



Centro de Investigación Científica de Yucatán A. C.

Posgrado en Ciencias en Materiales Poliméricos

“Preparación y caracterización de membranas de fibra hueca para UF a partir de polifenilsulfona sulfonada”

Tesis que presenta

IQ. MAURICIO JOSÉ HUHN IBARRA

En opción al título de

**MAESTRO DE CIENCIAS
(MATERIALES POLIMÉRICOS)**

Mérida, Yucatán, México, Mayo 2019

*CENTRO DE INVESTIGACIÓN CIENTÍFICA DE YUCATÁN, A. C.
POSGRADO EN CIENCIAS MATERIALES POLIMÉRICOS*



RECONOCIMIENTO

Por medio de la presente, hago constar que el trabajo de tesis de MAURICIO JOSÉ HUHN IBARRA titulado "PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE MEMBRANAS DE FIBRA HUECA PARA UF A PARTIR DE POLIFENILSULFONA SULFONADA" fue realizado en la Unidad de Materiales, dentro de la línea de investigación "Materiales para Aplicación Especializada" en el Laboratorio de Membranas del Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C. bajo la dirección del Dr. Manuel de Jesús Aguilar Vega, perteneciente al Programa de Posgrado en Materiales Poliméricos de este Centro.

Atentamente.



Dra. Clelia De la Peña Seaman
Directora de Docencia

Mérida, Yucatán, México, a 3 de abril de 2019

AGRADECIMIENTOS

Agradezco a Dios por todas las bendiciones en mi vida.

Al Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C. por permitirme ser parte de esta gran institución y poder realizar mis estudios de posgrado en la Unidad de Materiales Poliméricos, en específico el Laboratorio de membranas.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT), por el financiamiento de la beca otorgada No. 462871 para realizar mis estudios de posgrado, así como por la beca otorgada por LENERSE del proyecto de Consolidación del Laboratorio de Energía Renovable del Sureste.

A mi asesor de tesis, Dr. Manuel de Jesús Aguilar Vega por darme la oportunidad de pertenecer a su equipo de trabajo y brindarme siempre su apoyo profesional y moral durante el desarrollo de mi proyecto de tesis, así como por su amistad brindada.

A mi Comité tutorial Dra. María O. González Díaz y Dr. Cristian Carrera Figueiras, así como a mis revisores Dra. Yamile Pérez Padilla y Dr. Carlos Rolando Díaz Soberanis, por su amistad, su guía profesional y su valioso tiempo en la revisión de este trabajo de tesis.

A los Técnicos M.C. María Isabel Loría Bastarrachea, por su asesoría técnica y paciencia durante el aprendizaje de las técnicas utilizadas en el laboratorio. Al Q.I. Santiago Duarte Aranda, por su tiempo prestado para realizar los análisis de SEM. Al Dr. Ángel de Jesús Montes e M.I.M César Martín por su apoyo en la realización de equipos experimentales para las pruebas de preparación de membranas de fibra hueca. A la Dra. Nayeli Rodríguez Fuentes, por su apoyo técnico en las pruebas de espectroscopia por UV-vis.

A mis amigos del laboratorio de membranas:

Wilbert Rodríguez, Rita Sulub Sulub, Rodrigo Canto Acosta, Gloria Acá Acá, José Manuel Pérez Francisco, Alejandra Marrufo, Janette Pimienta, Zarithma Montejo, Cynthia Xix , Paulina Varguez y Marcial Yam.

DEDICATORIAS

Este trabajo está dedicado a mi esposa Georgina Mendoza de la Garza por ser una esposa excepcional y brindarme siempre su amor y su apoyo.

A mi papa Federico Huhn, mi mama Ma. de los Ángeles Ibarra y mi hermano Federico Huhn por brindarme siempre su apoyo y su amor.

A mis maestros que de una forma u otra contribuyeron para mi formación en esta institución.

INDICE

INTRODUCCIÓN.....	1
HIPÓTESIS	4
OBJETIVOS	5
General.....	5
Objetivos Específicos.....	5
CAPITULO 1.....	6
ANTECEDENTES.....	6
1.1 Membrana.....	6
1.2 Clasificación de Membranas	7
1.3 Procesos de Membrana	8
1.4 Módulos de membranas.....	9
1.5 Preparación de Membranas de fibra hueca.....	11
1.6 Inversión de fases	14
1.7 Materiales de las membranas	16
1.8 Ensuciamiento de membranas de ultrafiltración	17
1.9 Modificación Hidrofílica	20
CAPITULO 2.....	23
METODOLOGÍA	23
2.1 Purificación de polifenilsulfona	23
2.2 Sulfonación de polifenilsulfona	23
2.3 Cálculo del grado de sulfonación GS	24
2.4 Pruebas de punto de nube	25
2.5 Cálculo de parámetros de solubilidad teóricos	25

2.5 Preparación de las membranas de fibras hueca.....	27
2.6 Caracterización de membranas.....	29
CAPITULO 3.....	36
RESULTADOS.....	36
3.1 Grados de sulfonación obtenidos	36
3.2 Determinación de punto de nube.....	36
3.3 Cálculos de parámetros de solubilidad teóricos.....	39
3.4 Morfología por microscopia electrónica de barrido (MEB)	40
3.5 Análisis por energía dispersiva de rayos X (EDS)	47
3.6 Radio máximo de poro, radio promedio de poro, porosidad y permeabilidad al agua pura (PAP)	48
3.7 Resultados pruebas mecánicas	49
3.8 Resultados de adsorción estática de albúmina de suero bovino (ASB)	51
3.9 Pruebas de antiensuciamiento dinámico	52
CAPÍTULO IV	55
CONCLUSIÓN.....	55
BIBLIOGRAFÍA.....	57

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1 Representación esquemática de la definición de membrana.....	7
Figura 1.2 Esquema de clasificación de membranas según su naturaleza	7
Figura 1.3 Procesos de membrana según su tamaño de diámetro de poro	8
Figura 1.4 Membranas asimétrica	9
Figura 1.5 Módulo de membrana en espiral	10
Figura 1.6 Módulo de Membrana de fibra hueca	11
Figura 1.7 Factores que afectan la preparación de una membrana fibra hueca por el método hilado húmedo-seco	13
Figura 1.8 Diagrama de fase ternario para un sistema de tres componentes Polímero/Solvente/NS.	15
Figura 1.9 Representación esquemática de los tipos de fallas por ensuciamiento en membranas porosas. a) adsorción b) bloqueo de poro c) formación de torta.....	19
Figura 1.10 Membrana modificada para mejorar la hidrofiliidad	20
Figura 2.1 Esquema de reacción del proceso de sulfonación de la polifenilsulfona	24
Figura 2.2 Esquema de preparación de membranas de fibra hueca	28
Figura 2.3 Sistema de prueba de punto de burbuja	30
Figura 2.4 Esquema del sistema utilizado para la prueba de radio promedio.....	32
Figura 3.1. Diagramas ternarios con los puntos de nube obtenidos para: a) PFS en NS A/A/I , b) mezcla PFS/PFSS en NS A/A/I , c) PFS en NS A/I , d) mezcla PFS/PFSS en NS A/I ...	37
Figura 3.2 Imágenes transversales MEB de membranas a acercamiento de 100X y 900X, qué corresponden a las membranas M1 de PSF con NS agua, M2 de PSF en NS A/I y A/A/I, M3 de mezcla PFS/PFSS _{GS12%} en NS A/I y A/A/I, M4 de mezcla PFS/PFSS _{GS23%} en NS A/I y A/A/I y M5 de mezcla PFS/PFSS _{GS35%} en NS A/I y A/A/I.....	43

Figura 3.3 Imagen representativa de la formación de macro huecos]	45
Figura 3.4 Ondulación de la pared en una MFH.	46

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 2.1 Los parámetros de contribución de grupo	26
Tabla 2.2 Composiciones de preparación de las soluciones polimérica de extrusión y de perforación.....	27
Tabla 2.3 Condiciones de preparación de las membranas.....	28
Tabla 3.1 Grados de sulfonación obtenidos	36
Tabla 3.2 Componentes de los parámetros de solubilidad	39
Tabla 3.3 Concentración de azufre atómico en área transversal de membrana	47
Tabla 3.4 Resultados de tamaños de poro, permeabilidad de agua pura y porosidad	48
Tabla 3.5 Resultados de pruebas mecánicas, módulo elástico, máxima tensión y máxima deformación.....	50
Tabla 3.6 Resultados de pruebas de adsorción estática	52
Tabla 3.7 Resultados de parámetros de retención total (Rt), relación de recuperación de flujo después de adsorción (Rr) y relación de recuperación de flujo (Rrf).....	53

RESUMEN

En el presente estudio se reporta la elaboración de membranas de fibra hueca (**MFH**) asimétricas de polifenilsulfona (**PFS**) y mezcla de **PFS** con polifenilsulfona sulfonada (**PFSS**) en varios grados de sulfonación, por inversión de fase inducida por difusión, mediante el método de hilado húmedo seco, para su aplicación en procesos de ultrafiltración. El grado de sulfonación en las polisulfonas comerciales Radel® (**PFSS**: 12, 23 y 35 % peso) fue obtenido utilizando como agente sulfonante el clorosulfonato de trimetilsililo (**CISTMS**). La capacidad de formar **MFH** asimétricas sulfonadas fue evaluada utilizando el solvente (**NMP**) y diferentes no solventes (**NS**): agua, y los propuestos en este estudio: acetona/isopropanol (**A/I**) y agua/acetona/isopropanol (**A/A/I**) como **NS** exterior e interior respectivamente. A partir de pruebas de punto de nube se confirmó que el uso de un no solvente **A/I** sin agua, permite lograr una mejor inversión de fase de la parte sulfonada dentro de la mezcla en comparación con el **NS A/A/I** que contiene agua. El incremento en el grado de sulfonación contribuyó a mejorar la propiedad de antiensuciamiento en la medida que el grado de sulfonación aumenta en **MFH**. Se comprobó que durante la formación de **MFH** de mezcla con alto grado de sulfonación es posible segregar los grupos sulfónicos hacia la región por donde entra el **NS** más afín al agua **A/A/I**.

ABSTRACT

The present work reports the elaboration of asymmetric polyphenylsulfone (**PPSU**) hollow fiber membranes (**HFM**) and mixture of **PPSU** with sulfonated polyphenylsulfone (**S-PPSU**) in various degrees of sulfonation, by diffusion induced phase inversion using the dry wet spinning method for its application in ultrafiltration processes. The degree of sulfonation in commercial polyphenylsulfone Radel® (**PPSU**: 12, 23 and 35% weight) was obtained using trimethylsilyl chlorosulfonate (**TMSCIS**) as the sulfonating agent. The capacity to form sulfonated asymmetric **HFM** was evaluated using the solvent (**NMP**) and different non-solvents (**NS**): water, and those proposed in this study: acetone/isopropanol (**A/I**) and water/acetone/isopropanol (**A/A/I**) as **NS** exterior and interior respectively. A cloud point tests confirmed that the use of a **NS A/I** without water, allows to achieve a better phase inversion of the sulfonated part within the mixture than the **NS A/A/I** containing water. The increment of the sulfonation degree contribute to improve the antifouling property as the sulfonation degree of **HFM** increased. It was found that during the formation of **HFM** of mixture with a high degree of sulfonation, it is possible to segregate the sulfonic groups towards the region where the **NS** goes most akin to water the **A/A/I**.

INTRODUCCIÓN

Los recursos hídricos son importantes tanto para los ecosistemas como para la sociedad, pues dependemos de un suministro confiable y limpio de agua potable para sostener nuestra salud. También necesitamos agua para la agricultura, producción de energía, recreación y manufactura. Lamentablemente en la actualidad, la situación en muchas regiones del mundo es de desabasto, según el Banco Mundial al menos 663 millones de personas carecen de acceso a agua potable. El saneamiento deficiente del agua, y la falta de higiene son la causa de unas 675,000 muertes prematuras al año. De acuerdo con este mismo organismo para el año 2030 el mundo enfrentará un déficit de 40% entre la demanda prevista y el suministro de agua disponible. En términos económicos, este déficit de agua puede llegar a representar hasta el 6% del producto interno bruto (**PIB**) de muchas regiones [1].

De acuerdo con este panorama, es de suma importancia el desarrollo de tecnologías que resulten en procesos más simples y económicos para el tratamiento de aguas. Una de las tecnologías que más aceptación e innovación ha tenido en los últimos años, es el tratamiento de agua por medio de membranas, principalmente las hechas a partir de materiales poliméricos. Esta tecnología, comparada con otros métodos convencionales, es más simple y flexible operacionalmente hablando, son fácilmente escalables, más económicas y eficientes, lo que conlleva a una separación con menor energía, y además, a una reducción del impacto medioambiental, por lo que ha suscitado cada vez más interés comercial [2] [3].

Las membranas poliméricas pueden emplearse para tratamiento y purificación de aguas superficiales, subterráneas o residuales. También según sea la etapa del proceso de tratamiento de agua en el cual se van a aplicar, estas se pueden especializar, ya sea para fases iniciales de pre-tratamiento, fases intermedias o fases finales de pos-tratamiento. En los procesos intermedios de tratamiento como: microfiltración o ultrafiltración, la característica principal de especialización de las membranas es su tamaño de poro, ya que el proceso que realizan es la remoción de partículas contaminantes por diferencias de tamaño en relación con el tamaño de poro. Otra característica importante de las membranas

es su configuración geométrica, siendo las más comunes las de geometría plana o fibras de geometría tubular [4].

Las membranas de fibra hueca (**MFH**) que pertenecen al grupo de geometría tubular, ofrecen una mayor superficie de membrana por unidad de volumen en el dispositivo de separación (el módulo de la membrana), lo que da como resultado una mayor eficacia e intensificación del proceso en comparación con las de geometría plana [5].

La innovación en los procesos con **MFH** se ha generado en dos áreas: 1) en la ciencia de los materiales, que considera la estructura fisicoquímica, la síntesis química, así como su caracterización, y 2) en el área de la ingeniería, que implica el diseño del proceso, la forma del módulo, la integración de los procesos de membrana en torno a temas industriales como son los ambientales y de seguridad.

A pesar de que la ultrafiltración de agua por **MFH** es un proceso ya maduro, tiene todavía muchas áreas de oportunidad y de mejora en su diseño, una de estas es lograr que las membranas sean menos susceptibles al ensuciamiento. El ensuciamiento de la membrana es causado por la obstrucción de los poros de la membrana y/o la acumulación de contaminantes en la superficie, lo que aumenta la resistencia a la filtración y por ende este tipo de membranas necesitan ser limpiadas periódicamente o ser renovadas [6].

Uno de los materiales más prometedores para preparar membranas son los polímeros de polifenil sulfona (**PFS**), los cuales poseen buenas capacidades térmicas, resistencia química y mecánica, además de una buena estabilidad hidrolítica; sin embargo, cuando se emplean para tratamiento de agua, por su carácter hidrofóbico, se promueve el ensuciamiento. Pese a esto, estudios recientes han determinado que mediante la modificación química de dicho polímero, agregando grupos sulfónicos a la cadena, se puede mejorar la hidrofiliidad, permeabilidad, morfología y su capacidad de antiensuciamiento [7-10]

En este contexto de estudios sobre la preparación de membranas con **PFS** por inversión de fase inducida por difusión, no se han encontrado estudios que hagan mención de la utilización de un baño de no-solvente (**NS**) diferente al agua. Y según un estudio de Doi y

Hamanaka [11] el variar el compuesto utilizado en el baño de **NS** podría ayudar a mejorar la morfología y propiedades finales de una **MFH**. Por lo que se consideró como área de oportunidad realizar una investigación sobre el efecto que tiene la utilización no solventes **NS** que hasta ahora no han sido reportados, como son, mezcla acetona/isopropanol (**AI**) y agua/acetona/isopropanol (**A/AI**) como **NS** externo e interno respectivamente, sobre las capacidades de antiensuciamiento, morfología, permeación, tamaño de poro y distribución de grupos sulfónicos y propiedades mecánicas en **MFH** de **PFS** y mezcla de **PFS** con **PFS** sulfonadas (**PFSS**) a niveles intermedios a los reportados en la literatura (3.6%, 6.9% y 10.5%), preparando las **MFH** por inversión de fase inducida por difusión con el método de hilado húmedo- seco

HIPÓTESIS

Es posible obtener **MFH** preparadas sólo con **PFS** y en mezcla de **PFS** con **PFSS** (con diferentes grados de sulfonación) con propiedades óptimas (morfología y capacidad de antiensuciamiento) para el tratamiento de agua por ultrafiltración usando el sistema de **NS** externo **A/I** e interno **A/AI**.

OBJETIVOS

General

Determinar el efecto del **NS** propuestos **A/A/I** y **A/I** sobre la morfología, capacidad de antiensuciamiento, propiedades de transporte de agua, distribución de azufre y propiedades mecánicas de las **MFH** preparadas con sólo **PFS** y en mezcla **PFS/PFSS** con diferentes grados de sulfonación.

Objetivos Específicos

- I. Sulfonar **PFS**, con tres diferentes grados de sulfonación.
- II. Establecer las condiciones óptimas de preparación de **MFH** asimétricas a partir de **PFS** y mezcla de **PFS/PFSS**.
- III. Caracterizar la morfología de las **MFH** obtenidas y determinar el efecto del grado de sulfonación sobre esta propiedad.
- IV. Determinar el flujo de agua y propiedades de formación de capa límite (o antiensuciamiento) de las **MFH** preparadas y el efecto del **GS** sobre estas propiedades.
- V. Determinar la distribución de grupos sulfónicos en la sección transversal de la **MFH** y su influencia en las propiedades de transporte de agua y antiensuciamiento.

CAPITULO 1

ANTECEDENTES

La aplicación de procesos de membrana, en particular la ultrafiltración (**UF**) en el tratamiento del agua, es cada vez más frecuente. El mercado estadounidense de tecnologías de **UF** creció de \$ 932 millones a fines de 2010 a \$ 1.2 mil millones para el 2015 [12]. Se estima que en los últimos 10 años el mercado de membranas para tratamiento de agua ha crecido un 60%. Uno de los principales estímulos para este crecimiento fue el cambio en las regulaciones para el tratamiento de agua durante la década de los 90 en Estados Unidos, donde se buscó reducir la turbidez del agua filtrada y eliminar microorganismos resistentes como *Giardia* y *Cryptosporidium* [13]. Otro estímulo es la reducción en el uso de desinfectantes y productos químicos usados en plantas de tratamiento convencionales [14]. Aunado a esto, la experiencia con procesos de membrana ha demostrado reducción de costos, tanto inicial como a largo plazo. Asimismo, se ha comprobado que proporcionan una mejor eliminación de partículas que una planta de tratamiento de aguas superficiales convencional, pues las membranas proporcionan una barrera física para la eliminación de partículas, en contraste con los medios filtrantes porosos usados en el tratamiento convencional, lo que resulta en la eliminación de partículas que son de uno a dos órdenes de magnitud más pequeñas que las eliminadas por las plantas de tratamiento de aguas superficiales convencionales [13-15] .

1.1 Membrana

De acuerdo a Heiner Strahman, una membrana es una barrera que separa dos regiones diferentes y controla el intercambio de materia, energía e/o información entre las regiones de una manera muy específica [16]. La fuerza motriz detrás del proceso de transporte, que implica adsorción, difusión y permeación, es la diferencia de concentración entre las dos fases y/o el diferencial de presión [4]. El proceso de transporte trata de equilibrar la diferencia de concentración y presión penetrante en las fases separadas por la membrana.

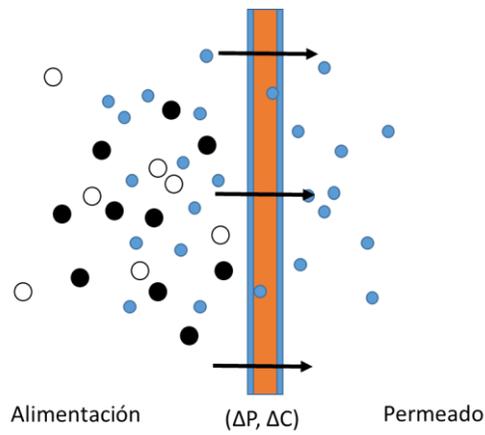


Figura 1.1 Representación esquemática de la definición de membrana

1.2 Clasificación de Membranas

Las membranas pueden clasificarse de múltiples maneras, por ejemplo, de acuerdo con su naturaleza geométrica o régimen de separación. A continuación en la figura 1.2 se muestra una clasificación representativa de las de membranas.

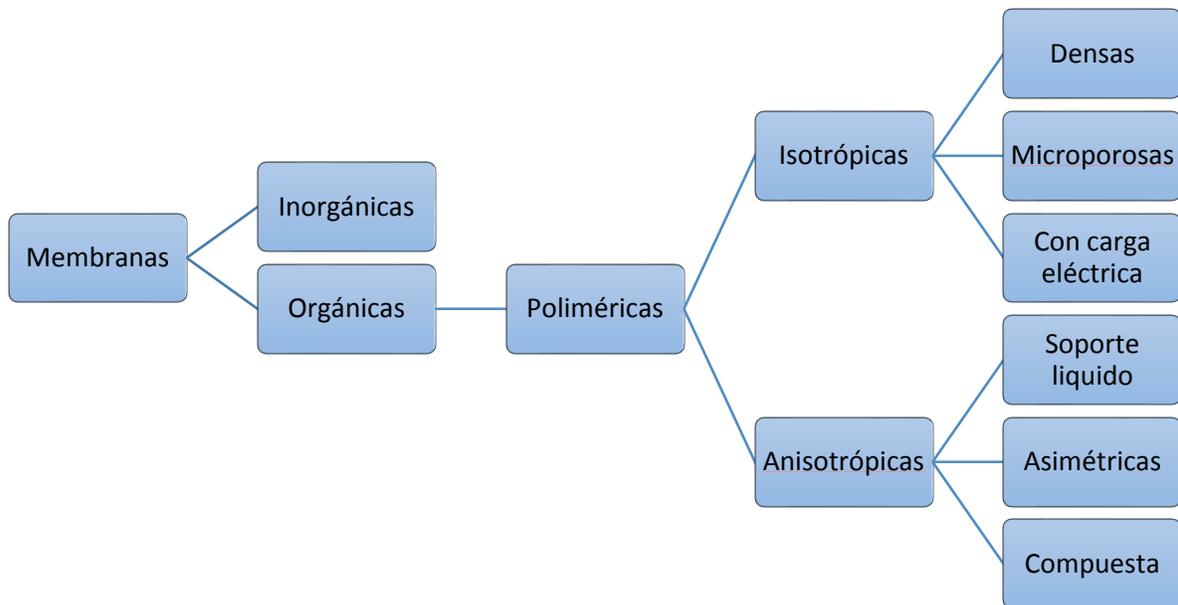


Figura 1.2 Esquema de clasificación de membranas según su naturaleza

1.3 Procesos de Membrana

Los procesos más comunes en el tratamiento de agua por membranas son: microfiltración (**MF**), ultrafiltración (**UF**), nanofiltración (**NF**) y osmosis inversa (**OI**). Su clasificación se hace de acuerdo con el tamaño de las partículas que separan, como se muestra en la figura 1.3.

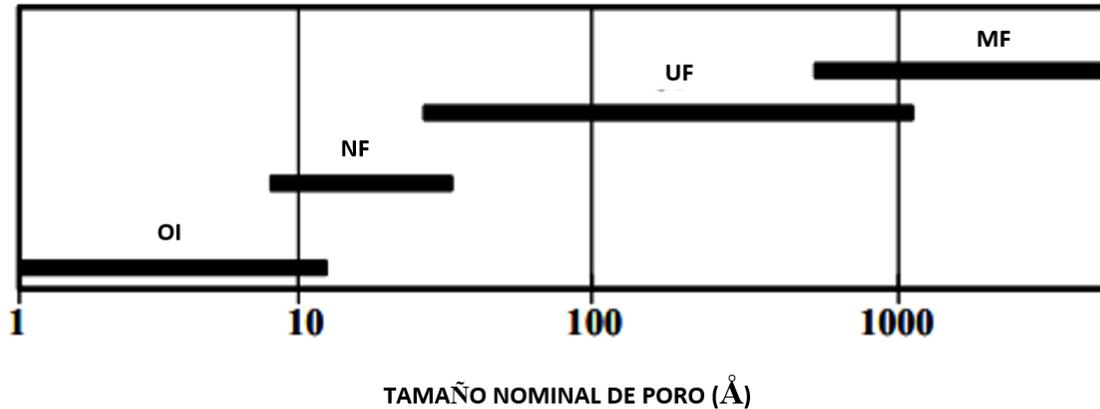


Figura 1.3 Procesos de membrana según su tamaño de diámetro de poro [13]

Entre estos procesos la **MF** y **UF** funcionan prácticamente como filtros de partículas, mientras que los procesos de **NF** y **OI** se dirigen a la separación de los constituyentes disueltos. Las membranas de **OI** son efectivamente no porosas y son las que operan a mayor presión de 20 a 100 bar, por lo tanto, excluyen partículas, e incluso muchas especies de baja masa molar, como iones de sales, compuestos orgánicos, etc. Las membranas de **NF** son relativamente nuevas y algunas veces se denominan membranas de **OI** "sueltas". Son membranas porosas, pero dado que los poros son del orden de 10 angstroms o menos, exhiben un rendimiento entre el de las membranas **OI** y **UF** y con rangos de presión de operación de 7 a 30 bar. [17] [18]

En la **MF** el tamaño de poro es mayor y es capaz de separar partículas finas con dimensiones lineales aproximadas de 0.1 μm a 1 μm utilizando presiones relativamente bajas, entre 0.2 bar y 5 bar.

Las membranas de **UF** tienen poros más pequeños que las membranas de **MF**, el tamaño promedio de poro puede estar entre los $.01$ a $.1 \mu\text{m}$ [19]. Las membranas de **UF** son capaces de separar distintos tipos de materiales como: sólidos suspendidos, bacterias, proteínas, colorantes y compuestos con peso molecular que van desde 20,000 a 200,000 Dalton. La presión de operación con este tipo de membranas varía de 0.5 bar a 10 bar [12]. Su morfología característica transversal es asimétrica, poseen una capa fina y selectiva de separación soportada por una, o más capas más gruesas de poros más grandes como se muestra en la figura 1.4.

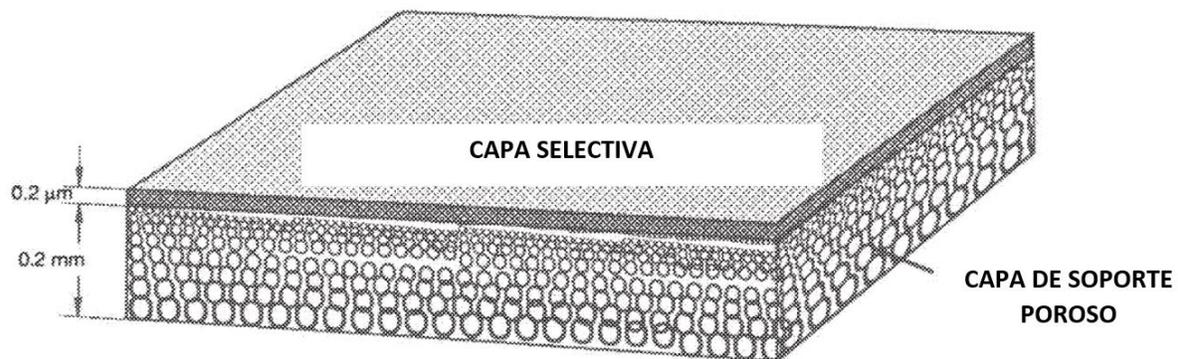


Figura 1.4 Membranas asimétrica [20]

1.4 Módulos de membranas

Los módulos de membranas poliméricas más usados en **UF** son de dos tipos: los de fibra hueca y los módulos enrollados en espiral. Los módulos enrollados en espiral consisten en membranas planas envueltas en forma de capas, envueltas a su vez, alrededor de un cilindro central, creando la forma de espiral como se muestra en la figura 1.5

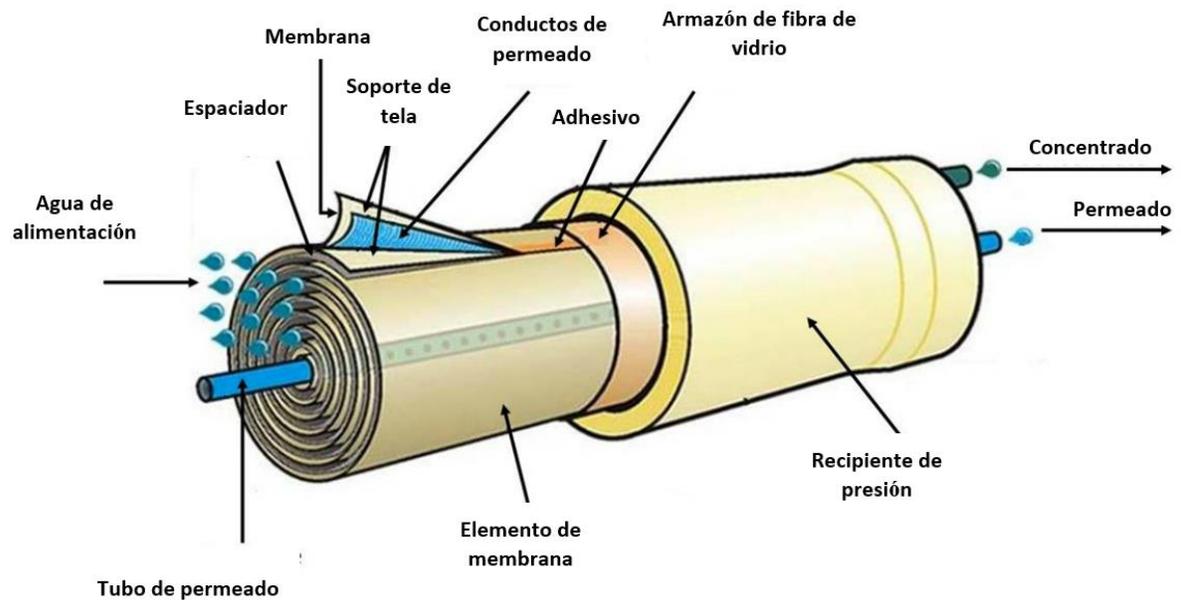


Figura 1.5 Módulo de membrana en espiral [21]

Una de las desventajas de las membranas en espiral es que el ensuciamiento es mayor que en los procesos de filtración tubular. Otra desventaja es que tampoco pueden manejar la limpieza mecánica de los elementos tubulares, y contienen una menor densidad de empaquetamiento.

Los módulos tubulares en específico los de **MFH** son la geometría más usada en la actualidad, su uso data de la década de 1960 en aplicaciones para **OI**. Debido a que poseen excelentes propiedades de transferencia de masa, hoy en día su utilización se ha ido expandiendo a diferentes áreas y procesos como: la industria, y dentro de los gobiernos municipales y estatales aplicándose en campos como la desalinización del agua, la recuperación de aguas residuales, la medicina, la agricultura, la separación de gases y la pervaporación [22] [5] [23].

Las **MFH** son un tipo especial de fibra de geometría tubular en la cual sus paredes funcionan como membrana semipermeable. Normalmente estas membranas son usadas en grupos que pueden ir de cientos, a miles de fibras acomodadas dentro de un módulo como se muestra en la figura 1.6.

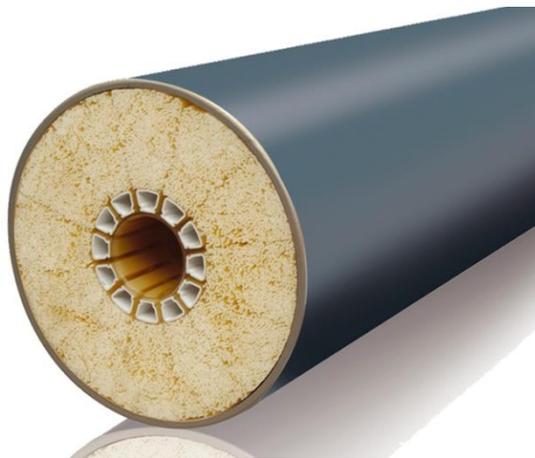


Figura 1.6 Módulo de Membrana de fibra hueca [24]

Las **MFH** poseen la ventaja de ofrecer una mayor superficie de membrana eficaz por unidad de volumen del dispositivo de separación (módulo de membrana), lo que da como resultado una intensificación del proceso. Por ejemplo, debido a que la relación superficie contra volumen varía inversamente con el diámetro de la fibra, un dispositivo de membrana de 0.04 m^3 puede acomodar fácilmente 575 m^2 de área de membrana eficaz en forma de fibra hueca, comparados con los 30 m^2 de superficie que ofrecería una membrana plana en un módulo en espiral [22]. Además, la forma de fibra hueca proporciona un buen soporte mecánico y facilita el manejo durante la fabricación de los módulos y su operación. Estas también presentan problemas ya que suceden fallas como la incrustación y taponamiento por materia en forma de partículas en la membrana debido a un espacio libre relativamente bajo entre las fibras, así como los pequeños diámetros interiores. Este problema se reduce en gran medida diseñando sistemas con un buen pre-tratamiento de alimentación antes de enviarlo a la fibra hueca [22].

1.5 Preparación de Membranas de fibra hueca

La preparación de **MFH** puede llevarse a cabo por inversión de fase usando métodos de hilado en seco, hilado en húmedo o hilado húmedo-seco. El proceso es extremadamente complejo ya que la preparación de membranas de fibra hueca implica consideraciones mecánicas, termodinámicas y cinéticas. Para el proceso de hilado en seco, las membranas de fibra hueca extruidas sólo se exponen a un ambiente gaseoso antes de la vitrificación,

mientras que las membranas finas huecas hiladas en húmedo se exponen a un entorno líquido antes de la vitrificación. El proceso de hilado húmedo-seco es el más utilizado para la fabricación de membranas de fibra hueca comerciales, y la diferencia con los anteriores es que existe un espacio de aire entre el hilo de membrana que sale de la aguja del dado extrusor conocido como spinneret y el baño de coagulación. Las etapas se pueden describir como sigue:

- i. Preparación de la solución polimérica de extrusión.
- ii. Dosificación simultánea de la solución polimérica de hilado, así como de la solución perforante mediante diferentes bombas de precisión.
- iii. Convergencia de las dos soluciones en el dispositivo denominado spinneret, en donde las soluciones poliméricas y de perforación experimentan esfuerzos cortantes y posiblemente flujos convergentes.
- iv. Una vez que salen las dos soluciones a través del spinneret (la solución de **NS** por la parte central, y la polimérica de extrusión por la sección externa) en el espacio de aire (entre el spinneret y el baño de agua), sucede el primer contacto de las dos soluciones por dentro de la membrana, iniciando desde la parte interna de la misma el proceso de inversión de fases y, por ende, el inicio de la coagulación interna de la solución polimérica de extrusión.
- v. Al mismo tiempo cuando salen las soluciones por la aguja del spinneret (en el espacio de aire), en la parte exterior de la membrana, sucede una rápida evaporación del disolvente desde la superficie exterior de la membrana naciente, y el contacto con la humedad del ambiente, lo que induce el inicio de la inversión de fases en la parte exterior de la membrana.
- vi. Luego, como la fibra está naciendo desde una aguja a una altura respecto al baño húmedo ocurre un estiramiento y fuerzas de elongación por la gravedad, y si es el caso, por los dispositivos encargados de embobinar la fibra.

- vii. Una vez que la fibra se sumerge en el baño de no solvente se acelera la inversión de fases por fuera de la pared de la fibra y empieza la solidificación inducida por el baño de coagulación externo.
- viii. Se utilizan post tratamientos adicionales para eliminar los disolventes residuales y controlar el tamaño de poro.

En la figura 1.7 se resumen los factores clave y su influencia en el desarrollo de la estructura de la membrana de fibra hueca, **MFH**.

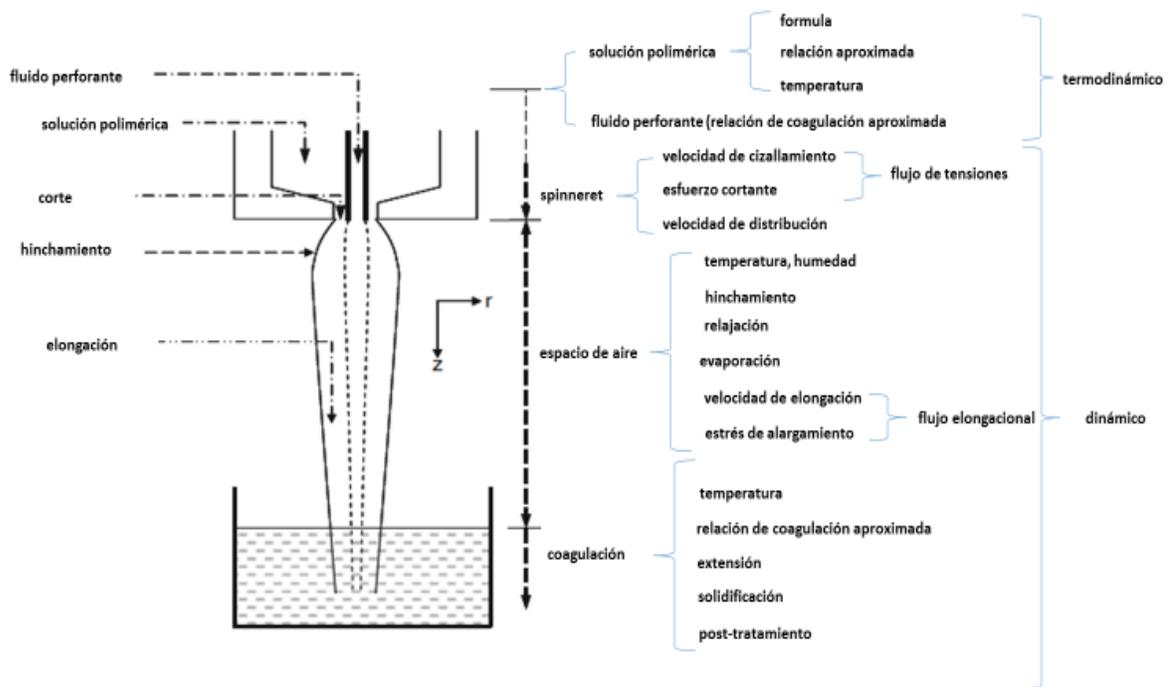


Figura 1.7 Factores que afectan la preparación de una membrana fibra hueca por el método hilado húmedo-seco [23].

1.6 Inversión de fases

Los mecanismos por los cuales puede llevarse a cabo la inversión de fase en membranas poliméricas son por cambio de temperatura, evaporación, absorción de vapor y difusión de un **NS**. La separación de fases inducida por **NS** es el enfoque más ampliamente utilizado para preparar membranas porosas. El proceso consiste en agregar un **NS** a una solución polimérica en donde en un principio la solución polimérica es tolerante al **NS**, por lo que puede permanecer homogénea y termodinámicamente estable hasta llegar a una concentración crítica de tolerancia de **NS**, en donde el sistema para minimizar su energía de Gibbs de mezcla se separa en dos fases: una rica en polímero, que al final va a endurecerse y formar la matriz de la membrana; y otra que es pobre en polímero que en el transcurso de la precipitación formará los poros de la membrana. Esta separación de fases puede suceder por inestabilidad binodal o espinodal, dependiendo de si sucede lenta o rápidamente, dicha velocidad de separación de fases tiene un gran impacto sobre la morfología final de **MFH**.

Para un sistema ternario simple, que consiste en un polímero, un solvente y un **NS** que estén a presión y temperatura constantes, la energía libre de Gibbs de mezcla (ΔG) se puede calcular usando la ecuación 1 basada en la teoría de Flory-Huggins de la siguiente manera:

$$\frac{\Delta G_m}{RT} = n_1 \ln \phi_1 + n_2 \ln \phi_2 + n_3 \ln \phi_3 + X_{12} n_1 \phi_2 + X_{13} n_1 \phi_3 + X_{23} n_2 \phi_3 \quad (1)$$

Donde n_i , ϕ_i y X_{ij} son el número de moles, la fracción de volumen y el parámetro de interacción binaria de los componentes polímero, solvente y **NS** respectivamente.

Las interacciones termodinámicas entre los tres componentes del sistema (polímero, solvente y **NS**) para la formación de membrana al salir del spinneret y al sumergirse en el baño de **NS**, se visualizan utilizando el diagrama de fases ternario desarrollado por Tompa a finales de los años 1950 [25], y por Strathmann [26] y Michaels en los años 70 [27]. La figura 1.8 ilustra un diagrama de fase ternario típico en el que cada esquina del triángulo representa un componente puro, y cualquier punto situado dentro del triángulo representa

una mezcla de los tres componentes. Los elementos esenciales de un diagrama de fases incluyen las curvas binodal y espinodal, el punto crítico, las líneas de unión y la región metaestable. La línea de unión une dos puntos de la binodal que están en equilibrio termodinámico. Un extremo de la línea de unión representa la composición del polímero en la fase rica en polímero, mientras que el otro extremo representa la composición del polímero en la fase pobre en polímero. El punto de intersección entre las curvas binodal y espinodal se conoce como el punto crítico [23]. Los diagramas de fase sirven para entender, de una manera más sencilla, cuáles son los mecanismos de crecimiento de la estructura porosa de la membrana, los cuales pueden suceder por separación líquido-líquido, separación sólido-líquido, cristalización, gelificación, vitrificación, entre otros.

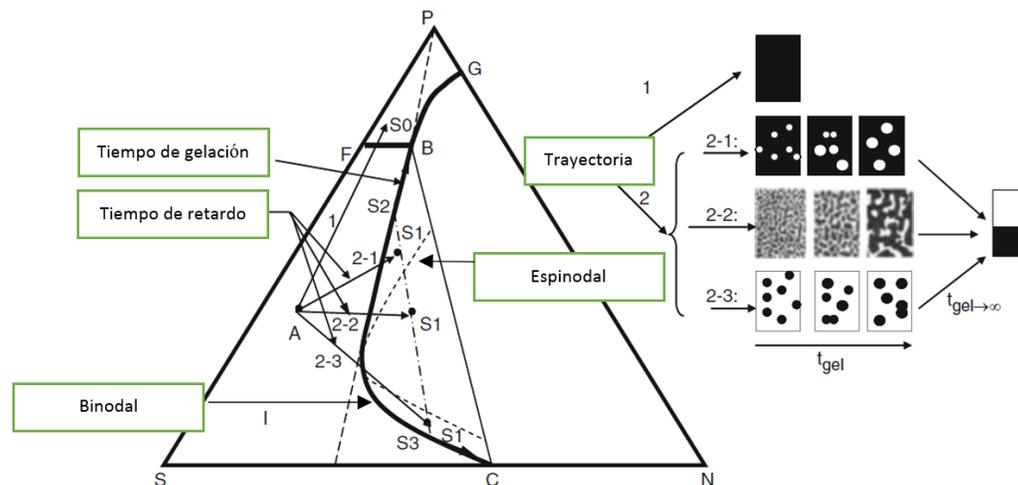


Figura 1.8 Diagrama de fase ternario para un sistema de tres componentes Polímero/Solvente/NS. [23]

El proceso de formación de membrana es un proceso competitivo que depende del tiempo de retardo y del tiempo de gelificación los cuales son dos escalas de tiempo macroscópicas, que influyen en las morfologías de la membrana

El tiempo de retardo es el tiempo que tarda la solución polimérica en llegar del punto A a cualquiera de los puntos S1 de la gráfica y este es un intervalo de tiempo desde el momento en que la solución polimérica entra en contacto con el NS y se separa en dos fases, representado por la trayectoria de A a cualquier S1. Según la diferencia en el tiempo de

retardo se le denomina como desmezclado (**DM**) instantáneo si la solución polimérica se separa en dos fases justo al contacto con el **NS**, o bien se le conoce, como desmezclado ralentizado si la solución polimérica dura mucho tiempo en la región homogénea antes de cruzar la binodal. Dependiendo de la trayectoria por la cual se cruza la línea binodal será el tipo de estructura que se forme en la membrana en el paso de **DM**. Si S1 está entre las curvas binodal y espinodal ocurre una formación lenta por nucleación y crecimiento y si S1 está dentro de la curva espinodal será el crecimiento rápido por descomposición espinodal

El tiempo de gelificación representado en la trayectoria S2 a B también tiene una influencia significativa en la morfología final de la membrana después de que sucede el **DM**, pues este progresa a una fase de coalescencia. Debido al fenómeno coalescencia la morfología final de la membrana no se puede atribuir completamente a la velocidad de **DM** inicial. Como se observa en la figura 1.8 un retardamiento en el tiempo de gel aumenta el tamaño de poros [23]

1.7 Materiales de las membranas

La preparación de las membranas para purificación de agua se hace a partir de polímeros o de materiales cerámicos. Las membranas cerámicas son mucho menos utilizadas en el tratamiento de agua debido a sus altos costos de fabricación, comparados con las membranas poliméricas comercialmente disponibles [28]. Las membranas cerámicas pueden tener una mayor resistencia al transporte de agua, y por lo tanto pueden requerir de alta presión trans-membrana para mantener el flujo deseado. Otra característica que tienen las membranas cerámicas es su resistencia en un rango muy amplio de pH, generalmente de 0 a 14, y son capaces de soportar altas temperaturas (a veces mayores de 100 ° C) y presiones muy altas [13]. Los materiales de construcción pueden ser óxido de aluminio, dióxido de titanio, dióxido de zirconio o un compuesto de carbono. Las configuraciones más comunes de membranas son las tubulares, pero también existen las de elementos planos y monolíticos, que normalmente son más gruesas que las **MFH** poliméricas, por lo que tienen densidades de empaque menores. También son intrínsecamente frágiles y por lo tanto es más caro su empaque y sellado [29].

Las membranas poliméricas son las más comunes en la industria para la separación por **UF**, porque tienen una buena eficiencia, son económicas, de fácil escalamiento y conllevan a menores costos de operación. Sin embargo, son más limitadas en resistencia química, y térmica que las membranas cerámicas, por lo que se restringe su aplicación [2]. Existen polímeros que son comúnmente utilizados en las membranas poliméricas, como la polisulfona (**PS**), poliacrilonitrilo (**PAN**), fluoruro de polivinilideno (**PVDF**), poliéter cetona (**PEC**), poliimida (**PI**) [20]; pero también existen otros polímeros en desarrollo que son posibles candidatos para las nuevas generaciones de membranas de **UF**, tal es el caso de la **PFS**, un polímero amorfo de alta ingeniería que por su relativo bajo costo y por sus excelentes características físicas y químicas, tales como una alta resistencia a la hidrólisis, a la plastificación, al calor, así como estabilidad térmica a largo plazo y un amplio rango de compatibilidad con otros materiales; supera a muchos de sus antecesores haciéndolo atractivo para el desarrollo de membranas de **UF** [30]. Una deficiencia tanto de la **PFS** como de los polímeros antes mencionados es su naturaleza hidrófoba. Esto significa que la superficie de membrana también es hidrófoba, por lo cual no existe una interacción de puente de hidrógeno con el agua, haciendo que los solutos hidrófobos que se aproximan a la superficie de la membrana experimenten un proceso espontáneo de aumento de la entropía, que hace que sean fácilmente absorbidos o adsorbidos y depositados sobre la superficie de la membrana, causando el bloqueo de los poros de esta. Esto conduce a un ensuciamiento severo de la membrana, disminuyendo su rendimiento y reduciendo el tiempo de vida útil de la misma. [10]

1.8 Ensuciamiento de membranas de ultrafiltración

El ensuciamiento se define como un proceso que resulta en la pérdida de rendimiento de una membrana debido al depósito de sustancias suspendidas o disueltas en superficies externas, en las aberturas de los poros o dentro de sus poros, mientras que la polarización por concentración (**PC**) es la acumulación de la concentración de soluto en la superficie de la membrana debido a la selectividad de la membrana. A pesar de que la **PC** es un proceso reversible, puede facilitar el ensuciamiento irreversible de la membrana al alterar las interacciones entre el solvente, el soluto y la membrana.

El ensuciamiento en las membranas de **UF** es un problema severo e inevitable que conlleva a un aumento en los costos operativos, debido al aumento en consumo de energía, consumo de químicos de limpieza, horas hombre de mantenimiento y reducción de la vida útil de las membranas. Por todo esto, se han hecho esfuerzos especiales de investigación para ayudar a mejorar las cualidades de las membranas y evitar el ensuciamiento [6].

El ensuciamiento en procesos de membrana **UF** se nota debido al aumento de la presión trans-membrana a flujo constante, o debido a la reducción gradual del caudal de filtrado a presión constante, causado por la adsorción o deposición de materia en suspensión dentro de los poros de la membrana o sobre la superficie de la misma. Los mecanismos de ensuciamiento se clasifican como adsorción de poros, bloqueo de poros y formación de torta.

La clave para comprender los fenómenos de ensuciamiento es entender las interacciones entre la química de la superficie de la membrana, las interacciones membrana-soluto y las interacciones soluto-soluto. Las interacciones membrana-soluto determinarán el ensuciamiento a través de la adsorción de soluto en la superficie de la membrana, y las interacciones soluto-soluto facilitarán el ensuciamiento por agregación de solutos en solución y/o en la superficie pre-adsorbida con solutos [31].

La primera etapa del ensuciamiento sucede en el transporte de solutos desde la fase líquida, a la superficie de la membrana. El efecto neto es que se genera una capa delgada límite de solutos en las inmediaciones de la membrana **PC**.

La adsorción de poro ocurre cuando partículas de diámetro menor al diámetro de poro se incrustan en los poros reduciendo su diámetro. Esta constricción del poro cambia el volumen total que forman los poros, mientras que el número total de poros permanece constante. La adsorción es una consecuencia de la energía superficial y un proceso de equilibrio termodinámico, y se produce cuando existen interacciones específicas entre solutos o partículas y la membrana. Las interacciones generalmente son de tres tipos: débiles de Van der Waals, atracción electrostática, o de enlace químico, dependiendo de los grupos funcionales involucrados.

El bloqueo de poro resulta de la incrustación de partículas dentro del poro de tamaño similar al mismo. El número total de poros se reduce debido al bloqueo de poros individuales, sin necesariamente tener que haber al mismo tiempo afectación en los diámetros de poros individuales. Al igual que la adsorción de poros, el cambio en el volumen de poro es proporcional al volumen del filtrado. Si el caudal a través de toda la membrana se mantiene invariante, el bloqueo del poro da como resultado un flujo local incrementado a través de los poros que permanecen abiertos, y una tasa de transferencia de masa más alta que puede o no incrementar el ensuciamiento interno.

La formación de torta es el proceso mediante el cual las partículas que son demasiado grandes para pasar a través del poro se acumulan capa por capa sobre la superficie externa de una membrana creando una nueva capa, dando lugar a una resistencia adicional al flujo de permeado. La formación de torta proporciona una resistencia adicional a la filtración que aumenta con el tiempo de operación y hace que la presión trans-membrana aumente (operación de flujo constante) o equivalentemente, el flujo de permeado disminuye (operación de presión constante). La morfología de la torta dicta la disminución del flujo, mientras que la interacción entre la capa de torta y la superficie de la membrana determina la reversibilidad de ensuciamiento [32] [13] [6]. A continuación en la figura 1.9 se muestra como ocurre el ensuciamiento de membrana por los diferentes mecanismos.

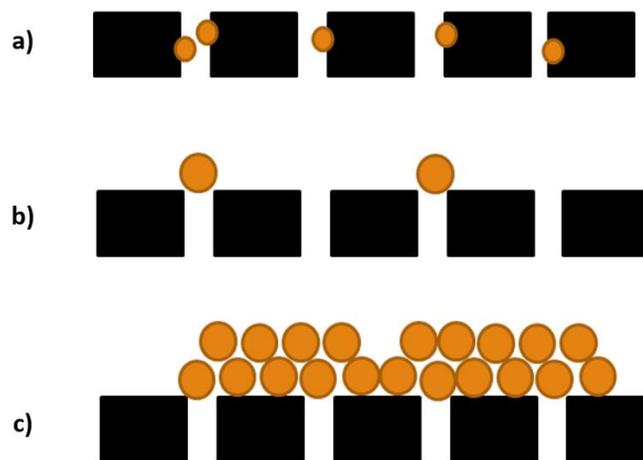


Figura 1.9 Representación esquemática de los tipos de fallas por ensuciamiento en membranas porosas. a) adsorción b) bloqueo de poro c) formación de torta

1.9 Modificación Hidrofílica

Una opción que resulta útil para mejorar el antiensuciamiento y el rendimiento es la modificación del material de membrana o la modificación de la superficie de la membrana. El paso clave para la modificación es agregar a la membrana grupos con carga afines al agua que aumenten la hidrofiliicidad y que además ayuden a rechazar las partículas contaminantes que tengan la misma carga, mejorando así su capacidad de antiensuciamiento y de flujo de la membrana. [33]. En la figura 1.10 se ilustra el efecto de una membrana con cargas afines al agua y que repelen las partículas que tienen la misma carga.

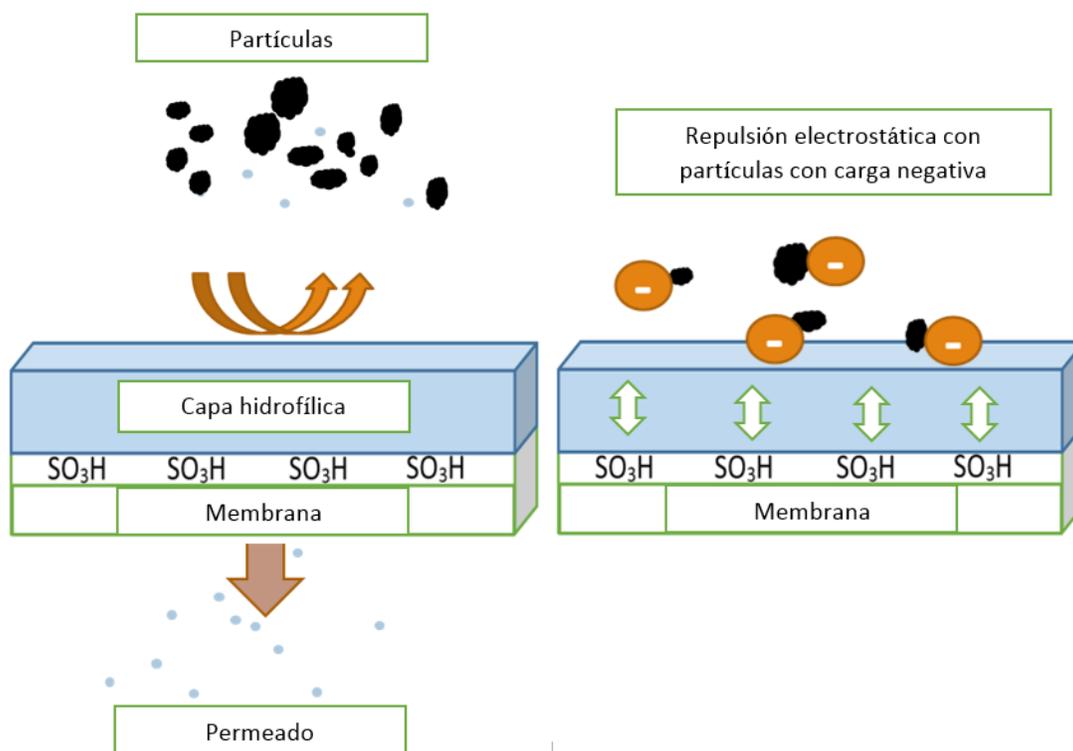


Figura 1.10 Membrana modificada para mejorar la hidrofiliicidad

Se han descrito varias alternativas utilizadas para aumentar la hidrofiliicidad de una superficie polimérica, una de las modificaciones químicas más utilizadas es la sulfonación directa, la cual consiste en una reacción de sustitución electrofílica aromática en la que se introduce un grupo ácido sulfónico, SO_3H , en las posiciones orto del anillo aromático en

lugar del hidrógeno. Este proceso se lleva a cabo utilizando agentes de sulfonación como: cloro sulfonato de trimetilsililo, (**CISTMS**). Usando esta metodología, Yam Cervantes y colaboradores modificaron **PFS** con diferentes grados de sulfonación, logrando un buen control en la reacción de sulfonación, para obtener polímero, **PFSS** [34].

Como se mencionó en la introducción, existen varios reportes que indican que la **PFSS** es un material prometedor para la formación de **MFH**. En este sentido, Peishan Zhong y colaboradores [7] establecieron que el **GS** desempeña un papel importante en la creación de una estructura libre de macro huecos y en la inducción de la hidrofiliidad para generar mayores flujos de agua en **MFH** hechas de **PFSS** para osmosis forzada,

En otro estudio Widjojo y colaboradores [8] estudiaron el efecto del **GS** sobre la morfología y permeación de membranas planas utilizando una mezcla de polímeros de poliéter sulfona (**PES**) con **PFS**, obteniendo dos grados de sulfonación en 2.75 y 5.5% variando la concentración polímero sulfonado al 11% en mezcla de 25% y 50% respectivamente. Las mejoras en cuanto a la morfología fueron: menores ángulos de contacto en la superficie, una indicación de mayor hidrofiliidad, así como estructuras más esponjosas libres de macro huecos con mejores propiedades mecánicas a medida que aumenta el **GS**. Por otro lado, es interesante resaltar que la mejor permeabilidad de agua pura no se logró con el mayor **GS**, sino con el grado intermedio, debido a que conforme se vuelve más hidrofílico el polímero tiende a hincharse más en presencia del agua.

Por su parte, Fang y colaboradores [35] estudiaron los efectos sobre la permeabilidad al agua y la propiedad antiensuciamiento en **MFH**, y lograron mejorar estas dos propiedades al utilizar mezclas de polímero sulfonado con grados finales de sulfonación en 1.5%, 3% y 9% utilizando la mezcla **PES** con poliéter sulfona sulfonada (**PESS**).

En otro estudio de Wang y Chung [36] en el que compararon membranas planas de **PES** contra membranas de mezcla de **PES** y **PS** sulfonada, se encontró que las membranas de mezcla sulfonada lograron tener mejores permeabilidades al agua pura y menores ángulos de contacto.

Yu Pan y colaboradores [9] desarrollaron membranas huecas de pared dual con una capa fina nanométrica a partir de **PFSS** para la deshidratación de isopropanol obteniendo resultados prometedores. El resultado se logró gracias a que el transporte de agua de la capa exterior fue mejorado debido a la sulfonación en 1.5% de la **PFS**, mientras que la capa interna sin sulfonar es la que ayuda a la membrana a tener un buen soporte mecánico.

Por otro lado, Lawrence Arockiasamy y colaboradores [10] reportaron las propiedades de antiensuciamiento y separación de proteínas en **MFH** hechas a partir de **PFS** con grados de sulfonación entre 0% y 40%. En este estudio se observó que al sulfonar el polímero ocurre un cambio de una morfología con macro huecos a una esponjosa en las **MFH**. Por otro lado, se demostró que las propiedades referentes de antiensuciamiento, como la relación de recuperación de flujo, mejoraban al aumentar el **GS**. Otros parámetros que presentaron cambios debido a la sulfonación son: el aumento en la permeación de agua pura y la disminución de los ángulos de contacto, lo que indica que existe una mayor hidrofiliidad en la **PFS**.

En conclusión, podemos decir que en los estudios realizados existe una brecha respecto a los grados de sulfonación estudiados y su relación sobre las capacidades de antiensuciamiento y las propiedades finales de transporte de agua en **MFH** de **PFS**, tanto desde estudios a bajos niveles de sulfonación, menores al 5%, hasta un estudio a altos nivel de sulfonación de 40%. Además, en la preparación de **MFH** con **PFS** no se han encontrado estudios que hagan mención de la utilización de un baño de no-solvente **NS** diferente al agua. Según un estudio de Doi y Hamanaka [11] sobre preparación de **MFH** con diferentes baños de **NS**, se demostró que el compuesto utilizado en el baño de **NS** afecta significativamente la morfología y propiedades finales de una **MFH**. Por lo que para esta investigación se prepararon una serie de membranas hechas de **PFS** en grados de sulfonación intermedios a los reportados (3.6%, 6.9% y 10.5%), por el método de inversión de fase por hilado en húmedo-seco con un baño de **NS** externo de **A/I** y **A/AI** como **NS** interno donde se buscará entender el efecto que tiene dichos **NS** en las propiedades de antiensuciamiento, morfología, permeación, tamaño de poro, distribución de grupos sulfónicos y propiedades mecánicas en las **MFH** preparadas con **PFSS**.

CAPITULO 2

METODOLOGÍA

2.1 Purificación de polifenilsulfona

El polímero comercial de **PFS** Radel® se purificó para eliminar todo rastro de aditivo que pudiera tener. Para esto, se utilizaron 15 ml de diclorometano por cada gramo de Radel, se disolvieron por 4 horas y después se precipitó el polímero en una mezcla de metanol/isopropanol relación 1:1. El polímero obtenido se dejó secar por 24 horas a la intemperie para evaporar la mayor parte del metanol/isopropanol, posteriormente se colocó en la estufa a 100 °C por 48 horas a vacío para remover los restos del metanol/isopropanol.

2.2 Sulfonación de polifenilsulfona

Se usó el método de sulfonación directa por medio del agente sulfonante, clorosulfonato de trimetilsililo (**CISTMS**) y s-tetracloroetano (**TCE**) como disolvente para evitar precipitación. Para la preparación del polímero a diferentes grados de sulfonación se tomaron 9.6 g de **PFS** y se disolvieron en 172 ml de **TCE** a temperatura ambiente en un matraz balón de tres bocas equipado con agitador y condensador. Seguidamente, se agregó el agente sulfonante **CISTMS** manteniendo una atmósfera de nitrógeno y temperatura ambiente por 48 horas. Después, se precipitó en una mezcla de acetona/isopropanol, 1:1. Luego se colectó el polímero sulfonado, y se lavó en isopropanol dejándolo secar [34]. En la Figura 2.1 se muestra el esquema de reacción de la sulfonación.

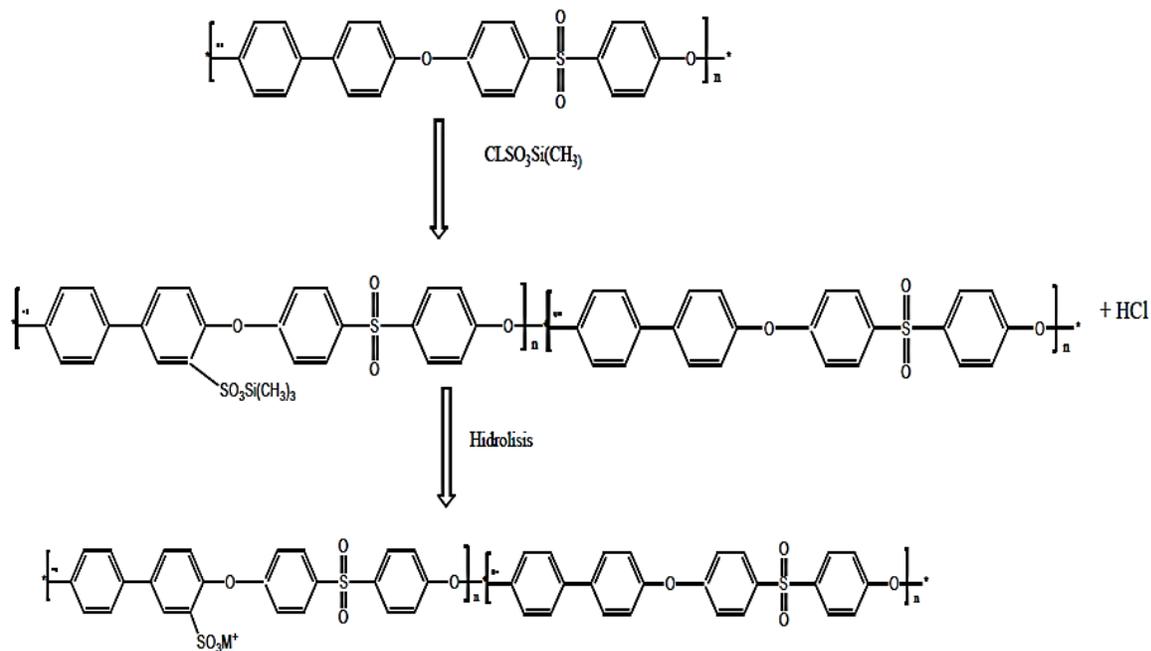


Figura 2.1 Esquema de reacción del proceso de sulfonación de la polifenilsulfona

2.3 Cálculo del grado de sulfonación **GS**

Para determinar el **GS** se utilizó el método analítico de valoración ácido base, en el cual 0.5 g de **PFSS** se disolvieron en 10 ml de dimetilformamida **DMF**, después se valoró con una solución 0.01 M de NaOH usando fenolftaleína como indicador. El consumo de NaOH se registró y se obtiene el **GS** por medio de la siguiente ecuación:

$$GS = \frac{PM(MNaOH)(VNaOH)}{P \text{ de la muestra} \times 1000 - (81(MNaOH)(VNaOH))} \quad (2)$$

Donde PM es el peso molecular de la unidad repetitiva del polímero, $MNaOH$ es la molaridad de la solución de hidróxido de sodio, P es el peso de la muestra, y $VNaOH$ es el volumen del hidróxido de sodio gastado [34].

2.4 Pruebas de punto de nube

El punto de nube fue determinado utilizando el método de valoración por precipitación [37] Se prepararon soluciones al 22 % p/p de **PFS** y **PFSS** (12%,23% y 35%) y mezcla **PFS/PFSS** con 30% y 70% respectivamente. Estos se precipitaron en dos sistemas de **NS A/I** y **A/A/I**. A partir de la observación de la turbidez que puede o no suceder en la solución polimérica conforme se agrega el **NS**, es que se deduce la trayectoria de vitrificación de polímero, ya sea por separación de fase, si se observa dicha turbidez blanca, o por vitrificación directa, si no se observa. Cada punto de nube es presentado en un diagrama de fase ternario del sistema polímero/solvente/**NS**.

2.5 Cálculo de parámetros de solubilidad teóricos

A partir de los parámetros de solubilidad de Hansen (δ) reportados para los componentes individuales que constituyen al **NS A/A/I** y **A/I**, se calculó el parámetro de solubilidad final del **NS** según sus proporciones [38] [39]. Para el caso del cálculo de los parámetros de solubilidad de la **PFS** y **PFSS** se utilizó la técnica de Van Krevelen [40] de contribución de grupos funcionales con los datos de la tabla 2.2. Una vez obtenidos los parámetros finales de solubilidad del solvente, **NS**, **PFS** y **PFSS** se correlaciono la tendencia de la fuerza de atracción-repulsión del **NMP** y los sistemas de **NS** comparándolos entre sí, así como de los **NS** con **PFS** y **PFSS** conforme varían el grado de sulfonación.

Fórmulas de cálculo de parámetros de solubilidad por Van Krevelen [40]:

$$\delta_d = \frac{\sum F_{di}}{V_{gi}} \quad (3)$$

$$\delta_p = \frac{\sqrt{\sum F_{pi}^2}}{V_{gi}} \quad (4)$$

$$\delta_h = \sqrt{\frac{\sum E_{hi}}{V_{gi}}} \quad (5)$$

Donde V_{gi} es el volumen molar y los componentes del parámetro de solubilidad F_{di} , F_{pi} y E_{hi} son la fuerza de dispersión, fuerza de dipolo y la fuerza de puente de hidrogeno reportados según las contribuciones de grupo y respecto a los componentes del parámetro de Hansen δ_d es la contribución al parámetro de solubilidad debida a las fuerzas de dispersión, δ_p es la contribución al parámetro de solubilidad debida a la fuerza de dipolo, y δ_h es la contribución al parámetro de solubilidad debido a la formación de puentes de hidrógeno. Para el cálculo del parámetro de solubilidad, δ se utilizó la siguiente ecuación [39]:

$$\delta = \sqrt{\delta_d^2 + \delta_p^2 + \delta_h^2} \quad (6)$$

Tabla 2.1 Los parámetros de contribución de grupo [40] [54]

Grupo	Frecuencia	$V_{gi}(\text{cm}^3/\text{mol})$	$F_{di}(\text{J}^{1/2}\text{cm}^{3/2}/\text{mol})$	$F_{pi}(\text{J}^{1/2}\text{cm}^{3/2}/\text{mol})$	$E_{hi}(\text{J}/\text{mol})$
	4-1GS	65.5	1270	110	0
	1GS	65.5	1270	110	0
-O -	2	10	100	400	3000
-SO ₂ -	1+1GS	31.8	587	1455	11347
-OH	1GS	9.7	207	500	20000

2.5 Preparación de las membranas de fibras hueca

Se prepararon 5 tipos diferentes de **MFH** por el método de inversión de fases usando la técnica hilado húmedo-seco. A partir de las concentraciones reportadas en otros estudios con **PFS** [41] [10] [42] y pruebas preliminares en los equipos, como capacidad máxima y tolerancia a la viscosidad, se determinó la concentración óptima de la solución polimérica en 22% de polímero en **NMP**.

Las soluciones de polímero de extrusión y la solución de perforación fueron cargadas en los cartuchos del sistema de bombeo. Posteriormente, mediante pruebas experimentales y considerando los datos registrados en la literatura consultada, se determinó el flujo volumétrico óptimo de extrusión de la solución polimérica y de la solución de perforación, así como la relación óptima entre estos. De igual manera se determinó la altura óptima que debe tener el spinneret respecto al baño de **NS**. El baño de **NS** se mantuvo a temperatura ambiente.

A continuación, en la tabla 2.3 y 2.4 se reportan las claves de identificación de las diferentes membranas, así como las composiciones y parámetros de hilado para obtener las **MFH**.

Tabla 2.2 Composiciones de preparación de las soluciones polimérica de extrusión y de perforación

Id	Composiciones				
	Solución polimérica		GS membrana %	No solvente perforante	Baño de inmersión de no solvente
	% PFSS	% PFS			
M1	N/A	100%	N/A	Agua 50% NMP 50%	Agua 100%
M2	N/A	100%	N/A	Agua 50% Acetona 25% Isopropanol 25%	Acetona 50% Isopropanol 50%
M3	30% (GS 12%)	70%	3.6%	Agua 50% Acetona 25% Isopropanol 25%	Acetona 50% Isopropanol 50%
M4	30% (GS 23%)	70%	6.9%	Agua 50% Acetona 25% Isopropanol 25%	Acetona 50% Isopropanol 50%
M5	30% (GS 35%)	70%	10.5%	Agua 50% Acetona 25% Isopropanol 25%	Acetona 50% Isopropanol 50%

Identificación=Id, no aplica=N/A, grado de sulfonación=GS

Tabla 2.3 Condiciones de preparación de las membranas

Parámetros de preparación de MFH			
Flujos de inyección		Espacio de aire	Temperatura de spinneret
Solución polimérica	Solución perforante		
2 ml/min	1.33 ml/min	17.5 cm	40 °C

En la figura 2.2 se muestra el diagrama de preparación de las MFH

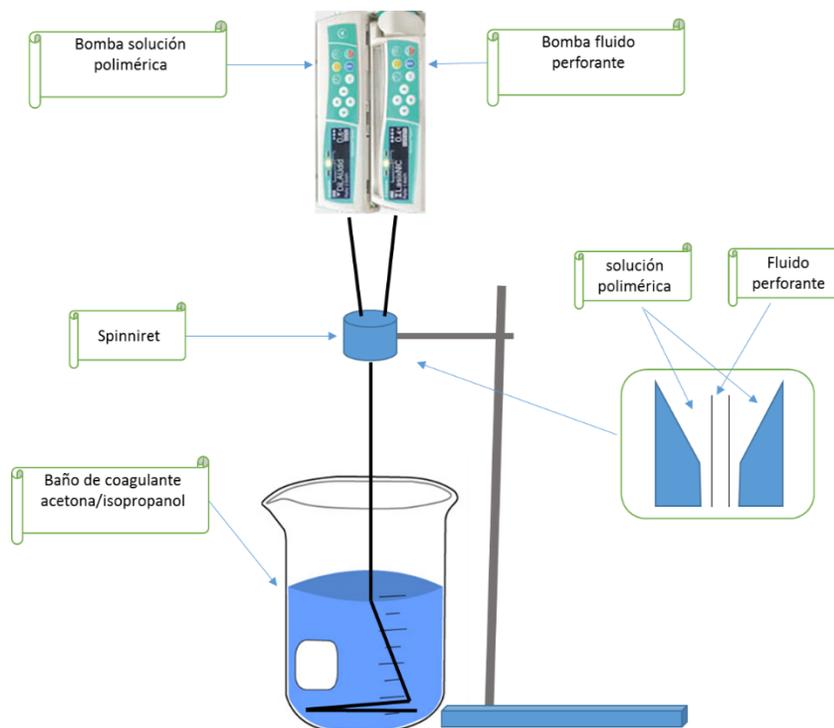


Figura 2.2 Esquema de preparación de membranas de fibra hueca

2.6 Caracterización de membranas

2.6.1 Microscopia electrónica de barrido (**MEB**)

Se utilizó la técnica **MEB** (JEOL, modelo JSM-630LV) para determinar la estructura y morfología de la sección transversal de las **MFH**, donde principalmente se espera una morfología asimétrica con una capa selectiva densa y fina, mientras que la capa de soporte sea esponjosa y altamente porosa. [43]. A través del análisis de estas morfologías y con apoyo de los diagramas de punto de nube reportados, se puede inferir el tipo de inversión de fase que ocurre durante la formación de membrana, observando el tipo de morfología transversal. También es importante añadir que se puede observar de manera más clara el tipo de contorno que se forma en el interior de la membrana, el cual determina en gran medida la resistencia del material para mantener su simetría [5].

2.6.2 Análisis por energía dispersiva de rayos X acoplado al MEB

Se utilizó la técnica para proporcionar información de composición elemental observando la distribución de elementos en la parte transversal de la membrana. Un haz de electrones finamente sintonizado escanea la muestra y monitorea los electrones reflejados desde la superficie de la muestra. El impacto del haz de electrones produce rayos X, que son característicos de los elementos en la muestra. Mediante el análisis elemental de C, O y S obtenidos en las diferentes áreas de la sección transversal de la **MFH**, denominadas interna (correspondiente a la pared interna de la fibra), media (correspondiente a la sección media de la pared de la fibra) y externa (correspondiente a más cercana a la pared externa de la fibra); se determinó si en el proceso de formación por inversión de fase existe orientación de la parte sulfonada, debido a la diferencia de composición y afinidad entre el coagulante externo e interno con la parte sulfonada de la mezcla.

2.6.3 Radio máximo de poro

Para determinar si las membranas poseen poros en el rango de **UF**, se calculó el tamaño máximo de poro con la técnica de punto de burbuja [41] [42]. Para esta técnica se utilizó un módulo de (**PVC**) especialmente diseñado para soportar una sola fibra de manera que uno

de los extremos de la fibra quede bloqueado. Para la prueba se sumerge el modulo que soporta la fibra en isopropanol y se hace pasar nitrogeno a presión a través del orificio interior de la fibra hasta ver las primeras burbujas en el isopropanol, como se muestra en la figura 2.3.

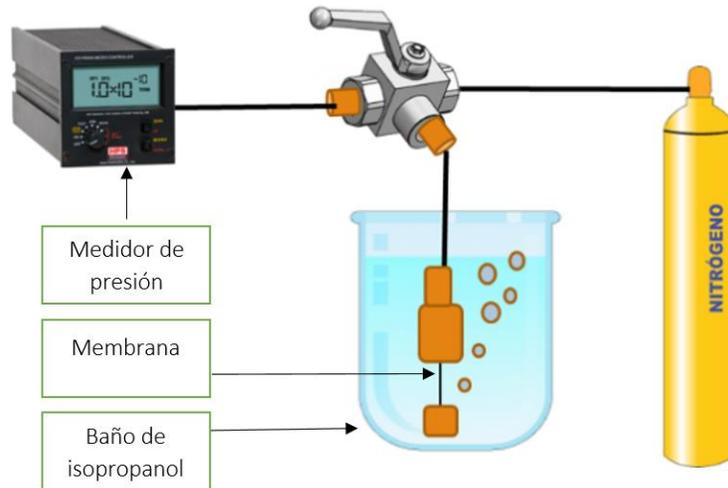


Figura 2.3 Sistema de prueba de punto de burbuja

En este punto se tomó registro de la presión utilizada y a partir de la siguiente ecuación se hizo el cálculo del radio de poro:

$$r_p = \frac{2\gamma}{\Delta P} \cos\theta \quad (7)$$

Donde r_p es el radio del poro capilar, γ es la tensión superficial en la interface, ΔP es la presión transmembrana y θ es el angulo de contacto.

Cuando una burbuja de aire penetra a través del poro, su radio es igual al del poro y si la humectación del polímero por el disolvente es buena, entonces para $\theta=0$ ($\cos\theta=1$).

2.6.4 Radio promedio de poro

El tamaño de radio promedio fue determinado por el método de velocidad de filtración [44]. Donde se mide el flujo volumétrico de filtración de agua pura a través de la membrana a una presión determinada. Representa el tamaño promedio de poro en el ancho de pared de membrana. Las pruebas se hicieron a través de un módulo de membrana similar al de la prueba de radio máximo de poro el cual contiene una membrana de 4.5 cm de longitud. En la prueba se hace pasar agua pura a una presión determinada por el orificio interior de la membrana, como se muestra en la figura 2.4 y de acuerdo con la ecuación de Guerout–Elford–Ferry, (**GEF**), el radio promedio r_m se calcula así:

$$r_m = \sqrt{\frac{(2.9 - 1.75\varepsilon)8\eta lQ}{\varepsilon A \Delta P}} \quad (8)$$

Donde η es la viscosidad del agua (8.9×10^{-4} Pa s), l es el ancho de membrana en (m), ΔP es la presión de operación en (Pa), ε es la porosidad de la membrana en (%), Q es el volumen de permeado de agua en un tiempo determinado ($\text{m}^3 \text{s}^{-1}$), A es el área efectiva de membrana (m^2).

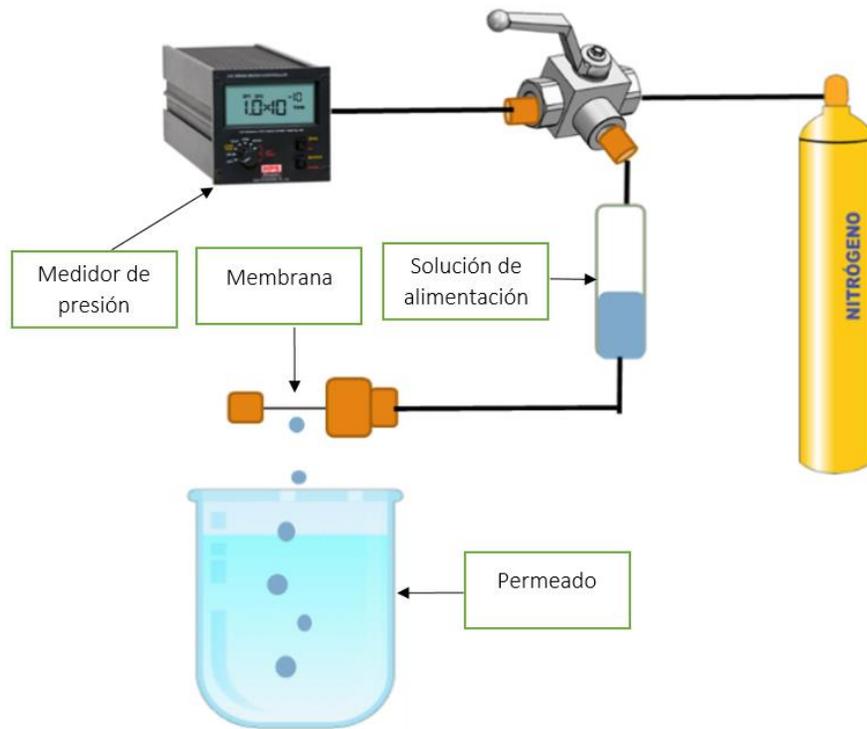


Figura 2.4 Esquema del sistema utilizado para la prueba de radio promedio

2.6.6 Porosidad de la membrana

La porosidad total de la membrana se estimó utilizando un método basado en mediciones de densidad. Para determinar el parámetro ϵ de porosidad se realizó a través de la siguiente formula:

$$\epsilon = \frac{\frac{(W_1 - W_2)}{\rho_w}}{\frac{(W_1 - W_2)}{\rho_w} + \frac{W_2}{\rho_p}} \quad (9)$$

Donde ϵ es la porosidad de la membrana (%), W_1 es el peso de la membrana húmeda (g), W_2 es el peso de la membrana seca (g), ρ_w es la densidad del agua (g/cm^3), y ρ_p es la densidad del polímero (g/cm^3). [44]

2.6.7 Pruebas de flujo de membrana

Las pruebas se hicieron a través de un módulo que contiene una membrana de 4.5 cm de longitud, la cual tiene uno de sus extremos bloqueados y el otro extremo abierto por donde se hace pasar agua pura a una presión determinada. Es sistema es el mismo utilizado en la figura 2.4.

Se midió la permeabilidad del agua pura a través de la **MFH** con una diferencia de presión y se midió el gasto volumétrico. A partir de los valores medidos, se calculó el flujo J_0 usando la siguiente fórmula:

$$J_0 = \frac{V \text{ permeado (l)}}{A \text{ (m}^2\text{)} \times t \text{ (h)}} \quad (10)$$

Donde V es el volumen de permeado en litros, A es el área efectiva de la membrana en el módulo considerando la superficie externa de la misma, y t es el tiempo.

2.6.9 Pruebas mecánicas

Las pruebas mecánicas de tensión se realizaron en una maquina universal Shimadzu modelo AGS-X con una celda de carga de 100 Newton. Las pruebas se realizaron con membranas de 10 cm de largo sujetas por los extremos con mordazas, aplicando un desplazamiento sobre la mordaza superior de 5mm/min, manteniendo fija la mordaza inferior. A través del software Trapezium X se calculó el esfuerzo a la tensión de la **MFH**.

2.6.8 Pruebas de adsorción ASB estático

La prueba se realizó utilizando albumina de suero bovino, (**ASB**) (69 kDa), como modelo de adsorción. Las pruebas fueron realizadas sumergiendo por 24 horas 8 membranas de 4 cm cada una en una solución de 50 mL con 1 g/L de ASB preparada en un búfer de fosfatos pH 7.2. La concentración proteica se determinó por espectroscopia de UV-Vis usando el

método de Bradford (azul de coomassie) midiendo la concentración a una longitud de onda de 595 nm.

La concentración de adsorción en membrana se midió utilizando la siguiente ecuación:

$$Q = \frac{(C_0 - C)}{A} \quad (11)$$

Donde C_0 y C son la concentración antes y después de la adsorción y A es el área de la membrana.

2.6.8 Pruebas de antiensuciamiento

Para determinar el ensuciamiento reversible de las membranas de fibras huecas se preparó una solución con proteína **ASB**, a 1 g/l utilizando una solución buffer de fosfatos a pH 7, el cual se añadió al depósito de alimentación para ser filtrado.

Primero se calculó el flujo de agua pura, J_0 , durante 3 horas a un diferencial de presión. Después se midió el flujo de la solución ASB, J_1 , por un periodo de 3 horas de filtración. Posteriormente se cambió el agua de alimentación por agua desionizada, y se hizo fluir durante 30 minutos para eliminar las proteínas retenidas sobre las membranas. Se volvió a hacer el cambio del agua de alimentación con agua pura para hacer el cálculo de flujo de agua pura después de uso J_2 , haciendo pasar el flujo durante 3 h a la misma diferencia de presión. El cálculo de la reducción de flujo total (**Rt**) se obtuvo a partir la siguiente ecuación:

$$Rt = \left(1 - \frac{J_1}{J_0}\right) \quad (12)$$

El cálculo de la reducción de flujo relativo (**Rr**) se obtendrá a partir la siguiente ecuación:

$$Rr = \left(\frac{J_0 - J_2}{J_0}\right) \quad (13)$$

La relación de recuperación de flujo (**Rrf**) se calculará usando la siguiente ecuación:

$$Rrf(\%) = \left(\frac{J_2}{J_0}\right) \times 100 \quad (14)$$

Mediante estos dos cálculos se determinó la capacidad antiensuciamiento de las membranas.

CAPITULO 3 RESULTADOS

3.1 Grados de sulfonación obtenidos

Los resultados de la prueba de valoración ácido base para determinar el grado de sulfonación de la **PFSS** respecto al agente sulfonante **CISTMS** utilizado en la reacción se muestran en la tabla 2.1

Tabla 3.1 Grados de sulfonación obtenidos

Agente sulfonante ml/g	GS %
0.23	12
0.56	23
0.87	35
Grado de sulfonación=GS	

3.2 Determinación de punto de nube

A continuación, en la figura 3.1 se muestran los puntos de nube obtenidos de las soluciones poliméricas a partir de **PFSS** al 0%, 12%, 23% y 35% y de mezcla de **PFS/PFSS** al 70% y 30% respectivamente con (**GS** 12%, 23% y 35%) usando en ambos **NMP** como solvente y probando dos sistemas de **NS AI** y **A/AI**.

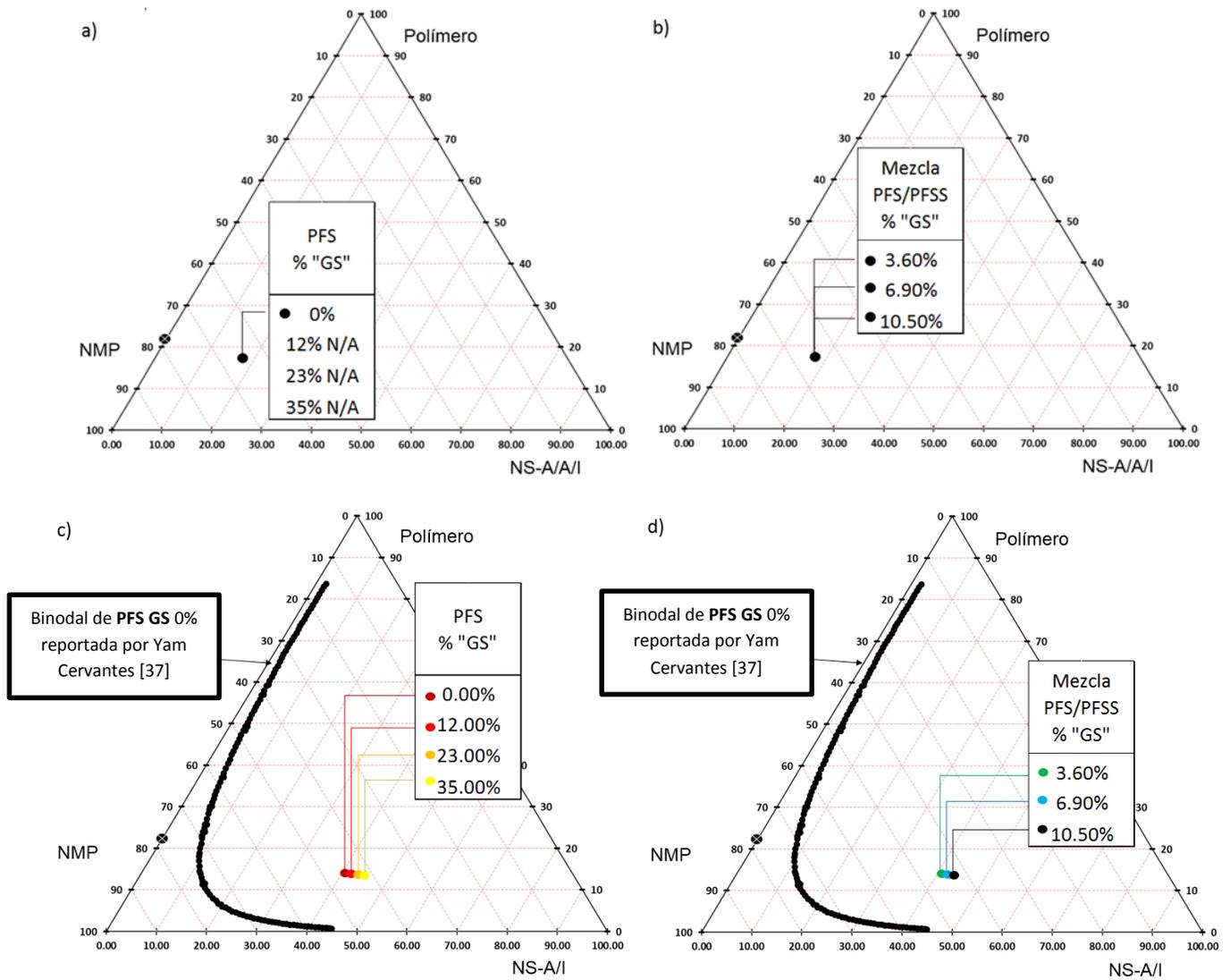


Figura 3.1. Diagramas ternarios con los puntos de nube obtenidos para: a) **PFS en NS A/A/I**, b) mezcla **PFS/PFSS en NS A/A/I**, c) **PFS en NS A/I**, d) mezcla **PFS/PFSS en NS A/I**.

En la figura 3.1 a) se puede observar que para las pruebas con **PFSS** al 0%, 12%, 23% y 35% con el sistema de **NS A/A/I** se logra obtener sólo un punto de nube que muestra la inversión de fase para la solución polimérica con **GS** al 0%, en los demás **GS** al 12 %, 23% y 35% no se pudo observar un punto de nube, por lo que aparece la leyenda de no aplica (**N/A**). Para el caso de **GS** al 12% el polímero vitrifica sin pasar por la línea binodal, por lo que no sucede una separación de fases previa a la vitrificación como se muestra en la figura

1.8 en la trayectoria A a S0. Para los **GS** de 23 y 35% el polímero no logra vitrificar y permanece en solución debido a la afinidad que existe entre los grupos sulfónicos y el agua que contiene el **NS A/AI**.

En la figura 3.1 b) se muestran los puntos obtenidos de la inversión de fase de las soluciones de polímero en mezcla **PFS/PFSS** con sistema de **NS A/AI**. Se observó que aun si se variaba el **GS** de la parte sulfonada, que es el 30% del polímero en solución, los puntos de nube coincidían siempre en el mismo lugar del diagrama ternario, lo que a su vez coincide con el único punto de nube obtenido con el **GS** al 0 % (figura 3.1 a), explicándose así que en realidad al hacer la inversión de fase de las soluciones poliméricas en mezcla, sólo la parte no sulfonada de la solución polimérica es la que hace la inversión de fase, debido también a la afinidad de los grupos sulfónicos con el agua.

En la figura 3.1 c) se muestra que al probar el sistema de **NS AI** se obtuvieron puntos de nube para los 4 grados de sulfonación, al 0%, 12%, 23% y 35%. A partir de estos es posible observar claramente una mayor tolerancia al **NS** en el sistema con **AI** respecto al sistema **A/AI**, además se puede observar que existe una cercanía entre los puntos encontrados, indicativo de que no existe una afinidad preferencial tan pronunciada entre los grupos sulfónicos y la mezcla de **NS AI**. Esto podría deberse a que, a pesar de que aumentan las interacciones por puente de hidrógeno y de fuerzas polares conforme aumenta el **GS**, a causa de los grupos OH del alcohol y el O de la acetona presentes, estas interacciones no son del mismo orden de magnitud comparadas con las que tiene los grupos sulfónicos con el agua. Lo cual, explica por qué en el **NS AI** es posible observar puntos de nube aun a grados de sulfonación altos.

Este comportamiento termodinámico, en el cual las interacciones por puente de hidrógeno y de fuerzas polares no son tan marcadas hace posible que los puntos de nube obtenidos de polímeros en mezcla **PFS/PFSS** en **NS AI** (figura 3.1 d) se encuentren muy cercanos a la parte intermedia con respecto a los puntos en que ocurre la inversión de fase del polímero puro, y el punto de la inversión de fase de la fracción sulfonada.

En las gráficas 3.1 c) y 3.1 d) también es posible observar los resultados obtenidos de la investigación previa realizada por Yam Cervantes [37] sobre el comportamiento inversión

de fase de **PFS GS** 0% en **NMP** en **NS A/I**, los cuales se muestran como la línea negra que representa la binodal para dicho sistema.

3.3 Cálculos de parámetros de solubilidad teóricos

Los resultados experimentales obtenidos por punto de nube se compararon con los calculados teóricamente a partir de los parámetros de solubilidad del polímero, solvente y los dos **NS** mostrados en la tabla 3.2. En la tabla 3.2 se puede observar cómo están repartidos los parámetros intermoleculares para cada fuerza específica que conforma al parámetro de solubilidad.

- **δd** Fuerzas de dispersión, originadas por la interacción de dipolos transitorios.
- **δp** Fuerzas polares, ya sea por interacción dipolo-dipolo o dipolo-dipolo inducido
- **δh** Puentes de hidrógeno, producidas en las moléculas que poseen un átomo de hidrógeno unido a un elemento muy electronegativo como: O, N o F.

Tabla 3.2 Componentes de los parámetros de solubilidad

Parámetros de solubilidad					
Técnica	Componente	δd	δp	δh	δ
Van Krevelen	PFS	18.7	5	7.4	20.72
	PFSS (12%)	18.7	5.2	8.1	21.03
	PFSS (23%)	18.7	5.4	8.7	21.32
	PFSS (35%)	18.7	5.5	9.3	21.60
Reportados	A/A/I	15.6	12.15	27	33.47
	A/I	15.7	8.3	11.7	21
	NMP	18	12.3	7.2	23

La comparación entre parámetros de solubilidad generales **δ** en la tabla 3.1 indicaría que no debería haber gran diferencia en la interacción que tienen los dos **NS** y el polímero sulfonado y sin sulfonar porque se muestran cambios mínimos en el valor de dicho parámetro. Sin embargo, en la práctica no sucede así pues con los polímeros sulfonados

no se obtienen puntos de nube al utilizar **A/AI** pero si con **AI**. **AI** tiene un parámetro de solubilidad δ menor y muy cercano al de los **PFSS**, mientras **A/AI** tiene un δ mucho mayor en general. La diferencia parece ser consecuencia del menor valor de delta de puente de hidrógeno δh y polar δp en **AI** el que hace que sea más fácil lograr la precipitación del polímero sulfonado dado que no es retenido en solución por medio de los puentes de hidrógeno formados entre el agua que contiene el **A/AI** y los grupos sulfónicos del polímero sulfonado.

Otro aspecto que se puede ver en la tabla es la interacción teórica del **NMP** con el polímero a diferentes **GS** y con los dos **NS**. En la tabla se muestra que no debe haber gran diferencia en el tipo de interacción que tiene el **NMP** con el polímero al variar los **GS** pues los cambios en el parámetro δ son mínimos. Y en cuanto a la interacción del **NMP** con los dos **NS** se observa una mejor afinidad del **NMP** con el **AI** que con el **A/AI** si bien esto supondría una velocidad más rápida precipitación en el polímero sulfonado, esta afinidad se ve restringida por la interacción polímero-**NS**.

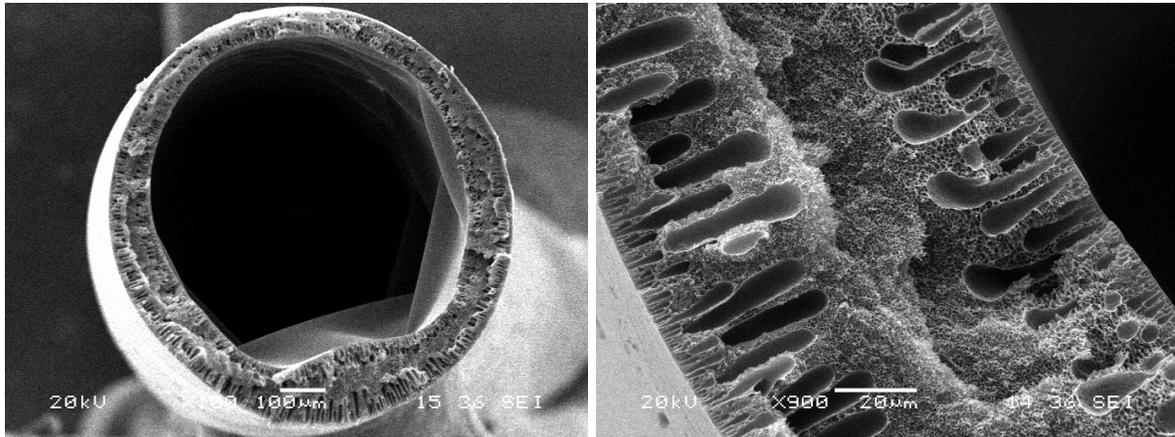
3.4 Morfología por microscopia electrónica de barrido (**MEB**)

Como se mencionó antes, la formación de membranas depende tanto del **DM** como del proceso de gelificación. Normalmente un **DM** lento promueve estructuras esponjosas y relativamente porosas, mientras que un **DM** rápido promueve estructuras más densas y con formación de macro huecos [45] [46]. Los tamaños de las moléculas y los parámetros de solubilidad entre los componentes son algunos de los factores cinéticos y termodinámicos más importantes de los que depende el proceso de formación de membranas [5] [9] [11]. La velocidad del proceso de gelificación es importante, pues de ello depende que las estructuras fomentadas en el paso anterior de **DM** se conserven. Normalmente un retardamiento en este paso promueve poros más grandes [23].

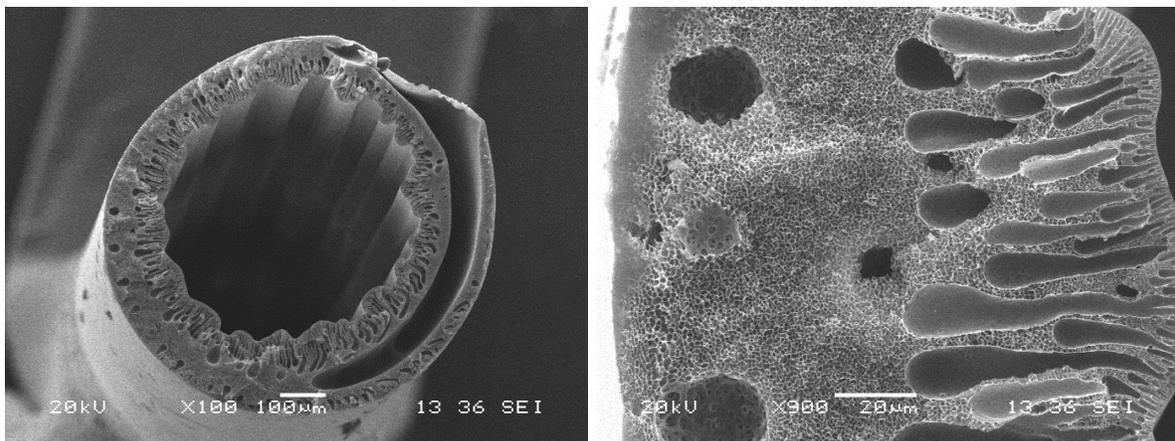
El mecanismo de formación de macro huecos es incierto y ha sido tema de debate entre los investigadores, algunas teorías explican que puede deberse a mecanismos difusivos de convección soluto-capilar, intrusión de no solvente por rotura de piel en zonas de inestabilidad local, presión osmótica, inestabilidad por grandes diferencias de potencial químico entre la solución polimérica y el **NS** entre otros, pero según Widjojo y Chung [47]

es probable que no ocurra un solo mecanismo sino que sucedan varios mecanismos a la vez. Dichos macro huecos son considerados defectos estructurales de la membrana y es preferible no tenerlos [23] [5]. En nuestro estudio el efecto se observa en todas las membranas, como se muestra en la figura 3.2.

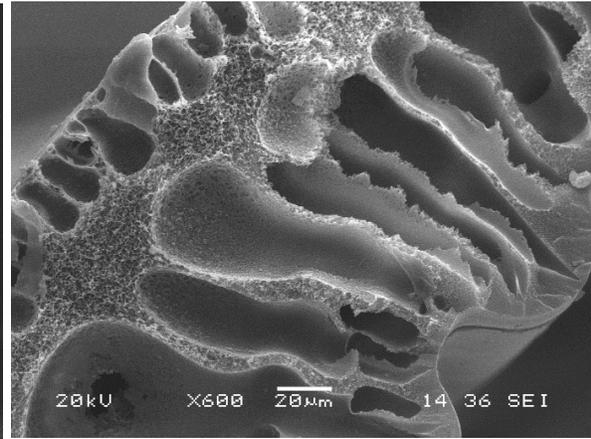
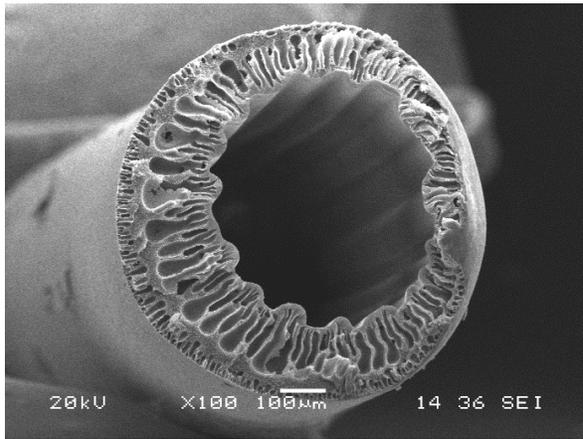
M1



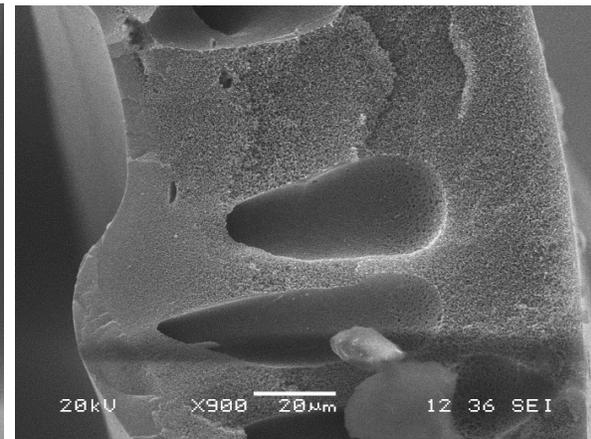
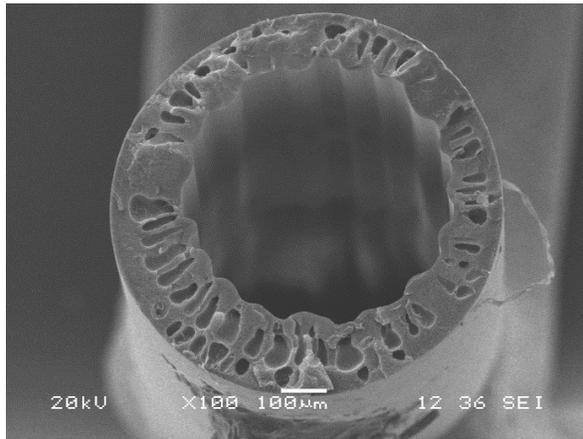
M2



M3



M4



M5

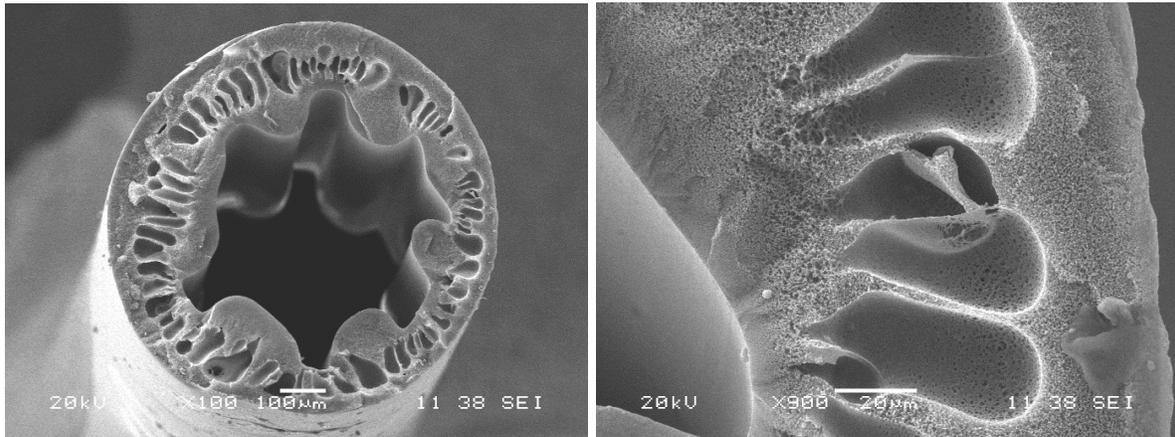


Figura 3.2 Imágenes transversales MEB de membranas a acercamiento de 100X y 900X, qué corresponden a las membranas M1 de **PSF** con **NS** agua, M2 de **PSF** en **NS A/I** y **A/A/I**, M3 de mezcla **PFS/PFSS_{GS12%}** en **NS A/I** y **A/A/I**, M4 de mezcla **PFS/PFSS_{GS23%}** en **NS A/I** y **A/A/I** y M5 de mezcla **PFS/PFSS_{GS35%}** en **NS A/I** y **A/A/I**.

Al comparar las membranas M1 con M2 vemos como en la M1 existen dos franjas de macro huecos, una localizada en cercanía de la pared interior y otra localizada en cercanía a la pared exterior debido probablemente a un **DM** rápido, tanto en el interior como en el exterior, ocasionado por el agua como agente **NS** fuerte, este proceso se encuentra ampliamente referenciado en la literatura sobre el tema [11] [41] [9]. La franja de macro huecos interna apunta hacia el interior y la franja de macro huecos externa hacia el exterior.

En la membrana M2 los macro huecos se limitan sólo a una franja cercana a la pared interior, que asimismo apuntan a la dirección interior, evidenciando que la formación de macro huecos empieza por dentro, donde la tasa de precipitación es lo suficientemente alta, debido a la fuerza que le da el agua al **NS A/A/I**. Estos macro huecos son sustancialmente reducidos por la parte externa gracias al **DM** ralentizado por un **NS** más débil como el **A/I**.

Una morfología parecida a la M2, donde los macro huecos apuntan con dirección hacia adentro y aparece sólo una franja de macro huecos cerca de la pared interna de la membrana (debido a la intrusión de **NS** con agua **A/A/I** por el centro), se presenta en las membranas hechas con mezcla de polímero M3, M4 y M5 con **GS** de 3.6%, 6.9% y 10.5%

respectivamente. Sin embargo, al observarlas, es posible diferenciarlas entre ellas debido a que, a medida que es sulfonada la membrana, los procesos de **DM** y gelación se ven gradualmente afectados en mayor o menor medida, respectivamente. Por ejemplo, al empezar a sulfonar las membranas aparece una franja de tipo esponjoso y relativamente porosa pegada a la pared interna de la membrana, la cual se hace cada vez más gruesa conforme aumenta el **GS**. Según la teoría, esta franja sucede por un **DM** ralentizado, lo cual es explicable, pues empieza la franja por la parte de la pared interior de la membrana, por donde hacen contacto los grupos sulfónicos con el agente **NS A/AI**. Debido al ensanchamiento de la franja esponjosa conforme aumenta el **GS**, observamos que la franja de macro huecos se desplaza cada vez más hacia el centro de la sección transversal de la membrana. Al parecer estos macro huecos se forman sobre la franja de la membrana en formación lo suficientemente solidificada [23], y es por esto que vemos que conforme aumenta el grado de sulfonación, dicha franja se encuentra más hacia el centro de la sección transversal de la membrana, debido a que ésta alcanza dicha solidificación más tardíamente debido al retardamiento de los dos procesos que influyen en la formación de la **MFH** el de **DM** y gelación. En este sentido, en las zonas más solidificadas es donde comienza la inestabilidad local, donde ocurre una ruptura de la superficie, que da lugar a la formación de pequeños canales por donde comienza la intrusión de **NS**, lo que implica el desplazamiento de la solución viscosa (la polimérica), por una menos viscosa (el **NS**) [23], como se describe en la figura 3.4.

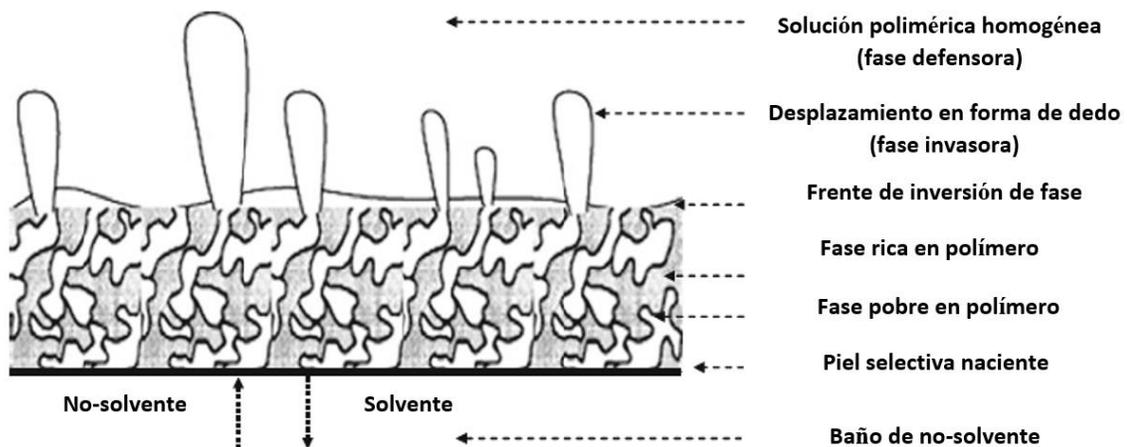


Figura 3.3 Imagen representativa de la formación de macro huecos [23]

Otro aspecto que observar en las morfologías obtenidas de las membranas es el tipo de estructura que se da alrededor de los macro huecos en la matriz, o en las paredes. En las membranas M1 y M2, se aprecia una similitud de sus morfologías con estructuras celulares uniformes en casi toda la matriz debido a un **DM** y gelación rápida.

En las membranas M3, M4 y M5, debido al aumento en los **GS** y consecuente ralentización de la **DM** y gelificación, se observa una asimetría morfológica más marcada que en las membranas M1 y M2. Pues se aprecia partiendo de la pared interna hacia la externa un cambio de estructura de esponjosa con porosidades relativamente finas a una más abiertas mientras que desaparece casi por completo la morfología celular en M4 y M5 pero sigue observándose en la membrana M3.

Otro aspecto importante del análisis de **MEB** es la simetría de su circunferencia interior y exterior, así como los grosores de las paredes. La membrana de fibra hueca M1 es la que tiene una mejor simetría, pues fue la única que no presentó ondulación de la circunferencia interna. Existen varias teorías que tratan de explicar el ondulamiento de las paredes en **MFH**; por ejemplo, en un estudio realizado por Ngoc Lieu Le y colaboradores, [48] se explica que el fenómeno se origina cuando la carcasa cilíndrica interior elástica se flexiona en varias ondas circulares, como en la figura 3, cuando la presión radial externa total alcanza sus valores críticos. Esta presión es la suma de la presión parcial generada por el fluido interno,

por el flujo de fluido, con densidad variable en la región media y por la contracción del polímero externo.

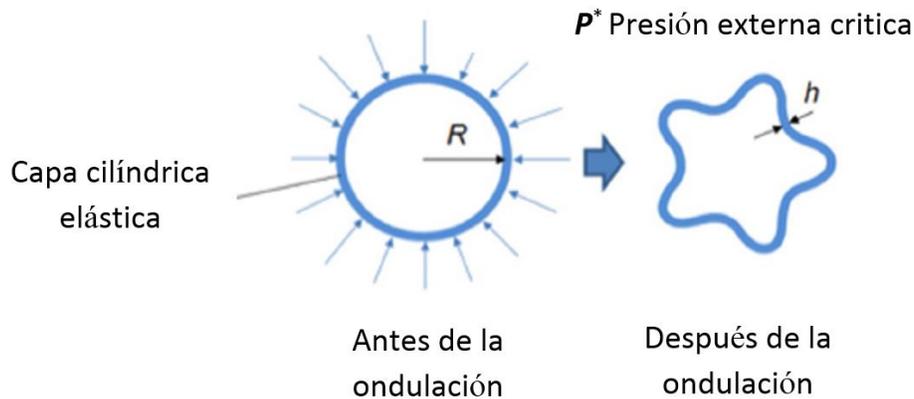


Figura 3.4 Ondulación de la pared en una MFH. [48]

El estudio muestra que este fenómeno puede estar relacionado con factores termodinámicos, cinéticos y reológicos que inducen en la elasticidad de la piel de la membrana en formación. Una elasticidad alta en fases tempranas del proceso de formación de **MFH** sucede cuando por la parte termodinámica y cinética suceden altas velocidades de precipitación y coagulación y viceversa sucede para el caso contrario. Este factor pareciese explicar el efecto observado en nuestras membranas, puesto que se observa dicho ondulado en mayor medida conforme se ralentiza el proceso de formación de membrana, pues no se presenta ondulación en el extremo donde sucede una tasa **DM** y gelación general más elevada, como en la M1, mientras que se observa el efecto más severo en la membrana con la tasa la **DM** y gelación se ve más ralentizada, por ejemplo, en la **MFH** M5.

Por último, en el análisis de imágenes **MEB** se pudo observar que hay concordancia en cuanto a las dimensiones obtenidas de las membranas y las descritas en la literatura para **MFH**, pues las membranas obtenidas tuvieron diámetros interiores mayores a 0.25 mm, con diámetros exteriores menores a 1mm para todas las membranas. [22].

3.5 Análisis por energía dispersiva de rayos X (EDS)

Los resultados del estudio de **EDS** se muestran en la tabla 3.3, aquí se observan las secciones transversales de las membranas M1 y M2, que sirven sólo como referencia, pues en estas membranas no se esperaría ver desplazamiento alguna de grupos sulfónicos, pues estas fueron hechas con polímero puro (sin presencia de grupos sulfónicos), por lo que no se observa variación significativa (sólo la correspondiente a la sensibilidad del equipo) en el porcentaje de azufre atómico, en sus regiones transversales. En cuanto a las membranas hechas a partir de mezclas, M3, M4 y M5; se tenía la duda de si podría haber desplazamiento de grupos sulfónicos hacia alguna región en forma predominante, debido a la afinidad preferencial de los grupos sulfonados con el agua que contiene el **NS** interior **A/AI**. En el estudio se puede observar que para las membranas M3 y M4 no existe desplazamiento evidente, sólo en la M5, donde se logra ver claramente mayor concentración de azufre atómico en su sección interna. Una posible explicación del fenómeno tendría que ver con el hecho de que mientras más sulfonado está el polímero más se retarda el **DM** y la gelación, el tiempo de retraso es suficiente para que la parte sulfonada de la mezcla se reoriente hacia la dirección por donde sucede la intromisión del líquido **NS** con el que tiene más afinidad, en este caso el **A/AI**.

Tabla 3.3 Concentración de azufre atómico en área transversal de membrana

<i>Id</i>	<i>Área transversal externa</i>	<i>Área transversal media</i>	<i>Área transversal interna</i>
	S (%)	S (%)	S (%)
<i>M1</i>	6.5	7.6	6.6
<i>M2</i>	8.2	8.3	7.3
<i>M3</i>	7.2	7.1	6.1
<i>M4</i>	7.5	7.2	7.7
<i>M5</i>	7.1	7.4	16.8

Identificación=id, azufre=S

3.6 Radio máximo de poro, radio promedio de poro, porosidad y permeabilidad al agua pura (PAP)

Los resultados de las pruebas de porosidad, tamaño de poro máximo, tamaño de poro promedio y permeabilidad de agua pura **PAP** se muestran en la tabla.3.4

Tabla 3.4 Resultados de tamaños de poro, permeabilidad de agua pura y porosidad

Radio de poro						
Técnica	Punto de burbuja		Ecuación Guerout E.F			
Id	Punto burbuja (Bar)	Radio de poro mas grande (µm)	Presión de prueba (bar)	Radio de poro promedio (µm)	PAP (L/m ² *Bar*hr)	Porosidad (%)
M1	7.6	0.0570	10	0.0053	1.5	35%
M2	9.3	0.0470	10	N/A	N/A	72%
M3	2.3	0.1910	10	0.0094	6.8	73%
M4	2.1	0.2030	10	0.0091	5.3	71%
M5	1.6	0.2740	3	0.0167	20.5	79%

Identificación=Id, no aplica=N/A, permeabilidad agua pura=PAP

A partir de estos resultados podemos ver una diferencia clara respecto a los valores que se obtienen de las membranas **MFH** preparadas con los polímeros puros M1 y M2 con respecto a los valores de las membranas obtenidas a partir de mezcla de polímeros M3, M4 y M5 con una brecha muy marcada entre ellos, pues se observa que en las membranas del primer grupo se obtienen los valores menores de radio de poro, radio promedio de poro, flujo de agua y porosidad, debido a lo observado en la morfología de la sección de **MEB** sección 3.2, puesto que las membranas preparadas a partir de los polímeros que carecen de grupos sulfónicos, a la hora de hacer su inversión de fase, tienen una **DM** y tiempo de gelación mucho más altos y por ende la dinámica de formación de la capa selectiva e interna de la membrana es más rápida y se contrae más al formarse, surgiendo así estructuras con menor porosidad y menores tamaño de poro. Debido a estos cambios estructurales vemos patrones de las permeabilidades de agua, los cuales se incrementan al aumentar el **GS** debido también al hecho de que son más hidrofílicas.

Al analizar el primer grupo de membranas con polímero puros M1 vs M2, vemos que en la membrana M2, no se logró obtener resultados de **PAP** y radio promedio de poro, debido a que la presión a la que se encontró el primer poro (el punto de burbuja) estaba muy cerca

a la presión máxima de prueba: 10 bar, por lo que no se encontró una distribución de poros que hiciera posible permear agua a esa presión, lo que indica que requiere presiones más altas para lograr la permeación de agua, las cuales están fuera del rango que se puede manejar en nuestro sistema experimental. Al comparar la porosidad entre ambas vemos que la M2 tiene poros pequeños, aunque en mayores cantidades que la M1, la cual tiene menor porosidad, pero muestra poros más grandes, por lo que, a pesar de ser menos porosa, se logra un mayor **PAP** que en la membrana M2.

Al comparar los datos de las membranas preparadas usando la mezcla de polímeros sulfonados y no sulfonados, destaca la similitud en los resultados entre las membranas M3 y M4 en las 4 mediciones, que siguen la tendencia esperada respecto al tamaño de poro, siendo más pequeños los de la M3 respecto a la M4. Con respecto al tamaño de poro promedio, **PAP** y porosidad, la tendencia esperada no se cumple, pues son ligeramente mayores los de la M3 que los de la M4. En este sentido la **PAP** mayor en la M3 muy probablemente se deba a su mayor porosidad y tamaño de poro promedio respecto a la M4. Otro factor que influye en este resultado es la estructura, pues en la M3 se encuentran más y mayores macro huecos lo cual, de acuerdo a varios reportes, [11] [49] [50] favorece a una menor resistencia hidrodinámica, por lo que se logra mayor **PAP** a pesar de ser menos hidrofílica.

Por último, la membrana M5 destaca sobre todas las demás debido al aumento en el **GS**, con las estructuras más esponjosas por el **DM** más ralentizado y con los poros más grandes por la gelificación más ralentizada; por esto y por la mayor hidrofiliidad, es que los 4 resultados obtenidos en este estudio son mayores que los que presentan las otras 4 membranas de la Tabla 3.4. Fue tanta la diferencia de esta membrana M5, que las pruebas de radio de poro promedio y **PAP** se realizaron a presión de 3 bar, debido a que su morfología y resistencia mecánica no le permitieron resistir los 10 bar de prueba de las otras membranas, como se indica en la Tabla 3.4.

3.7 Resultados pruebas mecánicas

En el proceso de tratamiento de agua mediante **MFH**, los esfuerzos de tensión en la dirección longitudinal ocurren cuando el agua fluye a lo largo de la fibra hueca, tanto en la

filtración normal como en el los retrolavados. Además, durante el lavado de **MFH** asistido por aire puede ocurrir este tipo de esfuerzo en los extremos de las fibras huecas que se encuentran fijados. [51]

Aunque las pruebas de tensión son el método más utilizado para medir las propiedades mecánicas de las membranas, actualmente no existe una prueba estándar [52].

Bajo la suposición de que las propiedades transversales y longitudinales son similares cuando ocurre la isotropía de la fibra, las pruebas a tensión se pueden utilizar para representar un valor teórico de presión de estallido de la fibra cuando se expone a altas presiones internas, mientras que el módulo de Young da información de la deformación bajo presión [53].

Tabla 3.5 Resultados de pruebas mecánicas, módulo elástico y máxima tensión

<i>Id</i>	<i>Módulo elástico MPa</i>	<i>Máxima tensión toda el área MPa</i>
<i>M1</i>	<i>464</i>	<i>16.5</i>
<i>M2</i>	<i>298</i>	<i>6.1</i>
<i>M3</i>	<i>179</i>	<i>5.4</i>
<i>M4</i>	<i>135</i>	<i>4.0</i>
<i>M5</i>	<i>117</i>	<i>4.3</i>
Identificación=id		

En estos resultados se puede observar una clara tendencia al comparar las membranas hechas de **PFS** con las hechas con mezcla de **PFS/PFSS**, en las cuales se ve claramente que las membranas preparadas a partir de la mezcla tienen un menor desempeño en comparación con las membranas de **PFS**. El resultado coincide con el hecho de que la membrana M5 no resistió los 10 bar de presión que sí se lograron usar en las otras membranas para la prueba de flujo de agua.

La membrana M1 destaca de manera notable al compararla con la membrana M2, hecha del mismo polímero puro **PFS**, pues la membrana M1 sobrepasa considerablemente la resistencia a la tensión y el módulo elástico de la M2, a pesar de tener dos franjas de macro huecos en lugar de una. En este caso vemos una contradicción con la teoría, pues se prefieren morfologías con la menor cantidad de macro huecos y más esponjosas para aumentar la resistencia de estas; sin embargo, varios estudios muestran este tipo de contradicciones en pruebas similares, por lo que habría que tomar estos resultados con cautela. Una posible explicación de los resultados obtenidos tendría que ver con los resultados de porosidad, pues la membrana M1 tuvo una porosidad menor comparada con sus contrapartes (casi 50% menor), así como su área total transversal, por lo que su resistencia podría deberse a la estructura más compacta y densa debido a la precipitación y coagulación más rápida.

En las membranas hechas con mezcla **PFS/PFSS** vemos una tendencia a disminuir en los valores del módulo elástico y una resistencia a la tensión conforme aumenta el **GS**, esto debido a que en gran medida las propiedades mecánicas de la parte sulfonada de las membranas se ven afectadas por el incremento en la flexibilidad de las cadenas al aumentar el volumen libre entre cadenas debido a los grupos sulfónicos pendientes en la cadena. Además, un mayor **GS** del polímero hace que tenga una mayor capacidad de absorción de agua (hinchamiento entre cadenas), lo que eventualmente afecta aún más sus propiedades mecánicas. [50]. La discordancia entre el comportamiento longitudinal y transversal por la anisotropía de la fibra se hace patente en los resultados de máxima tensión de la membrana M5, pues la posicionan en la misma condición de sus contrapartes M3 y M4, lo que supondría que tiene una resistencia a la presión similar a la de éstas, si la fibra fuera isotrópica, pero gracias a la experimentación, sabemos que para esta membrana fue necesario hacer pruebas a 3 bar y no a los 10, debido a que no resistía dicha presión. A partir de los resultados obtenidos, se puede decir que un factor que afecta en la menor resistencia mecánica de la membrana M5 está relacionada con su mayor porosidad.

3.8 Resultados de adsorción estática de albúmina de suero bovino (**ASB**)

A partir de los datos de la prueba de **ASB** estática de la tabla 3.6 podemos ver resultados muy similares respecto a la adsorción de las membranas hechas con **PFS** puro: M1 y M2,

en comparación con la membrana preparada con la mezcla que tiene el menor **GS** M3, pues no se ve una mejora en cuanto disminución de adsorción estática de **ASB**; sin embargo, conforme va aumentando el **GS** se puede apreciar que la presencia de los grupos sulfónicos hacen más hidrofílica la membrana, lo cual ayuda a crear una capa de agua sobre la superficie de la membrana que evita que la proteína se adsorba fácilmente, como se observa en los resultados de adsorción de las membranas M4 y M5.

Tabla 3.6 Resultados de pruebas de adsorción estática

<i>Id</i>	<i>% ASB (mg/cm²)</i>
<i>M1</i>	35
<i>M2</i>	36
<i>M3</i>	36
<i>M4</i>	34
<i>M5</i>	28
Identificación=id	
Albúmina de suero bovino=ASB	

3.9 Pruebas de antiensuciamiento dinámico

Los resultados de pruebas de antiensuciamiento dinámico mostrados en la tabla 3.7 muestran el desempeño de las membranas en cuanto a la adsorción de albumina de suero bovino y la propiedad de antiensuciamiento, donde se aprecia una brecha muy marcada respecto a los resultados obtenidos entre las membranas no sulfonadas y las que contienen grupos sulfónicos.

Tabla 3.7 Resultados de parámetros de retención total (**Rt**), relación de recuperación de flujo después de adsorción (**Rr**) y relación de recuperación de flujo (**Rrf**)

<i>Id</i>	<i>Rt</i>	<i>Rr</i>	<i>Rrf</i>
M1	0.81	0.22	41%
M2	N/A	N/A	N/A
M3	0.72	0.19	48%
M4	0.68	0.21	53%
M5	0.52	0.20	68%

Identificación= id, no aplica=N/A, retención total=RT, relación de recuperación de flujo después de adsorción=Rr, relación de recuperación de flujo=Rrf

Al analizar los tres parámetros calculados de la prueba **Rt**, **Rr** y **Rrf** de las 4 membranas, podemos observar la tendencia de mejora en antiensuciamiento conforme aumenta el grado de sulfonación. A esta deducción se llega si entendemos lo que significa cada parámetro; por ejemplo: un valor en el parámetro **Rt** elevado, significa que el flujo de agua con proteínas baja mucho en comparación con el flujo de agua pura, esto debido a factores de ensuciamiento en la membrana. El orden de las membranas según su valor en la tabla es M1>M3>M4>M5, lo que significa que la M1 es la que más baja su flujo, debido al ensuciamiento, y la M5 es la que menos baja su flujo, debido al poco ensuciamiento.

El valor **Rr** representa la relación que hay entre el valor de la resta del valor inicial menos el flujo recuperado después de la limpieza entre el valor del flujo inicial sin ensuciamiento. Por lo tanto, un valor alto indica que recupera muy poco el flujo del valor inicial, mientras que un valor bajo se acerca más al valor inicial con respecto al diferencial mencionado. Con respecto al orden de las membranas según su valor en la tabla M1>M3>M4>M5, la M1 es la que logra alcanzar en menor medida su valor inicial, mientras que la M5 es la que más lo alcanza.

Por último, en el valor **Rrf** vemos sólo la relación que hay entre el valor recuperado y el valor inicial, por lo que un valor alto representaría que el flujo después de limpieza se acerca más al valor inicial debido a una buena limpieza. El orden de las membranas según su valor en la tabla M5>M4>M3>M1, indican que la membrana con mejor antiensuciamiento es la

M5 y la peor la M1 confirmándose así que el aumento en el **GS** ayuda a la mejora en la propiedad de antiensuciamiento.

CAPÍTULO IV

CONCLUSIÓN

En la presente investigación se logró sulfonar **PFS** por el método de sulfonación directa con el agente sulfonante **CISTMS** en 3 grados de sulfonación 12%, 23% y 35%. A partir de **PFS** y **PFSS** se prepararon 5 tipos de membranas: dos con **PFS** (M1 y M2) y tres con mezcla de **PFS/PFSS**, variando el grado de sulfonación (M3, M4 y M5). En estas se utilizó el **NS** tradicional de agua en M1 y **NS** propuestos **A/AI** y **AI** en M2, M3, M4 y M5; todas preparadas por inversión de fase inducida por difusión por el método de hilado húmedo-seco con condiciones óptimas previamente determinadas.

A partir de la caracterización de las membranas se logró demostrar que los sistemas de **NS** propuestos, **A/AI** y **AI**, que se utilizaron para preparar **MFH** de **PFS** y mezcla **PFS/PFSS**, tienen las características que se requieren para obtener **MFH** para procesos de tratamiento de agua por **MF** con las membranas M3, M4 y M5 y para **UF** con la membrana M2 (en una presión superior a 10 bar). Dicha clasificación de procesos **MF** y **UF** fue asignada a cada membrana según los tamaños de poro obtenidos. Además, en todas las membranas se obtuvieron morfologías asimétricas que son adecuadas para ambos procesos.

Una desventaja encontrada en la utilización de los **NS** propuestos **A/AI** y **AI**, considerando los parámetros de preparación utilizados, es el ondulamiento de la carcasa interior (debido a la inversión de fase y vitrificación ralentizada que aumenta conforme al **GS**), puesto que en el mercado actual de **MFH** no se manejan las membranas onduladas.

Por medio de los resultados se pudo comprobar que para la membrana M5, es decir la más sulfonada de entre las preparadas en el estudio; se dio desplazamiento de grupos sulfónicos hacia la región interna de la membrana. Esto ocurrió gracias a la preferencia que tienen los grupos sulfónicos por el **NS** interior **A/AI**, en comparación con el **NS** exterior **AI**. Sin embargo, dicha segregación sólo ocurrió gracias a que el **DM** y vitrificación fueron lo suficientemente lentos para dar tiempo a la parte sulfonada de segregarse, teniendo como consecuencia el efecto de ondulamiento de la carcasa interior de manera más severa que el resto de las membranas.

En los resultados de las pruebas mecánicas a tensión (modulo elástico y máxima tensión) de las **MFH** de **PFS**, M1 y M2, se observa que, a pesar de que la M2 tiene menos macrohuecos que la M1, la M1 resultó tener un mejor desempeño. En cuanto al análisis de las membranas preparadas con los **NS** propuestos **A/AI** y **AI**, tal como estuvo previsto, se observa una tendencia a la disminución de sus propiedades, conforme el **GS** aumenta, esto se debe al el incremento en la flexibilidad de las cadenas al aumentar el volumen libre entre las mismas, como consecuencia de los grupos sulfónicos pendientes. Además, un mayor **GS** del polímero hace que tenga una mayor capacidad de absorción de agua (hinchamiento entre cadenas), lo que eventualmente afecta aún más sus propiedades mecánicas.

Los resultados muestran que al incrementar el grado de sulfonación en las membranas, la propiedad de antiensuciamiento se ve favorecida, resultando en menores grados de adherencia inicial de proteína, mejor recuperación de flujo de las mismas después del flujo de lavado, y por ende unas mejores propiedades de antiensuciamiento final.

Por último, en cuanto a las propiedades de transporte, fue posible observar una mejoría en el desempeño conforme aumenta el **GS** de las membranas cuando se utiliza el **NS** propuesto. Pero, al comparar el efecto del **NS** propuesto, **A/AI** y **AI**, vs el **NS** tradicional, agua, sobre **MFH** preparadas con **PFS**, se observó un mejor desempeño en aquella preparada con el **NS** tradicional.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] The world Bank, 15 Marzo 2016. [En línea].
Available: <http://www.worldbank.org/en/topic/water/overview>.
- [2] S. Madaeni; N. Ghaemi; H. Rajabi, Advances in polymeric membranes for water treatment, de *Advances in polymeric membranes for water treatment*, Woodhead publishing, Cambridge, 2015. p. 28.
- [3] T. Matsuura; K. Khulbe; C. Feng, Recent progresses in polymeric hollow fibermembrane preparation, characterization and applications, *Sep. Purif. Technol.*, 111,43-71, 2013.
- [4] M. Mulder, Basic Principles of Membrane Technology, Dordrecht: Kluwer academic publisher, 1996.
- [5] N. Peng; N. Widjojo; P. Sukitpaneenit; M. Teoh; G. Lipscomb; T. Chung; J. Lai, Evolution of polymeric hollow fibers as sustainable technologies: Past, present, and future, *Prog. Polym. Sci.* 37,1401-1424, 2012.
- [6] X. Shi; G. Tal, N. Hankins; V. Gitis, Fouling and cleaning of ultrafiltration membranes: A review, *Journal of Water Process Engineering*, 1,121-138, 2014.
- [7] P. Zhong; X. Fu; T.-S. Chung; M. Weber; C. Maletzko, Development of Thin-Film Composite forward Osmosis Hollow Fiber Membranes Using Direct Sulfonated Polyphenylenesulfone (sPPSU) as Membrane Substrates, *Environ. Sci. Technol.* 47,7430-7436, 2013.
- [8] N. Widjojo; T.-C. Chung; M. Weber; C. Maletzco; V. Warzelhan, «The role of sulphonated polymer and macrovoid-free structure in the support layer for thin-film composite (TFC) forward osmosis (FO) membranes, *Journal of membrane Science*, 238, 214-233, 2011.
- [9] Y. P. Tang; N. Widjojo; T. S. Chung; M. Weber; C. Maletzko, Nanometric Thin Skinned Dual-Layer Hollow Fiber Membranes for dehydration of isopropanol, *AIChE J.*, 59,2943-2956, 2013.

- [10] L.Arockiasamy, Separation of proteins and antifouling properties of polyphenylsulfone based mixed matrix hollow fiber membranes, *Sep. Purif. Technol.*, 174, 529-543, 2016.
- [11] S. Doi; K. Hamanaka, Pore Size Control Technique in the Spinning of Polysulfone Hollow Fiber Ultrafiltration membranes, *Desalination*, 80, 167-180, 1991.
- [12] I. Koyuncu; R. Sengur; T. Turken; S. Guclu; M. Pasaoglu, Advances in water treatment by microfiltration, ultrafiltration, and nanofiltration, de *Advances in membrane technologies for water treatment*, B. Angelo; C. Alfredo; R. Navin, Ed Woodhead publishing, Cambridge, 2015., p. 108.
- [13] American water works association , Microfiltration and ultrafiltration membranes for drinking water, Denver, CO: American water works association, 2005.
- [14] P. Aptel, Membrane pressure driven processes in water treatment, de *Membrane Processes in Separation and Purification*, NATO ASI series, 1989. 263-282.
- [15] H. Strathmann; L. Giorno; E. Drioly, An introduction to membrane science and technology, CONSIGLIO NAZIONALE DELLE RICERCHE, Roma, 2006.
- [16] H. Strathmann, Cribme.com, 23 Septiembre 2018. [En línea].
Available: <http://cribme.com/cu/data/Chemical%20Engineering/Membrane%20Science%20&%20Technology/wholedocument1.pdf>.
- [17] Pure aqua inc. [En línea]. Available: <https://www.pureaqua.com/nanofiltration-nf-systems/>. [Último acceso: 12 noviembre 2018].
- [18] H. Shon; S. Phuntsho; D. Chaudhary; S. Vigneswaran; J. Cho, Nanofiltration for water and wastewater treatment a mini review, *Drink. Water Eng. Sci*, vol,6, 47-53, 2013.
- [19] OnlineMBR, [En línea]. Available: <http://onlinembr.info/membrane-process/classification-of-membranes-according-to-pore-size/>. [Último acceso: 12 Noviembre 2018].
- [20] K. Scott, Industrial membrane separation technology, Springer Science+Business Media, Tullamore, 1996.

- [21] Porex filtration group, [En línea].
Available:<http://www.porexfiltration.com/downloads/lime-softening-case-study/>.
[Último acceso: 15 Marzo 2019].
- [22] I. Moch, Desware (Encyclopedia of desalination and water resources), 15 Mayo 2017..
[En línea]. Available: <http://www.desware.net/Sample-Chapters/D05/D09-006.pdf>.
- [23] J. Ren; R. Wang, Preparation of Polymeric Membranes, de *Membrane and Desalination Technologies*, Springer, 2011. 47.
- [24] Forward Osmosis Tech, [En línea].
Available:<http://www.forwardosmosistech.com/hollow-fiber-forward-osmosis-membrane-modules/>. [Último acceso: 15 Marzo 2019].
- [25] H. Tompa, Polymer solutions, Butterworths Scientific Publications, London, 1956.
- [26] H. Strathmann; P. Scheible; R. Baker, A rationale for the preparation of Loeb–Sourirajan-type cellulose acetate membranes., *J Appl Polym Sci*, 15,811-828, 1971.
- [27] A. Michaels, US Patent 3,615,024, 1971.
- [28] M. Lee; Z. Wu; K. Li, Advances in ceramic membranes,» de *Advances in membrane technologies for water treatment*, B. Angelo; C. Alfredo; R. Navin, Ed, Woodhead Publishing,Cambridge, 2015, 44.
- [29] B. Van Der Bruggen; C. Vandecasteele; T. Van Gestel; W. Doyen; R. Leysen, A review of pressure-driven membrane processes in wastewater treatment and drinking water production, *Environ. Prog*, 22,46-56, 2003.
- [30] Solvay,"asking more from chemistry", 25 julio 2017. [En línea]. Available: http://www.solvay.com/en/binaries/Radel-PPSU-Veradel-PESU-Acudel-PPSU-Design-Guide_EN-227541.pdf.
- [31] H. Susanto «research gate,» 18 septiembre 2018. [En línea]. Available: https://www.researchgate.net/publication/29800303_Fouling_study_in_ultrafiltration_-_mechanism_and_control_via_membrane_surface_modification.

- [32] P. Aimar; M. Meireles; P. Bacchin; V. Sanchez, Fouling and concentration polarization in ultrafiltration and microfiltration, de *Membrane Processes in Separation and Purification*, Belgica, NATO ASI series, 1989, 27-58.
- [33] W. Sun; J. Liu; H. Chu; B. Dong, Pretreatment and membrane hydrophilic modification to reduce membrane fouling, *Membranes*,3, 226-242, 2013.
- [34] M. A. Yam-Cervantes; J. L. Santiago-García; M. I. Loría-Bastarrachea; S. Duarte-Aranda; F. Alberto Ruiz-Treviño; M. Aguilar-Vega, Sulfonated polyphenylsulfone asymmetric membranes: Effect of coagulation bath (acetic acid-NaHCO₃/isopropanol) on morphology and antifouling properties, *Appl. Polym. Sci.*, 134,1-10, 2016.
- [35] L.-F. Fang; N. Kato; H.-Y. Yang; L. Cheng; S. Hasegawa; S. Jeon; H. Matsuyama, Evaluating the Antifouling Properties of Poly(ether sulfone)/Sulfonated Poly(ether sulfone) Blend Membranes in a Full-Size Membrane Module, *Ind.Eng.Chem.Res.*, 2018.
- [36] K. Wang; T.-S. Chung, Developing thin-film-composite forward osmosis membranes on the PES/SPSf substrate through interfacial polymerization, *AIChE Journal (American Institute of Chemical Engineers)*, 8, 3, 2012.
- [37] M. A Yam-Cervantes, *Membranas basadas en polisulfona sulfonada para ultrafiltración y ósmosis inversa*, Tesis doctoral, Centro de Investigación científica de Yucatán, Mérida, 2016.
- [38] Hansen solubility parameters, [En línea]. Available: <https://www.hansen-solubility.com/HSP-science/solvent-blends.php>. [Último acceso: 20 Julio 2018].
- [39] C. M. Hansen, Hansen solubility parameters, A users handbook 2nd ed, CRC Press, New York 2007.
- [40] D. van Krevelen; K. te Nijenhuis, Properties of Polymers, Elsevier,Amsterdam, 2009.
- [41] S. Darvishmanesh; F. Tasselli; J. Jansen; E. Tocci; F. Bazzarelli; P. Bernardo; P. Luis; J. Degreve; E. Drioli; B. Van der Bruggen, Preparation of solvent stable polyphenylsulfone hollow fiber nanofiltration, *J. Membr. Sci.*384,89-96, 2011.

- [42] K. Praneeth; S. Bhargava; J. Tardio; S. Sridhar, Design of novel ultrafiltration systems based on robust polyphenylsulfone hollow fiber membranes for treatment of contaminated surface water, *Chem. Eng. J.*, 248,297-306, 2014..
- [43] K. Praneeth; et al, Design of novel ultrafiltration systems based on robust polyphenylsulfone hollow fiber membranes for treatment of contaminated surface water, *Chemical Engineering Journal*, 218,297-306, 2014.
- [44] E. Yuliwati; A. Ismail; T. Matsuura; M. Kassim; M. Abdullah, Characterization of surface-modified porous PVDF hollow fibers for refinery wastewater treatment using microscopic observation, *Desal*,283, 206-213, 2011.
- [45] N. Peng; T.-C. Chung; K. Y. Wang, Macrovoid evolution and critical factors to form macrovoid-free hollow fiber membranes, *J. Membr. Sci.*318, 363-372, 2008.
- [46] N. Widjojo; T.-S. Chung; M. Weber; C. Maletzko; V. Warzelhan, A sulfonated polyphenylenesulfone (sPPSU) as the supporting substrate in thin film composite (TFC) membranes with enhanced performance for forward osmosis (FO), *Chem. Eng. J.*,220,15-23, 2013.
- [47] N. Widjojo; T. S. Chung, Thickness and Air Gap Dependence of Macrovoid Evolution in Phase-Inversion Asymmetric Hollow Fiber Membranes, *Ind. Eng. Chem.Res.*, vol. 45, 7618-7626, 2006.
- [48] N. Ngoc, Lieu; Dooli, Kim; Suzana, P. Nunes Evolution of regular geometrical shapes in fiber lumens, 20 agosto 2017. [En línea].
Available: <https://www.nature.com/articles/s41598-017-09134-z>.
- [49] N. Widjojo; T.-S. Chung, M. Weber; C. Maletzco; V. Warzelhan, A sulfonated polyphenylenesulfone (sPPSU) as the supporting substrate in thin film composite (TFC) membranes with enhanced performance for forward osmosis (FO), *Chem. Eng. J.* 220,15-23, 2013.
- [50] L.-F. Fang; S. Jeon; Y. Kakihana;J.-i. Kakehi; B.-k. Zhu; H. Matsuyama; S. Zhao, Improved antifouling properties of polyvinyl chloride blend membranes by novel phosphate based-zwitterionic polymer additive, *J Membran Sci*,528,326-335, 2017.

- [51] C. Liu, Integrity testing for low pressure membranes, American water works association, Denver, 2012.
- [52] K. Wang; N. Hilal; A. A. A. Ismail; M. k.Khraisheh, Mechanical characterization of Membranes, de *Membrane characterization*, Elsevier, 2017,. 259-306.
- [53] F. Tasselli; J. Jansen; F. Sidari; E. Drioli, Morphology and transport property control of modified poly(ether ether ketone) (PEEKWC) hollow fiber membranes prepared from PEEKWC/PVP blends: influence of the relative humidity in the air gap, *j.memsci*, 255,13-22, 2005.
- [54] L.Yang; Y. Xigui; S. Zhang; R, Jiannan;Y. Lialong Synthesis of sulfonated polyphenylsulfone as candidates for antifouling ultrafiltration membrane, *Separation and purification technology*, pp. 98: 298-307, 2012