cada presión, se filtraron de manera sucesiva once permeados de 10 mL cada uno, para asegurar el estado estacionario del sistema. El primer filtrado se desechó y se midió el tiempo de llenado de los últimos diez permeados. El flujo volumétrico de agua de cada

permeado fue calculado a partir de la Ecuación 1.01. El flujo volumétrico reportado, fue el promedio de los diez permeados.

#### 2.2.6.2. Coeficiente de permeabilidad de agua ( $L_p$ )

El coeficiente de permeabilidad de agua ( $L_p$ ) de las membranas fue calculado tal como se describió en el Capítulo 1. A partir de una gráfica de los flujos volumétricos en función de la presión se obtuvo una línea recta cuya pendiente representó con el coeficiente de permeabilidad de agua.

#### 2.2.6.3. Flujo volumétrico y porcentaje de retención observado de disoluciones de cromatos

El flujo volumétrico y el porcentaje de retención observado ( $R_{Obs}$ ) de disoluciones iónicas se determinaron de manera simultánea a partir de las mediciones experimentales. En la celda Sterlitech con la membrana montada, se colocaron 100 mL de la disolución. Enseguida, se filtraron de manera sucesiva seis permeados de 10 mL cada uno. El primer permeado se etiquetó como flujo muerto. La disolución de cromatos fue de una concentración de 30 mg/L, la velocidad de agitación fue de 180 rpm y la presión de 3 bar. El flujo volumétrico y la retención observada de la disolución fue calculada para cada uno de los últimos cinco permeados a partir de las Ecuaciones 1.01 y 1.02. El flujo volumétrico y la retención observada de la disolución fueron el promedio de los últimos cinco permeados.

#### 2.2.7. Estabilidad de las modificaciones

La estabilidad de las membranas modificadas fue evaluada con un par de estudios. En el primero, las membranas fueron colocadas de manera sucesiva en agua, así como

disoluciones básica y ácida. El segundo, consistió en colocar las membranas en una disolución de alta fuerza iónica. A continuación, se describen las metodologías utilizadas.

El primer estudio de estabilidad fue realizado a las membranas modificadas con PSS y a las modificadas con PSS y tratadas con plasma. Todas las membranas fueron sometidas a varios tratamientos sucesivos, al término de cada uno se evaluaron las propiedades funcionales: flujo volumétrico de agua, permeabilidad de agua, flujo volumétrico y retención observada de cromatos. Los tratamientos consistieron en, 1. La membrana fue colocada en agua durante dos semanas, 2. La membrana se puso en agua dos semanas más y enseguida en una disolución de hidróxido de sodio 1 mol/L por 24 h y 3. La membrana se colocó en una disolución de ácido clorhídrico de 1 mol/L durante 24 h. Cada membrana fue depositada en un recipiente, de manera separada. Los tratamientos de estabilidad se realizaron por triplicado para cada condición estudiada. En la Tabla 2.03 se resume cada postratamiento y su tiempo de duración.

*Tabla 2.03. Postratamientos aplicados a las membranas modificadas.*

<b>Postratamiento</b>	<b>Duración</b>	<b>Duración total</b>
<b>1. Inmersión en agua</b>	2 semanas	2 semanas
<b>2. Inmersión en agua + inmersión en NaOH 1 mol/L</b>	2 semanas + 24 h	4 semanas + 24 h
<b>3. Inmersión en HCl 1 mol/L</b>	24 h	4 semanas + 24 h + 24 h

El segundo estudio de estabilidad se realizó solo a membranas modificadas con PSS y membranas modificadas con PSS y tratadas con plasma de argón de potencia media. Las membranas se colocaron en la celda Sterlitech, se agregó una disolución de cloruro de sodio 5 mol/L y se agitó a 250 rpm durante 1 hora. Antes y después del tratamiento se realizó el cálculo del coeficiente de permeabilidad de agua como ya ha sido descrito.

### 2.2.8. Desempeño de las membranas HFM-183+PSS+Ar-media en la separación de aniones: nitratos, cromatos ácidos y especies fosfatadas

El desempeño de las membranas HFM-183+PSS+Ar-media fue evaluado en la separación de aniones nitratos ( $\text{NO}_3^-$ ), cromatos ácidos ( $\text{HCrO}_4^-$ ) y una mezcla de fosfato diácido/fosfato ácido ( $\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$ ). El procedimiento fue el mismo que el descrito para las disoluciones de cromatos. Las membranas fueron lavadas, se midió el flujo volumétrico de agua y se calculó el coeficiente de permeabilidad, así como el porcentaje de retención observado.

Todas las disoluciones tuvieron una concentración de 30 mg/L, el pH de las disoluciones de nitratos y especies fosfatadas fue de 8, mientras que, para la disolución de cromato ácido el pH fue de 4. El pH de las disoluciones se ajustó con hidróxido de sodio 1 mol/L o ácido clorhídrico 1 mol/L, según el caso. Las sales utilizadas en la preparación de las disoluciones iónicas fueron de una pureza  $\geq 99.999\%$ .

### 2.2.9. Cuantificación de aniones

La cuantificación de los cromatos, cromatos ácidos, nitratos y la mezcla fosfato diácido/fosfato ácido, se realizó por espectrofotometría UV-Vis con un espectrofotómetro de la marca Shimadzu modelo UV-160A.

#### 2.2.9.1. Cuantificación de especies de Cr(VI)

En las disoluciones de cromatos y cromatos ácidos se cuantificó el Cr(VI) de acuerdo a la metodología reportada por Fournier-Salaün y Salaün [75]. La cuantificación se realizó a una longitud de onda de 373 nm, que corresponde con la absorción máxima del espectro de Cr(VI) en medio acuoso a pH básico. La curva de calibración se realizó con cinco estándares de concentraciones 2, 4, 6, 8 y 10 mg Cr(VI)/L y el blanco, todos ellos a pH 8. La alimentación, retenido y los permeados se diluyeron para su cuantificación.

### 2.2.9.2. Cuantificación de nitratos.

La cuantificación de nitratos se realizó utilizando una metodología similar a la reportada por la Asociación Americana de Salud Pública (APHA por sus siglas en inglés) [76]. La cuantificación se realizó a una longitud de onda de 220 nm, que es la absorción máxima del nitrato. Las muestras se acidificaron con ácido clorhídrico para evitar interferencias de carbonatos y bicarbonatos. La curva de calibración se hizo a partir de cinco estándares de concentraciones 4, 10, 14, 20 y 24 mg NO<sub>3</sub><sup>-</sup>/L y el blanco.

### 2.2.9.3. Cuantificación de especies fosfatadas

La cuantificación de fosfatos se realizó siguiendo la metodología de la Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos (De sus siglas en inglés USEPA, *United States Environmental Protection Agency*) [77]. Las mediciones se realizaron a una longitud de onda de 800 nm, que es la absorción máxima del ortofosfato. La curva de calibración se obtuvo a partir de cinco estándares de concentraciones 1, 2, 3, 4 y 5 mg PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>/L, así como el blanco. A los estándares, blanco y las muestras se les adicionó un reactivo preparado con ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), tartrato de antimonio y potasio (KSbC<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>7</sub>), molibdato de amonio ((NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>) y ácido ascórbico (C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>6</sub>).

### 2.2.10. Caracterización morfológica, estructural y eléctrica de las membranas

Luego de la modificación y el estudio del desempeño funcional, se realizaron las caracterizaciones morfológica, estructural y eléctrica de las distintas membranas.

### 2.2.10.1. Microscopía electrónica de barrido

Se realizó la microscopía del corte transversal de cinco membranas, tres sin haber sido utilizadas en la filtración (HFM-183, HFM-183+PSS y HFM-183+PSS+Ar-media) y dos membranas HFM-183+PSS+Ar-media utilizadas en la filtración de cromatos y cromatos ácidos. También se llevó a cabo la microscopía de la superficie de las membranas que no se utilizaron en la filtración. Las micrografías se obtuvieron en un microscopio de la marca Carl Zeiss modelo SIGMA-HD VP Field Emission.

A partir de imágenes superficiales obtenidas por microscopía electrónica de barrido, se analizó y estimó el tamaño de los poros superficiales. En la determinación de la distribución de tamaños y área de poros se utilizó el software ImageJ. El diámetro Feret se determinó a partir del área de poros.

Las membranas fueron preparadas previo a su observación en el microscopio. Primero, la glicerina utilizada para recubrir las membranas fue removida filtrando agua. En seguida, las membranas se liofilizaron sumergiéndolas en nitrógeno líquido, se cortaron con un escalpelo y se recubrieron con oro durante 1 minuto. El tamaño de las muestras analizadas fue de 5x5 mm.

### 2.2.10.2. Espectroscopía de energía dispersiva de rayos-X: composición elemental

El análisis elemental superficial de las membranas fue realizado para determinar los cambios en su composición. Las membranas analizadas fueron las mismas cuyos cortes transversales fueron observados por microscopía electrónica de barrido, se analizaron tres zonas de la muestra y los resultados fueron promediados. Las membranas fueron analizadas con un detector de Rayos-X de la marca Bruker modelo QUANTAX.

### 2.2.10.3. Espectroscopía fotoelectrónica de Rayos-X

La composición química de la superficie de las membranas también fue analizada mediante espectroscopía fotoelectrónica de rayos-X. Fueron analizadas membranas de polifluoruro de vinilideno (HFM-183) y modificadas con PSS (HFM-183+PSS) y PSS y tratadas con plasma de potencia media (HFM-183+PSS+Ar-media). Se utilizó un equipo de la marca Physical Electronics modelo ESCA 5701, como fuente de rayos-X se empleó Mg K $\alpha$  (300.0 W, E=1253.6 eV). El tamaño de las muestras fue de 5x5 mm, se analizaron tres zonas y fueron promediadas. Las membranas recibieron el mismo tratamiento previo de liofilización que las analizadas por SEM.

### 2.2.10.4. Microscopía de Fuerza Atómica

La rugosidad superficial de membranas sin modificar (HFM-183), modificadas con PSS (HFM-183+PSS) y modificadas con PSS y tratadas con plasma de argón de potencia media (HFM-183+PSS+Ar-media) sin utilizarse en la filtración de iones fue estudiada. Las imágenes fueron obtenidas con un microscopio de fuerza atómica de la marca Digital Instruments modelo AFM NanoScope Multimode IIIa. El análisis se llevó a cabo utilizando el modo contacto. Los análisis de rugosidad y densidad espectral de potencia se determinaron con el NanoScope Software versión 5.30. Se analizaron muestras de 5x5 mm de tres áreas de la membrana y se promediaron los resultados. Las membranas recibieron el mismo tratamiento previo de liofilización ya descrito.

### 2.2.10.5. Espectroscopía infrarroja de reflectancia total atenuada: caracterización de grupos funcionales

Se realizó la identificación de los principales grupos funcionales mediante la caracterización por espectroscopía infrarroja. Fueron analizadas una película de PSS, así como las membranas HFM-183, HFM-183+PSS y HFM-183+PSS+Ar-media. Previo a su análisis, las



membranas fueron lavadas filtrando agua para eliminar la glicerina y se secaron en la estufa a una temperatura de 50 °C durante 1 día. La película de PSS se preparó a partir de la disolución de 70 kDa de concentración de 30 % w/v. Para ello, se colocaron 5 mL de la disolución en una placa de calentamiento hasta la evaporación del agua. Las muestras fueron analizadas con un espectroscopio de la marca Perkin Elmer modelo RX-1 Spectrometer. Se utilizó reflectancia total atenuada con punta de diamante Perkin Elmer modelo Universal ATR Sampling Accessory Module. Las mediciones se realizaron con una resolución espectral de 4 cm<sup>-1</sup> y 16 escaneos.

#### 2.2.10.6. Espectroscopía Raman: caracterización de grupos funcionales

Las membranas HFM-183, las membranas modificadas con PSS (HFM-183+PSS) y modificadas con PSS y tratadas con plasma de argón de potencia media (HFM-183+PSS+Ar-media) también fueron analizadas por espectroscopía Raman para la caracterización de los grupos funcionales. Se utilizó un espectroscopio Raman dispersivo acoplado a un microscopio confocal DXR de la marca Thermo Fisher Scientific. Se empleó un láser de 780 nm, de potencia de 20 mW y un objetivo de 50X. En la obtención de los espectros se utilizó un tiempo de exposición de 2 s y 32 exposiciones. Las membranas recibieron el mismo tratamiento previo de liofilización que las analizadas por SEM.

#### 2.2.10.7. Porometría de desplazamiento líquido – líquido

Se midió el tamaño de poros de las membranas sin modificar (HFM-183), las modificadas con PSS (HFM-183+PSS) y con PSS y las tratadas con plasma (HFM-183+PSS+Ar-media) mediante desplazamiento líquido-líquido. Las mediciones se hicieron con un dispositivo que consta principalmente de una celda de membrana, un contenedor del líquido de desplazamiento, una bomba, una computadora, un amortiguador de presión, una válvula de ventilación, un transductor de presión, un colector del permeado y un baño

termostático. En la Figura 2.04 se muestra un esquema del dispositivo de desplazamiento líquido – líquido desarrollada en la Universidad de Valladolid, España, por el Profesor Calvo [73].

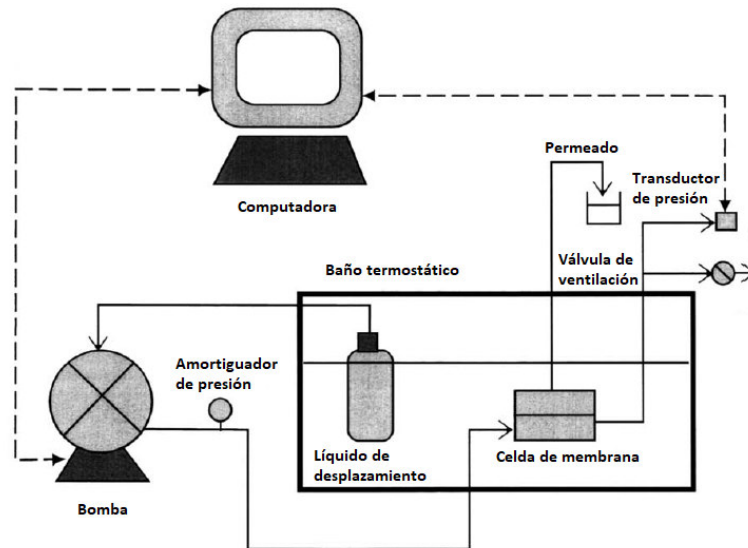


Figura 2.04. Esquema del dispositivo experimental de desplazamiento líquido – líquido (tomado de Calvo y col. [73]).

Se filtró agua a las membranas para eliminar la glicerina. Se realizó una mezcla 1:1 v/v de agua e isobutanol, se agitó durante dos minutos para que las fases entraran en contacto y se dejó reposar 12 h. Se obtuvieron dos fases, una rica en agua y una rica en isobutanol. La membrana fue sumergida en la fase rica en agua y se colocaron en vacío media hora para llenar los poros con el líquido. Se colocó la membrana en la celda de medición y se vertió la fase rica en isobutanol en el contenedor del líquido de desplazamiento. Se analizaron discos de membranas de 50 mm de diámetro y a una temperatura de 20 °C. El análisis se realizó por triplicado.

#### 2.2.10.8. Caracterización de carga superficial: potencial zeta

Se caracterizó la carga superficial de las membranas sin modificar (HFM-183), de las membranas modificadas con PSS (HFM-183+PSS) y las modificadas con PSS y plasma de argón de potencia media (HFM-183+PSS+Ar-media). La caracterización se llevó a cabo utilizando dos trozos de membrana de 10x20 mm, estos se fijaron con la capa activa hacia arriba y se colocaron de frente a una distancia de separación de 100  $\mu\text{m}$ . La medición se realizó en una disolución de cloruro de potasio (KCl) cuya concentración inicial fue de  $1 \times 10^{-3}$  mol/L. Enseguida, se hizo por separado, una titulación básica y una ácida con disoluciones volumétricas de hidróxido de sodio 0.1 mol/L y ácido clorhídrico 0.2 mol/L respectivamente. El instrumento adicionó de manera automática el ácido o la base según el caso hasta que hubo una diferencia de pH con la medición anterior, la disolución con cloruro de potasio se hizo pasar a través del canal formado por las dos membranas, los electrodos midieron el valor del potencial de corriente y a partir de él se calculó el potencial zeta para ese pH. Se obtuvo una curva de potencial zeta en función del pH. Las mediciones del potencial zeta se realizaron con un analizador electrocinético de la marca Anton Paar modelo SurPASS. El análisis se realizó por triplicado

## Capítulo III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

---

### 3.1. Tratamientos con ácidos minerales e hidróxido de sodio a membranas de Ultrafiltración

Se realizaron los tratamientos ácidos con el objetivo de aumentar la carga negativa en membranas, a través de la incorporación de grupos funcionales cargados. Para ello, fueron utilizadas membranas de poliétersulfona (Alfa Laval, GR60PP) y se trataron con disoluciones de ácido sulfúrico y ácido fosfórico. Estas membranas serían utilizadas en la retención de aniones. También se llevó a cabo el estudio con membranas de celulosa regenerada (Millipore, PLGC04710), las cuales se trataron con disoluciones de ácido fosfórico, ácido clorhídrico e hidróxido de sodio.

#### 3.1.1. Membranas de poliétersulfona 20 kDa (Alfa Laval, GR60PP)

##### 3.1.1.1. Espectroscopía FTIR-ATR: Análisis estructural

Las membranas fueron caracterizadas por espectroscopía FTIR-ATR después de ser sometidas a los tratamientos. En las Figuras 3.01 a 3.04 se muestran los espectros de las membranas GR60PP tratadas con ácido sulfúrico (5 y 10 mol/L) y ácido fosfórico (5 y 10 mol/L) durante 2, 4, 6 y 8 h.

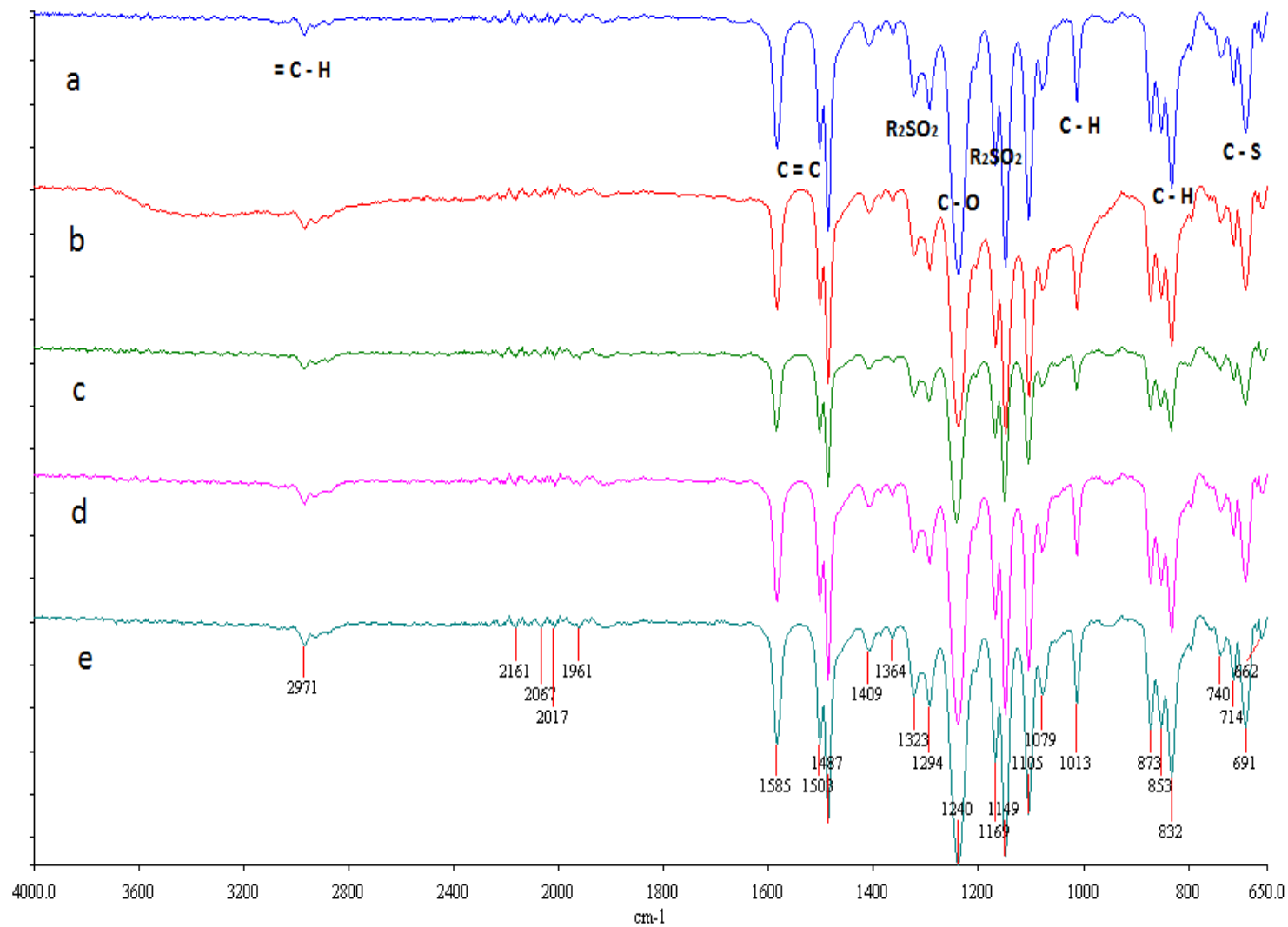


Figura 3.01. Espectros FTIR-ATR de membranas de poliétersulfona (GR60PP) tratadas con ácido sulfúrico 5 mol/L. a) Sin tratamiento, b) 2 h, c) 4 h, d) 6 h y e) 8 h.

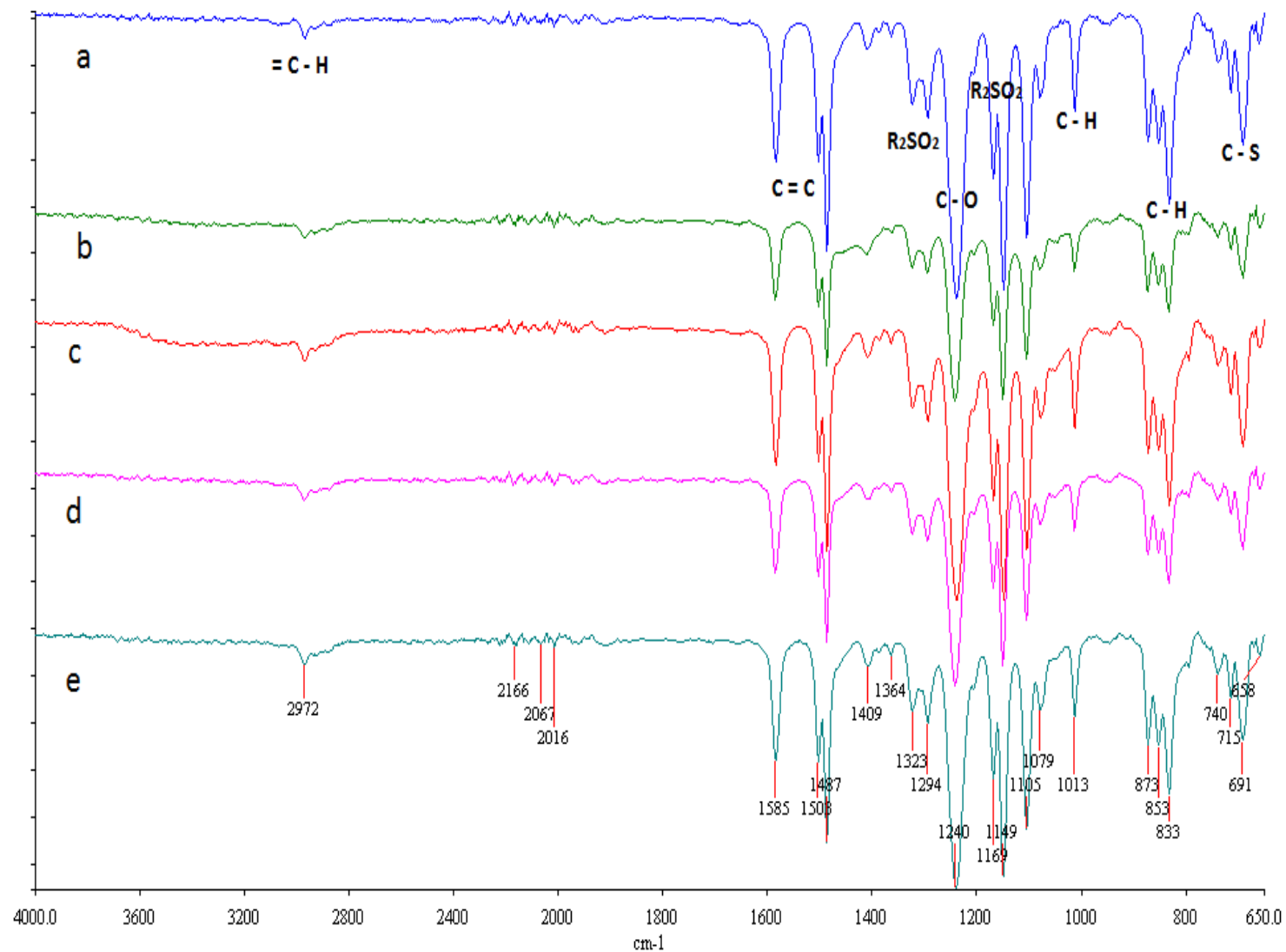


Figura 3.02. Espectros FTIR-ATR de membranas de poliétersulfona (GR60PP) tratadas con ácido sulfúrico 10 mol/L. a) Sin tratamiento, b) 2 h, c) 4 h, d) 6 h y e) 8 h

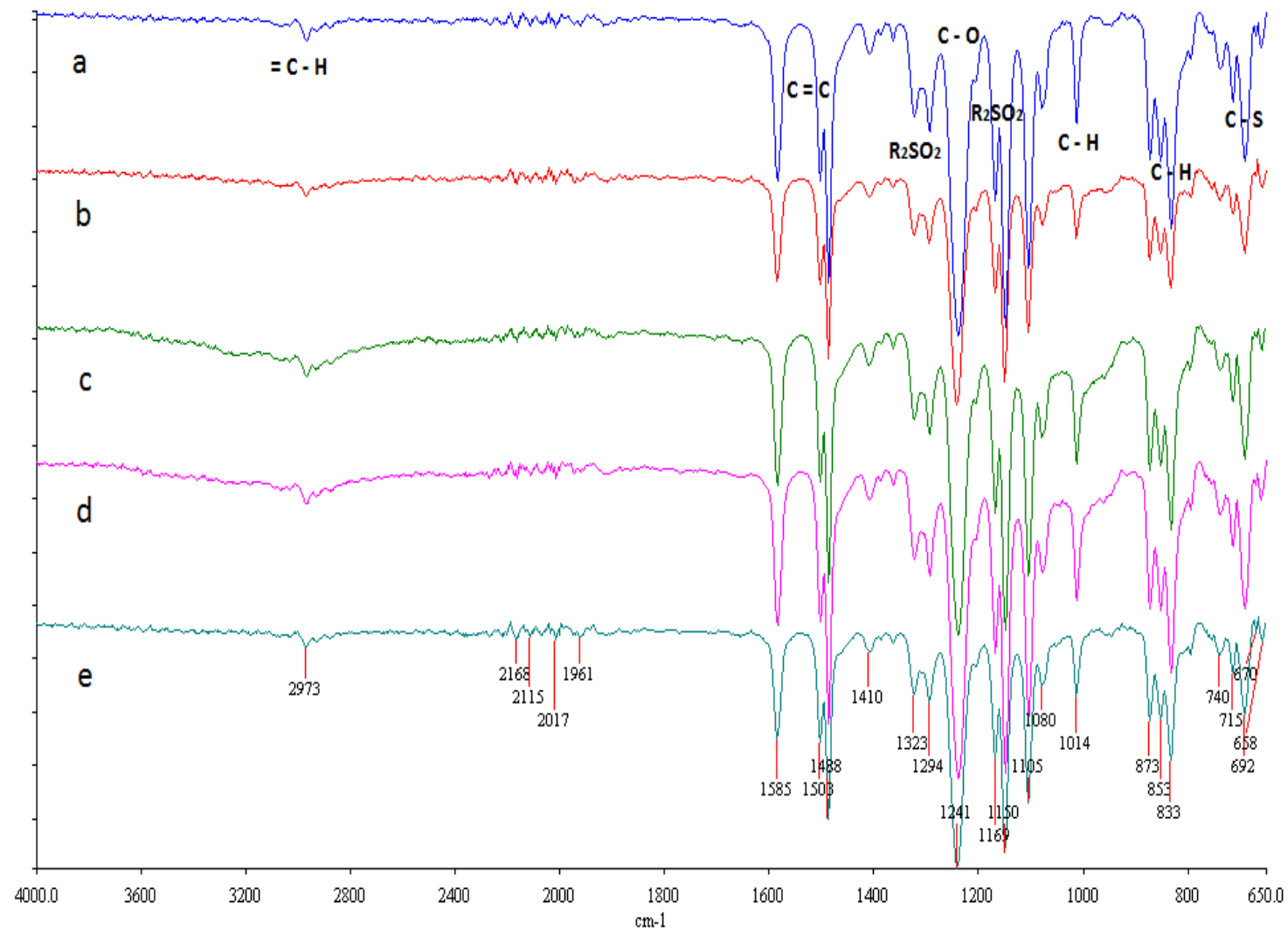


Figura 3.03. Espectros FTIR-ATR de membranas de poliétersulfona (GR60PP) tratadas con ácido fosfórico 5 mol/L. a) Sin tratamiento, b) 2 h, c) 4 h, d) 6 h y e) 8 h.

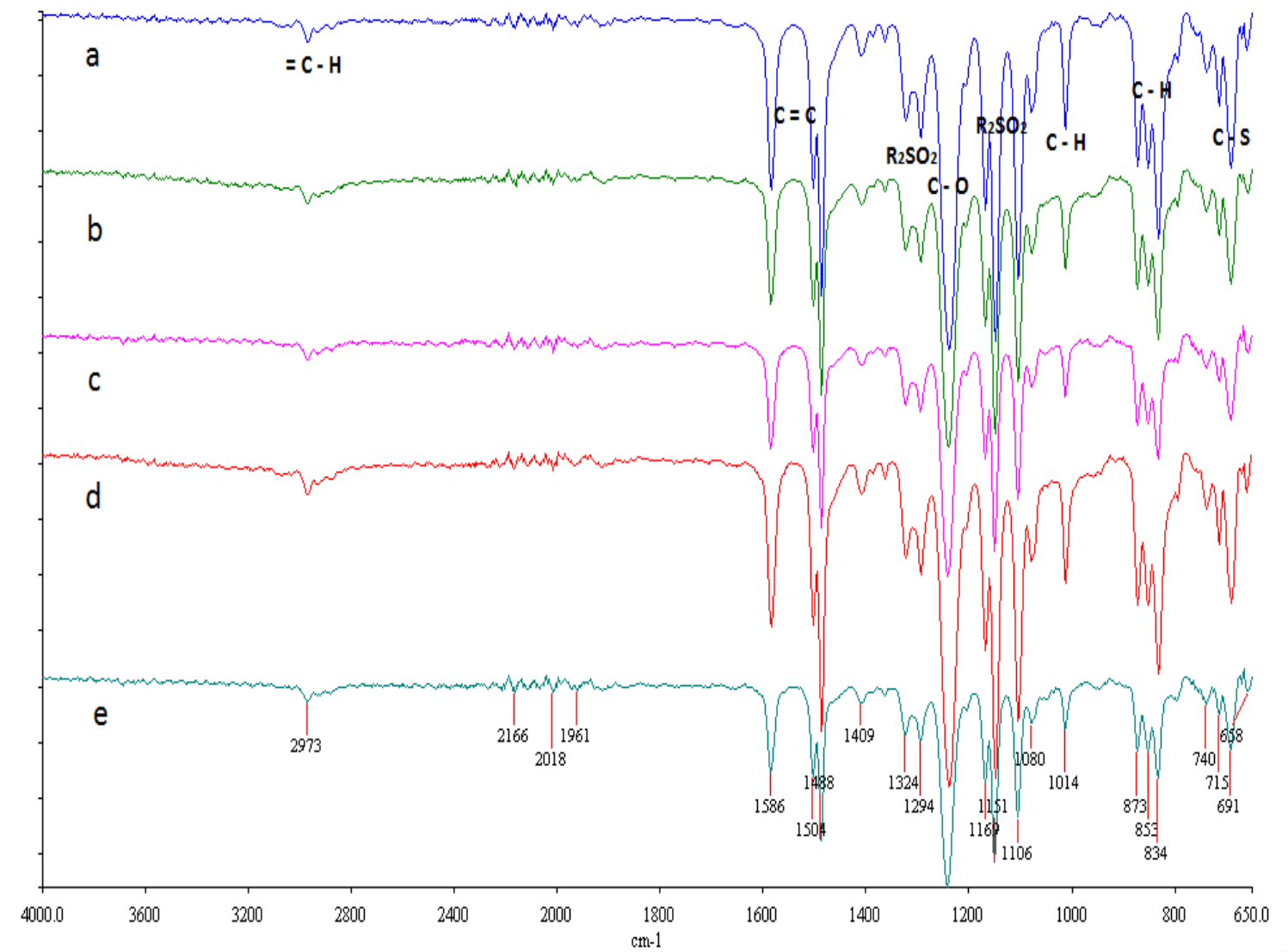


Figura 3.04. Espectros FTIR-ATR de membranas de poliétersulfona (GR60PP) tratadas con ácido fosfórico 10 mol/L. a) Sin tratamiento, b) 2 h, c) 4 h, d) 6 h y e) 8 h



De las Figuras 3.01 a 3.04, el espectro de a) corresponde a la membrana GR60PP de poliétersulfona sin tratamiento. En el espectro, alrededor de los  $3000\text{ cm}^{-1}$  se apreciaron las vibraciones de alargamiento (grupos  $=\text{C}-\text{H}$ ) del anillo bencénico 1,4-disustituido, generalmente aparecen varias señales debido a los estiramientos simétrico y asimétrico. En  $1585\text{ cm}^{-1}$  y  $1488\text{ cm}^{-1}$  se observaron señales debido a la vibración de alargamiento (enlace  $\text{C}=\text{C}$ ). Entre  $1275 - 1200\text{ cm}^{-1}$  apareció una señal intensa (enlace  $\text{C}-\text{O}$ ) del fenilo adyacente al grupo éter. Las señales de  $1350 - 1290\text{ cm}^{-1}$  y de  $1165 - 1120\text{ cm}^{-1}$  son vibraciones de alargamiento (grupo sulfona,  $-\text{RSO}_2\text{R}-$ ). Éstas señales suelen desplazarse a menores frecuencias si se encuentran unidas al grupo fenilo. Alrededor de  $689\text{ cm}^{-1}$  se apreció una señal correspondiente a la vibración (enlace  $\text{C}-\text{S}$ ). Finalmente, alrededor de  $850\text{ cm}^{-1}$  se observaron señales correspondientes a las vibraciones de deformación fuera del plano (enlace  $\text{C}-\text{H}$ ) [78-80].

Las membranas tratadas con ácido sulfúrico posiblemente tendrían la aparición de un par de señales del grupo funcional sulfato ( $\text{RO}-\text{SO}_2-\text{OR}$ ). Éstas señales por lo regular son intensas de  $1440 - 1350\text{ cm}^{-1}$  y  $1230 - 1150\text{ cm}^{-1}$ . Debido a la presencia del enlace ( $\text{O}-\text{H}$ ), también aparecería la señal ancha de  $3500-3000\text{ cm}^{-1}$  [78-80]. Dada la similitud estructural del ácido sulfúrico con el grupo funcional sulfona propio de la membrana, las señales de estos grupos aparecerían muy cercanas entre sí, alrededor de  $1350 - 1290\text{ cm}^{-1}$  y de  $1165 - 112\text{ cm}^{-1}$ .

Por otro lado, en las membranas tratadas con ácido fosfórico aparecería una señal del grupo funcional ( $\text{P}=\text{O}$  asociado con  $\text{H}$ ), esta señal intensa de  $1250 - 1150\text{ cm}^{-1}$  podría traslaparse con la del enlace ( $\text{C}-\text{O}$ ) que aparece de  $1275 - 1200\text{ cm}^{-1}$  o bien, aparecer como un hombro debido a un traslape parcial. También aparecería la señal del grupo ( $\text{P}-\text{OH}$ ) de intensidad débil de  $2700-2560\text{ cm}^{-1}$ , así como la señal del enlace ( $\text{O}-\text{H}$ ) que es ancha de  $3500-3000\text{ cm}^{-1}$  [78-80].

Las membranas que fueron tratadas con ácido sulfúrico y fosfórico (Figuras 3.01 a 3.04, b-e), no mostraron la aparición de nuevas señales que indicaran la incorporación de algún grupo funcional asociado al ácido. La aparición de señales correspondientes a alguno de los

enlaces (S=O, S–OH, P=O, P–OH, O–H) indicaría la adición de un grupo funcional con azufre o fósforo según el ácido utilizado. Tampoco se observó el desplazamiento de las señales propias de la poliétersulfona, lo que indicaría la interacción de ésta con el ácido mediante la formación de puentes de hidrógeno. Finalmente, no desaparición o cambio en la intensidad de alguna señal en los espectros.

De acuerdo con los espectros de infrarrojo, el tiempo de tratamiento no fue suficiente para hidrolizar parcial o completamente las membranas. Por otro lado, el lavado de estas antes de su caracterización removi6 los residuos del ácido utilizado. Por lo que no se observaron señales en los espectros asociados a éstos.

#### 3.1.1.2. Potencial zeta: Análisis de carga superficial

Se analizó la carga superficial de las membranas de poliétersulfona (GR60PP) sin tratar y tratadas con ácido sulfúrico. La Figura 3.05, muestra los resultados del análisis del potencial zeta en función del pH de las membranas de poliétersulfona (GR60PP) tratadas con ácido sulfúrico 5 mol/L y 10 mol/L durante 2 y 8 h para cada concentración del ácido.

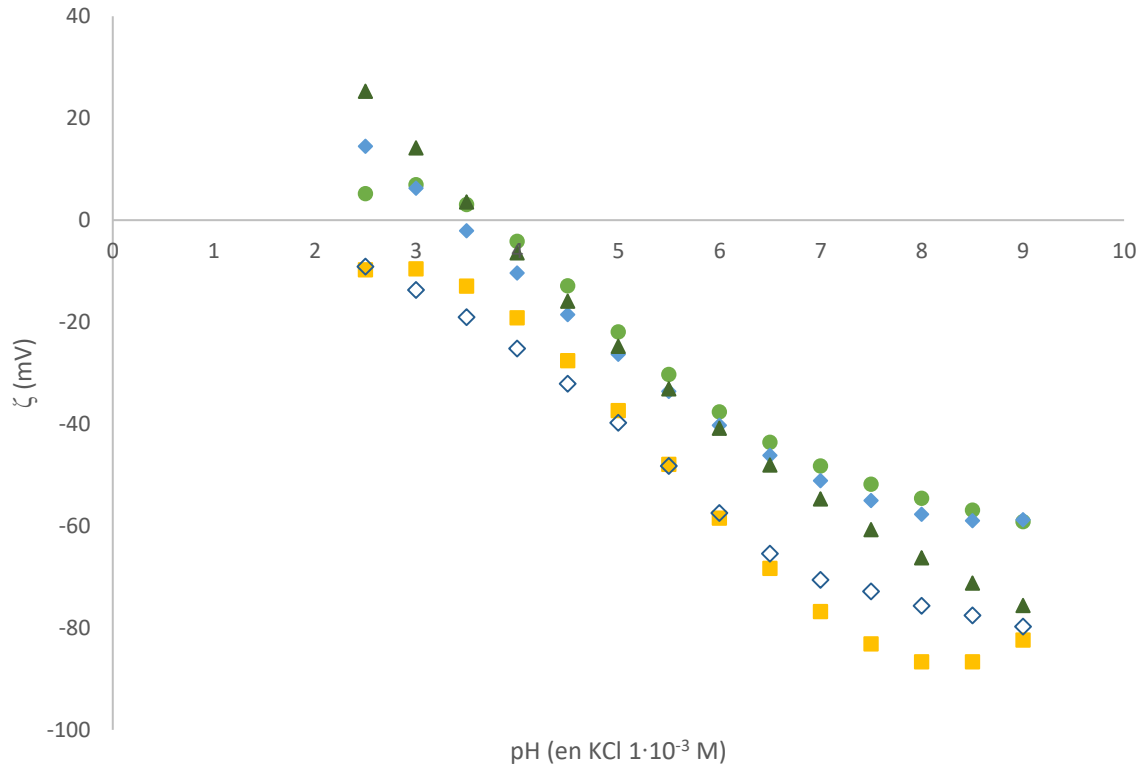


Figura 3.05. Variación del potencial zeta en función del pH. Membranas tratadas con ácido sulfúrico 5 mol/L y 10 mol/L. (●) Poliétersulfona (GR60PP), (▲) H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 5 mol/L 2 h, (■) H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 5 mol/L 8 h, (▲) H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 10 mol/L 2 h y (◊) H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 10 mol/L 8 h.

De acuerdo con la Figura 3.05, la membrana de poliétersulfona (GR60PP) tuvo una carga positiva de pH 2.5 a 3.8, un punto isoeléctrico en pH 3.8 y carga negativa hasta pH 9. La membrana tratada con ácido sulfúrico 5 mol/L por 2 h, mostró a una curva similar a la de la membrana de poliétersulfona (GR60PP), tuvo un ligero desplazamiento del punto isoeléctrico a pH 3.2. La membrana tratada con ácido sulfúrico 5 mol/L por 8 h, no presentó un punto isoeléctrico y tuvo un incremento de la carga negativa.

La membrana tratada con ácido sulfúrico 10 mol/L por 2 h tuvo un punto isoeléctrico en pH 3.7 y carga negativa hasta pH 9. La membrana tratada con ácido sulfúrico 10 mol/L por 8 h, tuvo un incremento en la carga negativa, no mostró algún punto isoeléctrico.

Como se muestra en la Figura 3.05, la carga superficial de las membranas tratadas durante el mismo tiempo con ácido sulfúrico tuvo perfiles muy similares. Las membranas con 2 h de

tratamiento mostraron curvas parecidas a la membrana de poliétersulfona (GR60PP), mientras que, aquellas tratadas 8 h mostraron un incremento de la carga negativa. Esto se atribuyó al mayor tiempo de contacto entre la membrana y la disolución ácida, lo que permitió que más grupos funcionales ácidos interaccionaran con la membrana. De acuerdo con los resultados, la concentración del ácido sulfúrico no tuvo influencia en la carga de la membrana, mientras que, el tiempo de inmersión fue factor un importante.

La Figura 3.06 presenta los resultados de la variación del potencial zeta en función del pH de las membranas de poliétersulfona (GR60PP) tratadas con ácido fosfórico 5 mol/L y 10 mol/L durante 2 y 8 h.

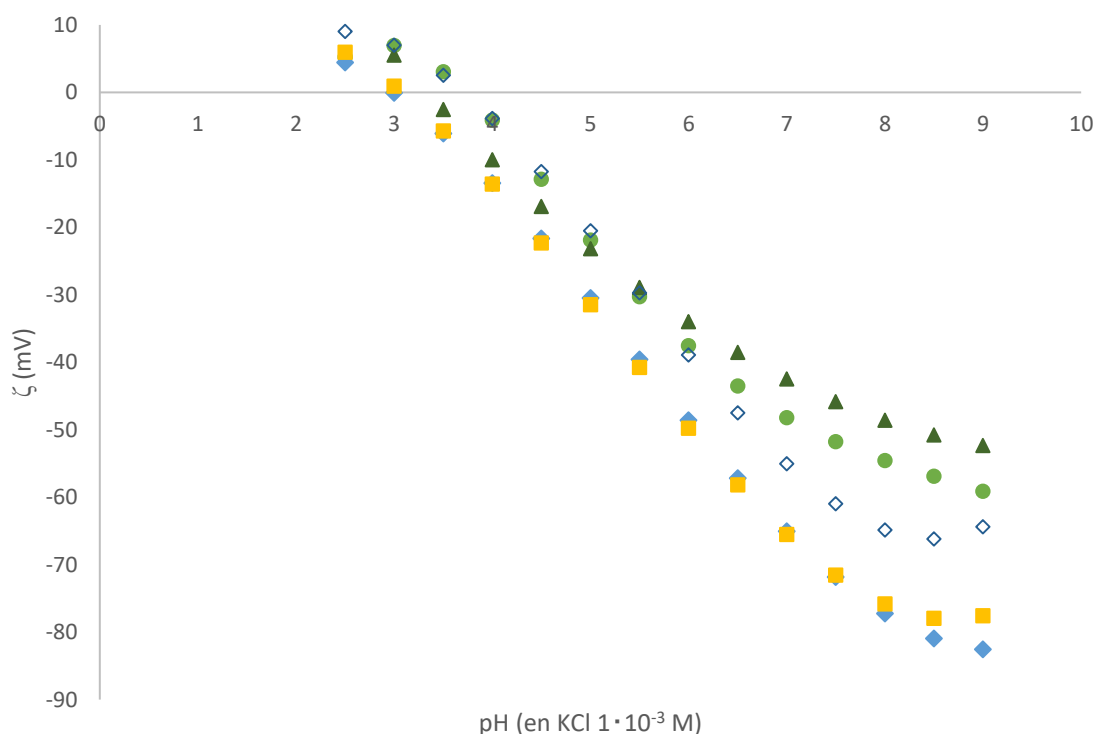


Figura 3.06. Variación del potencial zeta en función del pH. Membranas tratadas con ácido fosfórico 5 mol/L y 10 mol/L. (●) Poliétersulfona (GR60PP), (◆) H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 5 mol/L 2 h, (■) H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 5 mol/L 8 h, (▲) H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 10 mol/L 2 h y (◇) H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 10 mol/L 8 h.

De acuerdo con la Figura 3.06, la membrana tratada con ácido fosfórico 5 mol/L por 2 h tuvo un punto isoeléctrico en pH 2.9 y carga negativa hasta pH 9. La membrana tratada con ácido

fosfórico 5 mol/L por 8 h mostró un punto isoeléctrico en pH 3.1 y carga negativa hasta pH 9. El comportamiento de ambas membranas fue similar, hubo un incremento de carga negativa con respecto a la membrana de poliétersulfona (GR60PP), especialmente en pH alcalino.

La membrana tratada con ácido fosfórico 10 mol/L por 2 h tuvo un punto isoeléctrico en pH 3.6 y carga negativa hasta pH 9. La carga negativa, disminuyó respecto a la membrana de poliétersulfona (GR60PP) especialmente en pH alcalino. Por su parte, la membrana tratada con ácido fosfórico 10 mol/L por 8 h tuvo un punto isoeléctrico en pH 3.8 y carga negativa hasta pH 9. A diferencia de la membrana tratada por 2 h, en esta se observó un incremento de carga negativa respecto a la membrana de poliétersulfona (GR60PP). En los tratamientos con ácido fosfórico la concentración del ácido influyó más en los resultados que el tiempo de tratamiento. Esto fue atribuido debido a que, a una mayor concentración del ácido hubo una menor disociación de este, por lo que, hubo menos especies cargadas y más especies del ácido en su forma neutra. Por lo tanto, se obtuvieron mejores incrementos de carga a una menor concentración de ácido fosfórico (5 mol/L).

En dos estudios de tratamientos ácidos realizados en membranas de polivinilvutiral [81] y de poliamida [82], se utilizaron tiempos de tratamiento similares a los de este trabajo. En ambos casos se observó un buen incrementado de la carga superficial en membranas. Cabe señalar que el polivinilbutiral tiene un grupo carbonilo y la poliamida un grupo amida en su estructura que favorecen su hidrólisis y la generación de nuevos grupos cargados. En cambio, los grupos éter y sulfona de la poliétersulfona son muy estables, lo que dificultó su hidrólisis y un mayor incremento de la carga en las condiciones de tratamiento utilizadas.

En este estudio, se pretendió lograr un incremento en la carga superficial mediante interacciones entre los oxígenos de la poliétersulfona y las especies cargadas de los ácidos, este tipo de interacciones han sido reportados en la bibliografía [14,15]. Al poner en contacto la membrana de poliétersulfona con las disoluciones del ácido sulfúrico o fosfórico, los oxígenos de los grupos éter y sulfona de la membrana interaccionarían con los hidrógenos de las primeras disociaciones ácidas respectivas formando puentes de

hidrógeno. Esta interacción membrana-ácido incrementaría la carga superficial de la membrana. En la Figura 3.07 se muestran las estructuras de la interacción de la poliétersulfona con el ácido sulfúrico y fosfórico.

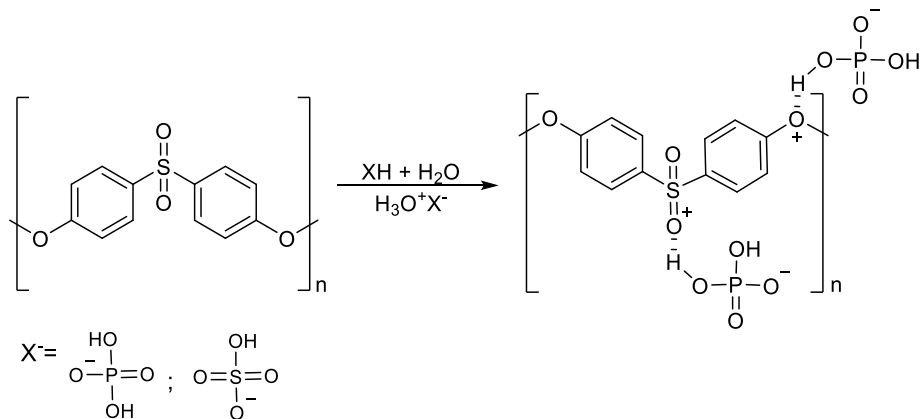


Figura 3.07. Interacción de la poliétersulfona con especies cargadas del ácido sulfúrico y ácido fosfórico.

Las Figuras 3.05 y 3.06 mostraron pequeños cambios en las cargas superficiales de las membranas. Las interacciones de puente de hidrógeno entre las especies ácidas y las membranas fueron débiles, por lo que, los cambios en las cargas superficiales de las membranas fueron pequeños. Por otro lado, la cantidad y lo débil de las interacciones ocasionó que no se observaron diferencias en FTIR-ATR (Figuras 3.01 a 3.04).

### 3.1.1.3. Microscopía Electrónica de Barrido: Observación superficial

Luego de los resultados obtenidos en las caracterizaciones FITR-ATR y de potencial zeta, se caracterizó a través de microscopía electrónica de barrido. Se analizaron membranas de poliétersulfona (GR60PP), así como membranas tratadas con ácido sulfúrico 5 mol/L durante 8 h. En la Figura 3.08 se muestran las micrografías de las observaciones superficiales de las membranas.

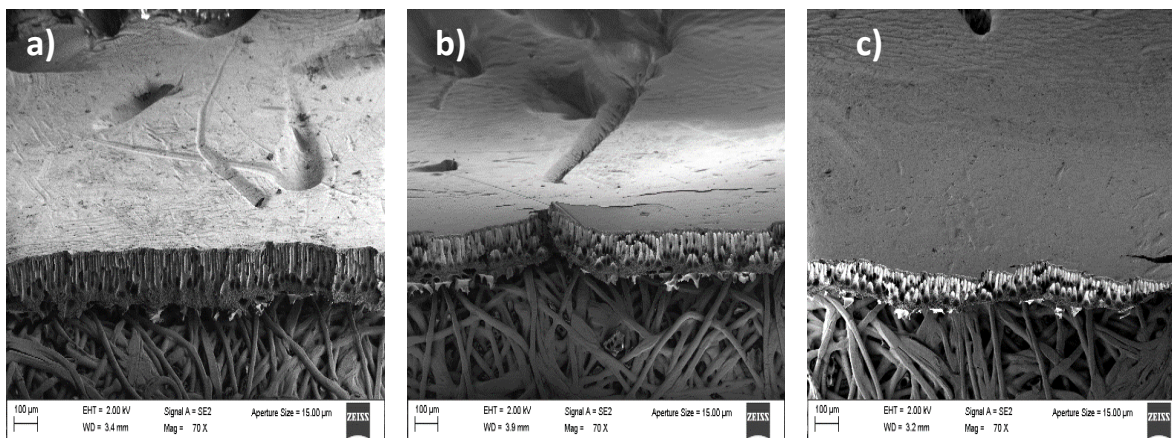


Figura 3.08. Micrografías de la observación superficial de membranas de poliétersulfona (GR60PP). a) sin tratamiento, b)  $H_2SO_4$  5 mol/L 8 h y c)  $H_3PO_4$  5 mol/L 8 h.

Como puede apreciarse en la Figura 3.08a, la membrana de poliétersulfona (GR60PP) tuvo una superficie regular y sin grietas, por otro lado, el corte transversal realizado no ocasionó algún daño. Por su parte, las membranas tratadas con ácido sulfúrico (Figura 3.08b) y ácido fosfórico (Figura 3.08c) mostraron la aparición de grietas en su superficie, cercanas al corte transversal realizado. Las micrografías mostraron como luego del tratamiento, las membranas fueron frágiles y quebradizas. La exposición a las distintas disoluciones provocó un daño permanente en el polímero como su degradación. Debido a los daños en las membranas, no fueron utilizadas en la filtración de disoluciones iónicas.

El análisis de FTIR-ATR mostró que los tratamientos ácidos en membranas de poliétersulfona no introdujeron nuevos grupos funcionales. La caracterización del potencial zeta señaló un ligero incremento de la carga superficial en algunas membranas. Por último, las micrografías SEM mostraron daños permanentes las membranas observadas.

### 3.1.2. Membranas de celulosa regenerada 10 kDa (Millipore, PLGC04710)

A partir de los resultados obtenidos en las membranas de poliétersulfona se probaron membranas de celulosa regenerada de 10 kDa de la marca Millipore (PLGC04710). Las

membranas fueron seleccionadas debido a que la estructura de la celulosa regenerada puede ser hidrolizada a través de tratamientos ácidos y alcalinos.

### 3.1.2.1. Potencial zeta: análisis de carga superficial

Las membranas de celulosa regenerada (PLGC04710) se trataron con ácido fosfórico 5 mol/L durante 12, 24 y 48 h. En la Figura 3.09 se muestran los resultados de las medidas de la variación del potencial zeta en función del pH de las membranas analizadas.

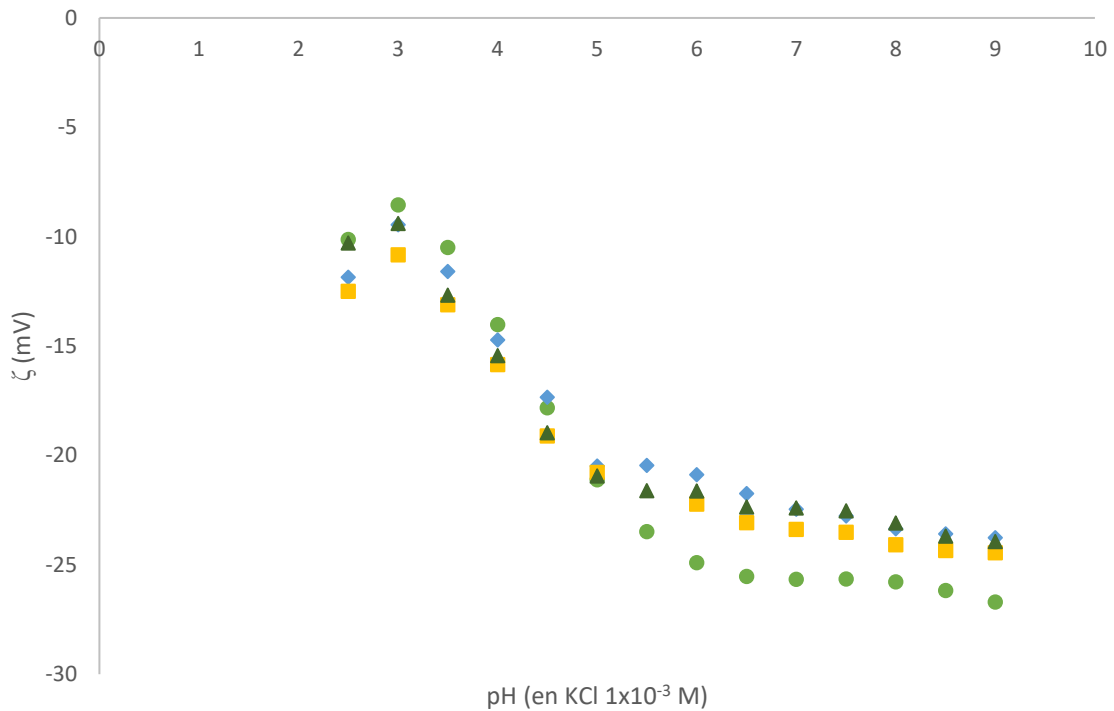


Figura 3.09. Variación del potencial zeta en función del pH. Membranas de celulosa regenerada (PLGC04710) tratadas con ácido fosfórico 5 mol/L. (●) PLGC04710, (◆) 12 h, (■) 24 h y (▲) 48 h.

Como se muestra en la Figura 3.09, todas las membranas tuvieron carga negativa en el intervalo de análisis de pH 2.5 a 9. El perfil de todas las curvas fue bastante similar, por lo que la carga permaneció prácticamente igual en las membranas de celulosa regenerada (PLGC04710) y en aquellas que recibieron tratamiento.



Los resultados obtenidos en este estudio fueron similares a los de Platt y col. [83]. Los autores trataron membranas de poliamida con ácidos minerales de concentraciones 5 % y 20 %, de acuerdo con sus resultados no hubo cambio en la carga de las membranas. Concluyeron que la concentración de ácido fosfórico utilizada no favoreció la hidrólisis.

A partir de los resultados obtenidos en las membranas de celulosa regenerada tratada (PLGC0410) con ácido fosfórico. Éstas fueron tratadas con disoluciones de ácido clorhídrico de concentración 1 mol/L, se utilizaron condiciones similares a las utilizadas en un estudio ya reportado en membranas de polivinil burital [81]. De manera simultánea, se realizó la hidrólisis alcalina con una disolución de hidróxido de sodio 1 mol/L. Éstas condiciones también han sido reportadas en la hidrólisis de membranas de poliacrilonitrilo [11,84]. En la Figura 3.10 se muestran los resultados de la variación del potencial zeta en función del pH de las membranas de celulosa regenerada tratadas con ácido clorhídrico e hidróxido de sodio durante 12, 24 y 48 h.

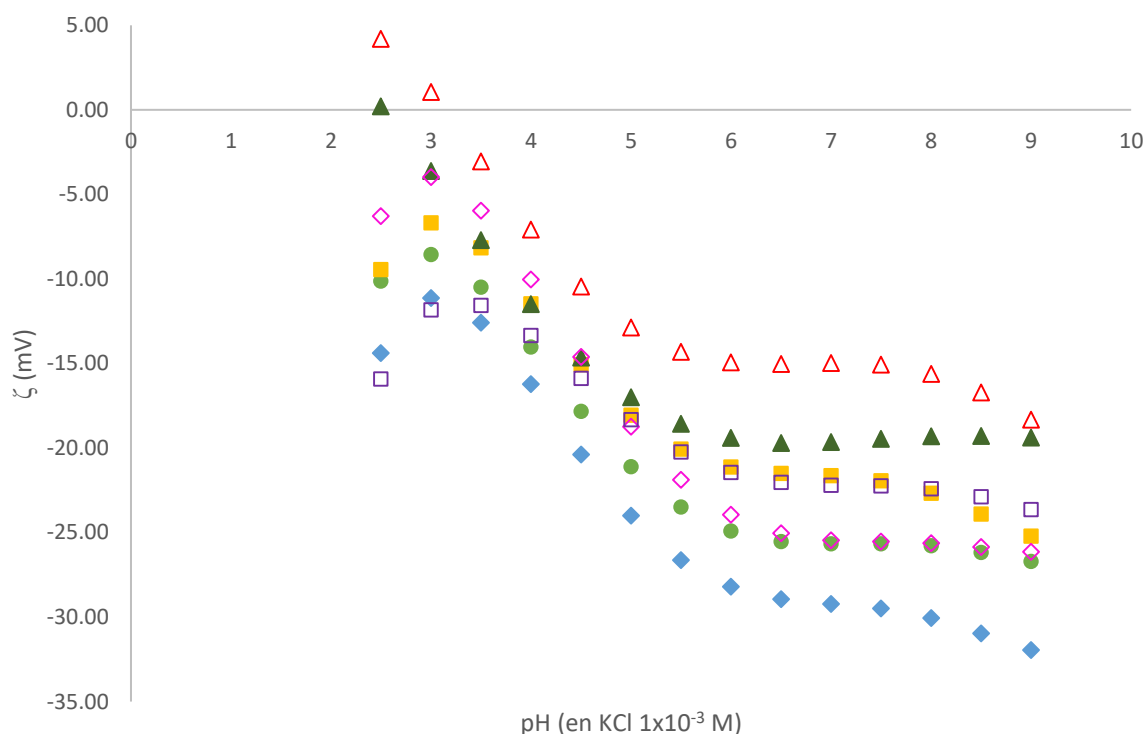


Figura 3.10. Variación del potencial zeta en función del pH. (●) Membranas de celulosa regenerada (PLGC04710), (◆) HCl 1 mol/L 12 h, (■) HCl 1 mol/L 24 h y (▲) HCl 1 mol/L 48 h, (◊) NaOH 1 mol/L 12 h, (□) NaOH 1 mol/L 24 h y (△) NaOH 1 mol/L 48 h.

De acuerdo con la Figura 3.10, la membrana de celulosa regenerada (PLGC04710) sin tratar y las tratadas 12 h y 24 h con ácido clorhídrico tuvieron carga negativa en el intervalo de análisis de pH 2.5 a 9. La membrana tratada 48 h en el ácido tuvo un punto isoeléctrico en pH 2.7 y carga negativa hasta pH 9. Por su parte, las membranas tratadas con hidróxido de sodio 12 y 24 h tuvieron carga negativa de pH 2.5 a 9. La membrana tratada por 48 h tuvo un punto isoeléctrico en pH 3.2 y carga negativa hasta pH 9.

En la Figura 3.10, se observa que la membrana de celulosa regenerada (PLGC04710) y las membranas tratadas 12 h y 24 h tuvieron un perfil similar sin importar el tipo de tratamiento, ácido o básico. Mientras que, las membranas tratadas 48 h tuvieron un cambio en el comportamiento de sus curvas principalmente en pH ácido. En general, la carga de la membrana fue disminuyendo gradualmente conforme aumentó el tiempo de tratamiento. Por lo que las membranas tratadas por 48 h tuvieron la menor carga negativa.

La hidrólisis de membranas poliméricas puede aumentar la carga negativa o disminuirla según los grupos funcionales del polímero. En un estudio de Parashuram y col. [85] realizado en membranas de poliacrilamida hubo un incremento en la carga negativa debido a la formación de grupos ácido carboxílico. Mientras que, en el estudio de Yu y col. [12] en membranas de acetato de celulosa, obtuvieron una disminución en la carga ocasionado por la pérdida de los grupos acetilo. En las membranas de celulosa regenerada la hidrólisis ácida o básica produciría el rompimiento de algunos enlaces  $\beta$ -1,4-glucosídicos entre las unidades de glucosa incrementando los grupos funcionales hidroxilo -OH. En la Figura 3.11 se muestra el mecanismo de hidrólisis ácida de la celulosa que fue tomado del estudio de Santos y col. [86].

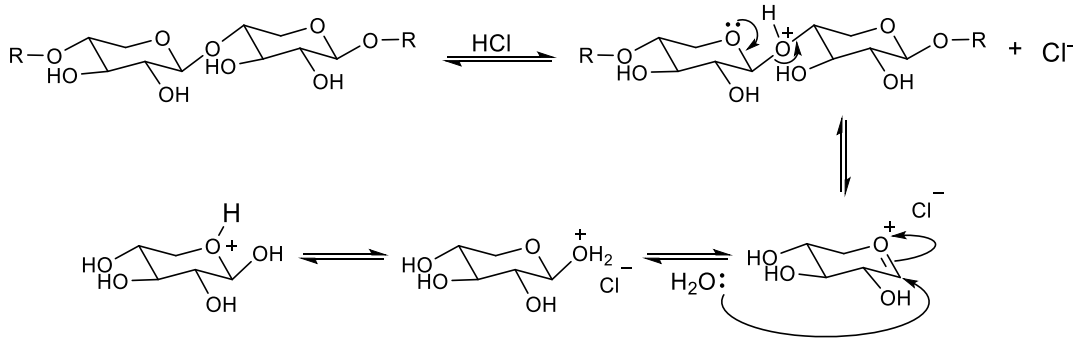


Figura 3.11. Mecanismo de hidrólisis ácida de la celulosa.

Aunque se esperaba un incremento de la carga negativa los resultados de caracterización del potencial zeta mostraron lo contrario. La disminución de la carga negativa fue debido a que, a pesar del incremento del número de hidroxilos estos son poco ácidos, su constante de acidez ( $K_a$ ) es de  $10^{-4.4}$  [87], por lo que no se disocian fácilmente.

### 3.1.2.2. Microscopía Electrónica de Barrido: Caracterización superficial

Se realizó la observación superficial de las membranas de celulosa regenerada. En la Figura 3.12 se muestran las micrografías obtenidas de las membranas de celulosa regenerada (PLGC04710), las membranas tratadas con ácido fosfórico 5 mol/L durante 48 h, con ácido clorhídrico 1 mol/L durante 48 h y con hidróxido de sodio 1 mol/L durante 48 h.

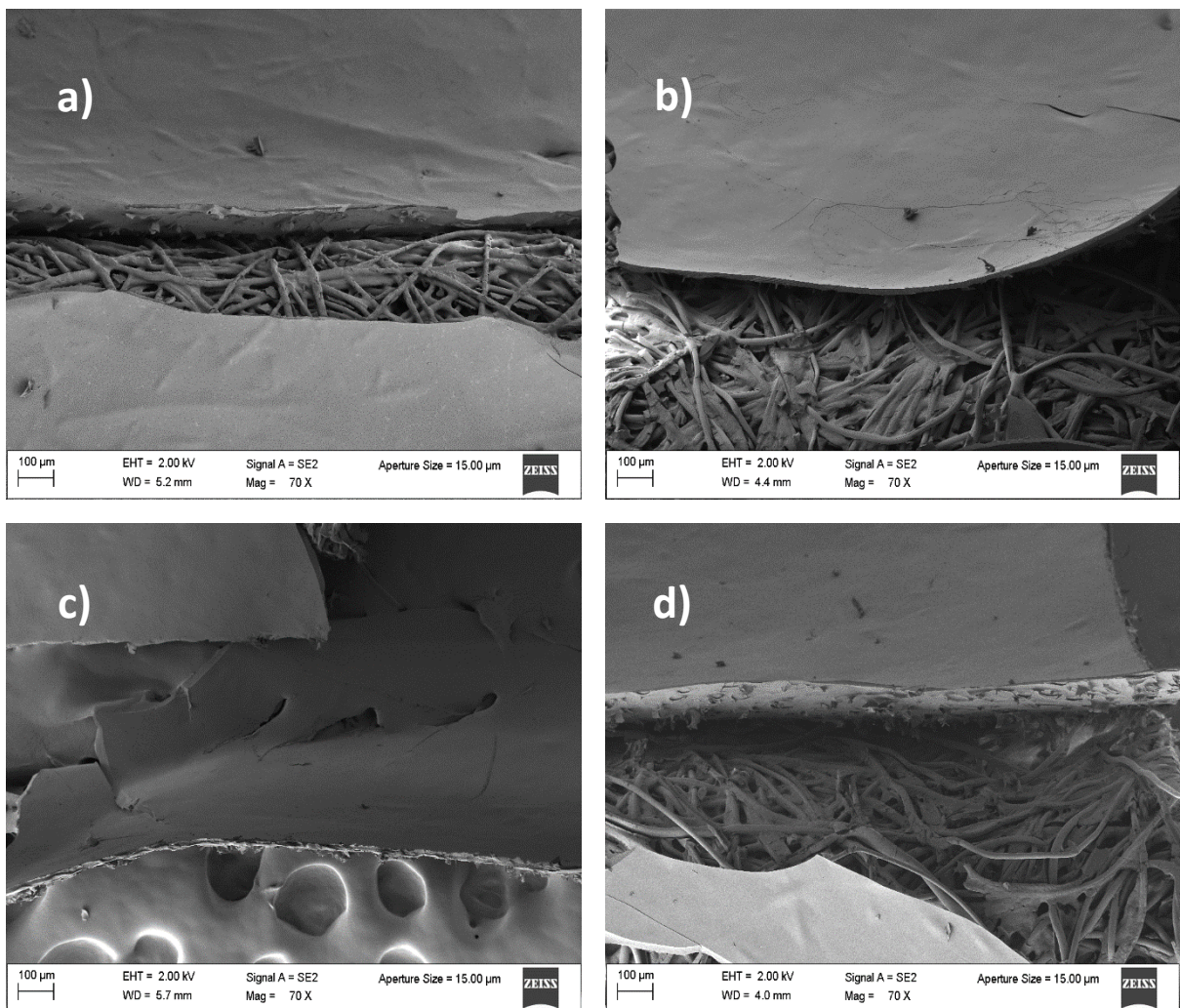


Figura 3.12. Micrografías de SEM superficiales de las membranas de celulosa regenerada (PLGC04710): a) sin tratamiento, b)  $H_3PO_4$  5 mol/L 48 h, c) HCl 1 mol/L 48 h y d) NaOH 1 mol/L 48 h.

La Figura 3.12, mostraron las fracturas en la superficie en las distintas membranas. Todas las membranas al secarse se fracturaron y contrajeron en forma de rollo dificultando su uso posterior, por lo que sufrieron de quiebres y desprendimiento de su capa activa. Aquellas membranas que recibieron los tratamientos más largos mostraron mayor cantidad de grietas superficiales y mayor fragilidad.

### 3.1.2.3. Espectroscopía de Energía Dispersiva de Rayos-X: Análisis elemental

Se realizó el análisis elemental a las membranas de celulosa regenerada (PLGC04710) y las membranas tratadas con ácido fosfórico 5 mol/L, ácido clorhídrico 1 mol/L e hidróxido de sodio 1 mol/L por 48 h. En la Tabla 3.01 se muestran los resultados obtenidos de la caracterización.

*Tabla 3.01. Composición elemental de las membranas de celulosa regenerada (PLGC04710), las tratadas con  $H_3PO_4$  5 mol/L 48 h, con HCl 1 mol/L 48 h y con NaOH 1 mol/L 48 h.*

Membrana	C (% a)	O (% a)	P (% a)
<b>PLGC04710</b>	71.70 ± 2.00	28.30 ± 2.00	N.A.
<b>H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 5 M 48 h</b>	54.55 ± 11.57	45.45 ± 11.57	N.D.
<b>HCl 1 M 48 h</b>	61.07 ± 1.89	38.93 ± 1.89	N.A.
<b>NaOH 1 M 48 h</b>	64.98 ± 2.12	35.02 ± 2.12	N.A.

N. A. = No aplica, N. D. = No detectado.

De acuerdo con la Tabla 3.01, la composición elemental de la membrana de celulosa regenerada (PLGC04710) fue de un 71.70 % de carbono y un 28.30 % de oxígeno. Mientras que todas las membranas tratadas con ácido fosfórico, ácido clorhídrico e hidróxido de sodio mostraron una disminución del porcentaje de carbono y el incremento del porcentaje de oxígeno. La disminución del porcentaje de carbono fue atribuido a la degradación del polímero debido al tratamiento. Mientras que, el incremento del porcentaje de oxígeno fue ocasionado por la adición de oxígenos en los sitios de hidrólisis.

Los tratamientos realizados en membranas de poliétersulfona incrementaron ligeramente la carga negativa de algunas membranas. Las membranas de celulosa regenerada tratadas con disoluciones ácidas y básica disminuyeron la carga negativa superficial. Debido al daño estructural en las membranas ocasionado por los tratamientos con los diferentes ácidos e hidróxido de sodio, no se aplicaron en la retención de aniones.

A partir de los resultados obtenidos se determinó que, para lograr el incremento de la carga negativa sin dañar las membranas, se requerían de modificaciones permanentes que involucraran la introducción de grupos funcionales de carga negativa.

## 3.2. Modificación y caracterización de membranas de ultrafiltración de poli(fluoruro de vinilideno) modificadas con poli(4-estirensulfonato de sodio) y tratadas con plasma

### 3.2.1. Modificación de membranas

Luego de los resultados obtenidos de los tratamientos ácidos y básico, se trabajó en obtener modificaciones estables, que no dañaran la estructura de las membranas y que pudieran ser utilizadas en la retención de aniones.

Para ello, se utilizaron membranas de poli(fluoruro de vinilideno) (PVDF) de la marca Koch modelo HFM-183 de carga positiva. Como agente modificador se utilizó el polímero poli(4-estirensulfonato de sodio) (PSS), cuyo monómero es un derivado del benceno sustituido en la posición 4 con un grupo sulfónico de carga negativa. La carga positiva de las membranas favorece la deposición del PSS negativo mediante interacciones electrostáticas. Por otro lado, el PVDF tiene buenas propiedades mecánicas, condiciones necesarias para su tratamiento con plasma.

#### 3.2.1.1. Concentración y peso molecular del PSS

Se realizaron modificaciones para establecer la concentración y peso molecular ( $M_w$ ) del PSS adecuados para lograr la retención de aniones. Se emplearon dos pesos moleculares del polímero en disolución acuosa: 70 kDa (30 % m/v) y 1000 kDa (25 % m/v). Se utilizaron cuatro disoluciones de PSS de cada peso molecular. Estas membranas no fueron tratadas con plasma, únicamente se recubrió la membrana con el polímero. El primer anión

estudiado fue el cromato, en cada experimento fue filtrada una disolución de 30 mg/L a un pH de 8.

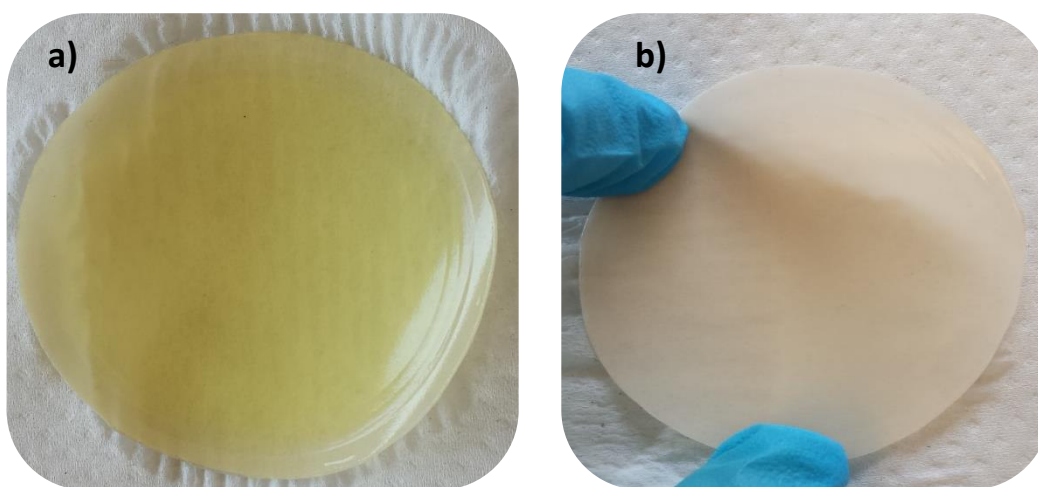
La evaluación de la retención de cromato se realizó con una prueba cualitativa, para ello se observó la intensidad del color de las disoluciones filtradas. Las disoluciones del ion cromato son de color amarillo, por lo que su intensidad depende de la concentración de cromato en cierto intervalo de concentraciones de acuerdo con la Ley de Lambert–Beer. Así, de manera visual se apreció que, si hubo retención de cromato, el filtrado tuvo un color amarillo menos intenso que en la disolución inicial. Por el contrario, si el cromato no se retuvo el color del filtrado y de la disolución inicial se mantuvieron sin cambios. En la Tabla 3.02, se muestran las concentraciones de PSS utilizadas, así como los resultados cualitativos de retención de cromatos.

*Tabla 3.02. Concentración de disoluciones de PSS utilizadas en la modificación de membranas y su retención cualitativa de cromato.*

PSS 70 kDa		PSS 1000 kDa	
Concentración (g PSS/L)	R <sub>cualitativa</sub> CrO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Concentración (g PSS/L)	R <sub>cualitativa</sub> CrO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
<b>0.21</b>	No	<b>0.17</b>	No
<b>1.04</b>	No	<b>0.87</b>	No
<b>2.10</b>	No	<b>1.74</b>	No
<b>20.84</b>	Sí	<b>17.37</b>	Sí

Como se muestra en la Tabla 3.02, sólo las concentraciones más altas de cada peso molecular de PSS tuvieron retenciones de cromatos. Mientras que las concentraciones más bajas de PSS no retuvieron el anión. Al incrementar la concentración, se incrementó la masa de PSS que recubrió la membrana, por lo que a mayor concentración hubo mayor recubrimiento. En las membranas modificadas con las concentraciones más altas de PSS, el recubrimiento fue superficial y dentro de los poros de la membrana. Por lo que, la mayor concentración de cada peso molecular de PSS, cargó negativamente la superficie y poros de

la membrana. Junto con el cambio en la carga de la membrana, los poros redujeron su tamaño en cierto porcentaje, estos resultados han sido reportados por diversos autores [88-90]. Ambos factores, la carga negativa y la reducción de poros de las membranas contribuyeron a la retención de cromato. El mejor recubrimiento con el incremento de la concentración de polielectrolito se observó de manera visual en dos membranas modificadas con disoluciones 2.10 g/L y 20.84 g/L de PSS de Mw de 70 kDa utilizadas en la filtración de cromato. En la Figura 3.13 se muestran las imágenes de las membranas modificadas.



*Figura 3.13. Membranas modificadas con PSS y utilizadas en la filtración de cromato. a) 2.10 g/L PSS, b) 20.85 g/L PSS.*

Como se observa en la Figura 3.13a, la membrana modificada con la disolución 2.10 g/L tuvo en su superficie una coloración amarilla, debido a la adsorción de cromato por el recubrimiento parcial con PSS. En cambio, en la Figura 3.13b se observó que la membrana modificada con la disolución 20.85 g/L no hubo coloración amarilla sino el color propio de la membrana. Una vez determinada de manera cualitativa la retención de cromato, se realizó la cuantificación de los experimentos que mostraron retención. En la Tabla 3.03 se muestran los resultados, en ella se incluye el tiempo de deposición del polímero.



Tabla 3.03. Resultados del porcentaje de Retención observado de cromato y tiempo de modificación en membranas modificadas con PSS 70 kDa y 1000 kDa.

<b>Mw PSS (kDa)</b>	<b>Concentración PSS (g/L)</b>	<b>% R<sub>Obs</sub> CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup></b>	<b>Tiempo de deposición de PSS (Días)</b>
<b>70</b>	20.84	58.35 ± 3.50	1
<b>1 000</b>	17.37	63.80 ± 0.75	5

En la Tabla 3.03, se muestra el porcentaje de retención de cromato de ambas membranas. Se observa que fue similar, mientras que el tiempo de deposición fue cinco veces mayor con el PSS de mayor peso molecular. Factores como la viscosidad, la polarización por concentración y el peso molecular del polímero fueron los factores involucrados en el tiempo de deposición del PSS.

Asumiendo que todos los poros son cilíndricos y del mismo radio, la longitud de cada poro es aproximadamente igual al espesor de la membrana. El flujo volumétrico a través de los poros puede ser descrito por la ecuación de Hagen-Poiseuille (Ecuación 2.01) [7]:

$$J = \frac{\varepsilon r^2}{8 \eta \tau} \frac{\Delta P}{\Delta x}$$

Esta ecuación indica que el flujo es proporcional a la fuerza motriz o impulsora (por ejemplo, la diferencia de presión,  $\Delta P$ ) a través del espesor de la membrana ( $\Delta x$ ) e inversamente proporcional a la viscosidad ( $\eta$ ). La porosidad superficial se representa con ( $\varepsilon$ ) y la tortuosidad ( $\tau$ ).

Según la ecuación de Hagen-Poiseuille (Ecuación 2.01), las disoluciones de mayor viscosidad permearán más lento a través de las membranas. La disolución de 1000 kDa es más viscosa, por lo que permeó más lento que la de 70 kDa.

Por su parte, la polarización por concentración es la acumulación de solutos retenidos en la superficie de la membrana, este fenómeno puede llegar a disminuir de manera considerable el flujo. Conforme se filtra la disolución, esta polarización se incrementa hasta

alcanzar un estado estacionario. Éste fenómeno se incrementa en disoluciones que no son agitadas durante la filtración, como fue en ambos casos.

En cuanto al peso molecular del PSS, estudios de Rajabzadeh y col. [89] y Malaisamy y col. [32], mostraron que cuando el peso molecular del polielectrolito es menor que el peso molecular de corte de la membrana, éste penetra dentro de los poros y además recubre la superficie. Mientras que, cuando el peso molecular del polielectrolito es mayor que el peso molecular de corte de la membrana únicamente se recubre la superficie. Con base en estos resultados, se estableció que el PSS 70 kDa de una concentración de 20.84 g/L fue la mejor condición para llevar a cabo la modificación de las membranas.

### 3.2.1.2. Condiciones del plasma. Selección de gas y potencia

Una vez que se establecieron las condiciones para recubrir la membrana con PSS, se estudiaron diferentes condiciones de gas y potencia del plasma. Para ello, membranas de poli(fluoruro de vinilideno) (HFM-183) fueron recubiertas con una disolución de 20.84 g PSS/L. Posteriormente fueron tratadas con plasma bajo distintas condiciones de gases y potencias. El objetivo del tratamiento con plasma es la estabilización permanente del PSS previamente depositado en la membrana.

Se probaron plasmas de tres gases: argón, aire y dióxido de carbono. Estos gases ya se han utilizado en la modificación de membranas poliméricas [91]. El argón realiza el injerto de polímeros o monómeros, creando radicales libres en la superficie del sustrato [92-94]. El aire (mezcla de nitrógeno y oxígeno), introduce en la superficie del material grupos funcionales como amino (-NH<sub>2</sub>) e hidroxilos (-OH) respectivamente. El plasma de dióxido de carbono introduce en la superficie del sustrato grupos funcionales como carbonilo y carboxilo (-CO- y -COOH) principalmente [95].

Luego del recubrimiento de las membranas con PSS, éstas fueron tratadas utilizando las condiciones que se muestran en la Tabla 3.04. Todas las membranas fueron tratadas

durante 15 min y la potencia de los gases fue de 10.2 W. Se evaluó el desempeño funcional de las membranas con y sin tratamiento con plasma, los resultados se muestran en la Tabla 3.05.

Tabla 3.04. Condiciones del tratamiento con plasma de argón, aire y dióxido de carbono en membranas modificadas con PSS.

Membranas	Gas
HFM-183+PSS+Ar-media	Argón
HFM-183+PSS+Aire-media	Aire
HFM-183+PSS+CO <sub>2</sub> -media	Dióxido de carbono

Tabla 3.05. Permeabilidad de agua ( $L_p$ ), flujo volumétrico ( $J_v$ ) y retención observada de cromato ( $R_{Obs}$ ) de las membranas modificadas con PSS, así como las modificadas con PSS y tratadas con plasma de argón, aire y dióxido de carbono de potencia media.

Membranas	$L_p$ ( $10^{-10}$ m /Pa s)	$J_v$ CrO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ( $10^{-5}$ m/s)	$R_{Obs}$ (%)
HFM-183 + PSS	1.31 ± 0.10	4.30 ± 0.18	58.35 ± 3.50
HFM-183 + PSS + Ar-media	0.65 ± 0.01	2.28 ± 0.31	66.01 ± 1.42
HFM-183 + PSS + Aire-media	1.30 ± 0.18	4.57 ± 0.36	44.93 ± 1.44
HFM-183 + PSS + CO <sub>2</sub> -media	1.16 ± 0.04	5.02 ± 0.10	44.38 ± 1.42

De acuerdo con la Tabla 3.05, las membranas que solo fueron recubiertas con PSS (HFM-183+PSS) tuvieron la mayor permeabilidad de agua, un alto flujo volumétrico y 58.35 % retención de cromato.

Las membranas tratadas con plasma de aire (HFM-183+PSS+Aire-media) y plasma de dióxido de carbono (HFM-183+PSS+CO<sub>2</sub>-media) mostraron permeabilidades de agua y flujos volumétricos de cromato muy similares a los de las membranas HFM-183+PSS que no

recibieron tratamiento con plasma, mientras que sus retenciones disminuyen respecto a lo observado para esas membranas.

El tratamiento con plasma de aire o dióxido de carbono causan entrecruzamiento, aunque también podrían ocasionar daños en las superficies de membranas (como la degradación y/o perforación) llegando a provocar incluso, la neutralización de los grupos cargados ya existentes [95]. Especialmente la neutralización de los grupos cargados causaría la disminución en la retención y el incremento de permeabilidad observado en estas membranas.

Las membranas tratadas con plasma de argón de potencia media (HFM-183+PSS+Ar-media) tuvieron las mejores retenciones de cromato (66.01 %), así como la permeabilidad de agua y flujo volumétrico de cromato menores entre las membranas estudiadas.

El PSS depositado dentro de los poros y en la superficie de la membrana, provocó la reducción del tamaño de poros y la carga negativa de la membrana. Mientras que el plasma de argón generó radicales libres en la membrana y el polielectrolito, por lo que favoreció el injerto de éste en las membranas, así como el entrecruzamiento del PSS [92-94]. Ambos fenómenos contribuyeron a la disminución del tamaño de poros.

El conjunto de fenómenos mencionados anteriormente, hicieron que el desempeño de las membranas HFM-183+PSS+Ar-media en las retenciones cromato se incrementara, mientras que la permeabilidad y flujo de cromato disminuyeran.

Debido a que las membranas HFM183+PSS+Ar-media mostraron las mejores retenciones de cromatos, se realizaron nuevas pruebas con plasma de argón. Se varió la potencia del plasma para estudiar sus efectos en el desempeño de las membranas. En la Tabla 3.06 se muestran los resultados de permeabilidad de agua, flujo volumétrico de cromatos y retención observada de cromatos. Para mejor comprensión, fueron agregados los resultados de las membranas modificadas a una potencia media para su comparación.

Tabla 3.06. Permeabilidad de agua ( $L_p$ ), flujo volumétrico ( $J_v$ ) y retención observada de cromato ( $R_{Obs}$ ) de las membranas modificadas con PSS y tratadas con plasma de argón de potencias baja, media y alta.

Membranas	Potencia del gas (W)	$L_p$ ( $10^{-10}$ m /Pa s)	$J_v$ $CrO_4^{2-}$ ( $10^{-5}$ m/s)	$R_{Obs}$ (%)
HFM-183+PSS+Ar-baja	7.2	$0.94 \pm 0.05$	$3.15 \pm 0.06$	$60.38 \pm 0.92$
HFM-183 + PSS + Ar-media	10.2	$0.65 \pm 0.01$	$2.28 \pm 0.31$	$66.01 \pm 1.42$
HFM-183+PSS+Ar-alta	29.6	$1.01 \pm 0.15$	$3.61 \pm 0.04$	$57.40 \pm 2.86$

La comparación de los resultados de la Tabla 3.05 y 3.06, mostraron que, de todas las membranas tratadas con plasma, aquellas que se trataron con plasma de argón de cualquier potencia tuvieron los mejores desempeños de retención de cromatos, así como permeabilidades de agua y flujo volumétrico de cromato más bajas. Sin embargo, entre las distintas potencias de argón hubo variaciones en los parámetros de estudio. Las membranas HFM-183+PSS+Ar-baja y HFM-183+PSS+Ar-alta tuvieron menor retención de cromatos, así como, permeabilidades de agua y flujo volumétrico de cromato más altas comparadas con las membranas HFM-183+PSS+Ar-media. En las membranas HFM-183+PSS+Ar-baja, fue posible que la potencia del plasma no haya tenido la energía suficiente para crear las condiciones necesarias para el injerto y/o entrecruzamiento del PSS. Por otro lado, el injerto o entrecruzamiento pudo ocurrir en el grupo sulfonato, lo que conduce a la neutralización parcial de cargas negativas, lo cual concuerda con los resultados observados. Por su parte, en las membranas HFM-183+PSS+Ar-alta la potencia del plasma condujo a un exceso de energía, provocando una degradación parcial del PSS previamente depositado en la membrana. Esta degradación, causó una pérdida parcial de PSS y menor disminución del tamaño de poros en comparación con las otras dos membranas tratadas con plasma de argón.

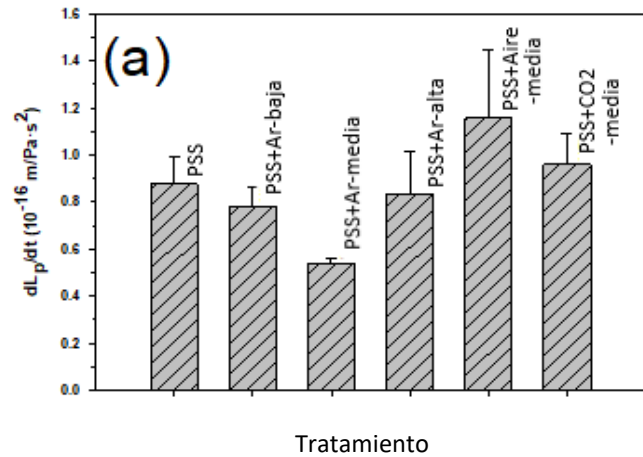
Lo anterior justificó en ambos casos las variaciones de retención de cromato y las permeabilidades y flujos volumétricos de cromato mayores respecto a lo observado en las

membranas HFM-183+PSS+Ar-media. Por lo que, se estableció que la potencia media de plasma de argón fue energéticamente adecuada para estabilizar el PSS en las membranas.

### 3.2.2. Caracterización funcional de las membranas modificadas

#### 3.2.2.1. Estabilidad de las membranas modificadas

Se llevó a cabo el estudio de la estabilidad de las membranas modificadas con PSS, así como de las modificadas con PSS y tratadas con plasma de algún gas. Para ello, fueron sumergidas durante dos semanas en agua. Luego, dos semanas en agua y posteriormente 24 h en una disolución básica y, por último, 24 h en una disolución ácida. Después de cada paso se evaluó la permeabilidad de agua, en la Figura 3.14 se muestran los resultados obtenidos.



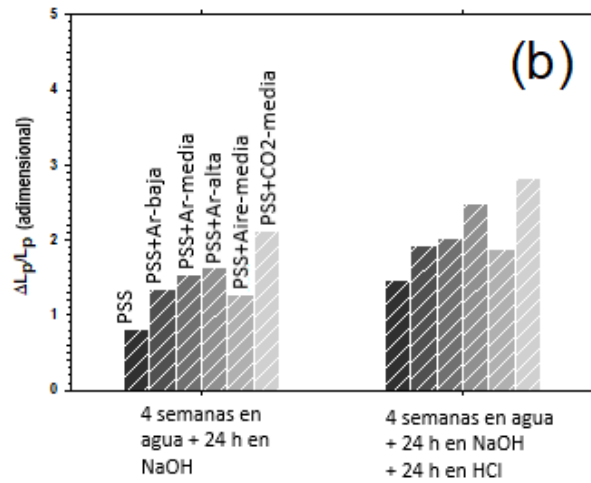


Figura 3.14. a) Variación de la permeabilidad debido a la inmersión en agua de las membranas modificadas. b) Variación relativa de la permeabilidad de agua después de los tratamientos alcalino y ácido de las membranas modificadas.

La Figura 3.14a mostró que, independientemente del tratamiento recibido todas las membranas incrementaron su permeabilidad luego de sumergirse en agua por cuatro semanas. Las membranas tratadas con plasma de argón de potencia alta (HFM-183+PSS+Ar-alta), dióxido de carbono (HFM-183+PSS+CO<sub>2</sub>-media) y plasma de aire (HFM-183+PSS+Aire-media) tuvieron los mayores incrementos de permeabilidad. Las membranas tratadas con plasma de argón de potencia baja (HFM-183+PSS+Ar-baja), así como la membrana modificada solo con PSS (HFM-183+PSS) tuvieron incrementos moderados. Por su parte, las membranas tratadas con plasma de argón de potencia media (HFM-183+PSS+Ar-media) mostraron las variaciones más pequeñas. El incremento de la permeabilidad de agua respecto al tiempo indicó que una parte del PSS se solubilizó, por lo que disminuyó la masa inicialmente depositada durante la modificación.

En la Figura 3.14a, también puede notarse que la desviación estándar de las membranas tratadas con argón de potencia media y baja fueron las más pequeñas. Lo que indicó que estas membranas alcanzaron un valor estable de permeabilidad después de un tiempo en el agua. Por el contrario, las membranas tratadas con plasma de argón de potencia alta

tuvieron una mayor desviación estándar que las tratadas a potencia baja e incluso que las modificadas solo con PSS. Estos resultados concordaron con una degradación de PSS ocasionada por la potencia del plasma. Resultados similares se observaron en las membranas tratadas con plasma de aire y plasma de dióxido de carbono.

La Figura 3.14b, muestra que después de los tratamientos alcalino y ácido la permeabilidad de agua continuó incrementándose. La introducción de nuevos grupos funcionales o iones durante el tratamiento alcalino favoreció el incremento de la carga [95]. Mientras que el tratamiento ácido proveyó de cloruros al sistema incrementando el espesor de la subcapa de PSS depositada [96]. Ambos fenómenos provocaron el incremento de la permeabilidad.

En la Figura 3.14b, se presenta en una escala arbitraria la estabilidad de las membranas con los tratamientos alcalino y ácido. La escala se obtuvo como el inverso de la pendiente de los datos de la Figura 3.14a. Aunque el eje x no es cuantificable, las distancias representaron el paso del estudio de estabilidad de un tratamiento al siguiente y esta distancia es la misma para todas las muestras. Por lo que, una pendiente cero (es decir, inverso infinito) representaría una estabilidad total de la membrana. En la Figura 3.14a y 3.14b se muestra de manera clara que las membranas tratadas con plasma de argón de potencia media y baja tuvieron una alta reproducibilidad, así como una alta estabilidad.

Por otro lado, la retención y la permeabilidad de agua son proporcionalmente inversos. Es decir, para una molécula específica, un mayor tamaño de poro significa menor retención y mayor permeabilidad (manteniendo constante su densidad de poros y carga de la membrana, si la molécula está cargada). Junto con estos parámetros, se estudió la estabilidad de las membranas en la retención de cromato después de la modificación, así como, durante los tratamientos sucesivos realizados. La Figura 3.15 muestra los resultados de los porcentajes de retención de cromatos, para un mejor entendimiento, estos se relacionan con los valores de permeabilidad de agua ya mostrados (Figura 3.14).



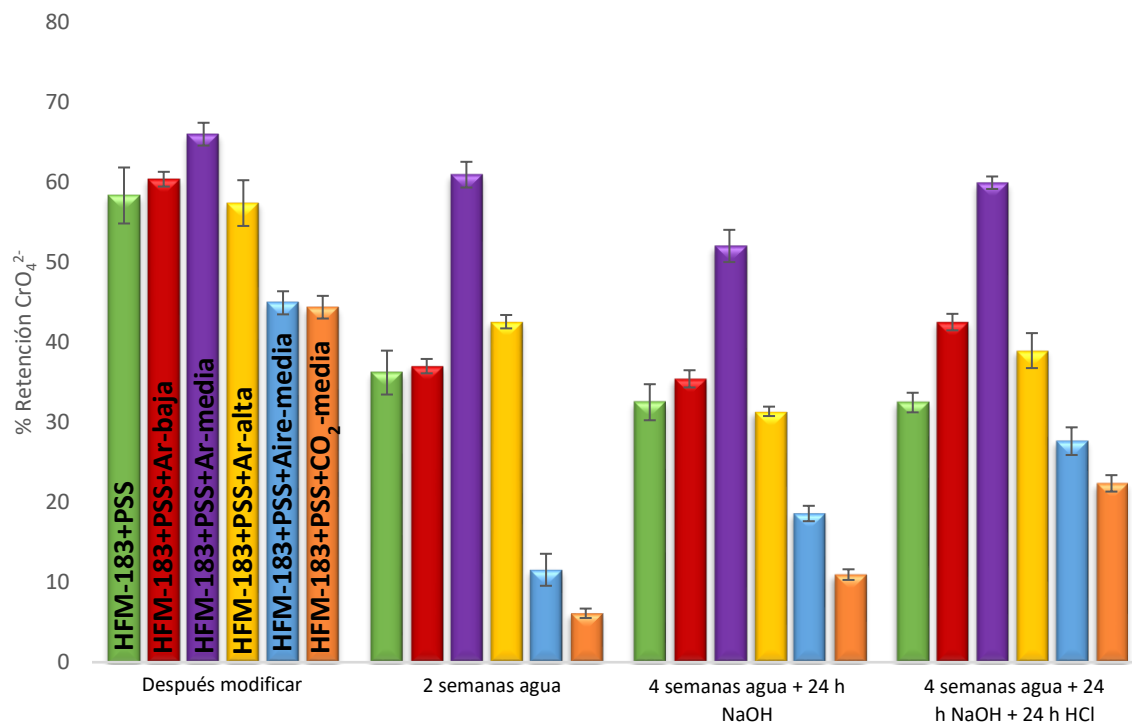


Figura 3.15. Retención de cromato de la membrana modificada con PSS y las modificadas con PSS y tratadas con plasma de algún gas después de modificar y después de las pruebas de estabilidad.

De acuerdo con la Figura 3.15, después de la modificación las membranas tratadas con plasma de argón de cualquier potencia y las que solo se modificaron con PSS tuvieron las mejores retenciones de cromato. Mientras que las membranas tratadas con plasma de aire y plasma de dióxido de carbono mostraron las retenciones más bajas.

Las membranas que fueron recubiertas solo con PSS perdieron gran capacidad de retención luego de dos semanas en agua. Los tratamientos alcalino y ácido no mejoraron su desempeño. Lo que muestra la poca estabilidad de la capa formada por el PSS, por lo que la modificación fue solamente temporal.

Las membranas tratadas con plasma de aire y plasma de dióxido de carbono disminuyeron su retención de manera considerable luego de su inmersión en agua. Los tratamientos alcalino y ácido favorecieron el incremento de la retención y de permeabilidad de agua, lo cual indicó que estos tratamientos incrementaron la carga superficial negativa. No

obstante, sus porcentajes de retención no se recuperaron a aquéllos que tuvieron después de la modificación. Es importante mencionar que, los tratamientos alcalino y ácido condujeron a una recuperación de las retenciones, con un incremento en la permeabilidad de agua de manera simultánea. Aunque este incremento del flujo volumétrico puede atribuirse a la eliminación de cierta cantidad de PSS (devastado), también es probable que la inmersión en la disolución alcalina de las membranas tratadas con plasma de dióxido de carbono creara grupos  $-COOH$ ; mientras que, en las membranas tratadas con plasma de aire se introdujeron grupos  $-OH$  [95]. En ambos casos, estos grupos incrementarían la retención de aniones. Durante el tratamiento ácido su contracción, el cloruro, pudo ocasionar un incremento en el espesor de la capa de PSS lo que condujo al incremento de la retención y la permeabilidad observados [96].

El plasma de argón de cualquier potencia logró una mejor estabilización del PSS comparado con los plasmas de los otros dos gases utilizados. Las membranas tratadas con plasma de argón de baja y alta potencia perdieron PSS con los tratamientos en agua y las disoluciones alcalina y ácida, por lo que disminuyó la retención de cromatos y se incrementó la permeabilidad de agua. Por otro lado, las variaciones de la retención de cromatos fueron menores a las de las membranas tratadas con plasma de aire y plasma de dióxido de carbono.

Finalmente, las membranas tratadas con plasma de argón de potencia media tuvieron las mayores retenciones de cromato y, permanecieron en un valor estable durante los distintos postratamientos que se realizaron. Asimismo, tuvieron las menores variaciones en los porcentajes de retención de cromatos y de permeabilidad de agua a través de los distintos tratamientos sucesivos. Por tanto, las modificaciones con plasma de argón de potencia media fueron las más eficientes y estables de entre las estudiadas.

### 3.2.2.2. Estabilidad de las membranas en disoluciones de alta fuerza iónica

Con el fin de confirmar que el tratamiento con plasma de argón de potencia media le confirió a la capa de PSS una mayor estabilidad, las membranas HFM-183+PSS y HFM-183+PSS+Ar-media se sometieron a una nueva prueba de estabilidad en una disolución de alta fuerza iónica.

Los resultados obtenidos mostraron que luego de sumergirse en cloruro de sodio 5 mol/L las membranas que no fueron tratadas con plasma (HFM-183+PSS), tuvieron un incremento de la permeabilidad de agua de (162±38) %. Mientras que, las membranas tratadas con plasma de argón de potencia media (HFM-183+PSS+Ar-media) solo incrementaron la permeabilidad de agua en (38.2±0.2) %. El incremento en la permeabilidad de las membranas HFM-183+PSS se debió a la pérdida de PSS originalmente depositado sobre la membrana, las altas concentraciones de cloruros lo desestabilizaron y se incorporó a la disolución. A partir de estos resultados se confirmó que el tratamiento con plasma produjo una mayor estabilidad en el PSS debido al entrecruzamiento del polímero y posiblemente, la formación de enlaces covalentes sobre la membrana.

### 3.2.2.3. Desempeño de las membranas HFM-183+PSS+Ar-media en la separación de aniones: nitratos, cromatos ácidos y especies fosfatadas

Ya que las membranas modificadas con PSS y tratadas con plasma de argón de potencia media (HFM-183+PSS+Ar-media) mostraron los mejores desempeños en la retención de cromatos y mayor estabilidad, se probó su desempeño en la separación de distintas disoluciones aniónicas. Se utilizaron disoluciones de nitrato, cromato ácido y una mezcla de fosfato diácido/fosfato ácido a pH 8, 4 y 8 respectivamente. En la Tabla 3.07 se muestran algunas propiedades de cada anión.

Tabla 3.07. Datos de los aniones permeados [97-100].

Especies	$r_{anion}$ (pm)	Mw (g/mol)	Carga del anión	Geometría	$D$ ( $10^{-9}$ m <sup>2</sup> /s)
$NO_3^-$	179	62.00	-1	Triangular plana	1.53
$HCrO_4^-$	240	117.00	-1	Tetraédrica	1.20
$CrO_4^{2-}$	256	116.00	-2	Tetraédrica	1.39
$H_2PO_4^-$	200	96.99	-1	Tetraédrica	0.80
$HPO_4^{2-}$	238	95.98	-2	Tetraédrica	0.86

En la Figura 3.16, en un gráfico de tipo Robeson [101] se muestran las retenciones observadas ( $R_{Obs}$ ) y verdaderas ( $R$ ) de las disoluciones aniónicas en función del flujo volumétrico. Se incluye también una comparación con los cromatos. La línea en la Figura 3.16 y la zona gris, corresponden respectivamente al mejor desempeño aparente entre retención y flujo volumétrico de cromato y a una zona de retención mayor al 50 % marcada de manera arbitraria.

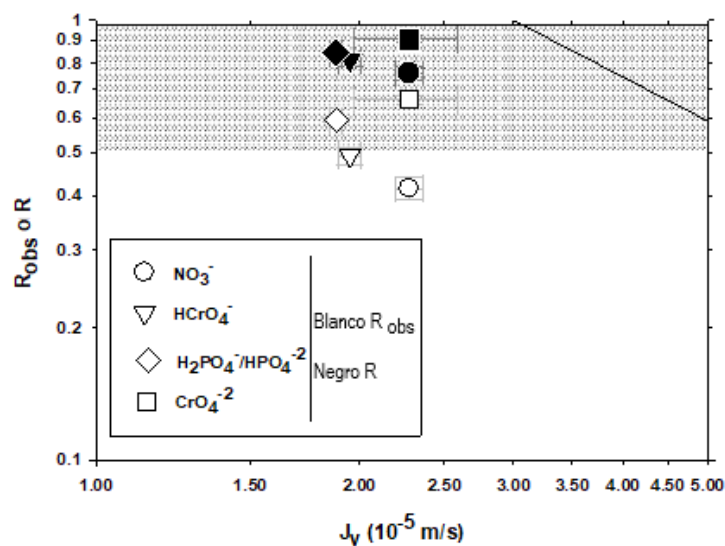


Figura 3.16. Retenciones observadas y verdaderas en función del flujo volumétrico de las disoluciones aniónicas evaluadas con membranas HFM-183+PSS+Ar-media.

De acuerdo con la Figura 3.16, las diferencias en los flujos volumétricos de las distintas disoluciones fueron pequeños, mientras que, las diferencias en los porcentajes de retención salina fueron más evidentes. De las disoluciones filtradas, el nitrato fue el anión menos retenido. El resultado era de esperarse debido a su tamaño, su estructura triangular plana y su mayor difusividad. El cromato ácido, aunque tiene la misma carga que el nitrato fue más retenido debido a que es más grande, de geometría tetraédrica y menor coeficiente de difusividad. El cromato, también de geometría tetraédrica, es más grande y tiene doble de carga negativa que el cromato ácido. Por lo que no sólo fue más retenido que el cromato ácido, sino el más retenido de las disoluciones estudiadas. Por último, la mezcla de fosfato diácido/fosfato ácido tuvo un porcentaje de retención observado intermedio entre las especies con una carga negativa y el cromato con dos cargas negativas. Estos resultados sugirieron que el factor principal para llevar a cabo la separación fue la carga de las especies presentes.

El análisis de los distintos porcentajes de retención observados indicó que las membranas HFM-183+PSS+Ar-media tuvieron carga negativa al menos, a pH 4 y 8. Por lo que, el proceso de separación de las distintas disoluciones de aniones fue a través de interacciones de tipo electrostático ya que, especies del tamaño del radio iónico de los aniones estudiados no pueden ser separadas con un proceso de ultrafiltración.

A partir de las retenciones observadas, flujo volumétrico de cada anión, así como, el coeficiente de transferencia de masa fue posible calcular las retenciones verdaderas. Estas retenciones verdaderas alcanzaron un 91 % para el cromato. Fue posible alcanzar este porcentaje de retención verdadero debido a las condiciones de filtración utilizadas, esto es, una agitación alta (lo cual redujo la polarización por concentración), una baja concentración del anión a separar y una baja presión de operación.

### 3.2.3. Caracterización morfológica, estructural y eléctrica de las membranas

Con el fin de establecer diferencias entre la membrana sin modificar y las modificaciones, así como comprender y explicar los distintos fenómenos, se realizó la caracterización morfológica, estructural y eléctrica de las membranas modificadas de PVDF de carga positiva (HFM-183), modificadas con PSS (HFM-183+PSS) y modificadas con PSS y tratadas con plasma de argón de potencia media (HFM-183+PSS+Ar-media). A continuación, se muestran los resultados de la caracterización morfológica y estructural.

#### 3.2.3.1. Potencial zeta: caracterización de carga superficial

La caracterización de la carga superficial se realizó a través de mediciones de potencial zeta de las membranas de PVDF de carga positiva (HFM-183), modificadas con PSS (HFM-183+PSS) y modificadas con PSS y tratadas con plasma de argón de potencia media (HFM-183+PSS+Ar-media). En la Figura 3.17 se muestran los resultados obtenidos.

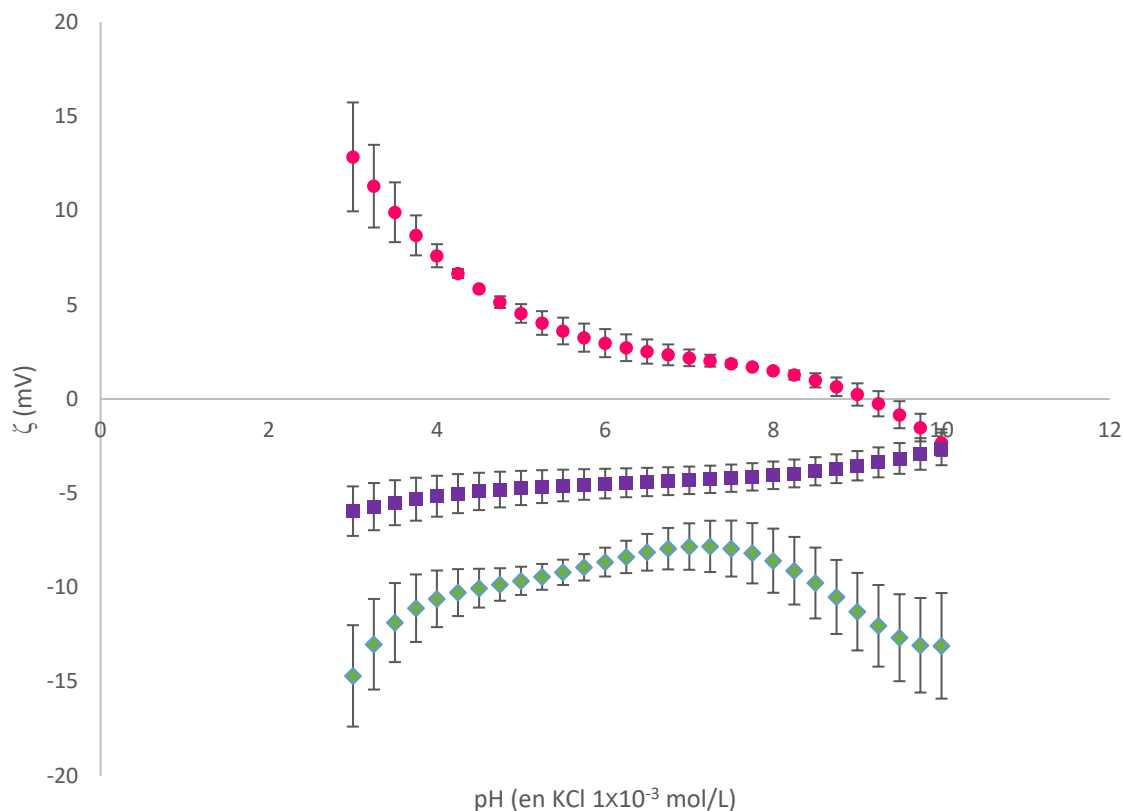


Figura 3.17. Variación del potencial zeta en función del pH. Membranas HFM-183 (●), HFM-183+PSS (◆) y HFM-183+PSS+Ar-media (■).

La Figura 3.17, mostró que las membranas HFM-183 tuvieron carga positiva para valores de pH entre 3 y 9.2, un punto isoeléctrico en pH 9.3 y carga negativa hasta pH 10. Por su parte, las membranas HFM-183+PSS tuvieron carga negativa en todo el intervalo de pH analizado. Esta inversión en la carga de positiva a negativa se atribuyó al PSS depositado en la superficie de las membranas HFM-183. Cabe resaltar que, estas membranas tuvieron las mayores desviaciones estándar, mismas que se incrementaron hacia pH 3 y 10. Este incremento de las dispersiones correspondió experimentalmente con el final de cada titulación, básica y ácida. El incremento de las dispersiones estaría asociado con una pérdida gradual del PSS depositado en la membrana ocasionado por la presión tangencial aplicada a en las membranas durante la medición. Al mismo tiempo, estos resultados contribuyeron en la comprensión de lo observado en las pruebas de estabilidad de las membranas HFM-

183+PSS. Al tratarse de una deposición por adsorción por cargas electrostáticas, durante los experimentos sucesivos se removió parcialmente el PSS depositado durante la modificación, por lo que las modificaciones no fueron estables. Por otro lado, el cambio de pH durante la medición ocasionó la desestabilización del PSS inicialmente depositado, favoreciendo su eliminación de la superficie de la membrana [96].

Las membranas HFM-183+PSS+Ar-media también invirtieron la carga de positiva a negativa. La carga negativa fue menor en comparación con las membranas HFM-183+PSS y ésta se mantuvo prácticamente estable en todo el intervalo de pH analizado. También mostraron las menores desviaciones estándar entre las todas membranas analizadas. El tratamiento con plasma de argón de potencia media, como se ha mencionado, favoreció el entrecruzamiento de las cadenas poliméricas de PSS, así como su injerto en la superficie de la membrana de PVDF [92-94]. Lo que justifica la disminución de la carga negativa y al mismo tiempo la estabilización del PSS en la membrana ocasionando menores desviaciones estándar.

### 3.2.3.2. Microscopía electrónica de barrido: observación de la sección transversal

Se realizaron observaciones de cortes transversales de diversas membranas mediante espectroscopía electrónica de barrido. Se obtuvieron micrografías de las membranas de PVDF de carga positiva (HFM-183), modificadas con PSS (HFM-183+PSS) y modificadas con PSS y tratadas con plasma de argón de potencia media (HFM-183+PSS+Ar-media) sin haber sido utilizadas en la filtración, así como un par de membranas HFM-183+PSS+Ar-media utilizadas en la filtración de cromatos y cromatos ácidos. En la Figura 3.18 se muestran las micrografías obtenidas por microscopía electrónica de barrido.



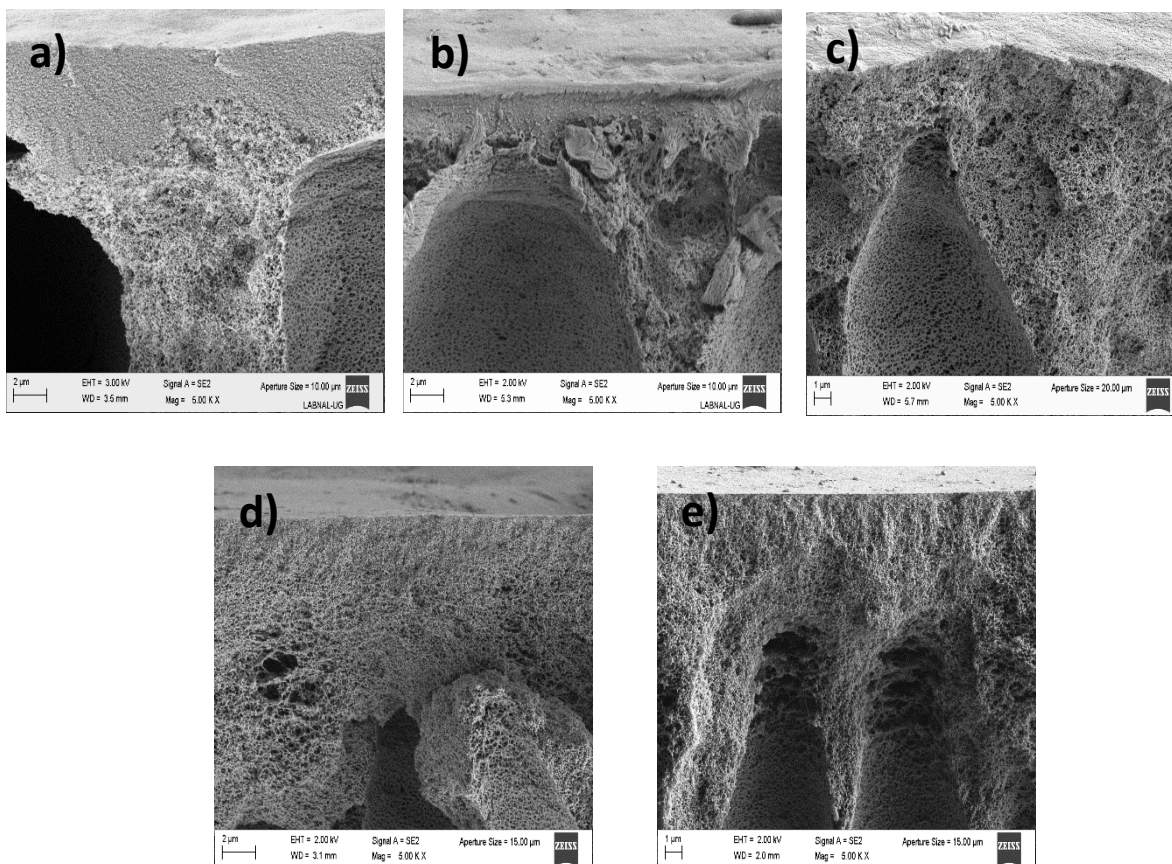


Figura 3.18. Micrografías de SEM de la sección transversal de las membranas a) HFM-183, b) HFM-183+PSS, c) HFM-183+PSS+Ar-media sin utilizar en la filtración, d) HFM-183+PSS+Ar-media utilizada en la filtración de cromato y e) HFM-183+PSS+Ar-media utilizada en la filtración de cromato ácido.

En la Figura 3.18a, se muestra el corte transversal de la membrana HFM-183; éste se observa continuo y uniforme. En la Figura 3.18b se aprecia la sección transversal de la membrana HFM-183+PSS, en ella se pudo distinguir, de manera clara, una capa sobre la capa activa original de la membrana HFM-183. Esta nueva capa se atribuyó al PSS utilizado durante la modificación de la membrana. La discontinuidad entre ambas capas fue debido a una adsorción principalmente de carácter electrostático del PSS de carga negativa sobre la membrana de PVDF de carga positiva. Por otro lado, esta discontinuidad observada confirmó los resultados de las pruebas de estabilidad de las membranas HFM-183+PSS, así como las mediciones en el estudio del potencial zeta. La sección transversal de una membrana HFM-183+PSS+Ar-media se muestra en la Figura 3.18c. Puede notarse que, no se observó una separación clara entre la capa activa de la membrana HFM-183 y el PSS

depositado. Su morfología fue bastante similar a la de la membrana HFM-183. Esta continuidad fue asociada con el tratamiento con plasma de argón de potencia media que recibió la membrana.

Las Figuras 3.18d y 3.18e, muestran los cortes transversales de membranas HFM-183+PSS+Ar-media utilizadas para filtrar cromatos y cromatos ácidos respectivamente. En ambas imágenes la morfología de la parte superior de la capa activa fue muy similar a la de la membrana HFM-183+PSS+Ar-media que no se utilizó en la filtración. La membrana de la Figura 3.18d se utilizó en las pruebas de estabilidad, fue sumergida en agua durante 4 semanas, en disolución alcalina 24 horas y disolución ácida 24 horas (%  $R_{obs}$ . cromatos: 66.01 %, 62.46 %, 53.24 % y 60.66 % respectivamente). En total, se utilizó en la filtración de cromatos cuatro veces y su morfología no tuvo variaciones con la de una membrana sin utilizar en filtración. La membrana de la Figura 3.18e, que fue utilizada una vez en la filtración de cromatos ácidos, tuvo la misma morfología de la capa activa mostrada por las otras dos membranas modificadas bajo la técnica HFM-183+PSS+Ar-media.

Las imágenes de microscopía electrónica de barrido confirmaron, la inestabilidad de las membranas HFM-183+PSS. Por otra parte, se confirmó también la alta reproducibilidad de las modificaciones HFM-183+PSS+Ar-media, así como los resultados de retención, las pruebas de estabilidad y el estudio de potencial zeta.

### 3.2.3.3. Espectroscopía de energía dispersiva de rayos X: composición elemental

Las superficies de las membranas observadas en la Figura 3.18 también fueron analizadas para estudiar su composición elemental. En la Tabla 3.08 se muestran los resultados obtenidos.

Tabla 3.08. Análisis elemental por EDS de las muestras de la Figura 3.18.

Elemento	Porcentaje				
	HFM-183	HFM-183-PSS	HFM-183+PSS+Ar-media	HFM-183+PSS+Ar-media después de filtrar CrO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	HFM-183+PSS+Ar-media después de filtrar HCrO <sub>4</sub> <sup>-</sup>
<b>Carbono</b>	64.40 ± 3.20	51.70 ± 2.60	55.60 ± 2.80	63.20 ± 3.20	64.40 ± 3.20
<b>Flúor</b>	24.20 ± 1.20	32.20 ± 1.60	26.70 ± 1.30	27.10 ± 1.40	25.30 ± 1.30
<b>Oxígeno</b>	7.39 ± 0.37	9.56 ± 0.48	10.40 ± 0.50	4.14 ± 0.21	4.13 ± 0.21
<b>Nitrógeno</b>	3.33 ± 0.17	2.59 ± 0.13	2.62 ± 0.13	2.50 ± 0.12	2.50 ± 0.12
<b>Azufre</b>	0.31 ± 0.02	2.43 ± 0.12	2.49 ± 0.12	2.11 ± 0.11	2.13 ± 0.11
<b>Cloruro</b>	0.33 ± 0.02	0.03 ± 0.01	N.D.	N.D.	N.D.
<b>Aluminio</b>	0.04 ± 0.01	0.37 ± 0.02	0.25 ± 0.01	0.04 ± 0.01	0.02 ± 0.01
<b>Sodio</b>	N.D.	1.16 ± 0.06	1.88 ± 0.09	0.83 ± 0.04	0.99 ± 0.05
<b>Potasio</b>	N.D.	N.D.	N.D.	0.12 ± 0.01	0.50 ± 0.01
<b>Cromo</b>	N.D.	N.D.	N.D.	0.01 ± 0.01	0.02 ± 0.01
N.D. = No detectado.					

Los resultados del análisis elemental superficial de EDS mostraron, para la membrana de PVDF de carga positiva (HFM-183), elementos propios del PVDF: carbono y flúor (que, si fuese puro, deberían aparecer en proporciones próximas al 50 % (C/F=1), de acuerdo con la estructura del monómero  $-\text{[CH}_2\text{-CF}_2\text{]}_n-$ ) como se ha observado en membranas de PVDF puras [102]. Sin embargo, fueron detectados también otros elementos como oxígeno, nitrógeno, azufre, cloro y aluminio desplazando el porcentaje. La asimetría carbono-flúor

(C/F=2.7), pudo ser debido a una contribución de los polímeros del soporte de la membrana como polisulfona o poliétersulfona. Así como a la modificación del polímero PVDF para darle la carga positiva a la membrana, posiblemente con grupos amonio cuaternario. Lo que explicó el incremento de carbono, así como la presencia de oxígeno, azufre y nitrógeno. La presencia de cloro pudo deberse a que fue contraión de la carga positiva de la membrana. Mientras que, la presencia del aluminio pudo ser debido al proceso de fabricación de la membrana, ya que Diferentes procedimientos han sido utilizados en la fabricación de membranas de PVDF de carga positiva [103-107]. Es importante resaltar que los cambios en la relación C/F pudieron ser debido a algunos cambios en los grupos funcionales sobre la superficie o bien, ser ocasionados a la penetración del haz de electrones dentro del soporte de la membrana.

La membrana modificada con PSS (HFM-183+PSS) tuvo una relación más simétrica C/F=1.6. Vale la pena mencionar que, asumiendo que el PVDF contribuyó con 32.2 % de carbono (C/F = 1) y una vez que la cantidad de carbón se restó y se renormalizó, la composición que se atribuiría al PSS sería C=62 %, O=30 % y S=7.7 %. Lo que correspondió con la composición teórica de PSS (C=66.66%, O=25% y S=8.33%). Este sería el caso si se detectara una contribución del 32.2 % del PVDF de la membrana HFM-183 sin tratamiento que actuaría ahora como sustrato de la capa de PSS de la membrana HFM-183+PSS. En este caso, el haz de electrones no alcanzó a penetrar en el soporte original de HFM-183. El mayor porcentaje de oxígeno respecto al teórico pudo ser ocasionado por la carga positiva de la membrana HFM-183. La reducción en el contenido de nitrógeno fue compatible con la deposición de PSS. Una disminución de cargas positivas justificó bien la disminución de cloro. Mientras que el pequeño porcentaje de sodio fue debido a que actúa como contraión de la carga negativa del PSS.

La composición de la membrana modificada con PSS y tratada con plasma de argón de potencia media (HFM-183+PSS+Ar-media) fue muy similar a la de la membrana HFM-183+PSS. Tuvo un porcentaje de flúor de 27.45 %, se restó la misma cantidad de carbono y se renormalizó, la composición que correspondería con el PSS fue C=69 %, O=25 % y S=6 %. Esta composición fue muy similar a la composición teórica de PSS. Por lo que, el haz de

electrones penetraría menos a través de la capa de PSS, debido a que ésta fue más compacta o entrecruzada por el efecto del plasma. El cloro no fue detectado y el sodio aumentó ya que actuó como contraión de las cargas negativas presentes. Las membranas HFM-183+PSS+Ar-media usadas en la filtración de cromatos y cromatos ácidos tuvieron composiciones bastante similares. Las composiciones de oxígeno y azufre disminuyeron ligeramente, posiblemente debido a la pérdida de grupos sulfonato debido a una posible hidrólisis alcalina y ácida. El cromo se encontró en una muy pequeña cantidad, lo que confirmó que no hubo adsorción de cromato/cromato ácido y que este fue retenido más bien por interacciones de tipo electrostático. Además, el potasio sustituyó al sodio como contraión de la carga negativa del PSS.

Luego del análisis elemental de las distintas membranas, se confirmó la presencia del PSS sobre las membranas de PVDF en las modificaciones. La variación en la presencia de cloro, sodio y potasio indicaron la posible sustitución de las cargas positivas propias de la membrana HFM-183 por negativas, así como a la penetración del haz en la muestra debido a la presencia del PSS. Por último, la menor penetración del haz en el sustrato de la membrana original (HFM-183) debido a la capa compacta de PSS en las membranas HFM-183+PSS+Ar-media explicaría también la estabilización o consolidación del PSS debido al tratamiento con plasma.

#### 3.2.3.4. Porometría

Se realizó la medición del tamaño de poros en membranas de PVDF de carga positiva (HFM-183), modificadas con PSS (HFM-183+PSS) y con PSS y tratadas con plasma de argón de potencia media (HFM-183+PSS+Ar-media). En las mediciones se utilizaron dos técnicas: el análisis de imágenes superficiales y porometría de desplazamiento líquido-líquido.

### 3.2.3.4.1. Análisis de imágenes (SEM)

Las imágenes superficiales de las membranas HFM-183, HFM-183+PSS y HFM-183+PSS+Ar-media fueron analizadas y se estimó su tamaño de poro superficial. En la Figura 3.19 se muestran las imágenes superficiales, así como las curvas de la frecuencia de poros observados, fueron ajustados a una distribución log-normal.

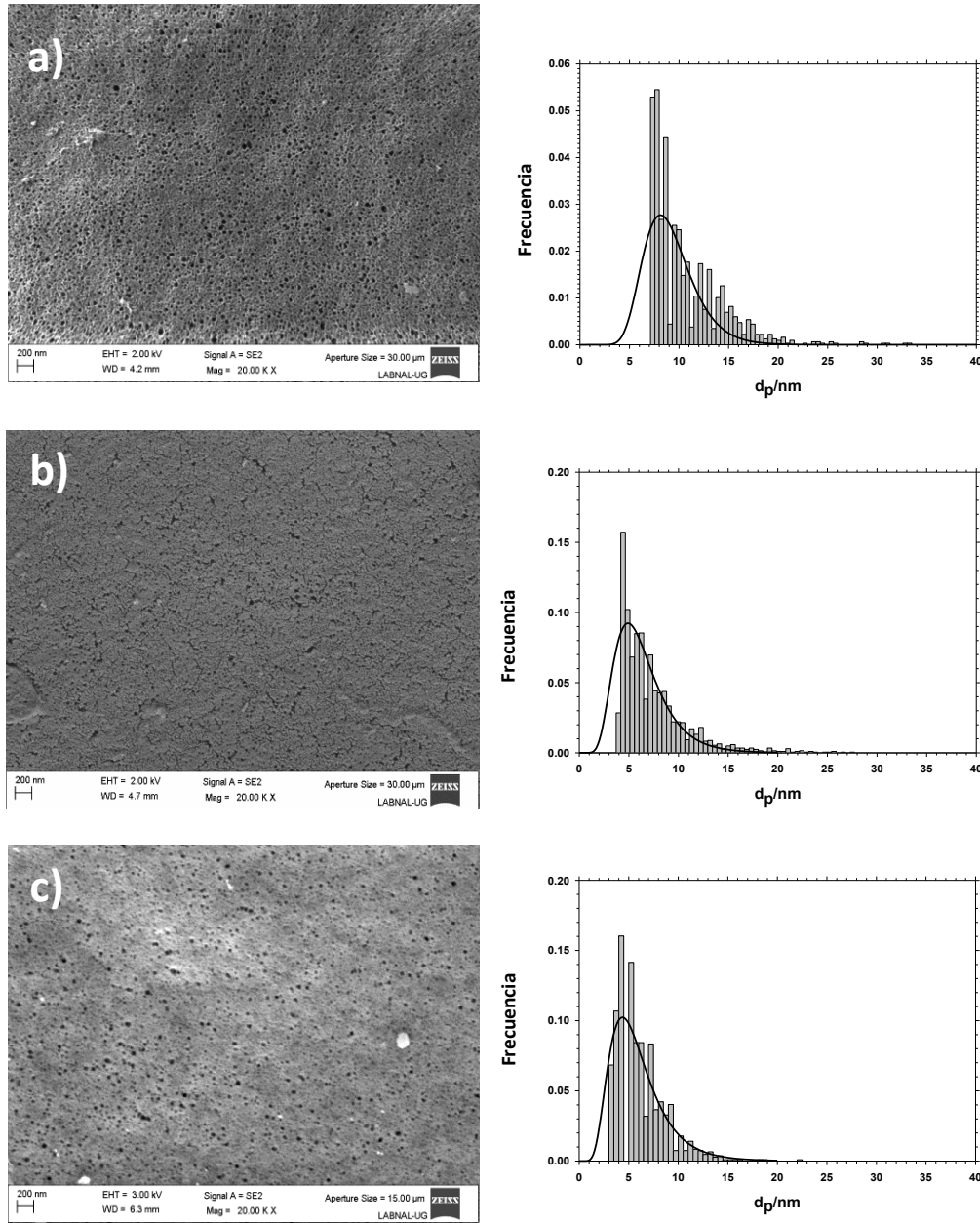


Figura 3.19. Imágenes superficiales (izquierda) y curvas de la frecuencia de poros observados (derecha). Fila a) membrana HFM-183, Fila b) membrana HFM-183+PSS y Fila c) membrana HFM-183+PSS+Ar-media.

En la Figura 3.19a, la imagen superficial de la membrana HFM-183 mostró una buena definición de los bordes de los poros. En la Figura 3.19b, la membrana HFM-183+PSS tuvo un aspecto menos compacto por lo que, los bordes de los poros no fueron tan definidos. En cambio, la Figura 3.19c, correspondiente a la membrana HFM-183+PSS+Ar-media tuvo un aspecto más similar al de la membrana HFM-183, de estructura compacta y poros con bordes definidos.

Las imágenes en la Figura 3.19, en la columna derecha, mostraron que la frecuencia presentó una distribución asimétrica, por lo que para definir un tamaño de poro característico se optó por ajustarlas a una distribución log-normal. En cuanto a las curvas ajustadas para las membranas HFM-183, HFM-183+PSS y HFM-183+PSS+Ar-media, se observó que, aunque los tamaños de poro medios definidos por el máximo de las curvas presentaron ciertas diferencias, las colas de poros grandes son muy similares para las tres membranas estudiadas. Esto se apreció visualmente en las imágenes superficiales (columna izquierda), donde se pudo ver que los poros de mayor tamaño son muy similares en las tres muestras. El parecido en las colas de poros grandes indicó que aquellos poros de mayor tamaño mostraron que las retenciones observadas para las membranas HFM-183+PSS y HFM-183+PSS+Ar-media no solamente fueron ocasionados por efectos de tamaño. En la Tabla 3.09 se muestran los resultados de las curvas de ajuste.

*Tabla 3.09. Parámetros estadísticos de las distribuciones de tamaños de diámetro de poro con una distribución log-normal mostrados en la Figura 3.19.*

<b>Membrana</b>	<b>Diámetro de poro <math>\mu \pm \sigma</math> (nm)</b>
<b>HFM-183</b>	8.90 $\pm$ 0.30
<b>HFM-183+PSS</b>	5.80 $\pm$ 0.40
<b>HFM-183+PSS+Ar-media</b>	5.40 $\pm$ 0.50

En la Tabla 3.09 se muestra un tamaño de diámetro de poros de 8.90 nm para la membrana HFM-183, 5.80 nm para la membrana HFM-183+PSS y 5.40 nm para la membrana HFM-183+PSS+Ar-media. De acuerdo con lo esperado, en ambos casos las membranas modificadas se redujo el tamaño de los poros siendo esto ligeramente mayor en la

membrana tratada con plasma. Asimismo, se observó un ligero incremento de la desviación estándar (cola de distribución) respecto a la membrana HFM-183. Este efecto se vio un poco acentuado por el tratamiento con plasma. La mayor disminución del tamaño de los poros estaría ocasionada por el entrecruzamiento en las cadenas del PSS debido al plasma en la membrana HFM-183+PSS+Ar-media.

#### *3.2.3.4.2. Porometría de desplazamiento líquido-líquido*

El tamaño de poros también fue medido a membranas de PVDF de carga positiva (HFM-183), modificadas con PSS (HFM-183+PSS) y modificadas con PSS y tratadas con plasma de argón de potencia media (HFM-183+PSS+Ar-media) mediante porometría de desplazamiento líquido-líquido (LLDP). En la Figura 3.20 se muestran los resultados del análisis.



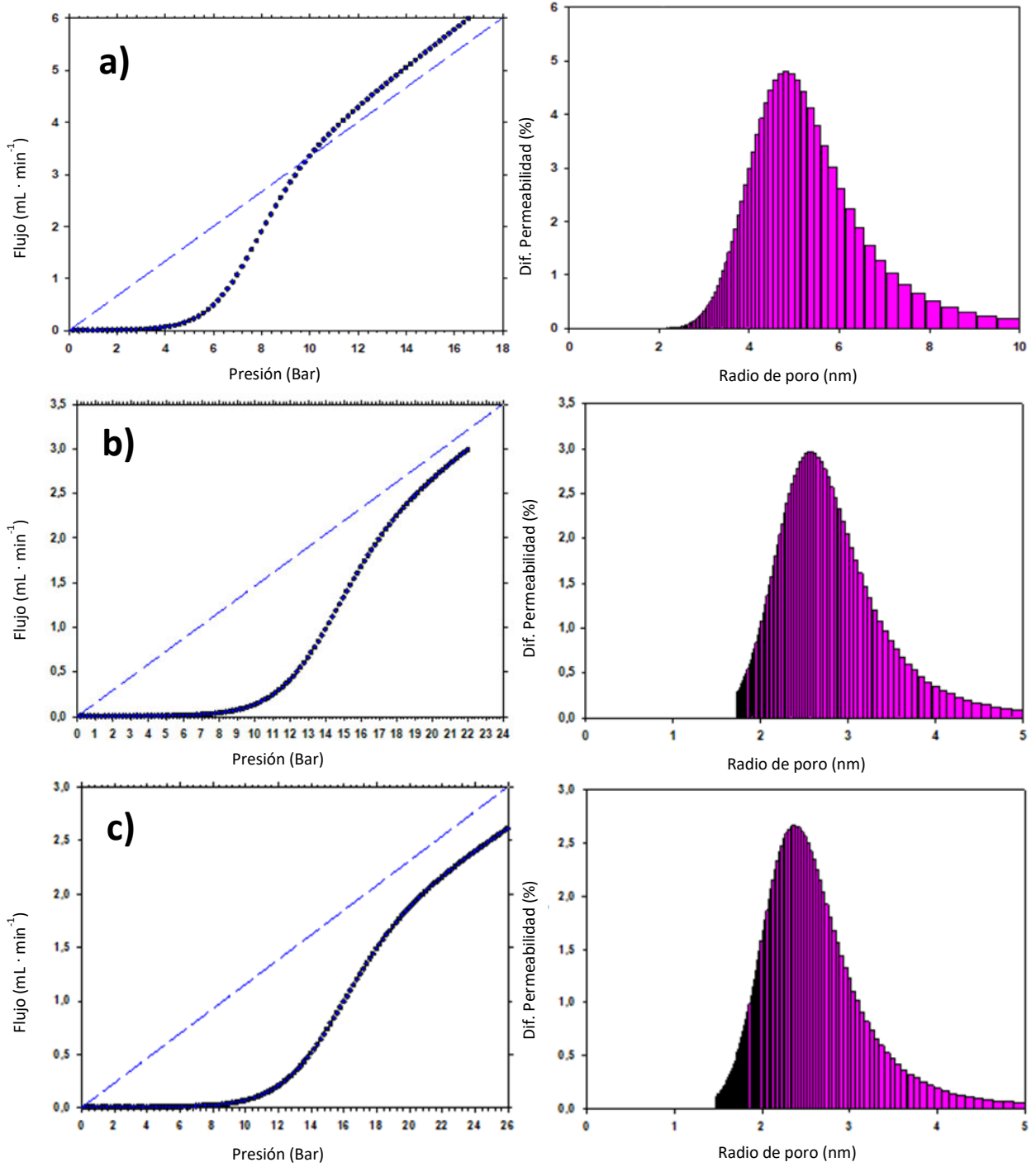


Figura 3.20. Gráficas flujo en función de la presión (columna izquierda) y gráficas de distribución de permeabilidad (columna derecha). Fila a) Membranas HFM-183, fila b) HFM-183+PSS y fila c) HFM-183+PSS+Ar-media.

En la Figura 3.20 columna izquierda, se muestran las curvas ajustadas de la variación de flujo respecto a la presión aplicada de las membranas HFM-183, HFM-183+PSS y HFM-183+PSS+Ar-media. Estas curvas fueron obtenidas a partir de las mediciones experimentales.

En la Figura 3.20 columna derecha, se observan los histogramas de la distribución de las frecuencias de los radios de poros trazados a partir de la medición porométrica de cada membrana. En todos los casos se observó que las curvas trazadas por las frecuencias son agudas y con pequeñas dispersiones, especialmente en la membrana HFM-183+PSS+Ar-media. A partir de las gráficas anteriores se calculó el radio de poro, diámetro de poro y el peso molecular de corte de las distintas membranas. En la Tabla 3.10 se muestran los resultados obtenidos.

*Tabla 3.10. Radio de poro ( $r_p$ ), diámetro de poro ( $d_p$ ) y peso molecular de corte (MWCO) obtenidos por porometría de desplazamiento líquido-líquido.*

<b>Membrana</b>	<b><math>r_p \pm \sigma</math> (nm)</b>	<b><math>d_p \pm \sigma</math> (nm)</b>	<b>MWCO <math>\pm \sigma</math> (kDa)</b>
<b>HFM-183</b>	4.76 $\pm$ 0.49	9.52 $\pm$ 0.98	50.49 $\pm$ 8.61
<b>HFM-183+PSS</b>	2.37 $\pm$ 0.13	4.74 $\pm$ 0.26	11.89 $\pm$ 0.31
<b>HFM-183+PSS + Ar-media</b>	2.31 $\pm$ 0.12	4.62 $\pm$ 0.24	11.23 $\pm$ 0.99

En la Tabla 3.10, se muestra el promedio de los radios de poros, diámetro de poro y peso molecular de corte con sus respectivas desviaciones estándar para cada membrana. Puede observarse que el radio y diámetro de poros disminuyó aproximadamente el 50 %, mientras que el peso molecular de corte un 80 % con ambas modificaciones, siendo estos valores ligeramente mayores en las membranas HFM-183+PSS+Ar-media.

A partir de estos resultados, es evidente que la deposición de PSS se llevó a cabo de manera superficial y en el interior de los poros. Además, este efecto fue más acentuado en las membranas que recibieron tratamiento con plasma, debido al entrecruzamiento e injertos ya mencionados.

Al comparar los resultados de ambas porometrías: análisis de imágenes y desplazamiento líquido-líquido, se observó que están en buen acuerdo. La reducción del tamaño de poro

con la modificación fue aproximadamente el 50 % siendo mayor en las membranas HFM-183+PSS+Ar-media. Las ligeras diferencias entre ambas técnicas se atribuyeron a que, mediante el análisis de imágenes fue posible medir únicamente los radios de los poros en la superficie sin tomar en cuenta las posibles variaciones a lo largo de estos. Otro factor fue que, aquellos poros que son muy pequeños para ser apreciados de manera clara no serán tomados en cuenta en la medición por lo que, no se consideran en el cálculo del promedio. Esta técnica si bien es menos precisa, da una buena idea de la reducción del tamaño de poros. En cambio, la medición mediante el desplazamiento líquido-líquido se realizó a lo largo de cada uno los poros de la membrana (bajo esta metodología, se utiliza presión para desplazar con un líquido a otro líquido que se halla dentro de los poros). Por lo que los promedios de radio de poro, diámetro de poro y peso molecular de corte involucraron a su vez el promedio a lo largo de todo el poro y no únicamente la superficie, obteniéndose valores mucho más precisos y confiables que con otras técnicas.

Finalmente, partir de las mediciones, al comparar el tamaño de poros obtenidos mediante ambas técnicas con el tamaño de los aniones (del orden 0.5 nm o menores) el mecanismo de separación de estas membranas fue principalmente mediante interacciones electrostáticas de repulsión.

### **3.2.3.5. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos-X**

Se obtuvieron espectros XPS de la membrana de PVDF de carga positiva (HFM-183) y de las modificadas con PSS (HFM-183+PSS) y con PSS y tratadas con plasma de argón de potencia media (HFM-183+PSS+Ar-media). En la Figura 3.21 se presenta uno de los espectros XPS de la membrana HFM-183. Los porcentajes atómicos de las membranas sin modificar y modificadas se muestran en la Tabla 3.11.

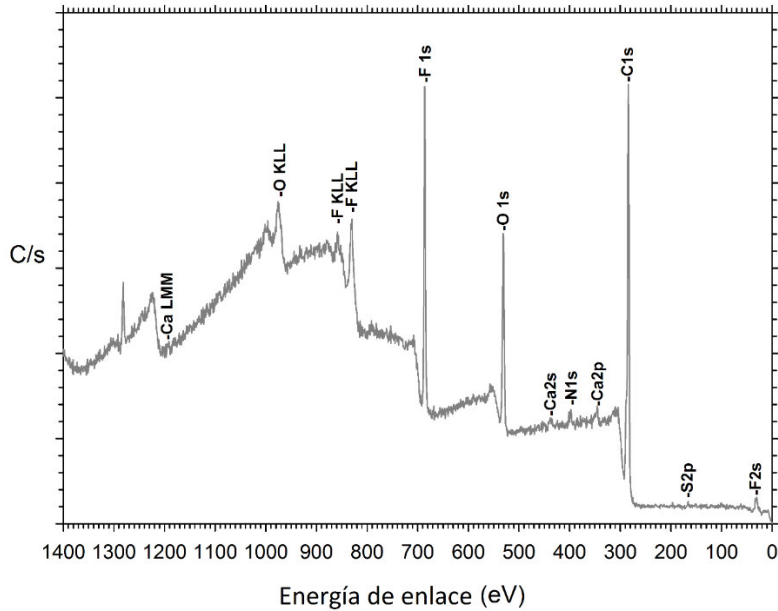


Figura 3.21. Espectro XPS de la membrana HFM-183.

Tabla 3.11. Composición elemental de las membranas HFM-183, HFM-183+PSS y HFM-183+PSS+Ar-media obtenida por XPS.

Composición (% atómico)	C1s	N1s	O1s	F1s	Na1s	Si2p	S2p
<b>HFM-183</b>	66.01	2.01	14.91	16.65	0	0.26	0.16
<b>HFM-183+PSS</b>	68.79	1.51	17.26	8.14	1.42	1.58	1.29
<b>HFM-183+PSS+Ar-media</b>	71.1	1.38	19.74	4.04	1.32	1.02	1.39

La membrana HFM-183, tiene una capa activa que consistió en PVDF con una carga positiva de acuerdo con el fabricante. Como se mencionó, el PVDF debe tener una relación C/F=1, pero de acuerdo con las composiciones de la Tabla 3.11 esta relación fue cercana a 4, por lo que hubo presencia de otros materiales en la membrana sin modificar. Al comparar las composiciones elementales de EDS con las de XPS, puede notarse que el EDS reveló una mayor proporción de azufre, esto fue atribuido a la composición del soporte de la membrana. Además de este contenido de azufre, hubo altas cantidades de nitrógeno y cantidades relativamente altas de oxígeno y carbono que no pudieron ser justificados por

la penetración del haz en la capa del soporte. Si todo el porcentaje de azufre que muestra la Tabla 3.11 para la membrana HFM-183, provino del soporte de polisulfona y es considerado su contenido de oxígeno y carbono y además consideramos que todo el flúor fue de la composición de PVDF con  $C/F=1$ , se concluyó que sería necesario algún compuesto adicional de composición:  $C=73.10\%$ ,  $O=23.21\%$ ,  $N=3.27\%$  y  $Si=0.42\%$ . Si se supone que el soporte es de poliétersulfona en lugar de polisulfona, los porcentajes elementales de dicho compuesto adicional serían bastante similares:  $C=73.92\%$ ,  $O=22.53\%$ ,  $N=3.14\%$  y  $Si=0.41\%$ .

El pico S2p de la Tabla 3.11 apareció alrededor de 166.3 eV, para todas las membranas sin modificar y modificadas, este pico puede atribuirse al grupo  $-SO_2-$  de polisulfona o poliétersulfona, pero también puede provenir de grupo  $-SO_3^-$  del PSS [108], lo que explicó su aumento significativo en las membranas modificadas.

La composición de la membrana sin modificar debe explicarse en términos de compuestos con oxígeno y nitrógeno y que proporcionen carga positiva debido a la presencia de nitrógeno cuaternario. Diversos autores han reportado algunos ejemplos que cumplen estos requisitos. Brite y col. [103], modificaron una membrana de PVDF injertando tetraetilpentamina (TEPA), por irradiación con un haz de electrones. Consiguieron membranas de PVDF cargadas positivamente con un potencial zeta bastante similar al de las membranas HFM-183 ocasionado por la presencia de amonio cuaternario. Park y col. [108], obtuvieron membranas de PVDF cargadas positivamente mediante el injerto de poligliceroles hiperramificados (PHPGs) con grupos de amonio cuaternario. En este caso, las proporciones O/N fueron bastante similares a las de la membrana HFM-183 así como los potenciales zeta mostrados.

En la membrana HFM-183+PSS se observó un menor contenido de flúor que en la membrana HFM-183. Esto fue por el incremento de azufre debido a la capa de PSS (de composición teórica:  $C=61.54\%$ ,  $O=23.08\%$ ,  $S=7.69\%$  y  $Na=7.69\%$ ). Si consideramos que, en este caso, el haz del XPS no penetró en la capa de soporte, que  $C/F=1$  para el PVDF y la composición teórica del PSS. El aditivo en el PVDF que le confirió la carga positiva tuvo una

composición aproximada de: C=75.21 %, O=20.37 %, N=2.25 % y Si=2.25 %. Esta composición fue bastante similar a la obtenida a partir de los datos de la membrana HFM-183. Los resultados obtenidos estuvieron en buen acuerdo con lo ya reportado, sobre todo si se tiene en cuenta los intervalos de error (~10 %) que generalmente se encuentran en los resultados de XPS. Este incremento pudo ser ocasionado por un residuo o alguna contaminación durante la preparación de las membranas HFM-183.

La membrana HFM-183+PSS+Ar, presentó una reducción significativa de flúor. Esto pudo ser debido al entrecruzamiento de las cadenas de PSS (inducidas por el plasma) que compactaron la superficie y dificultaron la penetración del haz durante la caracterización XPS. Aplicando el mismo análisis que para la membrana HFM-183+PSS y evaluando la composición del compuesto de carga positiva en el PVDF se obtuvo: C=75.56 %, O=21.42 %, N=1.73 % y Si=1.30 %. Lo que fue nuevamente bastante similar a los resultados de los datos de las membranas HFM-183+PSS y HFM-183. El contenido de azufre de las membranas HFM-183+PSS+Ar fue muy similar al de las membranas HFM-183+PSS.

Los subpicos que forman el C1s se ajustaron y desplazaron para colocar C1 principal, correspondiente a un carbono aromático a 284.6 eV (aproximadamente). En la Figura 3.22, se muestra la estructura fina del pico C1s para las membranas sin modificar y modificadas que fueron estudiadas. En la Tabla 3.12 se muestran los porcentajes y las posiciones correspondientes a cada uno de los subpicos.

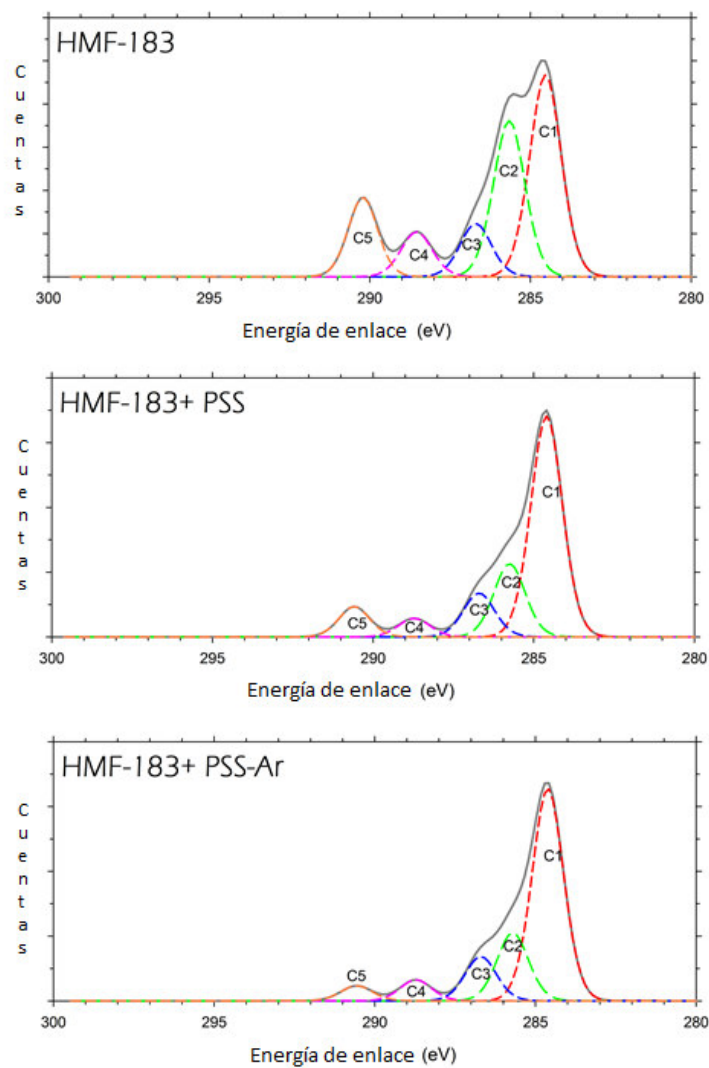


Figura 3.22. Deconvolución del pico C1s de las membranas HFM-183, HFM-183+PSS y HFM-183+PSS+Ar.

Tabla 3.12. Deconvolución del pico C1s.

Componente del pico C1s.	HFM-183		HFM-183+PSS		HFM-183+PSS+Ar-media	
	E.E. (eV)	% Atom	E.E. (eV)	% Atom	E.E. (eV)	% Atom
<b>C1</b>	284.53	38.11	284.6	57.24	284.61	58.82
<b>C2</b>	285.66	29.48	285.75	18.94	285.7	18.91
<b>C3</b>	286.70	10.01	286.7	11.32	286.7	12.27
<b>C4</b>	288.54	8.44	288.72	4.82	288.73	5.81
<b>C5</b>	290.21	13.96	290.59	7.68	290.57	4.20

El pico C1 se asoció a los grupos -CH (hibridación  $sp^2$ ) o al carbono aromático [109]. En la membrana sin modificar el carbono C1 correspondió a 38 % del total de carbono. Una pequeña porción pudo ser debido a los anillos aromáticos de polisulfona (o polietersulfona) y el resto al aditivo en el PVDF (el PVDF no tuvo esta señal). En las membranas recubiertas con PSS, aumentó el pico del carbono C1 debido al incremento en la cantidad de anillos aromáticos. El pico del carbono C2 se asignó a los grupos  $-CH_2$  (hibridación  $sp^3$ ), así como a los grupos C-N [109]. En este caso, el pico puede aparecer más intensamente para la membrana sin modificar, ya que el 50 % del PVDF contribuye a este pico (otras contribuciones pueden provenir de los carbonos y del amonio cuaternario del aditivo del PVDF). Los carbonos C2 del PVDF producirían un 12.5 % del total de C2, el resto provendría de injertos y penetración debajo de la capa activa.

El pico de carbono C3 fue asignado a enlaces C-O (de alcoholes o éteres) así como, a enlaces C-S [110]. La membrana HFM-183 sin modificar puede tener grupos alcohol o éter que corresponderían al 10 % de carbonos del tipo C3. El recubrimiento con PSS adicionó enlaces C-S, pero no enlaces C-O extra. Los enlaces C-S agregados con el recubrimiento enmascararían parcialmente los enlaces C-O preexistentes dando un ligero aumento en el pico de carbono C3. De acuerdo con la literatura, el pico de carbono C4 puede ser atribuido a los enlaces C-S de los anillos de benceno sulfonados y a los enlaces C=O [109-111]. Después del recubrimiento con PSS hay menos carbonos C4, probablemente porque la mayoría de los carbonos C4 estaban en enlaces C=O, mientras que los enlaces C-S daban la señal del carbono C3. Finalmente, el pico C5 puede ser asignado exclusivamente al enlace C-F del PVDF [109] como lo demuestra el comportamiento del pico, que es en su mayoría paralelo al del pico F (Tabla 3.11). El tratamiento con plasma no modificó sustancialmente las señales de cualquiera de estos picos de carbono, con excepción del C5 (Figura 3.22 y Tabla 3.12) que disminuyó considerablemente en la membrana HFM-183+PSS+Ar-medio en comparación con la membrana HFM-183+PSS. Esto pudo ser debido a la compactación de la capa de PSS por entrecruzamiento que haría los átomos de flúor menos accesibles. La Tabla 3.13, muestra la deconvolución del pico N1s.



Tabla 3.13. Deconvolución del pico N1s.

	<b>HFM-183</b>		<b>HFM-183+PSS</b>		<b>HFM-183+PSS+Ar-media</b>	
<b>Componente del pico N1s.</b>	E.E. (eV)	% Atom	E.E. (eV)	% Atom	E.E. (eV)	% Atom
<b>N1</b>	399.21	65.65	399.19	72.37	399.09	68.77
<b>N2</b>	402.24	34.35	401.95	27.63	401.97	31.23

Como muestra la Tabla 3.13, el subpico N1 localizado alrededor de 399 eV se atribuyó a los enlaces N–H o N–R, mientras que la señal del subpico N2 que apareció alrededor de 402 eV correspondería a enlaces de un compuesto tipo  $-NR_3^+Cl^-$  o  $-NH_3^+Cl^-$  [108]. Las cantidades relativas de estos picos para la membrana HFM-183 estuvieron en acuerdo con la presencia de nitrógeno cuaternario.

Mediante la caracterización XPS se determinaron las composiciones elementales superficiales de las distintas membranas. La deconvolución de los picos de carbono y nitrógeno fue una herramienta para averiguar el ambiente químico de estos elementos. Por lo que, a partir de la deconvolución se halló que la carga positiva de la membrana HFM-183 puede ser asociada con un grupo de nitrógeno cuaternario. Al comparar las composiciones elementales de XPS y EDS se puede notar que hubo variaciones. Éstas se debieron principalmente a la penetración del haz en cada una de las técnicas, siendo mayor en EDS. Sin embargo, ambas caracterizaciones coincidieron al confirmar la presencia de PSS en las membranas HFM-183, así como la de flúor en las membranas modificadas. También, ambas técnicas mostraron disminución en los porcentajes de azufre y oxígeno en las membranas tratadas con plasma.

### 3.2.3.6. Microscopía de fuerza atómica: Rugosidad superficial y densidad espectral de potencia

Se realizó el análisis superficial de la topografía de las membranas mediante microscopía de fuerza atómica. Se analizaron imágenes topográficas de membranas de PVDF de carga

positiva (HFM-183) y modificadas con PSS (HFM-183+PSS) y PSS y tratamiento con plasma de argón de potencia media (HFM-183+PSS+Ar-media). El área de barrido fue de  $0.5 \times 0.5 \mu\text{m}$  a  $5 \times 5 \mu\text{m}$ . En la Figura 3.23 se muestran los resultados de las imágenes topográficas para un área de barrido de  $1 \times 1 \mu\text{m}$ .

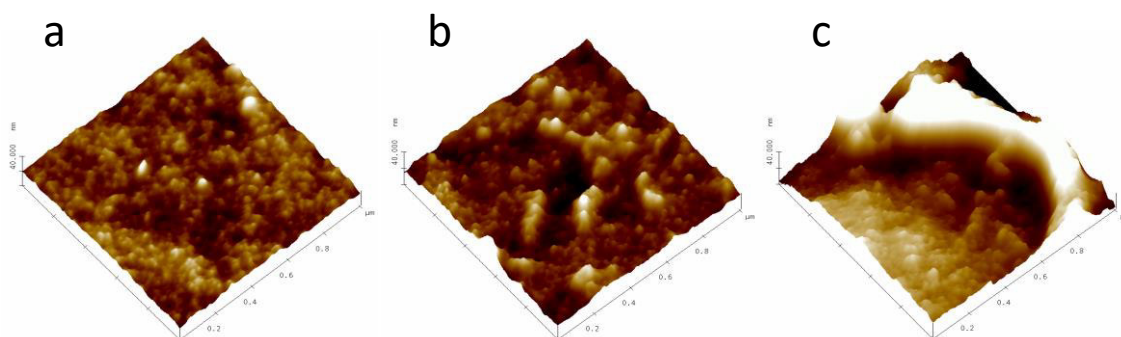


Figura 3.23. Imágenes topográficas de membranas a) HFM-183, b) HFM-183+PSS y c) HFM-183+PSS+Ar-media.

De acuerdo con la Figura 3.23, la topografía de la membrana HFM-183 (Figura 3.23a) tuvo una mayor regularidad y una estructura más lisa. Por su parte, la membrana HFM-183+PSS (Figura 3.23b) tuvo una superficie más irregular y presentó algunas aglomeraciones, formadas por la deposición de PSS. Por último, la membrana HFM-183+PSS+Ar-media (Figura 3.23c) fue la que tuvo mayores irregularidades en su superficie, debido al devastado del PSS en aquellas zonas donde no fue bien anclado. Este comportamiento fue observado en todas las áreas de barrido analizadas. En la Figura 3.24, se muestran imágenes de contraste de fase, también de  $1 \times 1 \mu\text{m}$ .

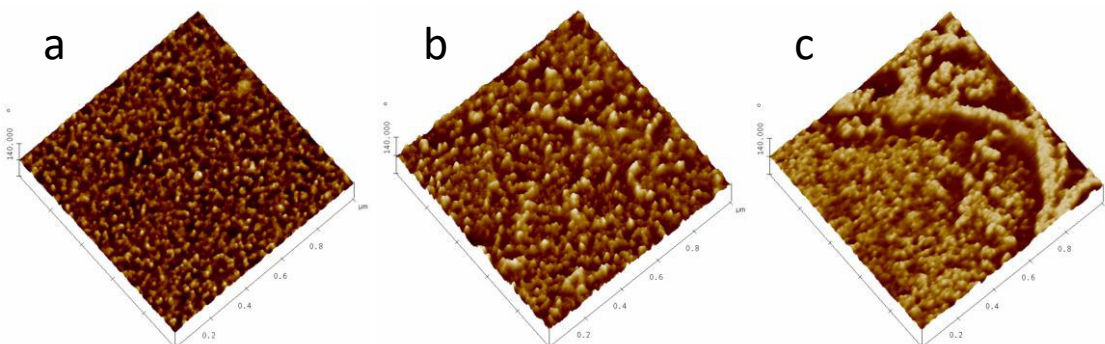


Figura 3.24. Imágenes de contraste de fase de membranas a) HFM-183, b) HFM-183+PSS y c) HFM-183+PSS+Ar-media.

De acuerdo con la Figura 3.24, las imágenes con contraste de fase mostraron los cambios de fase en la oscilación de la sonda. Estos cambios fueron atribuidos a un cambio en las propiedades viscoelásticas en las distintas zonas de la superficie o bien, a cambios topográficos bruscos en la superficie.

Además de la topografía y del contraste de fase, se cuantificó la rugosidad mediante la raíz cuadrada media (RMS, *root mean square* por sus siglas en inglés) de las alturas de las imágenes. Esta raíz cuadrada media puede ser calculada a partir de la Ecuación:

$$R_q = \sqrt{\frac{\sum Z_i^2}{N}} \quad (3.06)$$

Donde,  $R_q$  es la raíz cuadrada media de la altura,  $Z_i$  es la altura del  $i$ -ésimo pixel y  $N$  es el número total de pixeles. En la Figura 3.25 se muestra la rugosidad de las membranas analizadas en función del tamaño de la imagen analizada.

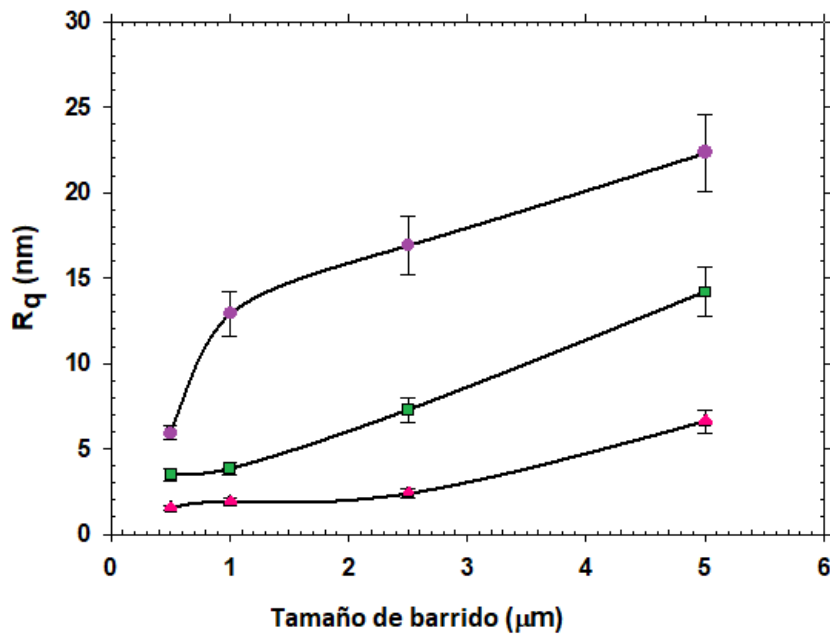


Figura 3.25. Rugosidad en función del tamaño de barrido de las membranas: (▲) HFM-183, (■) HFM-183+PSS y (●) HFM-183+PSS+Ar-media.

En la Figura 3.25, se muestra la rugosidad en función del tamaño de barrido de las membranas, los símbolos representan el valor medio y la barra de error, la desviación estándar de las cinco imágenes tomadas para cada barrido. En la Figura se observa que la rugosidad se incrementó con el tamaño de la imagen. Esta rugosidad topográfica mantuvo la tendencia de forma cualitativa en las imágenes para todos los tamaños de barrido. Esto significa que la membrana HFM-183 tuvo una alta planaridad, mientras que en la membrana HFM-183+PSS la deposición de PSS favoreció el aumento de la rugosidad, debido a una deposición aleatoria de las cadenas del polímero. Por su parte, el tratamiento con plasma incrementó de manera significativa la rugosidad, lo cual está asociado con el entrecruzamiento y ruptura de cadenas, lo que llevó a la formación de socavones superficiales.

Un tratamiento similar se realizó con las imágenes de contraste de fase. Es importante mencionar que, en este caso, la rugosidad no tiene un sentido geométrico, sino que en la Ecuación 3.6,  $Z_i$  representa el cambio de fase entre dos píxeles contiguos. Mediante este análisis se observó una tendencia similar para las tres membranas analizadas, es decir, los cambios son pequeños en la membrana HFM-183 y éstos se incrementaron con el recubrimiento con PSS (membrana HFM-183+PSS) y fueron aún mayores en las membranas modificadas con plasma de argón y tratadas con plasma de potencia media (HFM-183+PSS+Ar-media). Sin embargo, si se realizan gráficas similares a las de la Figura 3.25 no aparece una tendencia clara de crecimiento de la rugosidad con el tamaño de la imagen. Lo cual es previsible, debido a que el cambio de fase se produce por un cambio de material en la superficie (lo que no es el caso) o un cambio topográfico significativo. El orden de magnitud de estos cambios, es decir, el desfase producido no depende mucho del tamaño de la imagen, por lo que fue similar para todos los tamaños de imagen analizados.

La dependencia de la rugosidad con el tamaño de la muestra analizada puede evitarse utilizando la función densidad espectral de potencia (PSD, por sus siglas en inglés *Power Spectral Density*). Mediante esta función, se puede representar la amplitud de la rugosidad de la superficie en función de la frecuencia espacial de la rugosidad. El análisis de frecuencias espaciales correspondiente a las propiedades topográficas de interés en una

muestra evita la influencia del ruido generado durante el proceso de adquisición de la imagen, es decir, el intervalo de altas frecuencias espaciales. Así como el debido a las irregularidades inherentes al proceso de fabricación y conservación superficial, como rayones, grietas, etcétera, es decir, el intervalo de bajas frecuencias espaciales.

La PSD, se define como el cuadrado de la transformada rápida de Fourier (FFT, por sus siglas en inglés *Fast Fourier Transform*) de una imagen digitalizada de longitud  $L$ , consistente en  $N$  puntos separados a una distancia  $d_0$ , puede calcularse a partir de la ecuación [111]:

$$PSD = \frac{2d_0}{N} \left( \sum_{n=1}^N e^{i\frac{2\pi}{N}((n-1)(m-1))} Z(n) \right)^2 \quad (3.07)$$

Con:

$$f = \frac{m-1}{Nd_0} \quad (3.08)$$

Donde,  $i = \sqrt{-1}$  y las frecuencias van desde  $1/L$  a  $\frac{N/2}{L}$ . En este caso, se ha usado la PSD 1D (monodimensional) isotópica en la dirección  $x$ , definida como:

$$PSD_{1D-ISO} = \frac{PSD}{2\pi f} \quad (3.09)$$

En microscopía de fuerza atómica, es preferible utilizar una dimensión ya que la velocidad de barrido es mucho más rápida en la dirección  $x$  que en la  $y$ . Además, se ha restado el ruido inherente a la imagen, tomando una imagen de barrido  $0 \times 0 \mu\text{m}$  con los mismos parámetros que los usados para obtener la imagen y restando estos valores pixel a pixel de la imagen original.

En la zona de frecuencias espaciales, la rugosidad está asociada a las características microestructurales de la muestra en dicho intervalo. Por lo que, se puede cuantificar la rugosidad de la muestra ( $R_q$ ), obteniéndose los valores mostrados en la Tabla 3.14.

Tabla 3.14. Rugosidad, pendientes de las rectas (Figura 3.26) y dimensión fractal.

Membrana	$R_q$ (nm)	$\alpha$	$D_f^{1D}$
HFM-183	0.490	-2.96	1.02
HFM-183+PSS	0.602	-2.77	1.12
HFM-183+PSS+Ar-media	1.44	-2.65	1.17

De acuerdo con los datos de la Tabla 3.14, los valores obtenidos fueron menores que los de la Figura 3.25 tal como se había previsto, ya que se han eliminado componentes de rugosidad no específicos de las características de interés de la muestra.

Una representación logarítmica de la función  $PSD_{1D-ISO}$  en función del logaritmo de la frecuencia espacial, suele dar un comportamiento lineal en la zona asociada a propiedades estructurales similares. Los resultados de las membranas analizadas se muestran en la Figura 3.26.

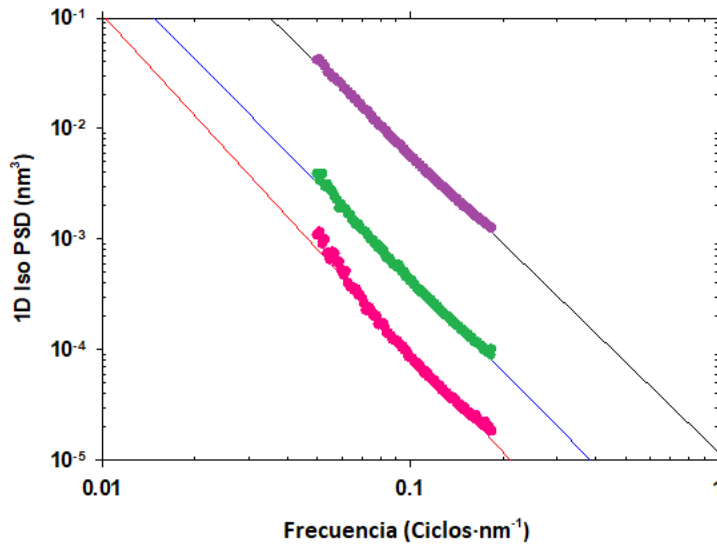


Figura 3.26.  $PSD_{1D-ISO}$  en función de la frecuencia espacial. HFM-183 (rosa), HFM-183+PSS (verde) y HFM-183+PSS+Ar-media (morado).

La Figura 3.26 permitió relacionar la pendiente de estas rectas (ver Tabla 3.14) con la dimensión fractal de las muestras, de forma que la ecuación [113]:

$$D_f^{1D-Iso} = \frac{5+\alpha}{2} \quad (3.10)$$

Los valores obtenidos son los de la Tabla 3.14. La dimensión fractal en una dimensión indica que la membrana HFM-183 es prácticamente monodimensional. Es decir, estuvo compuesta por líneas en la dirección x que son casi planas. Esta dimensión aumentó con el recubrimiento con PSS en la membrana HFM-183+PSS, por lo que pierde planaridad y aparecieron ondas de longitud de onda grande. Por último, el tratamiento con plasma de la membrana HFM-183+PSS+Ar-media provocó un mayor incremento de la dimensión fractal. Por lo que es más bidimensional, aparecieron ondas de mayor frecuencia (menor longitud de onda). Es decir, el tratamiento con plasma transforma la superficie, debido al entrecruzamiento de las cadenas de PSS, así como por su devastado parcial.

### 3.2.3.7. Espectroscopía infrarroja de reflectancia total atenuada: caracterización de grupos funcionales

La caracterización de los principales grupos funcionales se realizó por espectroscopía infrarroja. Fueron analizadas una película de PSS, así como las membranas de PVDF de carga positiva (HFM-183), modificada con PSS (HFM-183+PSS) y con PSS y tratada con plasma de argón de potencia media (HFM-183+PSS+Ar-media). En la Figura 3.27 se muestran los espectros de FTIR-ATR.

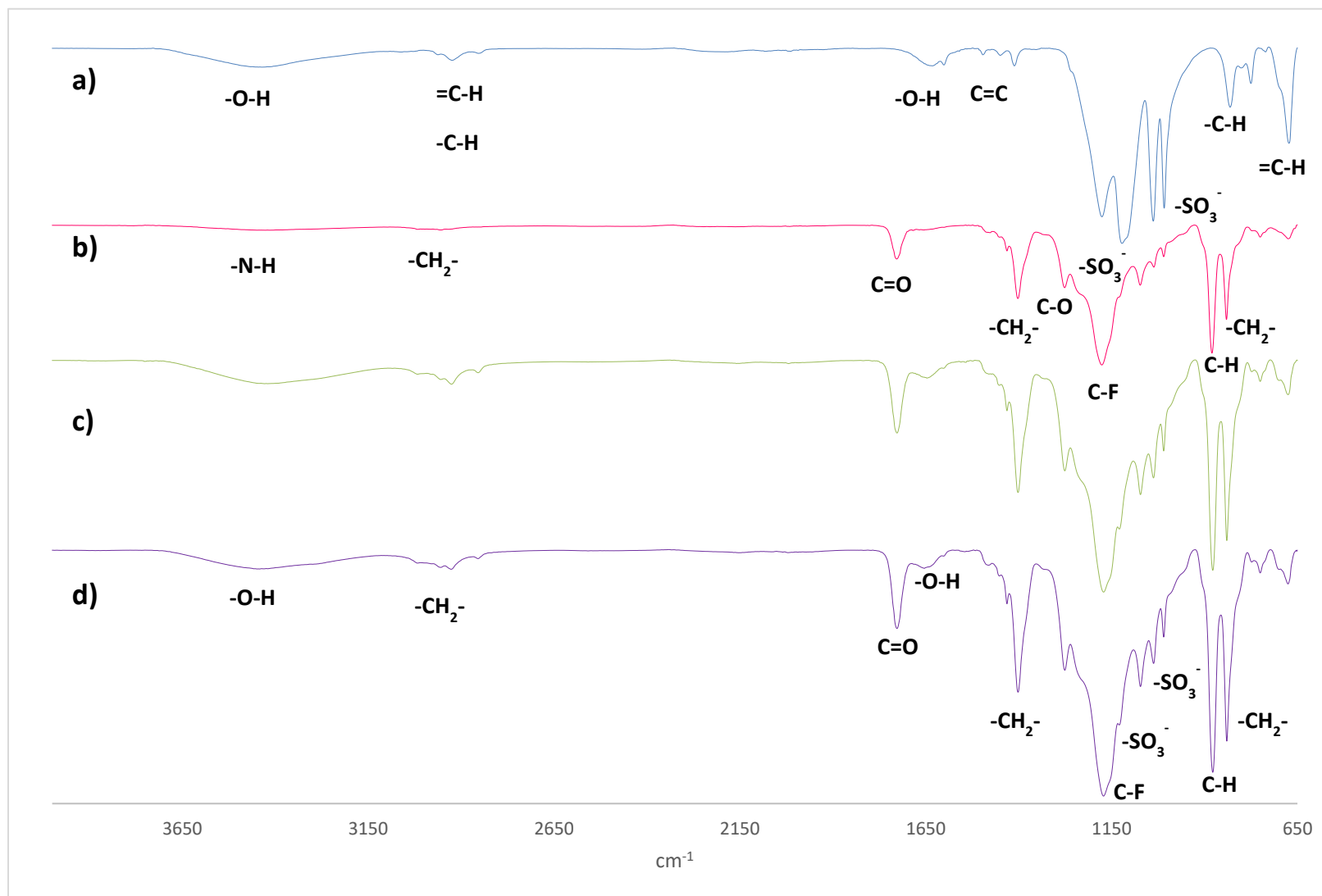


Figura 3.27. Espectros FTIR-ATR para a) película de PSS, b) membrana HFM-183, c) membrana HFM-183+PSS y d) membrana HFM-183+PSS+Ar-media.



En la Figura 3.27a, se pueden observar las señales características del PSS, estas fueron comparadas con un espectro FTIR-ATR de PSS puro reportado por Li y col. [114]. Las señales fueron, de 3700 – 3000  $\text{cm}^{-1}$  una señal de alargamiento debido a la vibración del agua. En 3100  $\text{cm}^{-1}$  tres señales correspondientes a vibraciones de alargamiento de los grupos aromáticos ( $=\text{C}-\text{H}$ ); en 2920  $\text{cm}^{-1}$  dos señales de las vibraciones de alargamiento de los grupos alquilo ( $\text{C}-\text{H}$ ). En 1642  $\text{cm}^{-1}$  vibraciones de asociación de agua que esté presente en la estructura. En 1600, 1500, 1450 y 1410  $\text{cm}^{-1}$  vibraciones de alargamiento del anillo aromático ( $-\text{C}=\text{C}-$ ). En 1258, 1175, 1117 y 1013  $\text{cm}^{-1}$  vibraciones de deformación dentro del plano del enlace ( $\text{C}-\text{H}$ ), estas señales son débiles y pudieron traslaparse con las señales del grupo sulfonato de intensidad fuerte. En 1180 y 1110  $\text{cm}^{-1}$  vibraciones de alargamiento asimétrico del grupo ( $-\text{SO}_3^-$ ). En 1040 y 1005  $\text{cm}^{-1}$  vibraciones de alargamiento simétrico del grupo ( $-\text{SO}_3^-$ ). En 817  $\text{cm}^{-1}$  vibraciones de deformación fuera del plano del enlace ( $\text{C}-\text{H}$ ). En 836, 771 y 677  $\text{cm}^{-1}$  vibraciones de deformación fuera del plano del enlace ( $=\text{C}-\text{H}$ ) del anillo aromático.

La Figura 3.27b, muestra el espectro de la membrana HFM-183. Las señales obtenidas estuvieron en acuerdo con lo reportado por Bormashenko [115] (para una película de PVDF), así como por Ekambaram [116] (membranas de nanofiltración de PVDF). Por otro lado, también se observan señales de los iones amonio ( $\text{NH}_4^+$ ) que proporcionarían la carga positiva de la membrana, así como señales de enlaces  $\text{C}=\text{O}$ ,  $\text{C}-\text{O}$ ,  $\text{C}-\text{H}$ , estos grupos funcionales estarían unidos en una cadena hidrocarbonada junto al amonio.

En la membrana HFM-183, de 3335–3030  $\text{cm}^{-1}$  hubo una señal apenas perceptible asociada con la vibración de estiramiento de los enlaces ( $\text{N}-\text{H}$ ) del amonio. Hubo un par de pequeñas señales dobles en 2863 y 2926  $\text{cm}^{-1}$  correspondientes al alargamiento simétrico y asimétrico respectivamente de los grupos metilenos ( $-\text{CH}_2-$ ) de la cadena polimérica. En 1727  $\text{cm}^{-1}$  hubo una señal de alargamiento del grupo carbonilo ( $\text{C}=\text{O}$ ). En 1403  $\text{cm}^{-1}$  vibraciones de tijereo de los grupos metilenos ( $-\text{CH}_2-$ ). De 1435 – 1390  $\text{cm}^{-1}$  hubo una señal del ion amonio que se traslapa, debido a la cercanía con la señal de los grupos metilenos. Entre 1260 – 1230  $\text{cm}^{-1}$  apareció la vibración de alargamiento del enlace ( $\text{C}-\text{O}$ ). Entre 1245 – 1140  $\text{cm}^{-1}$  una señal de vibración fuera del plano del enlace carbono-flúor ( $-\text{C}-\text{F}$ ). En 923  $\text{cm}^{-1}$  una señal

de vibración fuera del plano del enlace carbono–hidrógeno ( $\text{C-H}$ ). En  $840\text{ cm}^{-1}$  una vibración de balanceo de los grupos metilenos [78-80]. Aquellas señales de grupos funcionales relacionados con la carga de la membrana ( $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{C=O}$ ,  $\text{C-O}$  y  $\text{C-H}$ ) tuvieron menor intensidad en comparación con las señales de los grupos de la membrana ( $\text{-CH}_2\text{-}$ ,  $\text{C-H}$ ,  $\text{C-F}$ ) debido a la pequeña cantidad presente, así como a su dispersión en la membrana. Como se mostró en el análisis elemental de EDS, en las membranas HFM-183 apareció también el elemento cloro, posiblemente se encontraba en forma de cloruro como contraión del ion amonio. En infrarrojo el cloruro es transparente de  $4000\text{--}625\text{ cm}^{-1}$ , por lo que no apareció su señal.

Las Figuras 3.27c y 3.27d, corresponden a las membranas HFM-183+PSS y HFM-183+PSS+Ar-media respectivamente. En ambos espectros pudieron apreciarse las señales características del enlace  $\text{C-F}$  (de la membrana HFM-183), así como de las señales del grupo funcional  $\text{-SO}_3^-$  (del PSS). En los espectros de ambas membranas, no se observó algún desplazamiento o disminución significativa en la intensidad de las principales señales tanto del PSS (grupo  $\text{-SO}_3^-$ ) como de la membrana de PVDF (grupos  $\text{-CH}_2\text{-}$  y  $\text{-CF}_2$ ). En la Figura 3.27d, alrededor de  $2000\text{ cm}^{-1}$  se encuentran unas señales muy débiles, apenas observables en el espectro. Otra señal de intensidad media se halla entre  $800\text{--}850\text{ cm}^{-1}$ , aunque se traslapa ligeramente con la señal del PVDF de  $840\text{ cm}^{-1}$ , en el espectro puede observarse un pequeño hombro alrededor de los  $830\text{ cm}^{-1}$ . Este hombro no aparece en el espectro de la membrana HFM-183+PSS, lo que podría indicar la formación de nuevo(s) enlace(s) entre el PVDF y el PSS. Esto posiblemente condujo a cierto grado de injerto o enlazamiento químico del PSS sobre el PVDF [92-94].

La caracterización FTIR-ATR confirmó que el PSS fue depositado sobre las membranas HFM-183+PSS y HFM-183+PSS+Ar-media, en ésta última membrana también se observó la aparición de nuevas señales de lo que pudieran ser enlaces entre la membrana y el PSS. Junto con la caracterización por FTIR-ATR se realizaron caracterizaciones por espectroscopía Raman con el fin de obtener información más completa sobre cambios estructurales en las membranas.

### 3.2.3.8. Espectroscopía Raman

Se utilizó espectroscopía Raman en la caracterización de membranas HFM-183, HFM-183+PSS y HFM-183+PSS+Ar-media. En la Figura 3.28 se muestran los espectros obtenidos.

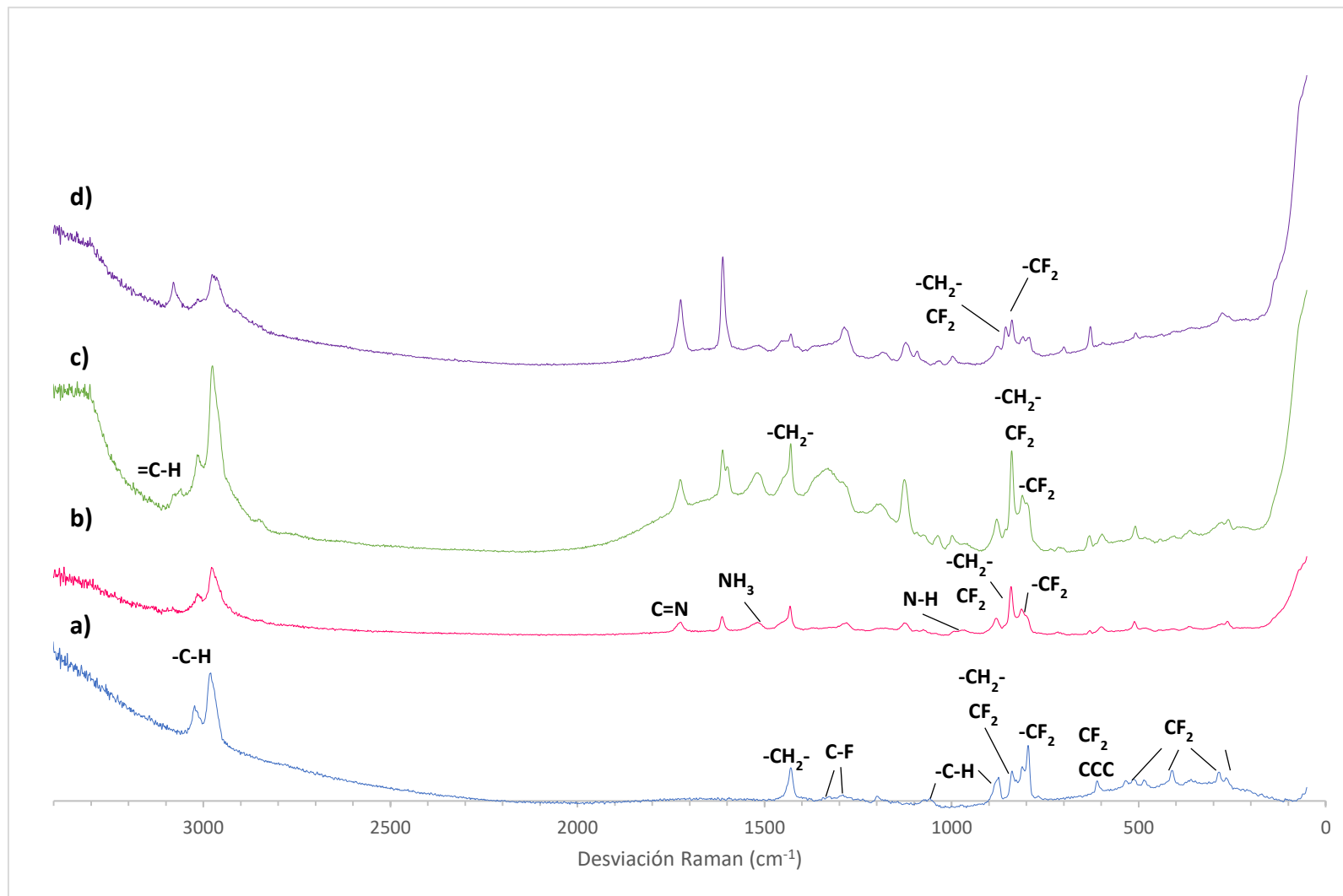


Figura 3.28. Espectros Raman de a) PVDF, b) membrana HFM-183, c) membrana HFM-183+PSS y d) membrana HFM-183+PSS+Ar-media.

Las señales características del espectro Raman de PVDF puro se muestran en la Figura 3.28a. Hubo un par de señales del estiramiento de los enlaces C-H alrededor de  $3000\text{ cm}^{-1}$ ; la señal de estiramiento del enlace C-H del metileno se encontró en  $1440\text{ cm}^{-1}$ . Un par de señales de estiramiento del enlace C-F en  $1300\text{ cm}^{-1}$  y  $1200\text{ cm}^{-1}$ ; la señal de estiramiento del enlace C-C del esqueleto del PVDF se observó en  $1150\text{ cm}^{-1}$ . Dos señales de la flexión del enlace C-H se encontraron en  $1080\text{ cm}^{-1}$  y  $890\text{ cm}^{-1}$ . La combinación de las vibraciones de balanceo de los metilenos y el estiramiento de los grupos  $\text{CF}_2$  fuera de fase fue observada en la señal en  $850\text{ cm}^{-1}$ , una señal intensa es característica del predominio de la fase  $\beta$  (también llamada forma I, caracterizada por una configuración trans, TTTT) del PVDF. La señal del grupo  $\text{CF}_2$  es característica de la fase  $\alpha$  (conocida como forma II, caracterizada por la alternancia de los enlaces trans y gauche, TGTG) del PVDF en  $810\text{ cm}^{-1}$ . Este par de señales que aparecieron en el espectro, mostraron la presencia de las dos fases de PVDF, sin embargo, la mayor intensidad en la señal a  $810\text{ cm}^{-1}$  indicó mayor predominio de la fase  $\alpha$  en la membrana de PVDF puro. Las vibraciones de flexión del grupo  $\text{CF}_2$  y del esqueleto CCC fuera de fase mostró una señal en  $610\text{ cm}^{-1}$ . Finalmente, diversas señales debido a vibraciones de los grupos  $\text{CF}_2$  fueron observadas en  $510\text{ cm}^{-1}$ ,  $410\text{ cm}^{-1}$ ,  $285\text{ cm}^{-1}$  y  $250\text{ cm}^{-1}$ . En la Figura 3.29 se muestran las estructuras de la fase  $\alpha$  y  $\beta$  del PVDF.

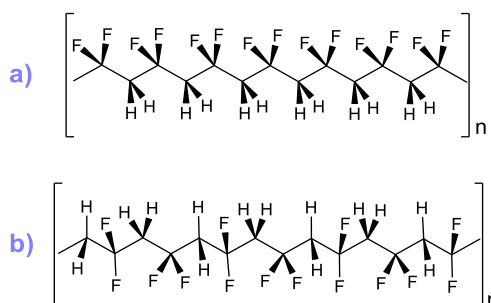


Figura 3.29. Estructuras del PVDF a) fase  $\beta$  y b) fase  $\alpha$ .

Al compararse el espectro de PVDF puro (Figura 3.28a) con el de la membrana HFM-183 (Figura 3.28b), se observaron las mismas señales en ambas membranas. Puede notarse que en la membrana HFM-183 la señal en  $850\text{ cm}^{-1}$  es más intensa que la señal en  $810\text{ cm}^{-1}$  lo

que indica un predominio de la fase  $\beta$ . Además de las señales de PVDF, la membrana HFM-183 mostró señales en  $1730\text{ cm}^{-1}$ ,  $1610\text{ cm}^{-1}$ ,  $1520\text{ cm}^{-1}$  y  $1000\text{ cm}^{-1}$ .

A partir de las señales adicionales que mostró la membrana HFM-183 y tomando en cuenta las composiciones elementales de EDS y XPS, así como la carga positiva de la membrana, se propone un grupo amonio cuaternario ( $-\text{C}-\text{NH}_3^+\text{X}^-$ ), un grupo imina ( $\text{R}-\text{N}=\text{CR}_1\text{R}_2$ ) o bien, ambos grupos además del PVDF. La señal de estiramiento para el grupo  $\text{C}=\text{N}$  aparece a  $1730\text{ cm}^{-1}$ ; la señal de flexión fuera de fase del grupo  $\text{NH}_3$  aparece en  $1610\text{ cm}^{-1}$ ; la vibración de flexión en fase del grupo  $\text{NH}_3$  se observa en  $1520\text{ cm}^{-1}$  y la señal de estiramiento del enlace  $\text{N}-\text{H}$  en  $1000\text{ cm}^{-1}$ .

En el espectro de las membranas que fueron recubiertas con PSS (Figura 3.28c), aparecieron siete nuevas señales. Estas nuevas señales en el espectro de Raman fueron: el estiramiento del enlace  $\text{C}-\text{H}$  aromático en  $3090\text{ cm}^{-1}$ ; el estiramiento del enlace  $\text{C}-\text{H}$  alifático en  $2900\text{ cm}^{-1}$ , esta señal podría hallarse traslapada con la señal del PVDF también en  $2900\text{ cm}^{-1}$ ; la vibración del enlace  $\text{C}-\text{H}$  del grupo metileno en  $1450\text{ cm}^{-1}$ ; la señal correspondiente al estiramiento del grupo  $-\text{SO}_3^-$  apareció en  $1030\text{ cm}^{-1}$ ; el estiramiento del enlace  $\text{C}-\text{C}$  del anillo de benceno *p*-sustituido se encontró en  $1000\text{ cm}^{-1}$ ; la vibración de estiramiento del enlace  $\text{C}-\text{S}$  se observó en  $800\text{ cm}^{-1}$ ; finalmente, la flexión del grupo se observó en  $510\text{ cm}^{-1}$ . El espectro Raman de la membrana HFM-183+PSS confirmó la deposición y recubrimiento del PSS en la membrana original. Por otra parte, se puede asumir que las interacciones PSS sobre la membrana son puramente electrostáticas ya que, no hubo cambios en las señales de la membrana HFM-183 y las nuevas señales correspondieron con las de PSS.

En el espectro Raman de la membrana HFM-183+PSS+Ar-media (Figura 3.28d) se apreciaron variaciones. Las señales de las vibraciones  $\text{C}-\text{H}$  alrededor de los  $3000\text{ cm}^{-1}$  de la membrana HFM-183+PSS+Ar-media disminuyeron su intensidad en comparación con el espectro de la membrana HFM-183+PSS, mientras que, la señal de estiramiento del enlace  $\text{C}-\text{H}$  aromático alrededor de los  $3100\text{ cm}^{-1}$  fue más intensa también respecto al espectro de la membrana HFM-183+PSS. En el intervalo de  $1500-1000\text{ cm}^{-1}$  todas las señales disminuyeron en intensidad, teniendo las mayores disminuciones aquellas propias del PVDF. Las señales en

890  $\text{cm}^{-1}$ , 850  $\text{cm}^{-1}$  y 810  $\text{cm}^{-1}$  del PVDF también disminuyeron en su intensidad, sin embargo, el cambio más evidente fue que la señal en 810  $\text{cm}^{-1}$  fue más intensa que la señal en 850  $\text{cm}^{-1}$ . La inversión de la intensidad de las señales indicó el cambio de algunas cadenas de PVDF de la fase  $\beta$  a la fase  $\alpha$ , este cambio de fase debido a la aplicación de radiaciones energéticas se ha reportado en la bibliografía [117,118]. En el intervalo de 650–250  $\text{cm}^{-1}$ , las señales del grupo  $-\text{SO}_3^-$  en 600  $\text{cm}^{-1}$ , del grupo  $\text{CF}_2$  en 410  $\text{cm}^{-1}$  y 250  $\text{cm}^{-1}$  desaparecieron. La desaparición de las señales de los grupos  $\text{CF}_2$  y  $-\text{SO}_3^-$  podría indicar el entrecruzamiento de los polímeros, así como el devastado de algunas cadenas de PVDF y PSS.

Finalmente, parece que el tratamiento con plasma indujo a un cambio en la fase en el PVDF de  $\beta$  a  $\alpha$  que podrían favorecer la estabilización PSS sobre la membrana como lo han mostrado otras técnicas de caracterización mostradas.

## Capítulo IV. CONCLUSIONES

---

- Los tratamientos con disoluciones ácidas a membranas de ultrafiltración de poliétersulfona mostraron que: si bien la caracterización del potencial zeta indicó que hubo un incremento de la carga negativa de las membranas, con la espectroscopía FTIR-ATR no se observó evidencia de algún cambio estructural. Las micrografías SEM mostraron que hubo un daño en las membranas debido a los tratamientos, por lo que estas membranas fueron descartadas para su aplicación en la separación de aniones.
- A partir de los tratamientos con disoluciones ácidas y alcalina a membranas de ultrafiltración de celulosa regenerada se concluyó que: la caracterización del potencial zeta indicó que hubo una disminución de la carga negativa superficial que fue asociada con la hidrólisis de la celulosa. Las caracterizaciones SEM y EDS, señalaron una degradación del polímero debido a la formación de grietas superficiales y disminución de los porcentajes de carbono y oxígeno. Por lo que, las membranas también se descartaron en la separación de aniones.
- Se desarrolló una nueva metodología de modificación de membranas de ultrafiltración de PVDF. Las membranas fueron recubiertas con el polímero PSS y posteriormente tratadas con plasma de argón de potencia 10.2 W.
- Entre las distintas condiciones de plasma estudiadas, las membranas HFM-183+PSS+Ar-media tuvieron los valores más estables de retención de cromatos y flujo volumétrico de agua durante los postratamientos de estabilidad realizados. También resultaron estables luego de la prueba con NaCl 5 mol/L. Lo que probó que el plasma de argón de potencia 10.2 W estabilizó mejor el PSS sobre la membrana.
- Las caracterizaciones funcionales, de composición, morfológicas y estructurales, mostraron para las membranas HFM-183+PSS+Ar-media que:



- Los porcentajes de retención de las cuatro disoluciones estudiadas fueron:  $\text{CrO}_4^{2-}$  (66.01 %) >  $\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$  (59.35 %) >  $\text{HCrO}_4^-$  (49.28 %) >  $\text{NO}_3^-$  (41.29 %). Por lo que, pueden ser utilizadas en la separación de cualquier anión, siendo más eficientes en aquellos de carga -2 o mayor.
- La caracterización del potencial zeta confirmó que las membranas tuvieron carga negativa en el intervalo de pH de 3 – 10. Ésta carga negativa permaneció prácticamente constante y con dispersiones pequeñas en todo el intervalo de pH estudiado.
- Hubo una disminución del diámetro de poros en alrededor del 50 % para ambas porometrías, análisis de imágenes ( $5.40 \pm 0.50$ ) nm y LLDP ( $4.62 \pm 0.24$ ) nm, así como una disminución de aproximadamente cinco veces el MWCO ( $11.23 \pm 0.99$ ) kDa.
- La microscopía SEM señaló el recubrimiento con el PSS y su incorporación a la membrana por efecto del plasma. Las micrografías mostraron una estructura uniforme entre la capa activa de la membrana HFM-183 y la capa de PSS, sin separación entre ellas.
- Las espectroscopías de análisis elemental EDS y XPS confirmaron la deposición del PSS sobre las membranas, ya que hubo incremento de los elementos del polímero: carbono, azufre y oxígeno. Por otro lado, el análisis de las membranas usadas en la filtración de cromatos señaló un porcentaje muy pequeño de cromo.
- La microscopía AFM, mostró el incremento de la rugosidad superficial debido a la deposición no uniforme del polímero, así como por el tratamiento con el plasma.
- Las espectroscopías FTIR-ATR y Raman no mostraron de manera clara la formación de nuevos enlaces entre el PSS y la membrana HFM-183. Por su parte, la espectroscopía Raman indicó el cambio de fase de  $\beta$  a  $\alpha$  como consecuencia del tratamiento con plasma. Este cambio de fase del PVDF logró una mayor estabilización del PSS sobre la membrana.

- Finalmente, ésta nueva metodología logró la obtención de membranas estables a través de una modificación permanente. Las membranas, utilizaron presiones de trabajo propias de las membranas de ultrafiltración (3 bar). Por otro lado, el mecanismo de separación cambió de uno de exclusión por tamaño (efecto tamiz), a uno más complejo, como es por interacciones de tipo electrostático.

## BIBLIOGRAFÍA

- [1] A. Santafé-Moros, J.M. Gozávez-Zafrilla, J. Lora-García, Performance of commercial nanofiltration membranes in the removal of nitrate ions, *Desalination*. (2005). doi:10.1016/j.desal.2005.02.080.
- [2] D. Norberg, S. Hong, J. Taylor, Y. Zhao, Surface characterization and performance evaluation of commercial fouling resistant low-pressure RO membranes, *Desalination*. (2007). doi:10.1016/j.desal.2005.12.037.
- [3] B. Tepuš, M. Simonič, I. Petrinić, Comparison between nitrate and pesticide removal from ground water using adsorbents and NF and RO membranes, *J. Hazard. Mater.* (2009). doi:10.1016/j.jhazmat.2009.05.105.
- [4] B. Van der Bruggen, Chemical modification of polyethersulfone nanofiltration membranes: A review, *J. Appl. Polym. Sci.* 114 (2009) 630–642. doi:10.1002/app.30578.
- [5] C. Barth, M.C. Gonçalves, A.T.N. Pires, J. Roeder, B.A. Wolf, Asymmetric polysulfone and polyethersulfone membranes: effects of thermodynamic conditions during formation on their performance, *J. Memb. Sci.* 169 (2000) 287–299. doi:10.1016/S0376-7388(99)00344-0.
- [6] R.W. Baker, *Membrane Technology and Applications*, Second edi, Wiley, England, 2004.
- [7] M. Mulder, *Basic Principles of Membrane Technology*, Second Edi, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht Netherlands, 1998.
- [8] M.C. Porter, *Handbook of Industrial Membrane Technology*, Noyes Publications, New Jersey, U.S.A., 1990.
- [9] R.W. Baker, E.L. Cussler, W. Eykamp, W.J. Koros, R.L. Riley, H. Strathmann, *Membrane Separations Systems. Recent Developments and Future Directions*, Noyes Data Corporation, New Jersey, U.S.A., 1991.
- [10] M. Cheryan, *Ultrafiltration and Microfiltration Handbook*, Technomic Publishing Company Ltd., Pennsylvania, U.S.A., 1998. doi:97-62251.

- [11] Y.H. Choi, C.M. Choi, D.H. Choi, Y. Paik, B.J. Park, Y.K. Joo, N.J. Kim, Time dependent solid-state  $^{13}\text{C}$  NMR study on alkaline hydrolysis of polyacrylonitrile hollow fiber ultrafiltration membranes, *J. Memb. Sci.* 371 (2011) 84–89. doi:10.1016/j.memsci.2011.01.021.
- [12] S. Yu, Q. Cheng, C. Huang, J. Liu, X. Peng, M. Liu, C. Gao, Cellulose acetate hollow fiber nanofiltration membrane with improved permselectivity prepared through hydrolysis followed by carboxymethylation, *J. Memb. Sci.* 434 (2013) 44–54. doi:10.1016/J.MEMSCI.2013.01.044.
- [13] M.P. González Muñoz, R. Navarro, I. Saucedo, M. Avila, P. Prádanos, L. Palacio, F. Martínez, A. Martín, A. Hernández, Hydrofluoric acid treatment for improved performance of a nanofiltration membrane, *Desalination*. 191 (2006) 273–278. doi:10.1016/j.desal.2005.06.040.
- [14] R. Navarro, M.P. González, I. Saucedo, M. Avila, P. Prádanos, F. Martínez, A. Martín, A. Hernández, Effect of an acidic treatment on the chemical and charge properties of a nanofiltration membrane, *J. Memb. Sci.* 307 (2008) 136–148. doi:10.1016/J.MEMSCI.2007.09.015.
- [15] M.P. González, I. Saucedo, R. Navarro, P. Prádanos, L. Palacio, F. Martínez, A. Martín, A. Hernández, Effect of phosphoric and hydrofluoric acid on the structure and permeation of a nanofiltration membrane, *J. Memb. Sci.* 281 (2006) 177–185. doi:10.1016/J.MEMSCI.2006.03.038.
- [16] G. Zhang, X. Song, J. Li, S. Ji, Z. Liu, Single-side hydrolysis of hollow fiber polyacrylonitrile membrane by an interfacial hydrolysis of a solvent-impregnated membrane, *J. Memb. Sci.* 350 (2010) 211–216. doi:10.1016/j.memsci.2009.12.030.
- [17] M.C. Yang, J.H. Tong, Loose ultrafiltration of proteins using hydrolyzed polyacrylonitrile hollow fiber, *J. Memb. Sci.* 132 (1997) 63–71. doi:10.1016/S0376-7388(97)00038-0.
- [18] J. Wang, Z. Yue, J.S. Ince, J. Economy, Preparation of nanofiltration membranes from polyacrylonitrile ultrafiltration membranes, *J. Memb. Sci.* 286 (2006) 333–341. doi:10.1016/j.memsci.2006.10.022.
- [19] J. Wang, Z. Yue, J. Economy, Novel method to make a continuous micro-mesopore

- membrane with tailored surface chemistry for use in nanofiltration, *J. Memb. Sci.* 308 (2008) 191–197. doi:10.1016/j.memsci.2007.09.055.
- [20] A. Kulkarni, D. Mukherjee, W.N. Gill, Flux enhancement by hydrophilization of thin film composite reverse osmosis membranes, *J. Memb. Sci.* 114 (1996) 39–50. doi:10.1016/0376-7388(95)00271-5.
- [21] D. Mukherjee, A. Kulkarni, W.N. Gill, Flux enhancement of reverse osmosis membranes by chemical surface modification, *J. Memb. Sci.* 97 (1994) 231–249. doi:10.1016/0376-7388(94)00165-U.
- [22] S. Yu, Q. Cheng, C. Huang, J. Liu, X. Peng, M. Liu, C. Gao, Cellulose acetate hollow fiber nanofiltration membrane with improved permselectivity prepared through hydrolysis followed by carboxymethylation, *J. Memb. Sci.* 434 (2013) 44–54. doi:10.1016/j.memsci.2013.01.044.
- [23] A. Akbari, Z. Derikvandi, S.M. Mojallali Rostami, Influence of chitosan coating on the separation performance, morphology and anti-fouling properties of the polyamide nanofiltration membranes, *J. Ind. Eng. Chem.* 28 (2015) 268–276. doi:10.1016/j.jiec.2015.03.002.
- [24] Y. Wang, H. Lin, Z. Xiong, Z. Wu, Y. Wang, L. Xiang, A. Wu, F. Liu, A silane-based interfacial crosslinking strategy to design PVDF membranes with versatile surface functions, *J. Memb. Sci.* 520 (2016) 769–778. doi:10.1016/j.memsci.2016.08.029.
- [25] X. Ma, Y. Su, Q. Sun, Y. Wang, Z. Jiang, Enhancing the antifouling property of polyethersulfone ultrafiltration membranes through surface adsorption-crosslinking of poly(vinyl alcohol), *J. Memb. Sci.* 300 (2007) 71–78. doi:10.1016/j.memsci.2007.05.008.
- [26] A.V.. Reddy, D.. Mohan, A. Bhattacharya, V.. Shah, P.. Ghosh, Surface modification of ultrafiltration membranes by preadsorption of a negatively charged polymer, *J. Memb. Sci.* 214 (2003) 211–221. doi:10.1016/S0376-7388(02)00547-1.
- [27] U.K. Aravind, J. Mathew, C.T. Aravindakumar, Transport studies of BSA, lysozyme and ovalbumin through chitosan/polystyrene sulfonate multilayer membrane, *J. Memb. Sci.* 299 (2007) 146–155. doi:10.1016/J.MEMSCI.2007.04.036.

- [28] L. Ouyang, R. Malaisamy, M.L. Bruening, Multilayer polyelectrolyte films as nanofiltration membranes for separating monovalent and divalent cations, *J. Memb. Sci.* 310 (2008) 76–84. doi:10.1016/j.memsci.2007.10.031.
- [29] H.-Y. Deng, Y.-Y. Xu, B.-K. Zhu, X.-Z. Wei, F. Liu, Z.-Y. Cui, Polyelectrolyte membranes prepared by dynamic self-assembly of poly (4-styrenesulfonic acid-co-maleic acid) sodium salt (PSSMA) for nanofiltration (I), *J. Memb. Sci.* 323 (2008) 125–133. doi:10.1016/j.memsci.2008.06.028.
- [30] S.U. Hong, M.L. Bruening, Separation of amino acid mixtures using multilayer polyelectrolyte nanofiltration membranes, *J. Memb. Sci.* 280 (2006) 1–5. doi:10.1016/j.memsci.2006.04.028.
- [31] S.U. Hong, L. Ouyang, M.L. Bruening, Recovery of phosphate using multilayer polyelectrolyte nanofiltration membranes, *J. Memb. Sci.* 327 (2009) 2–5. doi:10.1016/j.memsci.2008.11.035.
- [32] R. Malaisamy, M.L. Bruening, High-flux nanofiltration membranes prepared by adsorption of multilayer polyelectrolyte membranes on polymeric supports, *Langmuir*. 21 (2005) 10587–10592. doi:10.1021/la051669s.
- [33] T.H. Bae, I.C. Kim, T.M. Tak, Preparation and characterization of fouling-resistant TiO<sub>2</sub> self-assembled nanocomposite membranes, *J. Memb. Sci.* 275 (2006) 1–5. doi:10.1016/j.memsci.2006.01.023.
- [34] V. Kochkodan, S. Tsarenko, N. Potapchenko, V. Kosinova, V. Goncharuk, Adhesion of microorganisms to polymer membranes: a photobactericidal effect of surface treatment with TiO<sub>2</sub>, *Desalination*. 220 (2008) 380–385. doi:10.1016/j.desal.2007.01.042.
- [35] M.C. García Castañeda, Estudio del entrecruzamiento de formulaciones de PVC plastificado mediante radiación ionizante y tratamiento con plasma, Centro de Investigación en Química Aplicada (CIQA), 2011. <https://ciqa.repositorioinstitucional.mx/jspui/handle/1025/183>.
- [36] E.F. Castro Vidaurre, C.A. Achete, R.A. Simão, A.C. Habert, Surface modification of porous polymeric membranes by RF-plasma treatment, in: *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms*, 2001: pp. 732–736. doi:10.1016/S0168-583X(00)00659-5.

- [37] R. Reis, L.F. Dumée, A. Merenda, J.D. Orbell, J.A. Schmitt, M.C. Duke, Plasma-induced physicochemical effects on a poly(amide) thin-film composite membrane, *Desalination*. 403 (2017) 3–11. doi:10.1016/j.desal.2016.06.009.
- [38] N. Nady, M.C.R. Franssen, H. Zuilhof, M.S.M. Eldin, R. Boom, K. Schroën, Modification methods for poly(arylsulfone) membranes: A mini-review focusing on surface modification, *Desalination*. 275 (2011) 1–9. doi:10.1016/j.desal.2011.03.010.
- [39] Y. Tsujii, K. Ohno, S. Yamamoto, A. Goto, T. Fukuda, Structure and properties of high-density polymer brushes prepared by surface-initiated living radical polymerization, *Adv. Polym. Sci.* 197 (2006) 1–45. doi:10.1007/12\_063.
- [40] K.R. Kull, M.L. Steen, E.R. Fisher, Surface modification with nitrogen-containing plasmas to produce hydrophilic, low-fouling membranes, *J. Memb. Sci.* 246 (2005) 203–215. doi:10.1016/j.memsci.2004.08.019.
- [41] D.S. Wavhal, E.R. Fisher, Hydrophilic modification of polyethersulfone membranes by low temperature plasma-induced graft polymerization, *J. Memb. Sci.* 209 (2002) 255–269. doi:10.1016/S0376-7388(02)00352-6.
- [42] I. Sadeghi, A. Aroujalian, A. Raisi, B. Dabir, M. Fathizadeh, Surface modification of polyethersulfone ultrafiltration membranes by corona air plasma for separation of oil/water emulsions, *J. Memb. Sci.* 430 (2013) 24–36. doi:10.1016/J.MEMSCI.2012.11.051.
- [43] D.L. Cho, S.-H. Kim, Y. Il Huh, D. Kim, S.Y. Cho, B.-H. Kim, Effects of surface modification of the membrane in the ultrafiltration of waste water, *Macromol. Res.* 12 (2004) 553–558. doi:10.1007/BF03218443.
- [44] D. Tyszler, R.G. Zytner, A. Batsch, A. Brügger, S. Geissler, H. Zhou, D. Klee, T. Melin, Reduced fouling tendencies of ultrafiltration membranes in wastewater treatment by plasma modification, *Desalination*. 189 (2006) 119–129. doi:10.1016/j.desal.2005.06.019.
- [45] M. Ulbricht, G. Belfort, Surface Modification of Ultrafiltration Membranes by Low Temperature Plasma . 1 . Treatment of Polyacrylonitrile, *J. Appl. Polym. Sci.* 56 (1995) 325–343. doi:DOI 10.1002/app.1995.070560304.
- [46] T. Vrlinič, A. Vesel, U. Cvelbar, M. Krajnc, M. Mozetič, Rapid surface functionalization of

- poly(ethersulphone) foils using a highly reactive oxygen-plasma treatment, *Surf. Interface Anal.* 39 (2007) 476–481. doi:10.1002/sia.2548.
- [47] T. Iwa, H. Kumazawa, S.Y. Bae, Gas permeabilities of NH<sub>3</sub>-plasma-treated polyethersulfone membranes, *J. Appl. Polym. Sci.* 94 (2004) 758–762. doi:10.1002/app.20961.
- [48] D.S. Wavhal, E.R. Fisher, Modification of porous poly(ether sulfone) membranes by low-temperature CO<sub>2</sub>-plasma treatment, *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* 40 (2002) 2473–2488. doi:10.1002/polb.10308.
- [49] S. Pal, S.K. Ghatak, S. De, S. DasGupta, Evaluation of surface roughness of a plasma treated polymeric membrane by wavelet analysis and quantification of its enhanced performance, *Appl. Surf. Sci.* 255 (2008) 2504–2511. doi:10.1016/j.apsusc.2008.07.184.
- [50] D.S. Wavhal, E.R. Fisher, Membrane surface modification by plasma-induced polymerization of acrylamide for improved surface properties and reduced protein fouling, *Langmuir.* 19 (2003) 79–85. doi:10.1021/la020653o.
- [51] M.L. Steen, A.C. Jordan, E.R. Fisher, Hydrophilic modification of polymeric membranes by low temperature H<sub>2</sub>O plasma treatment, *J. Memb. Sci.* 204 (2002) 341–357. doi:10.1016/S0376-7388(02)00061-3.
- [52] M.L. Steen, L. Hymas, E.D. Havey, N.E. Capps, D.G. Castner, E.R. Fisher, Low temperature plasma treatment of asymmetric polysulfone membranes for permanent hydrophilic surface modification, *J. Memb. Sci.* 188 (2001) 97–114. doi:10.1016/S0376-7388(01)00375-1.
- [53] G. Poźniak, I. Gancarz, M. Bryjak, W. Tylus, N-butylamine plasma modifying ultrafiltration polysulfone membranes, *Desalination.* 146 (2002) 293–299. doi:10.1016/S0011-9164(02)00490-3.
- [54] M. Bryjak, I. Gancarz, G. Poniak, W. Tylus, Modification of polysulfone membranes 4. Ammonia plasma treatment, *Eur. Polym. J.* 38 (2002) 717–726. doi:10.1016/S0014-3057(01)00236-1.
- [55] A. Hernández, J.I. Calvo, P. Prádanos, L. Palacio, A Multidisciplinary Approach Towards Pore Size Distribution of Microporous and Mesoporous Membranes, in: T. Smith S. (Ed.), *Surf. Chem. Electrochem. Membr.*, Marcel Dekker Inc., Basel, Switzerland, 1999: pp. 79–80.



- [56] N. García-Martín, V. Silva, F.J. Carmona, L. Palacio, A. Hernández, P. Prádanos, Pore size analysis from retention of neutral solutes through nanofiltration membranes. The contribution of concentration–polarization, *Desalination*. 344 (2014) 1–11. doi:10.1016/j.desal.2014.02.038.
- [57] P.J. Larkin, *Infrared and Raman Spectroscopy. Principles and spectral interpretation*, 2nd Editio, Elsevier, Amsterdam, The Netherlands, 2018. doi:10.1016/C2015-0-00806-1.
- [58] F. de J. Amézquita López, *Fundamentos de la espectroscopía aplicada a la instrumentación química*, 4a Edición, Universidad de Guanajuato, Guanajuato México, 2006.
- [59] J. Pieracci, J. V. Crivello, G. Belfort, Photochemical modification of 10kDa polyethersulfone ultrafiltration membranes for reduction of biofouling, *J. Memb. Sci.* 156 (1999) 223–240. doi:10.1016/S0376-7388(98)00347-0.
- [60] L. Millesime, C. Amiel, B. Chaufer, Ultrafiltration of lysozyme and bovine serum albumin with polysulfone membranes modified with quaternized polyvinylimidazole, *J. Memb. Sci.* 89 (1994) 223–234. doi:10.1016/0376-7388(94)80104-5.
- [61] S. Senthilkumar, S. Rajesh, A. Jayalakshmi, D. Mohan, Biocompatibility and separation performance of carboxylated poly (ether-imide) incorporated polyacrylonitrile membranes, *Sep. Purif. Technol.* 107 (2013) 297–309. doi:10.1016/j.seppur.2013.01.041.
- [62] M.S. Kang, Y.J. Choi, I.J. Choi, T.H. Yoon, S.H. Moon, Electrochemical characterization of sulfonated poly(arylene ether sulfone) (S-PES) cation-exchange membranes, *J. Memb. Sci.* 216 (2003) 39–53. doi:10.1016/S0376-7388(03)00045-0.
- [63] J.M. Goddard, J.H. Hotchkiss, Polymer surface modification for the attachment of bioactive compounds, *Prog. Polym. Sci.* 32 (2007) 698–725. doi:10.1016/j.progpolymsci.2007.04.002.
- [64] R.K. Mishra, A.K. Zachariah, S. Thomas, Chapter 12 - Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy Techniques for Nanomaterial, in: S. Thomas, R. Thomas, A.K. Zachariah, R.K.B.T.-M.M. in N.C. Mishra (Eds.), *Micro Nano Technol.*, Elsevier, 2017: pp. 383–405. doi:https://doi.org/10.1016/B978-0-323-46141-2.00012-2.
- [65] M. Abd Mutalib, M.A. Rahman, M.H.D. Othman, A.F. Ismail, J. Jaafar, Scanning Electron Microscopy (SEM) and Energy-Dispersive X-Ray (EDX) Spectroscopy, in: *Membr. Charact.*,

2017. doi:10.1016/B978-0-444-63776-5.00009-7.
- [66] L. Sabbatini, P.G. Zambonin, Surface characterization of advanced polymers, VCH Publishers, New York, U.S.A., 1993.
- [67] D.J. Johnson, D.L. Oatley-Radcliffe, N. Hilal, State of the art review on membrane surface characterisation: Visualisation, verification and quantification of membrane properties, Desalination. (2018). doi:10.1016/j.desal.2017.03.023.
- [68] H. Sezen, S. Suzer, XPS for chemical- and charge-sensitive analyses, Thin Solid Films. (2013). doi:10.1016/j.tsf.2013.02.002.
- [69] L. Palacio, Caracterización estructural y superficial de membranas microporosas, Universidad de Valladolid, 1998.
- [70] D. Möckel, E. Staude, M. Dal-Cin, K. Darcovich, M. Guiver, Tangential flow streaming potential measurements: Hydrodynamic cell characterization and zeta potentials of carboxylated polysulfone membranes, J. Memb. Sci. 145 (1998) 211–222. doi:10.1016/S0376-7388(98)00077-5.
- [71] A. Szymczyk, A. Pierre, J.C. Reggiani, J. Pagetti, Characterisation of the electrokinetic properties of plane inorganic membranes using streaming potential measurements, J. Memb. Sci. 134 (1997) 59–66. doi:10.1016/S0376-7388(97)00094-X.
- [72] J.E. Zapata Montoya, Efecto de la limpieza química en la permeabilidad de membranas cerámicas de ultrafiltración, Universidad de Granada. Instituto de Biotecnología., 2006. <http://digibug.ugr.es/handle/10481/1085>.
- [73] J.I. Calvo, A. Bottino, G. Capannelli, A. Hernández, Comparison of liquid-liquid displacement porosimetry and scanning electron microscopy image analysis to characterise ultrafiltration track-etched membranes, J. Memb. Sci. 239 (2004) 189–197. doi:10.1016/j.memsci.2004.02.038.
- [74] R.I. Peinador, J.I. Calvo, K. ToVinh, V. Thom, P. Prádanos, A. Hernández, Liquid-liquid displacement porosimetry for the characterization of virus retentive membranes, J. Memb. Sci. 372 (2011) 366–372. doi:10.1016/j.memsci.2011.02.022.

- [75] M.-C. Fournier-Salaün, P. Salaün, Quantitative determination of hexavalent chromium in aqueous solutions by UV-Vis spectrophotometer, *Cent. Eur. J. Chem.* 5 (2007) 1084–1093. doi:10.2478/s11532-007-0038-4.
- [76] A.E. Greensberg, A.D. Eaton, M.A.H. Franson, *APHA: Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, Am. Public Heal. Assoc. Water Work. Assoc. Environ. Fed. 18 (1992) 108–117.
- [77] USEPA, Method 365.3: Phosphorous, All Forms (Colorimetric, Ascorbic Acid, Two Reagent), Cincinnati, OH, 1978. [https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-08/documents/method\\_365-3\\_1978.pdf](https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-08/documents/method_365-3_1978.pdf).
- [78] V.M. Parikh, *Absorption Spectroscopy of Organic Molecules*, 1 st. Ed., Addison - Wesley, United States of America, 1974.
- [79] R.M. Silverstein, X.F. Webster, *Spectrometric Identification of Organic Compounds*, 6th. Ed., Wiley, United States of America, 1998.
- [80] R.M. Silverstein, G.C. Bassler, T.C. Morrill, *Spectrometric Identification of Organic Compounds*, 5th. Ed., Wiley & Son, United States of America, 1991.
- [81] X. Ma, Q. Sun, Y. Su, Y. Wang, Z. Jiang, Antifouling property improvement of poly(vinyl butyral) ultrafiltration membranes through acid treatment, *Sep. Purif. Technol.* 54 (2007) 220–226. doi:10.1016/j.seppur.2006.09.006.
- [82] V. Freger, A. Bottino, G. Capannelli, M. Perry, V. Gitis, S. Belfer, Characterization of novel acid-stable NF membranes before and after exposure to acid using ATR-FTIR, TEM and AFM, *J. Memb. Sci.* 256 (2005) 134–142. doi:10.1016/J.MEMSCI.2005.02.014.
- [83] S. Platt, M. Nyström, A. Bottino, G. Capannelli, Stability of NF membranes under extreme acidic conditions, *J. Memb. Sci.* 239 (2004) 91–103. doi:10.1016/J.MEMSCI.2003.09.030.
- [84] H.R. Lohokare, M.R. Muthu, G.P. Agarwal, U.K. Kharul, Effective arsenic removal using polyacrylonitrile-based ultrafiltration (UF) membrane, *J. Memb. Sci.* 320 (2008) 159–166. doi:10.1016/j.memsci.2008.03.068.
- [85] K. Parashuram, S.K. Maurya, H.H. Rana, P.S. Singh, P. Ray, A.V.R. Reddy, Tailoring the

- molecular weight cut off values of polyacrylonitrile based hollow fibre ultrafiltration membranes with improved fouling resistance by chemical modification, *J. Memb. Sci.* 425–426 (2013) 251–261. doi:10.1016/J.MEMSCI.2012.09.013.
- [86] D. Santos, U.F. Silva, F.A. Duarte, C.A. Bizzi, E.M.M. Flores, P.A. Mello, Ultrasound-assisted acid hydrolysis of cellulose to chemical building blocks: Application to furfural synthesis, *Ultrason. Sonochem.* 40 (2018) 81–88. doi:10.1016/J.ULTSONCH.2017.04.034.
- [87] D.C. Harris, *Análisis Químico Cuantitativo*, 3a Edición, Reverté, Barcelona, 2007. [https://books.google.com.mx/books/about/Análisis\\_químico\\_cuantitativo.html?id=H-\\_8vZYdL70C&redir\\_esc=y](https://books.google.com.mx/books/about/Análisis_químico_cuantitativo.html?id=H-_8vZYdL70C&redir_esc=y).
- [88] Y. Zhu, M. Ahmad, L. Yang, M. Misovich, A. Yaroshchuk, M.L. Bruening, Adsorption of polyelectrolyte multilayers imparts high monovalent/divalent cation selectivity to aliphatic polyamide cation-exchange membranes, *J. Memb. Sci.* 537 (2017) 177–185. doi:10.1016/j.memsci.2017.05.043.
- [89] S. Rajabzadeh, C. Liu, L. Shi, R. Wang, Preparation of low-pressure water softening hollow fiber membranes by polyelectrolyte deposition with two bilayers, *Desalination.* 344 (2014) 64–70. doi:10.1016/j.desal.2014.03.013.
- [90] J. de Groot, R. Oborný, J. Potreck, K. Nijmeijer, W.M. de Vos, The role of ionic strength and odd-even effects on the properties of polyelectrolyte multilayer nanofiltration membranes, *J. Memb. Sci.* 475 (2015) 311–319. doi:10.1016/j.memsci.2014.10.044.
- [91] A. Tena, L. Palacio, P. Prádanos, A.E. Lozano, A. Marcos-Fernández, A. Hernández, Improving the Permeation Properties by Plasma Surface Modification, *Procedia Eng.* 44 (2012) 1353–1355. doi:10.1016/j.proeng.2012.08.783.
- [92] Y. Han, S. Song, Y. Lu, D. Zhu, A method to modify PVDF microfiltration membrane via ATRP with low-temperature plasma pretreatment, *Appl. Surf. Sci.* 379 (2016) 474–479. doi:10.1016/j.apsusc.2016.04.114.
- [93] P. Wang, K.L. Tan, E.T. Kang, K.G. Neoh, Plasma-induced immobilization of poly(ethylene glycol) onto poly(vinylidene fluoride) microporous membrane, *J. Memb. Sci.* 195 (2002) 103–114. doi:10.1016/S0376-7388(01)00548-8.

- [94] R.-S. Juang, C. Huang, C.-L. Hsieh, Surface modification of PVDF ultrafiltration membranes by remote argon/methane gas mixture plasma for fouling reduction, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 45 (2014) 2176–2186. doi:10.1016/j.jtice.2014.06.025.
- [95] T. Tkavc, I. Petrinič, T. Luxbacher, A. Vesel, T. Ristić, L.F. Zemljič, Influence of O<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub> plasma treatment on the deposition of chitosan onto polyethylene terephthalate (PET) surfaces, *Int. J. Adhes. Adhes.* 48 (2014) 168–176. doi:10.1016/j.ijadhadh.2013.09.008.
- [96] C.C. Buron, C. Filiâtre, Overshoots of adsorption kinetics during layer-by-layer polyelectrolyte film growth: Role of counterions, *J. Colloid Interface Sci.* 413 (2014) 147–153. doi:10.1016/j.jcis.2013.09.040.
- [97] V.M.M. Lobo, J.L. Quaresma, *Handbook of Electrolyte Solutions*, Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam, The Netherlands, 1989.
- [98] G. Velasco, S. Gutiérrez-Granados, C. Ponce De León, A. Alatorre, F.C. Walsh, I. Rodríguez-Torres, The electrochemical reduction of Cr(VI) ions in acid solution at titanium and graphite electrodes, *J. Environ. Chem. Eng.* 4 (2016) 3610–3617. doi:10.1016/j.jece.2016.08.004.
- [99] N. Iadicco, L. Paduano, V. Vitagliano, Diffusion Coefficients for the System Potassium Chromate–Water at 25 °C, *J. Chem. Eng. Data.* 41 (1996) 529–533. doi:10.1021/je9502861.
- [100] H.D.B. Jenkins, K.P. Thakur, Reappraisal of thermochemical radii for complex ions, *J. Chem. Educ.* 56 (1979) 576. doi:10.1021/ed056p576.
- [101] L.M. Robeson, Correlation of separation factor versus permeability for polymeric membranes, *J. Memb. Sci.* 62 (1991) 165–185. doi:10.1016/0376-7388(91)80060-J.
- [102] N.M. Mokhtar, W.J. Lau, A.F. Ismail, B.C. Ng, Physicochemical study of polyvinylidene fluoride–Cloisite15A<sup>®</sup> composite membranes for membrane distillation application, *RSC Adv.* 4 (2014) 63367–63379. doi:10.1039/C4RA10289D.
- [103] D. Breite, M. Went, A. Prager, A. Schulze, Tailoring membrane surface charges: A novel study on electrostatic interactions during membrane fouling, *Polymers (Basel)*. 7 (2015) 2017–2030. doi:10.3390/polym7101497.
- [104] S.Y. Park, S.H. Choi, J.W. Chung, S.-Y. Kwak, Anti-scaling ultrafiltration/microfiltration

- (UF/MF) polyvinylidene fluoride (PVDF) membranes with positive surface charges for Ca<sup>2+</sup>/silica-rich wastewater treatment, *J. Memb. Sci.* 480 (2015) 122–128. doi:10.1016/j.memsci.2015.01.041.
- [105] F. Liu, N.A. Hashim, Y. Liu, M.R.M. Abed, K. Li, Progress in the production and modification of PVDF membranes, *J. Memb. Sci.* 375 (2011) 1–27. doi:10.1016/j.memsci.2011.03.014.
- [106] G. Kang, Y. Cao, Application and modification of poly (vinylidene fluoride)(PVDF) membranes—A review, *J. Memb. Sci.* 463 (2014) 145–165. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0376738814002415>.
- [107] D. Jan, J.S. Jeon, S. Raghavan, Surface modification of PVDF membranes by grafting of a vinylphosphonium compound, *J. Adhes. Sci. Technol.* 8 (1994) 1157–1168. doi:10.1163/156856194X01004.
- [108] S.Y. Park, Y.J. Kim, S.-Y. Kwak, Versatile surface charge-mediated anti-fouling UF/MF membrane comprising charged hyperbranched polyglycerols (HPGs) and PVDF membranes, *RSC Adv.* 6 (2016) 88959–88966. doi:10.1039/C6RA19020K.
- [109] F. Chen, X. Shi, X. Chen, W. Chen, Preparation and characterization of amphiphilic copolymer PVDF-g-PMABS and its application in improving hydrophilicity and protein fouling resistance of PVDF membrane, *Appl. Surf. Sci.* 427 (2018) 787–797. doi:10.1016/J.APSUSC.2017.08.096.
- [110] J.-H. Li, M.-Z. Li, J. Miao, J.-B. Wang, X.-S. Shao, Q.-Q. Zhang, Improved surface property of PVDF membrane with amphiphilic zwitterionic copolymer as membrane additive, *Appl. Surf. Sci.* 258 (2012) 6398–6405. doi:10.1016/J.APSUSC.2012.03.049.
- [111] J. Qiu, M. Zhai, J. Chen, Y. Wang, J. Peng, L. Xu, J. Li, G. Wei, Performance of vanadium redox flow battery with a novel amphoteric ion exchange membrane synthesized by two-step grafting method, *J. Memb. Sci.* 342 (2009) 215–220. doi:10.1016/J.MEMSCI.2009.06.043.
- [112] A. Duparré, J. Ferre-Borrull, S. Gliech, G. Notni, J. Steinert, J.M. Bennett, Surface characterization techniques for determining the root-mean-square roughness and power spectral densities of optical components, *Appl. Opt.* 41 (2002) 154–171. doi:10.1364/AO.41.000154.
- [113] J.M. Gómez-Rodríguez, A. Asenjo, R.C. Salvarezza, A.M. Baró, Measuring the fractal

- dimension with STM: application to vacuum-evaporated gold, *Ultramicroscopy*. 42–44 (1992) 1321–1328. doi:10.1016/0304-3991(92)90442-M.
- [114] L. Li, R. Ma, N. Iyi, Y. Ebina, K. Takada, T. Sasaki, Hollow nanoshell of layered double hydroxide., *Chem. Commun. (Camb)*. 2 (2006) 3125–3127. doi:10.1039/b605889b.
- [115] Y. Bormashenko, R. Pogreb, O. Stanevsky, E. Bormashenko, Vibrational spectrum of PVDF and its interpretation, *Polym. Test*. 23 (2004) 791–796. doi:10.1016/j.polymertesting.2004.04.001.
- [116] K. Ekambaram, M. Doraisamy, Study on the fabrication, characterization and performance of PVDF/calcium stearate composite nanofiltration membranes, *Desalination*. 385 (2016) 24–38. doi:10.1016/j.desal.2016.01.029.
- [117] Y. Ji, J. Liu, Y. Jiang, Y. Liu, Analysis of Raman and infrared spectra of poly(vinylidene fluoride) irradiated by KrF excimer laser, *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* 70 (2008) 297–300. doi:10.1016/J.SAA.2007.07.061.
- [118] Z. Cui, N.T. Hassankiadeh, Y. Zhuang, E. Drioli, Y.M. Lee, Crystalline polymorphism in poly(vinylidene fluoride) membranes, *Prog. Polym. Sci.* 51 (2015) 94–126. doi:10.1016/j.progpolymsci.2015.07.007.

# My thesis is written in



JORGE CHAM © 2013

WWW.PHDCOMICS.COM