



Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C.

Posgrado en Materiales Poliméricos

**“MEMBRANAS BASADAS EN POLISULFONA
SULFONADA PARA ULTRAFILTRACIÓN Y
ÓSMOSIS INVERSA”**

(TESIS)

Tesis que presenta

M. en C. MARCIAL ALFREDO YAM CERVANTES

En opción al título de

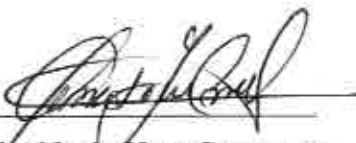
DOCTOR EN CIENCIAS

(MATERIALES POLIMÉRICOS)

Mérida, Yucatán, Diciembre 2016

DECLARACIÓN DE PROPIEDAD

Declaro que la información contenida en la sección de Materiales y Métodos Experimentales, los Resultados y Discusión de este documento proviene de las actividades de experimentación realizadas durante el período que se me asignó para desarrollar mi trabajo de tesis, en las Unidades y Laboratorios del Centro de Investigación Científica de Yucatán A.C., y que a razón de lo anterior y en contraprestación de los servicios educativos o de apoyo que me fueron brindados, dicha información, en términos de la Ley Federal del Derecho de Autor y la Ley de la Propiedad Industrial, le pertenece patrimonialmente a dicho Centro de Investigación. Por otra parte, en virtud de lo ya manifestado, reconozco que de igual manera los productos intelectuales o desarrollos tecnológicos que deriven o pudieran derivar de lo correspondiente a dicha información, le pertenecen patrimonialmente al Centro de Investigación Científica de Yucatán A.C., y en el mismo tenor, reconozco que si derivaren de este trabajo productos intelectuales o desarrollos tecnológicos, en lo especial, estos se regiran en todo caso por lo dispuesto por la Ley Federal del Derecho de Autor y la Ley de la Propiedad Industrial, en el tenor de lo expuesto en la presente Declaración.



Marcial Alfredo Yam Cervantes

Mérida Yucatán a Diciembre del 2016

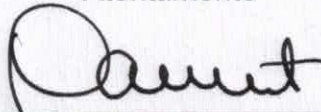
CENTRO DE INVESTIGACIÓN CIENTÍFICA DE YUCATÁN, A. C.
POSGRADO EN CIENCIAS EN MATERIALES POLIMÉRICOS



RECONOCIMIENTO

Por medio de la presente, hago constar que el trabajo de tesis de **MARCIAL ALFREDO YAM CERVANTES** titulado: “**MEMBRANAS BASADAS EN POLISULFONA SULFONADA PARA ULTRAFILTRACIÓN Y ÓSMOSIS INVERSA**” fue realizado en la Unidad de Materiales, dentro de la línea de investigación “materiales para aplicación especializada” del Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C. bajo la dirección del **Dr. Manuel de Jesús Aguilar Vega**, perteneciente al Programa de Doctorado en ciencias del Posgrado en Materiales Poliméricos, del Centro.

Atentamente



Dr. Manuel Martínez Estévez
Director de Docencia

Mérida, Yucatán, México, a 13 de diciembre de 2016.

Agradecimientos

Agradezco a Dios por darme la fortaleza y salud para poder alcanzar una meta más 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. 344563 para realizar mis estudios de posgrado.

A mi asesor de tesis, Dr. Manuel de Jesús Aguilar Vega:

Por aceptarme en su grupo de trabajo, por su confianza, por su paciencia y compartir su conocimiento y enseñanza, los cuales ayudaron a cumplir nuestras expectativas durante todo el desarrollo del trabajo. Pero en especial agradezco su valioso tiempo brindado, su amistad y guía, ya que usted es un ejemplo a seguir.

Comité tutorial:

Dra. Daniella Pacheco Catalán, por sus comentarios, confianza, demostrarme que las oportunidades hay que tomarlas y hacerlas efectivas para alcanzar metas.

Dr. Francisco Alberto Ruiz Treviño, por sus consejos, comentarios, su confianza y amistad brindada.

Revisores de tesis:

Dr. José Luis Santiago García, por su valioso tiempo brindado, compartir sus conocimientos, los cuales fueron el soporte para el desarrollo de mi trabajo de tesis, por su gran amistad.

Dra. Yamile Pérez Padilla, por su apoyo técnico, su amistad y su tiempo para la revisión de la tesis.

Dra. María O. González Díaz, por formar parte de los revisores de este trabajo, soporte moral, económico y su amistad brindado.

Dr. Cristian Carrera Figueiras, por sus comentarios y su valioso tiempo en la revisión de este trabajo de tesis.

Técnicos:

A la M.C. **María Isabel Loría Bastarrachea**, un agradecimiento especial por realizar todas las caracterizaciones y las facilidades prestadas para desarrollar este trabajo, pero sobre todo por su amistad incondicional. Al Q.I. **Santiago Duarte Aranda**, por su tiempo prestado para realizar los análisis de SEM y su amistad. Al Ing. **Javier Cauch Cupul** por su apoyo técnico en las pruebas de caracterización de ángulo de contacto. A Ing. **César Martín** por su apoyo en las pruebas de microscopio. A la Q.I. **Rossana Faride Vargas Coronado**, por su apoyo técnico en las pruebas de espectroscopia por UV-vis.

Amigos de la unidad de Materiales poliméricos:

Dr. José Manuel Cervantes, Dr. Gonzalo Canche, Dr. Hugo Carrillo, Dr. Wilberth Herrera, Dr. Alejandro May. En especial a Silvia Pasos Cachón, Secretaria de la Unidad de Materiales por su apoyo administrativo y amistad.

A mis amigos del laboratorio de membranas:

Lizzie Lugo Herrera, Rita Sulub Sulub, Alejandra Gutierrez, Zujey Cuevas Carballo, Rodrigo Canto Acosta, Gloria Acá Acá, José Manuel Pérez francisco, Oscar Pan, Alejandra Marrufo, Janette Pimienta, Zaritma Montejo, Angel Montes, Zazil Corso, Wilbert Rodríguez, Mauricio HuHm, Cynthia Xix, Paulina Varguez, Carlos por su apoyo moral y por compartir sus conocimientos.

Amigos de generación:

Celín Lozano por compartir su conocimiento, apoyo técnico y amistad, Ariana Dzul, Roberto Anaya, David Cisneros, Ena Bolaina, Alfonzo Can, Víctor Ley, Mario Dzul, Mario Muñoz, María José Cabrera, Andrés Solís, Nora Moo y a todos aquellos amigos y compañeros que de una forma u otra me apoyaron durante todo este tiempo Gracias por su amistad.

Dedicatorias:

Este trabajo está dedicado a mis padres, las personas que me dieron la vida, su amor, paciencia y enseñarme que la constancia y perseverancia siempre nos recompensa.

Marcial Yam y María del Socorro Cervantes.

A las personas de quienes recibí todos estos años cariño, paciencia, apoyo y me han permitido ser parte de su familia y considero como mis segundos padres.

Alfredo Navedo y Mirna Ávila

Hijas: Beatriz Eugenia, María Isabel, Marta, Gabriela.

A mis hermanas y hermanos por su cariño, apoyo y ayuda moral:

María de Jesús, Carmen, Leidy, Aurora, Teresa, Carlos E., Luis H., Manuel

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

INDICE	
LISTA DE ABREVIACIONES	v
LISTA DE TABLAS	vii
LISTA DE FIGURAS	viii
ABSTRACT	xii
INTRODUCCIÓN.....	13
Hipótesis.....	15
Objetivo General.....	16
Objetivos Específicos	16
CAPITULO 1	18
MARCO TEÓRICO	18
1.1 Membrana.....	18
1.2 Clasificación de las membranas	19
1.3 Tipos de procesos de membrana.....	19
1.3.1 Microfiltración.....	19
1.3.2 Ultrafiltración	20
1.3.3 Ósmosis inversa.....	20
1.4 Tipos de membranas.....	21
1.4.1 Membranas asimétricas	21
1.4.1.1 Polisulfonas	22
1.4.2 Membranas compuestas de película delgada.....	23
1.5 Métodos generales de elaboración de membranas	24
1.5.1 Precipitación por evaporación disolvente.....	24
1.5.2 Precipitación por evaporación controlada	25
1.5.3 Precipitación por inmersión.....	25
1.5.4 Membranas compuestas de película delgada (TFC).....	26

1.5.4.1 Polimerización interfacial.....	26
1.6 Consideraciones termodinámicas de los sistemas ternarios basados en la teoría de Flory-Huggins para la obtención de membranas por inversión de fase.	28
1.7 Principios básicos de la ósmosis inversa (OI).....	32
1.7.1 Desempeño de la membrana de OI	33
1.8 Ensuciamiento de membrana (fouling).....	34
1.9 Estudios relacionados con el ensuciamiento de la membrana.....	36
CAPITULO 2	42
METODOLOGÍA	42
2.1 Materiales	43
2.2 Sulfonación de polisulfonas comerciales	43
2.3 Calculo del grado de sulfonación	46
2.4 Caracterizaciones fisicoquímicas	46
2.4.1. Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR).....	46
2.4.2 Análisis termo gravimétrico (TGA).....	47
2.4.3 Ángulo de contacto.....	47
2.4.4 Método del punto de nube	48
2.5 Procedimiento de elaboración de las membranas asimétricas.....	49
2.5.1. Elaboración de membranas asimétricas por inversión de fase	50
2.6 Caracterización de las membranas asimétricas	51
2.6.1 Microscopía electrónica de barrido (SEM)	51
2.6.2. Porosidad (ϵ)	52
2.6.3 Tamaño promedio de poro.....	52
2.6.4 Equilibrio de contenido de agua	53
2.7 Desempeño de las membranas asimétricas.....	53

2.7.1 Flujo de agua y Retención de sales.....	53
2.7.3 Prueba de adsorción estática de proteína.....	55
2.7.4 Pruebas de ultrafiltración.....	55
2.7.5 Desempeño de las membranas de ósmosis inversa tipo TFC	57
CAPITULO 3	60
RESULTADOS Y DISCUSIÓN	60
3.1 Caracterizaciones fisicoquímicas	60
3.1.1 Análisis FTIR	60
3.1.2 Análisis termogravimétrico (TGA).....	62
3.1.3 Ángulo de contacto.....	64
3.2 Membranas asimétricas de ultrafiltración	67
3.2.1 Punto de nube	67
3.2.2 Elaboración de las membranas asimétricas	70
3.2.3. Efecto del baño de coagulación (etanol) sobre la morfología de las membranas asimétricas sulfonadas S-PSU	71
3.2.4 Efecto del baño de coagulación (AA-NaHCO₃ /isopropanol) sobre la morfología de las membranas asimétricas sulfonadas S-PSU	73
3.2.5 Efecto del baño de coagulado (AC /isopropanol) en la formación de las membranas asimétricas, S-PFSU	75
3.2.6 Efecto del baño de coagulado (AA-NaHCO₃ /isopropanol) en la formación de membranas asimétricas sulfonadas S-PFSU	77
3.2.7 Distribución de tamaño de poros en la superficie de la membrana obtenida mediante el baño de coagulado AA-NaHCO₃ /isopropanol con el software ImageJ ..	81
3.2.8 Efecto de la capacidad de anti-ensuciamiento de las membranas sulfonadas	84
3.2.9 Pruebas de flujo dinámico	86

3.3 Membranas asimétricas sulfonadas para ósmosis inversa.....	89
3.3.1 Membranas de ósmosis inversa por polimerización interfacial.....	89
3.3.1.1 Análisis ATR-FTIR de las membranas entrecruzadas por PI	90
3.3.1.2 Análisis de microscopia electrónica de barrido (SEM).....	92
3.3.1.3 Pruebas de desempeño de las membranas de modificadas por PI	94
3.3.2 Modificación por sellado térmico (ST)	95
3.3.2.1 Desempeño de las membranas asimétricas sulfonadas	98
3.3.2.2 Desempeño de las membranas sulfonadas después del tratamiento sellado térmico.....	99
CONCLUSIONES	101
RECOMENDACIONES:	103
BIBLIOGRAFÍA	104
APENDICE A	114
APENDICE (Esquema de los tipos de membrana)	117

LISTA DE ABREVIACIONES

SEM	Microscopía Electrónica de Barrido.	ΔP	Diferencial de Presión.
PSU	Polisulfona Udel [®] P-3500.	ΔC	Diferencial de Concentración.
S-PSU	Polisulfona Sulfonada.	MF	Microfiltración.
PFSU	Polifenilsufona Radel [®] .	PESU	Poliétersulfona
S-PFSU	Polifenilsulfona Sulfonada.	T_g	Temperatura de Transición Vitrea.
BSA	Albumina de Suero Bovino.	DTF	Diagrama de Fase Ternario.
PI	Polimerización interfacial.	(s)	Volumen molar del no solvente/solvente.
AC	Acetona	(r)	Volúmen molar del nosolvente/polímero.
AA	Ácido Acético	(b)	Pendiente.
NaHCO ₃	Bicarbonato de Sodio.	(a)	Intercepto.
UF	Ultrafiltración	(vi)	Volumen molar.
MPD	Meta-fenilendiamina.	LPN	Linealidad del Punto de Nube.
DABS	Ácido Diaminobencenosulfónico	J_s	Flujo
TMC	Cloruro de Trimezoilo.	$C_{\text{Alimentación}}$	Solución de Alimentación.
CISTMS	Clorosulfonato de Trimetilsililo.	C_{permeado}	Concentración de iones en el permeado.
OI	Ósmosis Inversa.	D_s	Difusividad de las sales.
FTIR	Espectroscopia de infrarrojo por Transformada de Fourier.	K_s	Coefficiente de fracción salina.
RFR	Porcentaje de Flujo de Recuperación.	l .	Espesor.
Rr	Flujo de recuperación de la membrana.	% R	Porcentaje de retención de sales.

TFC	Membrana Compuesta de Película Delgada.	NaCl	Cloruro de sodio.
SDT	Sólidos Disueltos Totales.	R _{cp}	Resistencia de polarización de la concentración.
R _m	Resistencia de la membrana.	C _p	Polarización de la concentración.
R _g	Resistencia por adsorción de solutos de la membrana.	C _g	Resistencia de la capa de gel.
R _p	Resistencia por bloqueo de canales de paso del permeado.	NaOH	Hidróxido de sodio.
PEI	Polietilendiamina.	TGA	Análisis Termogravimétrico.
Ac	Ácido cítrico.	NMP	<i>N</i> -metilpirrolidona.
BNa	Bisulfito de sodio.	T _d	Temperatura inicial de descomposición.
UV	Ultravioleta.	-SO ₃ H	Grupos ácido sulfónicos.
TCE	1,1,2,2-tetracloroetano.	ST	Sellado Térmico
CH ₂ Cl ₂	Diclorometano.	T _d	Temperatura inicial de descomposición.
A.S	Agente Sulfonante.		
DMF	<i>N,N</i> -Dimetilformamida.		

LISTA DE TABLAS

Tabla 1.1 Clasificación de la membrana de acuerdo a su porosidad.....	21
Tabla 1.2. Polímeros utilizados para la elaboración de membranas asimétricas.....	22
Tabla 1.3. Propiedades físicas y estructuras de Udel [®] y Radel [®]	23
Tabla 2.1 Datos utilizados para las reacciones de sulfonación para Udel [®] y Radel [®]	44
Tabla 2.2 Materiales utilizados para la preparación de las membranas asimétricas.	49
Tabla 2.3 Condiciones utilizadas para las pruebas de flujo y retención de sales.	54
Tabla 2.4 Datos de las condiciones utilizadas para mejorar la adhesión de las membranas.	59
Tabla 3.1 Determinación del grado de sulfonación para las polisulfonas comerciales Udel y Radel usando clorosulfonato de trimetilsililo en una reacción a temperatura ambiente.	66
Tabla 3.2 Resultados de las pruebas de ensuciamiento de las membranas asimétricas de S-PSU y S-PFSU.....	88
Tabla 3.3 Resultados de la prueba de flujo y del porcentaje retención de sales.....	94
Tabla 3.4 Desempeño de las membranas asimétricas S-PFSU.	98
Tabla 3.5 Resultados del desempeño de las membrana sulfonadas S-PSU-ST y S-PFSU-ST.	99

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 Representación esquemática de la definición de membrana.....	18
Figura 1.2 Esquema de la clasificación de las membranas de acuerdo con su naturaleza. ..	19
Figura 1.3 Esquema de la composición de la membrana asimétrica TFC	24
Figura 1.4 Esquema de la formación de la membrana compuesta por PI	27
Figura 1.5 Las gráficas a y b muestran un ejemplo del método de linealidad. a) Grafica de LPN y b) diagrama binodal para el sistema de no solvente/disolvente/Polímero.....	31
Figura 1.6 Esquema del proceso de ósmosis y ósmosis inversa para la generación de agua de consumo.....	33
Figura 1.7 Etapas del proceso de depósito de partículas en la membrana.....	36
Figura 2.1 Esquema del trabajo desarrollado para la obtención de membranas asimétricas de S-PSU Y S-PFSU y su aplicación en procesos de ultrafiltración y ósmosis inversa.....	42
Figura 2.2 Esquema de las reacciones de sulfonación de las polisulfonas a) Udel [®] y b) Radel [®] . M ⁺ representa a los iones Na ⁺ o H ⁺ sustituyentes en los grupos ácidos sulfónicos.	45
Figura 2.3 Goniómetro para la medición del ángulo de contacto.....	47
Figura 2.4 Esquema de elaboración de las membranas asimétricas por inmersión.....	51
Figura 2.5 Esquema del proceso de medición de permeado y retención de sales.....	54
Figura 2.6 Esquema de las reacciones in situ de la polimerización interfacial a) con MPD y b) mezcla de diaminas MPD/DABS	58
Figura 3.1 Espectros de FTIR de A) Udel-3500 y serie S-PSU ; y B) Radel y serie S-PFSU	61
Figura 3.2 Termogramas comparativos de las membranas asimétricas de a) PSU , S-PSU y b) PFSU , S-PFSU	63
Figura 3.3 Valores de ángulo de contacto para las membranas asimétricas S-PSU-00 a S-PSU-03 y S-PFSU-00 a S-PFSU-03	65
Figura 3.4 Diagramas de fase ternario obtenidos a partir de los puntos de nube para optimizar la formación de las membranas sin sulfonar y sulfonadas.	69
Figura 3.5 Imágenes de las membranas obtenidas a partir del diagrama de fase ternario por inversión de fase.	71

Figura 3.6 Micrografías de la sección superficial (a: S-SPU-00 -, c: S-PSU-01 ; e: S-PSU-02 ; g: S-PSU-03) y transversal (b: SPU-00 ; d: S-PSU-01 ; f: S-PSU-02 ; h: S-PSU-03) de las membranas asimétricas obtenidas en el baño de coagulación de etanol.	72
Figura 3.7 Micrografías de la sección superficial (a: S-PSU-00 , c: S-PSU-01 , e: S-PSU-02) y transversal (b: S-PSU-00 , d: S-PSU-01 , f: S-PSU-02) de las membranas obtenidas mediante el baño de coagulado AA-NaHCO₃ /isopropanol.	74
Figura 3.8 Morfologías de la sección superficial (a: S-PFSU-00 , c: S-PFSU-01 , e: S-PFSU-02 , g: S-PFSU-03) y transversal (b: S-PFSU-00 , d: S-PFSU-01 , f: S-PFSU-02 , h: S-PFSU-03) de las membranas elaboradas en un baño de coagulación de AC /isopropanol.....	76
Figura 3.9 Micrografías de la sección superficial (a: S-PFSU-00 , c: S-PFSU-01 , e: S-PFSU-02 , g: S-PFSU-03) y transversal (b: S-PFSU-00 , d: S-PFSU-01 , f: S-PFSU-02 , h: S-PFSU-03) de las membranas asimétricas obtenidas en el baño de AA-NaHCO₃ /isopropanol.	78
Figura 3.10 Distribución del tamaño de poros en la superficie de las membranas asimétricas obtenidas mediante el baño de coagulado AA-NaHCO₃ /isopropanol. a) S-PFSU-00 , b) S-PFSU-01 , c) S-PFSU-02 y d) S-PFSU-03	82
Figura 3.11 Distribución de tamaño de poros en la superficie de las membranas asimétricas obtenidas mediante el baño de coagulado AA-NaHCO₃ /isopropanol. a) S-PSU-00 , b) S-PSU-01 , c) S-PSU-02	83
Figura 3.12 Pruebas de adsorción estática en a) S-PSU y b) S-PFSU , y no sulfonada, de las membranas asimétricas obtenidas mediante el baño de coagulado AA-NaHCO₃ /isopropanol.....	85
Figura 3.13 Relación de flujo de recuperación (RFR), y flujo de recuperación reversible (R_r) como una función del grado de sulfonación para PSU y S-PFSU	87
Figura 3.14 Membrana compuesta TFC con MPD	89
Figura 3.15 Graficas de ATR-FTIR de las membranas a) S-PSU-00-PI (MPD/DABS) y b) S-PFSU-00-PI (MPD/DABS)	91
Figura 3.16 Micrografías de SEM de la sección superficial (a: S-PSU-00 , c: S-PSU-00-PI(95MPD/5DABS) , e: S-PSU-00-PI(92.5MPD/7.5DABS)), g: S-PSU-00-PI(90MPD/10DABS)) y transversal (b: S-PSU-00 , d: S-PSU-00-PI(95MPD/5DABS) , f: S-	

PSU-00-PI(92.5MPD/7.5DABS)), h:S-PSU-00-PI(90MPD/10DABS) de la membrana de	
OI	93
Figura 3.17 Micrografías de la superficie (a: S-PSU-00 , c: S-PSU-01-ST , e: S-PSU-02-ST) y	
transversal (b: S-PSU-00 , d: S-PSU-01-ST , f: S-PSU-02-ST) de las membranas asimétricas	
sulfonadas selladas con disolvente <i>N,N</i> -Dimetilformamida.	96
Figura 3.18 Micrografías de la sección superficial (a: S-PFSU-01 , c: S-PFSU-02-ST , e: S-	
PFSU-03-ST) y transversal (b: S-PFSU-01 , d: S-PFSU-02-ST , f: S-PFSU-03-ST) de las	
membranas asimétricas sulfonadas selladas con disolvente <i>N,N</i> -Dimetilformamida.....	97

RESUMEN

En el presente estudio se reporta la elaboración de membranas asimétricas de polisulfonas sulfonadas por el método de inversión de fase, para su aplicación en procesos de ultrafiltración y ósmosis inversa. El grado de sulfonación en las polisulfonas comerciales Udel[®] (**S-PSU**: 13, 33 y 56 % peso) y Radel[®] (**S-PFSU**: 21, 33 y 50 % peso) fue obtenido utilizando como agente sulfonante el clorosulfonato de trimetilsililo (**CISTMS**). La capacidad de formar membranas asimétricas sulfonadas fue evaluada utilizando diferentes baños de coagulación: etanol para Udel[®] y acetona/isopropanol para Radel[®], además se utilizó un baño de coagulado en común ácido acético-NaHCO₃/isopropanol para ambas polisulfonas. En cada baño se determinó el punto de nube y se elaboró el diagrama de fase ternario (no solvente/solvente/polímero). Las membranas asimétricas de **S-PSU** y **S-PFSU** obtenidas utilizando el baño de coagulado ácido acético-NaHCO₃/isopropanol presentaron una mejor morfología asimétrica así como también un mejor control en la nucleación y desarrollo de poro. El incremento en el grado de sulfonación en las membranas de polisulfona sulfonada (**S-PSU** y **S-PFSU**), permitió incrementar la hidrofiliicidad dando como resultado una mayor capacidad anti-ensuciamiento. La capacidad anti-ensuciamiento fue evaluado utilizando una prueba de absorción estática con la proteína albumina de suero bovino, (**BSA**). Asimismo, utilizando un ensayo de flujo dinámico, se encontró que las membranas sulfonadas tenían una recuperación de flujo hasta dos veces mayor que las membranas no sulfonadas. Además, las membranas de **S-PFSU** presentaron una recuperación del flujo hasta 70%. Con el fin de obtener membranas para ósmosis inversa (OI), en las membranas asimétricas de **S-PSU** y **S-PFSU** se evaluaron dos procedimientos: depósito de una membrana selectiva por polimerización interfacial y sellado térmico. Las membranas asimétricas de **S-PFSU** mostraron una capacidad de retención de sales (**NaCl**, 3.0% p/v) hasta de 28 % en la membrana con mayor grado de sulfonación (**S-PFSU-03**). Después del sellado térmico de la superficie en las membranas asimétricas de **S-PFSU-ST** la capacidad de retención de sales fue de hasta un 99% con un flujo de 0.01 L/m²h.

ABSTRACT

The present work reports the phase inversion method to develop sulfonated asymmetric membranes of polysulfones, for their application in ultrafiltration and reverse osmosis processes. The sulfonation of commercial polysulfones Udel[®] (**S-PSU**: 13, 33 and 50% wt) and Radel[®] (**S-PFSU**: 21, 33 and 50%wt) were obtained by direct sulfonation using trimethylsilyl chlorosulfonate, **TMSCIS** as sulfonating agent. Different coagulation baths and one in common were used to evaluate the ability to form sulfonated asymmetric membranes: for **S-PSU**, ethanol, Acetone/isopropanol for **S-PFSU** and Acetic Acid-NaHCO₃/isopropanol. Cloud points were determined in each coagulation baths and used to elaborate the ternary phase diagram (non solvent/solvent/polymer). The latter bath AA-NaHCO₃/Isopropanol allows better morphology control for nucleation and pore formation in sulfonated asymmetric membranes **S-PSU** and **S-PFSU**. The sulfonation degree increased the hydrophilicity of sulfonated asymmetric membranes (**S-PSU** and **S-PFSU**) and the antifouling properties were also enhanced. Antifouling resistance was evaluated using bovine serum albumin (**BSA**) as a model for fouling. Also using a dynamic flux test, it was found that the sulfonated membranes had up to twice the flux recovery ratio as compared with non sulfonated membranes. Besides, **S-PFSU** shown higher flux recuperation up to 70%. In order to develop reverse osmosis (**RO**) membranes from the sulfonated **S-PSU** and **S-PFSU**, two procedures were evaluated in the membranes: deposition of a selective membrane by interfacial polymerization and thermal seal. **RO** asymmetric membranes from **S-PFSU** membranes by interfacial polymerization showed a salt rejection ability (**NaCl** 3.0% w/v) up to 28 % with the highest sulfonation degree (**S-PFSU-03**). On the other hand, **RO** sulfonated asymmetric membrane from thermal seal, **S-PFSU-ST**, showed a salt rejection ability that reached up to 99%, at 0.01 L/m².h permeated flux.

INTRODUCCIÓN

La obtención de agua para consumo humano es uno de los retos actuales a nivel mundial y local [1]. Los sistemas acuíferos de abastecimiento de agua se encuentran sobreexplotados, contaminados o bien se localizan en sitios de difícil acceso; además, las tecnologías alternativas tales como: el tratamiento de aguas negras, construcción de presas y restauración de los sistemas acuíferos para abastecimiento son insuficientes [2–4]. Una alternativa para obtener agua para consumo humano es a través de la desalinización del agua de mar [5–7], utilizando un proceso térmico o la tecnología de membranas [8].

La tecnología de ultrafiltración (**UF**) utilizando membranas poliméricas es considerada un proceso intermedio útil y prometedor, debido a que es posible separar partículas suspendidas muy pequeñas y macromoléculas disueltas; además, las membranas poliméricas de **UF** pueden ser empleadas como soporte para elaborar membranas de ósmosis inversa (**OI**) debido a su estratificación asimétrica. Las membranas poliméricas para **OI** consisten de un soporte poroso y una capa selectiva. Generalmente, la capa selectiva de las membranas para **OI** es una poliamida a base de meta-fenilendiamina (**MPD**) y tricloruro de trimesoilo (**TMC**), polimerizada interfacialmente [9]. Una de las desventajas de este tipo de membranas, es la hidrofobicidad de los grupos aromáticos y su alto grado de entrecruzamiento que limitan el flujo de agua y aumentan el costo del proceso de desalinización. Otra desventaja, es el ensuciamiento producido por el depósito de partículas, coloides, materia orgánica e incrustaciones sobre la superficie y en los poros internos, dando como resultado un incremento en el consumo de energía y una reducción en el tiempo de vida de la membrana; reduciendo la calidad y cantidad del permeado [10,11].

Diversos estudios han reportado que incrementando la hidrofiliidad de la superficie de la membrana se evita el ensuciamiento. La modificación superficial de la membrana puede llevarse a cabo utilizando polimerización por injerto [12], radiación por plasma [13] o por **UV** [14,15]. Estas técnicas mejoran la hidrofiliidad en la membrana; sin embargo, son procesos degradativos [12,16]. Por otra parte, la sulfonación de las membranas poliméricas

de **UF** es una alternativa para incrementar su hidrofiliidad [17, 18], debido a la introducción de cargas iónicas [19-25].

Por lo tanto, en el presente estudio se reporta la sulfonación de polisulfonas comerciales con el fin de incrementar su hidrofiliidad, para obtener membranas de ultrafiltración y osmosis inversa con menos capacidad de ensuciamiento. La sulfonación de las polisulfonas comerciales (**Udel**[®] y **Radel**[®]) se llevó a cabo utilizando el agente sulfonante clorosulfonato de trimetilsililo (**CISTMS**) (CH_3) SiSO_3Cl [17,18], obteniéndose tres grados de sulfonación diferentes. Posteriormente, se evaluó la capacidad de formar membranas de **UF** utilizando diferentes baños de coagulación. Finalmente, se reporta la capacidad el efecto de los grupos sulfonados como agentes anti-ensuciamientos; y el uso de las membranas de **UF** como soportes para elaborar membranas para ósmosis inversa, **OI**. Por otra parte, la capacidad de separación de sales fue evaluada en las membranas de **OI** (soporte de membrana de **UF** y capa selectiva de poliamida).

Hipótesis

La hidrofiliidad impartida por los grupos sulfónicos (catiónicos) en membranas asimétricas de polisulfonas sulfonadas evitará la formación de la capa limite, mejorando el flujo a través de la membrana, lo que permitirá obtener membranas con mejor desempeño (mayor permeabilidad de agua y mayor retención de sales) para aplicación en la tecnología de ultrafiltración y ósmosis inversa.

Objetivo General

Elaborar y evaluar el desempeño de membranas asimétricas sulfonadas para su aplicación en procesos de ultrafiltración y osmosis inversa

Objetivos Específicos

- a) Sulfonar las polisulfonas comerciales **Udel**[®] y **Radel**[®] mediante sulfonación directa con el agente sulfonante clorosulfonato de trimetilsililo (**CISTMS**).
- b) Caracterizar las polisulfonas sulfonadas por espectroscopia de infrarrojo (**FTIR**), grado de sulfonación, análisis termogravimétrico (**TGA**), punto de nube, ángulo de contacto, diagrama de fase ternario.
- c) Elaborar membranas asimétricas por el método de inversión de fase utilizando diferentes baños de coagulación: etanol para **Udel**[®] y AC/isopropanol para **Radel**[®] y una mezcla de ácido acético-bicarbonato de sodio (**AA-NaHCO₃/isopropanol**) para ambas polisulfonas.
- d) Caracterizar las membranas asimétricas obtenidas por microscopía electrónica de barrido (**SEM**), capacidad antiensuciamiento por absorción estática de proteína y flujo dinámico será medido en una celda de flujo continuo de una sola entrada-salida (% Relación de flujo de recuperación, **RFR**, % Recuperación de la membrana, **R_r**).
- e) Elaborar membranas compuestas de película delgada (**TFC**) para ósmosis inversa, usando como soporte las membranas asimétricas obtenidas de (**Udel**[®] y **Radel**[®]) y como película delgada una poliamida entrecruzada a base de metafenilendiamina (**MPD**), ácido diaminobencenosulfónico (**DABS**) y cloruro de trimesoilo (**TMC**).

- f) Caracterizar las membranas de **TFC** por microscopía electrónica de barrido (**SEM**), **FTIR** y medir su desempeño mediante flujo y su capacidad de separación de sales.

CAPITULO 1

MARCO TEÓRICO

1.1 Membrana

De acuerdo con Mulder [19], una membrana “es una barrera selectiva entre dos fases regulada por un diferencial de presión (ΔP) o concentración (ΔC)”, donde el término “selectivo” se refiere a que solo deja pasar ciertas partículas (elementos, compuestos o iones) por lo que la expresión puede ser inherente a la membrana o a los procesos de membrana (Figura 1.1). Es de notarse que esta definición se plantea a nivel macroscópico, mientras que el proceso de separación que involucra debe ser considerado a nivel microscópico.

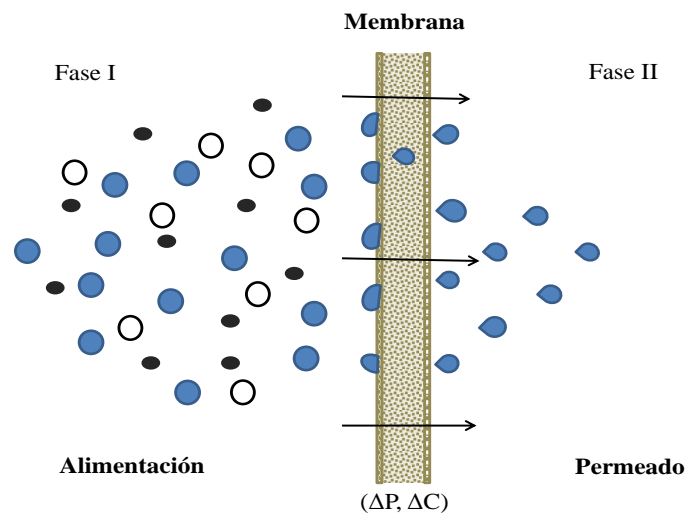


Figura 1.1 Representación esquemática de la definición de membrana.

1.2 Clasificación de las membranas

Las membranas son clasificadas de acuerdo a diferentes puntos de vista. Por su naturaleza pueden ser membranas clasificadas como biológicas o sintéticas; las membranas sintéticas a su vez se clasifican, en orgánicas e inorgánicas; las membranas orgánicas se subclasifican; en poliméricas; y dada su morfología o estructura pueden ser: simétricas (poros cilíndricos, porosas o densas) o asimétricas (porosas, capa superficial porosa, compuestas) [19]. A continuación se presenta un diagrama de clasificación de las membranas Figura 1.2.

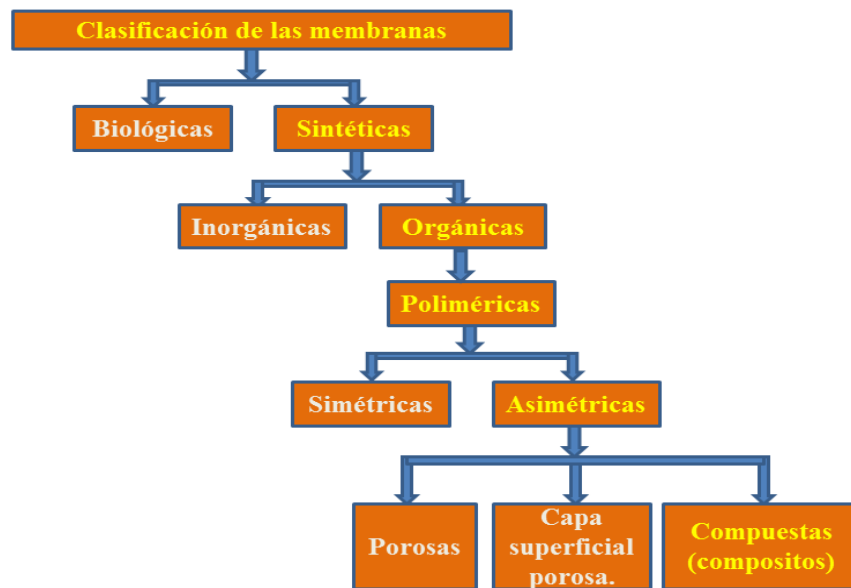


Figura 1.2 Esquema de la clasificación de las membranas de acuerdo con su naturaleza.

1.3 Tipos de procesos de membrana

1.3.1 Microfiltración

La microfiltración (**MF**) es un proceso de filtración por medio de membranas asimétricas microporosa con un tamaño de poro 0.1 a 10 micras. La **MF** es utilizada en procesos de

separación tales como: la esterilización de bebidas, productos farmacéuticos, clarificación de jugos y vinos, y en pretratamientos de ósmosis inversa (separación de bacterias del agua).

1.3.2 Ultrafiltración

Las membranas de ultrafiltración (**UF**) son barreras microporosas capaces de separar distintos tipos materiales como: sólidos suspendidos, bacterias, proteínas, colorantes y compuestos con peso molecular mayor a 150,000 Daltons, consisten de una estructura asimétrica con un tamaño de poro entre 0.01 a 0.1 micras [20].

1.3.3 Ósmosis inversa

La ósmosis inversa (**OI**) es un proceso físico que utiliza el fenómeno de ósmosis para la obtención de agua para consumo humano a partir de aguas salobres y/o agua de mar. El procedimiento consiste en emplear una presión mayor que supere a la presión osmótica, induciendo la permeación del agua dulce a través de la membrana, mientras las sales son retenidas. Este proceso se realiza a través de una membrana conocida como membrana de película delgada (**TFC**, por sus nombre en Inglés); la cual se caracteriza por presentar una capa densa de 0.0001 a 0.001 micras, entrecruzada sobre un soporte poroso asimétrico con tamaños de poro menor a 100 nm (membrana de ultrafiltración) [21,22].

El tamaño de poro y la porosidad del soporte, son factores determinantes de la selectividad y retención de partículas y moléculas que pasan a través ellas [19]. Los datos específicos de la porosidad de acuerdo con la **IUPAC** se muestran en la Tabla 1.1.

Tabla 1.1 Clasificación de la membrana de acuerdo a su porosidad.

Tipo de porosidad	Dimensiones (nm)
Macroporosa	> 50
Mesoporosa	2 < tamaño de poro < 50
Microporosa	< 2

1.4 Tipos de membranas

1.4.1 Membranas asimétricas

Las membranas asimétricas presentan morfología anisotrópica, es decir, que sus características morfológicas no son iguales en todas direcciones. A su vez, se subdividen en membranas asimétricas homogéneas (cuando están constituidas por el mismo material) y membranas asimétricas no homogéneas (cuando la capa selectiva y el sustrato poroso son de distinta naturaleza química).

Las membranas asimétricas no homogéneas, están constituidas por una capa polimérica comúnmente denominada “capa selectiva o capa activa”, la cual se desempeña como una barrera selectiva con poros cuya dimensión se encuentra entre 10^{-3} y 10^{-1} μm [17,19], soportada sobre una estructura mesoporosa con un espesor entre 50 a 150 μm . Normalmente, la estructura mesoporosa cumple la función de soporte mecánico de la capa selectiva, lo que permite su empleo en procesos que operan a presiones moderadas a altas, combinando la alta selectividad de una membrana densa con la alta velocidad de permeación de una membrana muy delgada.

Existen diferentes materiales poliméricos con los cuales se fabrican membranas asimétricas como por ejemplo: las polisulfonas (**PSU**), la poliétersulfona (**PESU**), entre otros (Tabla

1.2). Entre estos materiales poliméricos, las polisulfonas, (**PSU**) y en especial las polifenilsulfonas, (**PFSU**), presentan buenas propiedades de resistencia mecánica, química, alta estabilidad térmica ($T_g=190^\circ\text{C}$ para **PSU** y $T_g=225^\circ\text{C}$ para **PFSU**) y tolerancia al cloro [23,24].

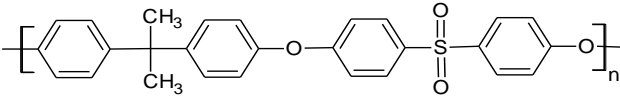
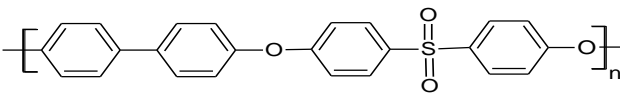
Tabla 1.2. Polímeros utilizados para la elaboración de membranas asimétricas.

Microfiltración.	Ultrafiltración.
Policarbonato	Polisufona/Poli(éter sulfona)
Poli(fluoruro de vinilideno)	Poliacrilonitrilo
Politetrafluoroetileno	Esteres de celulosa
Polipropileno	Poliamida/Poli(éter-imida)
Poliamida	Poliamida (Alifática)
Esteres de celulosa	Poli(fluoruro de vinilideno)
Polisulfona	Polivinilpirrolidona (PVP)
Poli(éter-imida)	Poli(arilen éter cetona)

1.4.1.1 Polisulfonas

Las polisulfonas son polímeros termoplásticos duros, rígidos y transparentes, con temperaturas de transición vítrea (T_g) que van de 180 a 250°C. Entre las polisulfonas comerciales que presentan excelentes propiedades de resistencia química, térmica y mecánica, se encuentran la polisulfona **Udel**[®] P-3500 y la polifenilsulfona **Radel**[®], las cuales poseen temperaturas de transición vítrea (T_g) de 190 °C y 217 °C, respectivamente. Además, poseen alta estabilidad oxidativa, lo que determina una resistencia al cloro hasta un límite de 200 ppm. Estas propiedades hacen que estos polímeros sean fuertes candidatos para la elaboración de membranas asimétricas para procesos de **UF** y como materiales de soporte para membranas de **OI** [23–26]. Las estructuras y algunas de sus propiedades físicas se muestran en la Tabla 1.3.

Tabla 1.3. Propiedades físicas y estructuras de **Udel[®]** y **Radel[®]**.

Nombre comercial	Propiedades	Estructura
Polisulfona		
Color	Amarillo claro	
Tonalidad	Translucido	
Densidad (g/cm³)	1.24	
Tg (°C)	190	
Polifenilsulfona		
Color	Ambar	
Tonalidad	Translucido	
Densidad (g/cm³)	1.34	
Tg (°C)	217	

1.4.2 Membranas compuestas de película delgada

Una membrana compuesta de película delgada (**TFC**) es un nuevo material con propiedades diferentes a los materiales originales. Las membranas compuestas se forman por dos capas superpuestas de estratos poliméricos con distinta porosidad denominadas capa porosa y capa activa. Su estructura hace posible combinar excelentes características selectivas (proporcionada por la capa activa) con altas permeabilidades (proporcionada por la capa porosa). Este tipo de membrana es preparada utilizando diferentes materiales poliméricos (Tabla 1.2), siendo las polisulfonas las más utilizadas comercialmente para la fabricación de la base y una combinación de diaminas entrecruzadas con cloruro de trimesoilo a través de una reacción interfacial, para generar la capa activa (Figura 1.3) [27].

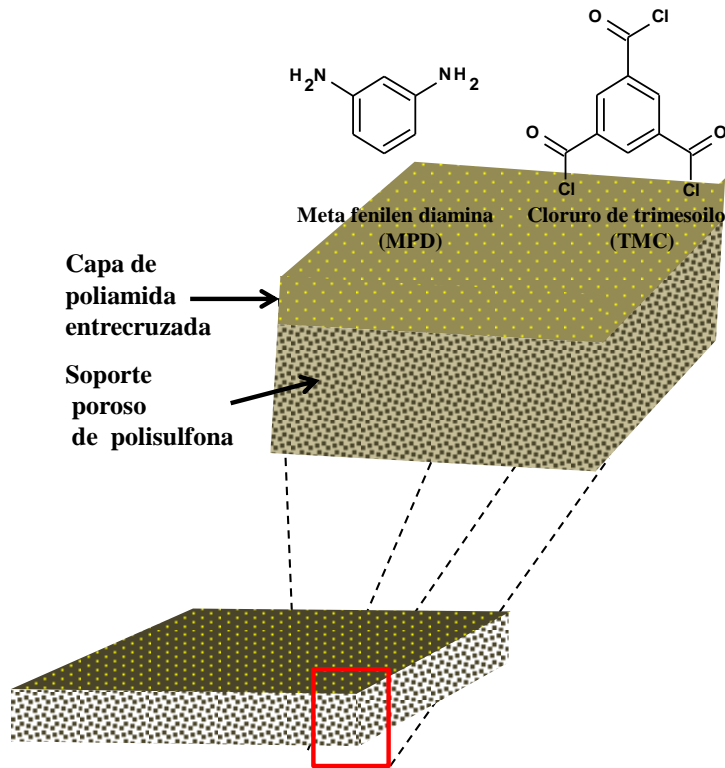


Figura 1.3 Esquema de la composición de la membrana asimétrica **TFC**

1.5 Métodos generales de elaboración de membranas

En la actualidad algunas membranas comerciales se obtienen por el método de inversión de fase. Esta técnica consiste en transformar una disolución polimérica líquida en un polímero sólido de manera controlada [36]. Los tres métodos más utilizados para la preparación de membranas son: precipitación por evaporación de disolvente, evaporación controlada y precipitación por inmersión.

1.5.1 Precipitación por evaporación disolvente

Es la técnica más sencilla y consiste en verter una disolución polimérica sobre un soporte (vidrio, aluminio, metal, etc.) y dejar evaporar el disolvente, controlando la temperatura y la atmósfera del medio para obtener una membrana densa y homogénea [19].

1.5.2 Precipitación por evaporación controlada

Este procedimiento es atribuido a Kesting, recibe también el nombre de proceso por vía seca. Consiste en disolver el polímero en una mezcla de un par disolvente/no-solvente. En el cual se busca que el disolvente sea más volátil y se evapore rápidamente que el no-solvente, permitiendo que el contenido del disolvente sea tan bajo que precipite al polímero en presencia del no-solvente para obtener una membrana densa en capas [19].

1.5.3 Precipitación por inmersión

Este proceso también es conocido como proceso por vía húmeda y fue desarrollado por Loeb y Sourirajan [29] y es usado para preparar membranas asimétricas poliméricas. El método consiste en la preparación de una solución polimérica que es rasada con una cuchilla de película y después de un periodo de evaporación parcial, la solución polimérica se sumerge en un baño de coagulado con no-solvente [30,31]. La película precipita por separación de fases líquido/líquido a sólido para producir una membrana asimétrica de soporte poroso, y una superficie tipo piel de alta selectividad, cuyo espesor típico suele estar entre 0.0001 y 0.001 μm . Durante la formación de la capa activa, el disolvente tiende a ser difundido hacia la parte externa de la membrana, mientras que el no-solvente lo hace hacia dentro de la solución polimérica, dando lugar a la segunda fase de formación de poros relativamente pequeños con diámetros entre 2 a 50 nm, que forman el soporte poroso de la membrana [19,32]. Desde un punto de vista práctico, es importante mantener a la membrana siempre húmeda, ya que si se deja secar, puede generar tensiones capilares internas, que pueden colapsar las delgadas paredes porosas y generar una membrana defectuosa. Sin embargo, el mantenimiento de la humedad de la membrana, puede ser un problema durante el almacenamiento y transporte de las mismas, además de hacerlas susceptibles a ataques microbianos [19,27,33].

1.5.4 Membranas compuestas de película delgada (TFC)

Existen varias técnicas de aplicación que pueden ser utilizadas para formar una membrana de película delgada sobre un soporte de membrana asimétrica, por ejemplo:

- a) Recubrimiento por inmersión.
- b) Polimerización interfacial.
- c) Polimerización *in situ*.
- d) Polimerización por plasma.
- e) Injerto.

1.5.4.1 Polimerización interfacial

La polimerización interfacial es un método de depósito de una capa delgada sobre un soporte microporoso [19,34]. Desarrollado por Cadotte [35], la reacción se lleva a cabo entre dos monómeros muy reactivos en la interface existente entre dos disolventes inmiscibles, una solución acuosa usualmente donde se encuentra disuelta una diamina y un disolvente inmiscible en agua, el cual disuelve el cloruro de trimesoilo. La diamina y el cloruro de trimesoilo, reaccionan para formar una capa polimérica superficial densa, la capa selectiva con un espesor dentro del intervalo de 0.1 μm o menor. A menudo para completar el proceso, se aplica un tratamiento con calor para entrecruzar al monómero con el soporte [36,37]. Entre los principales polímeros utilizados por este procedimiento se encuentran las membranas de polietilenurea, poliéteramida y poliamida [36]. A continuación, se presenta un esquema de la formación de la membrana compuesta por polimerización interfacial, **PI**, (Figura 1.4).

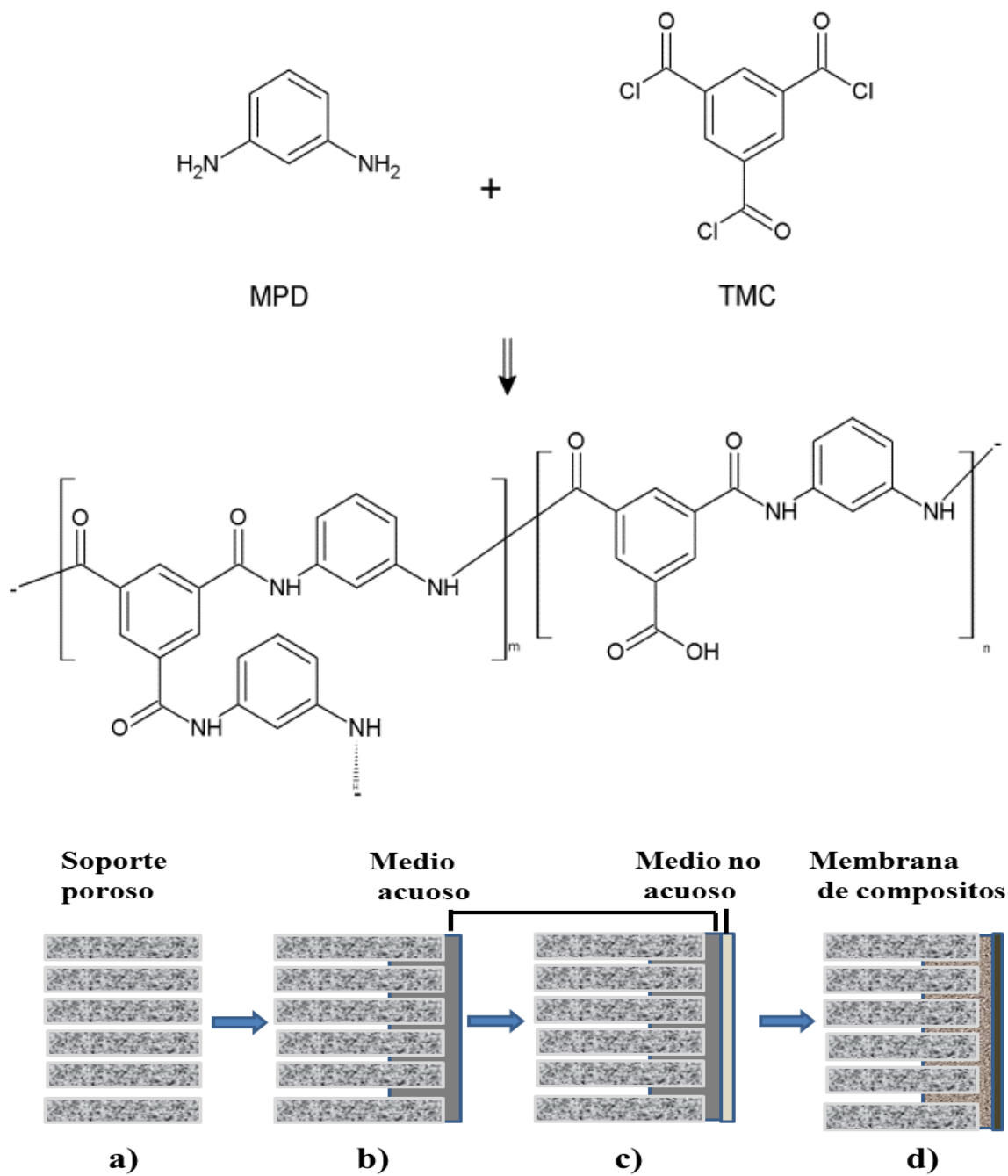


Figura 1.4 Esquema de la formación de la membrana compuesta por **PI**.

1.6 Consideraciones termodinámicas de los sistemas ternarios basados en la teoría de Flory-Huggins para la obtención de membranas por inversión de fase.

En los sistemas ternarios no-solvente/disolvente/polímero, las propiedades de equilibrio termodinámico son importantes, ya que estas juegan un papel imprescindible en el proceso de elaboración de las membranas asimétricas. Los diagramas de fase ternarios (**DFT**), son sistemas termodinámicos basados en la teoría de disolución binaria de Flory-Huggins [38], y fueron modificados por Tompa [33], adicionando los parámetros de interacción: no-solvente/disolvente, disolvente/polímero y no-solvente/polímero. De acuerdo a la teoría de Tompa, el cambio de energía de mezclado en un sistema ternario es expresado por los parámetros de interacción binarios (no-solvente/solvente) como una función de la fracción del volumen libre de mezclado del no-solvente/polímero y del disolvente/polímero, dependiente de la concentración, en base a la fracción del volumen del polímero [33], como se expresa en la Ecuación (1).

$$\frac{\Delta G_m}{RT} = n_1 \ln \phi_1 + n_2 \ln \phi_2 + n_3 \ln \phi_3 + g_{12}(u_2)n_1 \phi_2 + \chi_{13} n_1 \phi_3 + \chi_{23} n_2 \phi_3 \quad (1)$$

Y los potenciales químicos expresados como sigue:

$$\begin{aligned} \frac{\Delta \mu_1}{RT} = & \ln \phi_1 + 1 - \phi_1 - s\phi_2 - r\phi_3 + (g_{12}\phi_2 + \chi_{13}\phi_3)(\phi_2 + \phi_3) - s\chi_{23} \phi_2 \phi_3 - \\ & \phi_2 u_1 u_2 \left(\frac{dg_{12}}{du_2} \right) \end{aligned} \quad (2)$$

$$\begin{aligned} s \frac{\Delta \mu_2}{RT} = & s \ln \phi_2 + s - \phi_1 - s\phi_2 - r\phi_3 + (g_{12}\phi_2 + \chi_{13}s\phi_3)(\phi_1 + \phi_3) - \chi_{23} \phi_1 \phi_3 + \\ & \phi_1 u_1 u_2 \left(\frac{dg_{12}}{du_2} \right) \end{aligned} \quad (3)$$

$$r \frac{\Delta \mu_3}{RT} = r \ln \phi_3 + r - \phi_1 - s\phi_2 - r\phi_3 + (\chi_{13}\phi_1 + s\chi_{23}\phi_2)(\phi_2 + \phi_1) - g_{12} \phi_1 \phi_2 \quad (4)$$

Donde los potenciales químicos son multiplicados por la relación de los volúmenes molares de no solvente/solvente (s) y no solvente/polímero (r). Como podemos observar durante el desarrollo teórico, no solo la teoría es complicada sino que la cantidad de cálculos necesarios para la obtención de datos es demasiado extensa, es por ello que utilizamos el método de linealidad de los puntos de nube [33].

Para simplificar el cálculo de las interacciones en el sistema ternario no solvente/disolvente/polímero, se utilizó el método desarrollado por Smolders, Boom y colaboradores [31], conocido como “*Correlación Linealizada de la Curva de Puntos de Nube*” para sistemas ternarios. En este método se correlacionan las concentraciones de no-solvente/polímero y disolvente/polímero, necesarias para alcanzar una sola fase por separación, mediante la difusión del solvente a través del polímero representado por su fracción en peso, denotados por ϕ_1 (no-solvente), ϕ_2 (disolvente) y ϕ_3 (polímero) como se muestra en la Ecuación (5) [39].

$$\ln \frac{\phi_1}{\phi_3} = b \ln \frac{\phi_2}{\phi_3} + a \quad (5)$$

Donde nuevamente ϕ_i , es la fracción en peso de los componentes de la mezcla ternaria; a y b son las constantes que describen la composición de una sola fase en el límite de la estabilidad y la inestabilidad determinadas experimentalmente por los puntos de nube. Dichos puntos de nube permiten generar la curva binodal. Esta relación de la linealidad del punto de nube contiene dos parámetros, la pendiente (b) y el intercepto (a).

La pendiente b , es expresada como una función de los volúmenes molares (v_i) de los diferentes componentes, como se explica en la literatura [31,39] (Ecuación 6):

$$b = \frac{v_1 - v_3}{v_2 - v_3} \quad (6)$$

Mientras que el intercepto (a), contiene a los parámetros de interacción de Flory-Huggins, la cual es gobernada por los efectos entálpicos (g_{ij}), entre los diferentes componentes i, j , y las fracciones del volumen molar (ϕ_i), (Ecuación 7) [31,39].

$$a = \frac{1}{2}(g_{12} + g'_{12})(-v_2 b \phi_1 + v_1 \phi_2) + g_{12}(v_1 \phi_3 - v_3(1 - b)\phi_1) + (g_{12} + g'_{12})(-v_2 b \phi_3 + v_3(1 - b)\phi_2) \quad (7)$$

Donde:

ϕ_i : es la fracción de volumen del componente i .

v_i : es el volumen molar del componente i (m^3/mol).

g_{ij} : es el parámetro de interacción de Flory-Huggins entre el componente i y j , dependiente de la concentración.

g'_{12} : es la derivada del parámetro de interacción de g_{12} : $u_2(1 - v_2) \frac{\partial g_{12}}{\partial u_2}$

g'_{23} : es la derivada del parámetro de interacción de g_{23} : $v_2(1 - v_2) \frac{\partial g_{23}}{\partial u_2}$

Siendo $u_2 = \frac{\phi_2}{(\phi_2 + \phi_1)}$ y $v_2 = \frac{\phi_2}{(\phi_2 + \phi_3)}$

ϕ_1 : es la fracción volumen del no solvente.

ϕ_2 : es la fracción volumen del disolvente.

ϕ_3 : es la fracción volumen del polímero.

En todos los casos la pendiente siempre es mayor a uno, mientras que el intercepto varía de acuerdo con el sistema. La relación de linealidad del punto de nube siempre es originada en el polímero puro. Como todos los polímeros se expanden en los no-solventes hasta cierto punto, la relación de la linealidad del punto de nube (**LPN**), es considerada una aproximación [31]. Un ejemplo del método donde se grafican los puntos de nube para obtener la relación de linealidad de la Ecuación 5 y la curva binodal para el sistema ternario no-solvente/disolvente/polímero, es mostrada a continuación en la Figura 1.5.

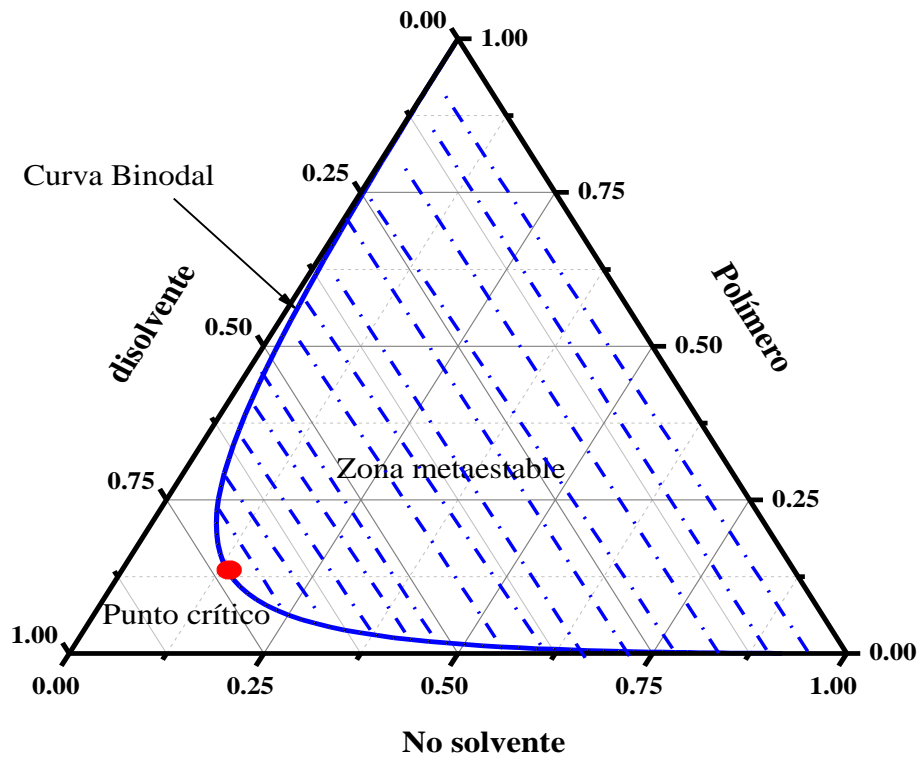
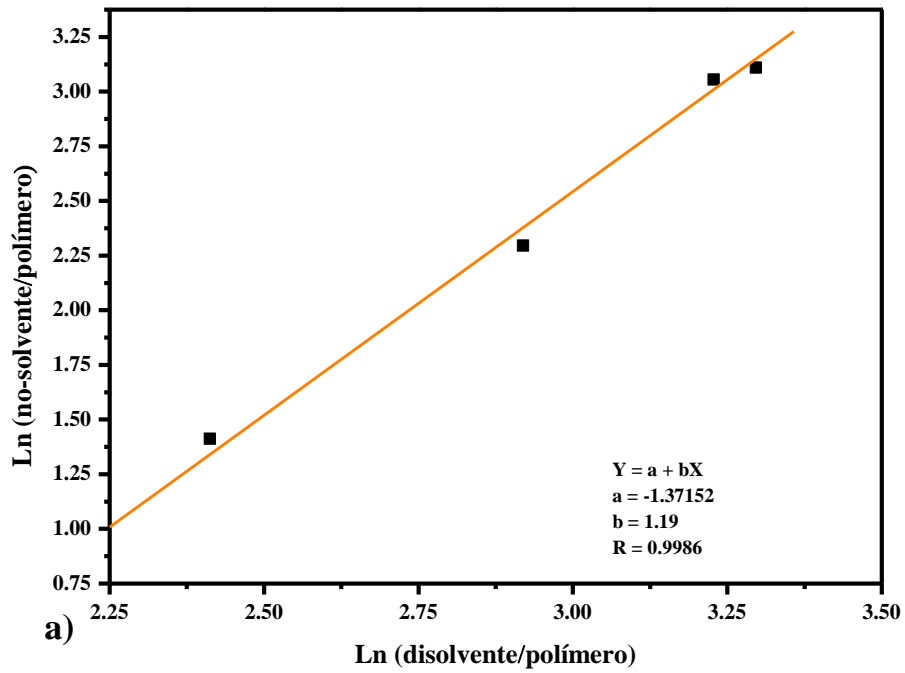


Figura 1.5 Las gráficas a y b muestran un ejemplo del método de linealidad. a) Gráfica de LPN y b) diagrama binodal para el sistema de no solvente/disolvente/Polímero.

A través del método **LPN** podemos construir un diagrama de fase ternario de un cierto polímero, en un cierto disolvente y con un no-solvente, lo cual permite fijar la concentración de una solución polimérica o solución dopante para elaborar membranas asimétricas. La ventaja del sistema **LPN** es que permite determinar una curva de puntos de nube mediante la medición de algunos puntos y ofrece un procedimiento de ajuste adecuado para los sistemas formadores de membranas [31].

1.7 Principios básicos de la ósmosis inversa (**OI**)

La ósmosis es un fenómeno natural, en el cual un disolvente pasa a través de una barrera semipermeable desde una fase de solución de baja concentración hacia una fase de mayor concentración. La solución de baja concentración de soluto, continúa fluyendo hasta que el equilibrio en ambas fases es alcanzado. En el equilibrio, el diferencial de presión entre dos fases es igual a la presión osmótica de la solución. En la ósmosis inversa (**OI**) un diferencial de presión externo mayor a la presión osmótica es aplicado, como resultado, la separación de agua a partir de la solución fluye desde la fase de mayor concentración hacia la fase de baja concentración, este fenómeno es conocido como ósmosis inversa o hiperfiltración (Figura 1.6) [40].

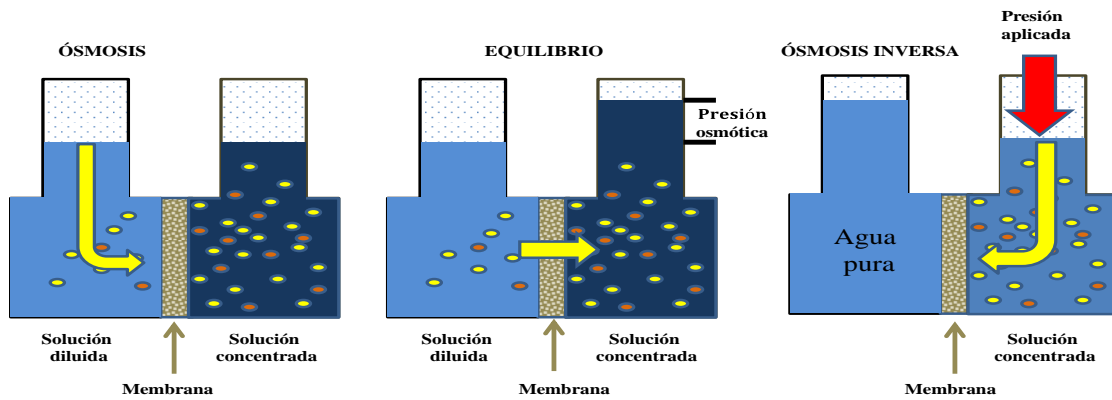


Figura 1.6 Esquema del proceso de ósmosis y ósmosis inversa para la generación de agua de consumo

1.7.1 Desempeño de la membrana de **OI**

El desempeño de la membrana de **OI** puede ser medido por el flujo de sales a través de la membrana, pero una mejor forma de hacerlo es por el flujo de rechazo. El flujo de las sales es una función de la concentración y el transporte de sales, la cual se lleva a cabo de una región de alta salinidad a otra de baja concentración, y puede ser descrita por la Ecuación (9) [41].

$$J_s = B (C_{alimentación} - C_{permeado}) \quad (9)$$

Donde J_s es el flujo de las sales a través de la membrana, B es una constante que depende de las características de la membrana, $C_{Alimentación}$, es la concentración de iones en la solución de alimentación y $C_{permeado}$, es la concentración de iones en el permeado. B es descrito la siguiente Ecuación (10):

$$B = \frac{D_s K_s}{l} \quad (10)$$

Donde D_s es la difusividad de las sales a través de la membrana; K_s es el coeficiente de la fracción salina entre las fases de la membrana y la solución y l es el espesor de la membrana.

El rechazo de sales es una medida del desempeño de los sistemas de membrana. Los fabricantes establecen una medición de rechazo específico para cada membrana obtenida comercialmente. El rechazo de sales a través de las membranas de **OI** (operaciones de flujo) es dado por la siguiente ecuación:

$$\% R = \left(1 - \frac{C_{\text{permeado}}}{C_{\text{Alimentación}}}\right) \times 100 \% \quad (11)$$

Se ha observado que las membranas de **OI** logran la remoción de **NaCl**, entre 98–97.8 %, mientras que las de **NF** únicamente remueven valores menores al 90 %, en iones multivalentes y de 60 a 70% en iones monovalentes [42].

1.8 Ensuciamiento de membrana (fouling)

El ensuciamiento de las membranas es uno de los problemas más complejos e inevitables en la tecnología de membranas, ya que causa pérdidas en la productividad y aumenta costos operacionales en los procesos de producción [43]. La materia orgánica natural tal como: los coloides, iones monovalentes (Na^+) y divalentes (Ca^{2+} y Mg^{2+}), partículas entre otros componentes, promueven la reducción del **pH**, incrementan la presión transmembrana, el depósito de la materia orgánica y reducen la velocidad de los flujos de permeación [7,43,44].

Por otra parte, un incremento en la temperatura puede causar efectos tanto negativos como positivos en un sistema de separación por **OI**, como por ejemplo: aumento en la permeabilidad del agua e incremento en la concentración sales [37,45]. Esto significa, que el paso de sales a través de la membrana es afectado por los iones bivalentes en la solución,

la concentración de sólidos disueltos totales (**SDT**) y las interacciones que ocurren entre la superficie de la membrana y los iones.

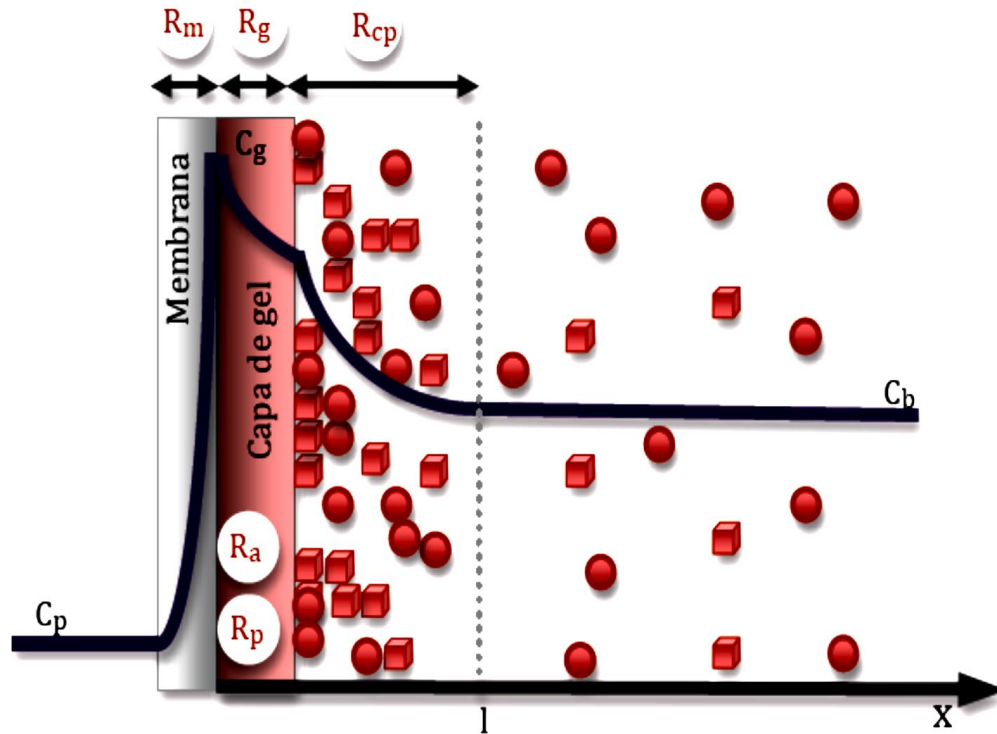
Las membranas **OI** tienen una superficie total cargada negativamente y rechaza a los iones y moléculas cargados negativamente. Cuando los iones negativos son rechazados, más cationes que aniones se encuentran cerca de la superficie de la membrana, este fenómeno crea un campo eléctrico conocido como *potencial Donnan*. El efecto del potencial Donnan ayuda al rechazo de iones en la membrana, pero un incremento en la salinidad o de iones divalentes, disminuye el efecto de rechazo de sales, generando un problema en la membrana conocido como ensuciamiento o fouling [6]. Este proceso de ensuciamiento, se lleva a cabo mediante 3 etapas.

La primera etapa consiste en el transporte de solutos desde la fase líquida, a la superficie de la membrana. El efecto neto es que se genera una delgada capa límite de solutos en las inmediaciones de la membrana (polarización por condensación).

La segunda etapa corresponde a la adsorción de solutos en la superficie y canales de paso de la membrana. Esto es, la formación de la capa límite continua por adsorción de solutos, en función de la afinidad química, entre el polímero constituyente de la membrana, los iones y las partículas presentes en la solución. La retención de iones y partículas por adsorción a la membrana, provoca una resistencia adicional al paso del permeado, de manera que el flujo de permeado solamente puede mantenerse mediante el aumento de la presión transmembrana. Sin embargo, el aumento de presión incrementa el espesor de la capa límite, lo que aumenta de nuevo la adsorción de iones, fomentando un proceso de incrustamiento progresivo.

La última etapa es el proceso de gelificación y precipitación de solutos. Cuando la capa límite alcanza una concentración máxima de solutos, debido a los dos procesos previos, se produce un gel, debido al precipitado y la compactación de los macro solutos sobre la superficie de la membrana, creando una capa de gel, de tipo permanente, con una gran

resistencia al paso de disolvente y disminución del rendimiento de la membrana, (Figura 1.7).



R_m = resistencia de la membrana, R_g = Resistencia por adsorción de solutos de la membrana. R_{cp} = Resistencia de polarización de la concentración; C_p = Polarización de la concentración. C_g = Capa de gel. R_p = Resistencia por bloqueo de canales de paso del permeado.

Figura 1.7 Etapas del proceso de depósito de partículas en la membrana.

1.9 Estudios relacionados con el ensuciamiento de la membrana

En recientes investigaciones realizadas en pruebas de ensuciamiento de membranas de **OI**, se han utilizado diversas técnicas analíticas. Entre ellas, se encuentran por ejemplo, la autopsia de membranas [46] que a través de un análisis químico revela la presencia de contaminantes principalmente inorgánicos como aluminosilicatos, haluros de hidrógeno y elementos tales como, **Si**, **Al**, **Cl**, **Ca**, **Na**, **Mg** y **K**, los cuales son los más predominantes.

Además, también permite revelar la presencia de contaminantes orgánicos identificados como proteínas, polisacáridos y compuestos húmicos, los cuales son atribuidos a la contaminación biológica. Las razones del depósito de contaminantes en la membrana de **OI**, son el incremento de la contaminación biológica, el gran tamaño de los cartuchos de los filtros y las altas presiones de operación. Comúnmente, se requiere de mantener un velocidad de permeado constante, esto acelera el ensuciamiento e incrementa su acumulación; como consecuencia se disminuye flujo del permeado e impide la limpieza efectiva de la membrana.

En otro estudio se demostró que la modificación del recubrimiento superficial realizada por adsorción física de polímeros permeables y surfactantes, pueden alterar las propiedades de la superficie en la membrana, mejorando la resistencia al ensuciamiento de las membranas. De igual manera, se ha demostrado que la carga de la capa de recubrimiento de poliamida de las membranas compuestas, puede ser invertida, mediante el depósito de poli-cationes de polietilenimida (**PEI**) y, además, incrementar la resistencia al ensuciamiento de contaminantes catiónicos, debido a que mejora la repulsión electrostática [47].

En aplicaciones mediante procesos de modificación química superficial por injerto de monómeros tales como: ácido acrílico, metacrílico, metacrilato de dimetil-aminoetilico, y el metacrilato de poli etilenglicol, sobre membranas comerciales compuestas de película delgada (**TFC**), se ha observado que la resistencia al ensuciamiento de la membrana modificada puede ser mejorada sin afectar las propiedades de retención. También, se ha observado que la membrana modificada presenta una mejor y mayor restauración reversible del flujo de agua, después de la limpieza [48].

En membranas de poliamida de película delgada para **OI**, se ha demostrado, que la modificación la superficie de la membrana mediante el depósito de un polímero termo-sensible (*N*-isopropil-co-acrilamida) (**P(NIPAM-co-Am)**) con baja temperatura de solución crítica (**LCST**), mostraron propiedades anti-incrustantes y eficacia en la limpieza. La modificación de la superficie de membrana tienden a aumentar tanto en la permeabilidad al

agua como en el rechazo de sal. La permeabilidad al agua presentó una media significativamente mayor al 12%, mientras que el rechazo de sal ascendió ligeramente de 98.5 % a 98.9 %. Los resultados experimentales de las pruebas de ensuciamiento revelaron que la aplicación de la capa de revestimiento **P(NIPAM-co-Am)** mejora la resistencia al ensuciamiento de la membrana, especialmente a concentraciones altas de agentes de ensuciamiento. La disminución del flujo de permeado de la membrana modificada fue sólo 35,0 %, lo que fue mucho más bajo comparado con la membrana original (54,6%) [49].

En estudios realizados sobre mejoramiento interfacial de los procesos de polimerización y métodos de modificación convencional de membranas para osmosis inversa, se ha demostrado que aplicando derivados de poli etilenglicol de diferentes cadenas poliméricas e injertandolos, por el método carbodiimida inducida es posible mejorar las propiedades anti-incrustante de la membrana[50].

Xie y colaboradores [51], estudiaron el mejoramiento y desempeño por pre-adsorción de ácido cítrico (**Ac**) y bisulfito de sodio (**BNa**), sobre la membrana de polisulfona modificada para ultrafiltración (**UF**). Demostrando que después de la modificación con **Ac** y **BNa**, la hidrofiliidad de la superficie de la membrana se ve incrementada. Además, mejora la permeabilidad cuando se modifica con **BNa**, mientras que esta disminuye cuando la modificación se lleva a cabo con **Ac**.

Las membranas de polisulfona han mostrado los mejores resultados en cuanto a capas de soporte para la preparación de membranas compuestas. Estudios realizados por Ganesh y colaboradores [52], buscaron reemplazar a los métodos convencionales de membranas para tratamientos de aguas residuales con el fin de obtener agua dulce para consumo, mediante la elaboración de membranas de nano-filtración, sintetizadas por la reacción polimérica del *p*-animo ácido benzoico (**PABA**) y poli(anhídrido maléico-alt-isobutileno)(**PAMI**) y su mezcla con polisulfona. Dicho estudio demostró que la membrana con alta composición de **PAMI**, mostró alto flujo de agua pura, remoción de sales e hidrofiliidad. El máximo

rechazo de sales fue de 96 % y el flujo de agua fue de 38.8 L/m².h, lo cual se atribuye a la naturaleza hidrofílica.

Padaki y colaboradores [53] demostraron que en la separación por **NF**, la exclusión de los iones de carga es alcanzada por el tamaño y la carga de la membrana, por ejemplo, la carga sobre una membrana es positiva debajo del punto isoeléctrico y negativa por arriba de este. La exclusión de carga de iones es independiente de la carga de la membrana, la fuerza iónica y la valencia de los iones. Estos dos últimos (fuerza iónica y la valencia de los iones) influyen en la densidad de carga de la membrana y el punto isoeléctrico. El tamaño de exclusión es dependiente de la estructura de la membrana, ya que una estructura más densa conducirá una menor permeación.

Uno de los procesos ampliamente utilizado a nivel industrial, es el basado en la membrana de intercambio iónico debido a su alta selectividad para iones específicos, y amplia aplicabilidad en desalinación de agua de mar, producción de agua pura y otros propósitos. Shin y colaboradores [54] llevaron a cabo dicho proceso vía post-sulfonación, sobre un termo-polímero de estireno/hidroxietil acrilato/lauril metacrilato, los resultados demostraron un incremento en la capacidad de intercambio iónico, debido al incremento del tiempo de sulfonación y a la presencia de grupos sulfónicos contenidos en las membranas. Los valores obtenidos de resistencia eléctrica y conductividad entre las membranas fueron de 0.3 Ω cm² y 0.07 S/cm, para la membrana con una composición en peso 60:20:20 con un tiempo de sulfonación de 75 minutos. Las membranas procesadas a 45 minutos, revelaron excelentes propiedades electroquímicas comparadas con las membranas comerciales. Estos resultados demostraron que la resistencia y la conductividad eléctrica, dependen de la capacidad de intercambio iónico y de los grupos sulfónicos introducidos sobre las membranas de estireno/hidroxietil acrilato/lauril metacrilato.

Como podemos observar, la polimerización de la fase interfacial es producida en la fase orgánica. La carga superficial, juega un papel importante en la separación (basada en membranas) de partículas, macromoléculas y especies iónicas disueltas. Es por esta razón,

que se han hecho numerosos estudios investigando las características de la superficie de las membranas de osmosis inversa (**OI**) y la relación de estas características con la velocidad y el grado de ensuciamiento. Las características de la superficie que afectan el ensuciamiento de las membranas se pueden dividir en químicas y físicas. Las primeras incluyen principalmente a las superficies de carga y la hidrofobicidad, donde las mediciones del ángulo de contacto y el potencial zeta son las principales herramientas de caracterización. Las características físicas son referidas a menudo a la morfología de la superficie, grado de rugosidad, la heterogeneidad observada (la variación en la distribución de picos y valles) puede estar relacionada con la estructura química de los polímeros empleados. Diversos estudios han demostrado que la tendencia al ensuciamiento en membranas, se ve incrementada debido a que tienen poca carga negativa, son más hidrofóbas y más rugosas [55].

Mansourpanh y colaboradores [56] emplearon una técnica de polimerización interfacial utilizando como reactivos de preparación de la capa de poliamida cloruro de trimesoilo (**TMC**) y piperazina (**PIP**) sobre un soporte de polietersulfona. Además, modificaron las capas de poliamidas obtenidas mediante irradiación **UV** con ácido acrílico como monómero hidrofílico. En este estudio se demostró que la capacidad del flujo, remoción de sales así como las propiedades anti-incrustantes fueron mejoradas, por la introducción del monómero hidrofílico.

Wu y colaboradores [57] estudiaron los efectos de la concentración y grupos pendientes de β -ciclodextrina (**β -cd**) sobre la separación, morfología y desempeño de los anti-incrustantes de una membrana compuesta para **NF**. Los resultados mostraron que una cantidad apropiada de **β -cd** en la membrana mejora efectivamente el flujo del agua, cuando hay una concentración de 1.8 % en fase acuosa, mientras que la remoción de **Na₂SO₄** se mantiene en nivel relativamente alto. La membrana compuesta para **NF** exhibió un marcado incremento en la densidad de carga y la remoción de sales debido a la incorporación del sulfato (**β -cd**), el cual posee grupos sulfónicos ácidos como grupos pendientes, en vez de grupos hidroxilos, por lo que la adición de este reactivo puede ser considerado como un

potencial aditivo para mejorar la propiedades anti-incrustantes de la membrana compuesta para **NF**.

Chung y colaboradores [58] estudiaron una polifenilensulfona sulfonada para elaborar membranas con capacidad anti-incrustante. Ellos realizaron una reacción de sulfonación directa de la polifenilensulfona utilizando el monómero 3,3-di-sulfato de sodio-4,4'-diclodifenilsulfona (**sDCDPS**) que incluye grupos $-\text{SO}_3\text{Na}$. Además, utilizando energía **UV** injertaron cloruro de dialildimetilamonio (**NF₁**) y cloruro de etil(trietil)amonio (**NF₂**) sobre la membrana sulfonada. La sulfonación directa tiene las ventajas de ser reproducible y precisa en el control del grado de sulfonación. En los resultados que obtuvieron para las membranas obtenidas **NF₁** se logró alta permeabilidad ($14 \text{ Lm}^{-2}\text{h}^{-1} \text{ bar}^{-1}$) y una remoción de **MgCl₂** de 92.76 %; mientras que para **NF₂** reportaron una alta permeabilidad de agua pura ($9 \text{ Lm}^{-2}\text{h}^{-1}\text{bar}^{-1}$) y una remoción de **MgCl₂** de 95.2 %. La diferencia de la permeabilidad y el desempeño de la remoción, fue atribuido a la alta densidad de entrecruzamiento resultante del monómero y al alto grado de injerto. Estos resultados son explicados por el efecto de potencial de Donnan, mediante el cual una membrana cargada positivamente muestra un rechazo superior a los cationes divalentes (**MgCl₂**) con una carga de co-iones superior a los cationes monovalentes (**Na⁺**) y un menor rechazo de aniones divalentes (**SO₄⁻²**) con una carga contra iónica mayor. El contra ión (**SO₄⁻²**) experimenta mayor transporte a través de la membrana, debido a la atracción electrostática, comparada con el ión cloro. Debido a su carga superficial positiva se obtuvo una remoción superior al 99.98 % para las membranas **NF₁** y **NF₂**.

Muchos de estos estudios son diseñados para el desarrollo de nuevas tecnologías. En ellos, las capas convencionales de membranas compuestas de película delgada (**TFC**) con membranas de soporte (por ejemplo: la polisulfona) relativamente hidrofóbica, contribuyen a mejorar los flujos de agua, reducen la polarización por concentración y minimizan los depósitos de suciedad, mejorando las propiedades anti-incrustantes en la membrana y el flujo de agua y retención de sales.

CAPITULO 2

METODOLOGÍA

Este trabajo se basó en la elaboración de membranas asimétricas sulfonadas para su aplicación en procesos de **UF** y **OI**. Primero, las polisulfonas comerciales **Udel®** y **Radel®** fueron sulfonados utilizando **CISTMS** como agente de sulfonación. Luego, el material fue caracterizado fisicoquímicamente y se obtuvieron los datos de puntos de nube, para elaborar las curvas binodales de las polisulfonas. Esta información sirvió para elaborar membranas asimétricas utilizando diferentes baños de coagulación. Finalmente, las membranas asimétricas obtenidas fueron modificadas (**PI** y **sellado**) y su capacidad de antiensuciamiento, flujo de agua y separación de sales, como membranas de ultrafiltración y ósmosis inversa son reportadas y discutidas (Figura 2.1)

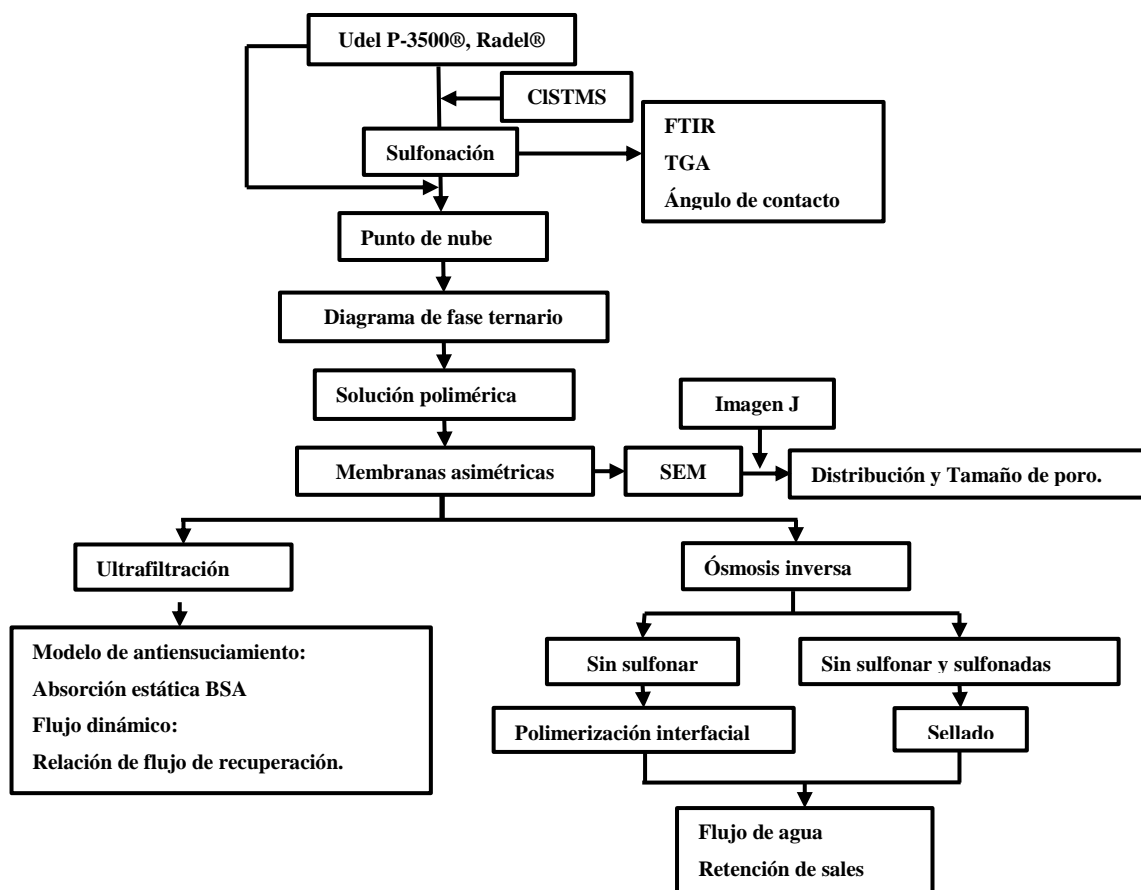


Figura 2.1 Esquema del trabajo desarrollado para la obtención de membranas asimétricas de **S-PSU** Y **S-PFSU** y su aplicación en procesos de ultrafiltración y ósmosis inversa.

2.1 Materiales

Las polifenilsulfonas **Udel® P-3500** y **Radel®** (AMOCO Chemicals) fueron secadas a 100°C durante 24 h a vacío (30 mmHg) antes de la sulfonación. Diclorometano (**DCM**), 1,1,2,2-tetracloroetano (**TCE**) fueron utilizados como disolventes y el clorosulfonato de trimetilsililo (**CISTMS**) fue utilizado como agente sulfonante en las reacciones de sulfonación de los polímeros **PSU** y **PFSU**, respectivamente. El isopropanol (J.T. Baker), fue utilizado para la precipitación de los polímeros sulfonados. Para los baños de coagulación y la caracterización de las membranas se utilizaron los siguientes reactivos: etanol, acetona, ácido acético, hidróxido de sodio, cloruro de sodio en cristales todos marca J.T. Baker. 1-metil-2-pirrolidinona anhidro, N,N-dimetilformamida, albumina de suero bovino (**BSA**), azul brillante de Coomassie G-250, fosfato de potasio dibásico, flouorcarbono CF770, fueron comprados en Sigma-Aldrich. Bicarbonato de sodio (Arm & Harmmer), fenoltaleína (compañía química, Ricca), fosfato de potasio monobásico (Fluka Chemie GmbH, switzerland).

2.2 Sulfonación de polisulfonas comerciales

La sulfonación de las polisulfonas **Udel® P-3500** (serie **PSU**) y **Radel®** (serie **PFSU**) se llevó a cabo por la vía de sulfonación directa (Figura 2.2) usando **CISTMS** como agente sulfonante [17,59–64] en diclorometano para la **PSU** y en **TCE** para la **PFSU** como disolventes para evitar la precipitación. El procedimiento de sulfonación se realizó disolviendo la polisulfona (**PSU**, 13 g y **PFSU** 9.6 g) en su respectivo disolvente (67 mL de **DCM** para **PSU** y 172 mL de **TCE** para **PFSU**) utilizando un matraz de tres bocas. Posteriormente, con ayuda de un embudo de adición se colocó el agente sulfonante **CISTMS** (1.8 mL para **PSU** y 5.8 para **PFSU**). La reacción fue mantenida a temperatura ambiente durante 48 h en atmosfera de nitrógeno. Posteriormente, la solución polimérica fue colocada en una mezcla de acetona/isopropanol 1:1 para recuperar las polisulfona sulfonadas. Las polisulfonas sulfonadas, **S-PSU** y **S-PFSU**, fueron recuperadas por

filtración. Luego, fueron lavadas vigorosamente con isopropanol y fueron secadas a presión reducida a 100°C durante 48 h. Los diferentes grados de sulfonación fueron obtenidos por modificación de la relación del agente sulfonante/polisulfona y los polímeros sulfonados se codificaron de acuerdo a como se describe en la Tabla 2.1.

Tabla 2.1 Datos utilizados para las reacciones de sulfonación para Udel® y Radel®.

Código	Udel® (g)	CH ₂ Cl ₂ (mL)	CISTMS. (mL)	CH ₂ Cl ₂ (mL)	Grado de sulfonación
S-PSU-01	13.26	67	1.80	5.5	0.13
S-PSU-02	13.26	67	2.85	8.8	0.33
S-PSU-03	13.26	67	4.75	14.6	0.50
	Radel® (g)	C ₂ H ₂ Cl ₄ (mL)	CISTMS (mL)	C ₂ H ₂ Cl ₄ (mL)	Grado de sulfonación
S-PFSU-01	9.6	172.8	5.85	15	0.21
S-PFSU-02	9.6	172.8	9.2	23.6	0.33
S-PFSU-03	7.68	138.2	12	30.7	0.51

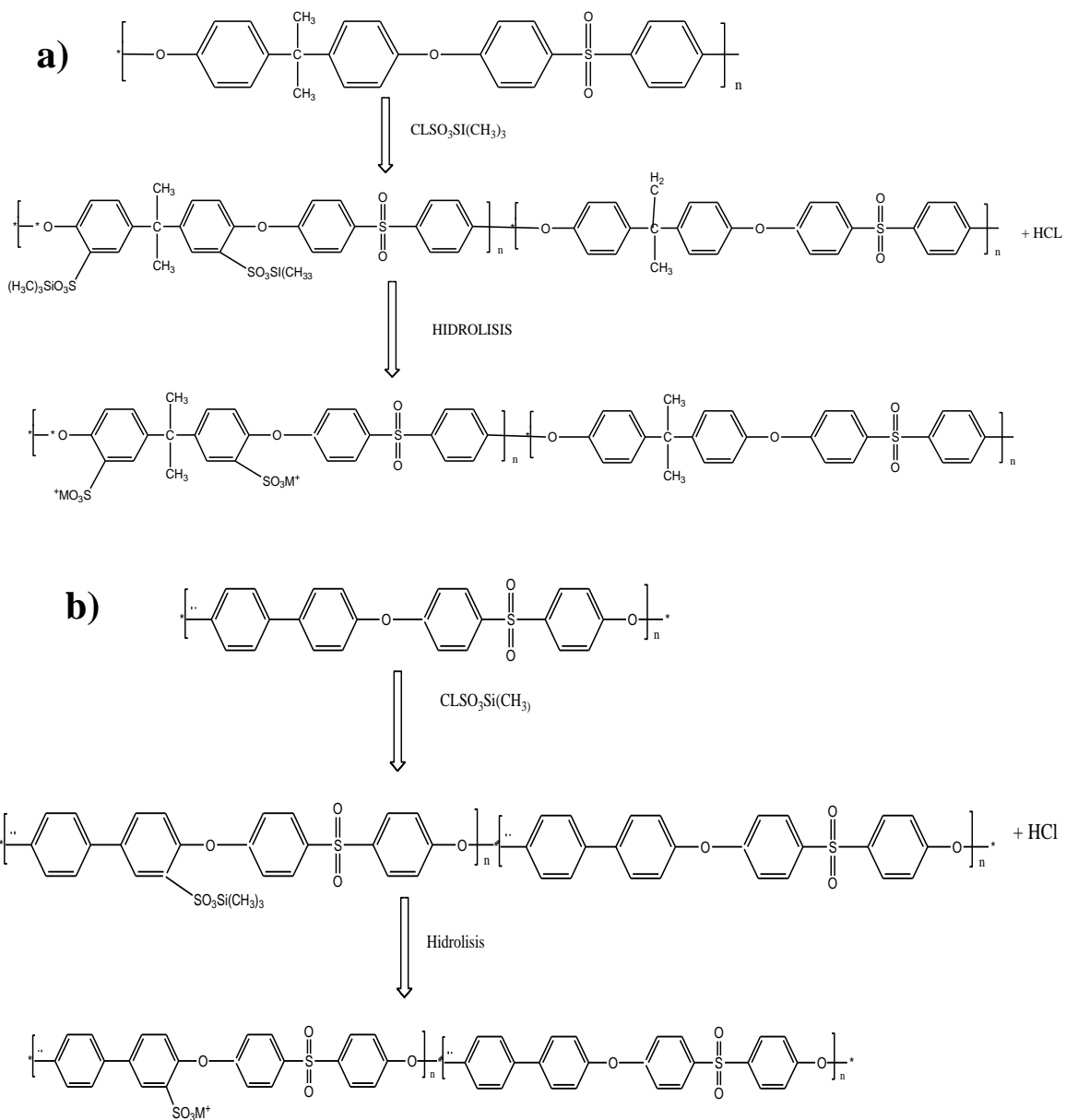


Figura 2.2 Esquema de las reacciones de sulfonación de las polisulfonas a) **Udel**[®] y b) **Radel**[®]. M⁺ representa a los iones Na⁺ o H⁺ sustituyentes en los grupos ácidos sulfónicos.

2.3 Calculo del grado de sulfonación

El grado de sulfonación para ambos polímeros, se calculó a partir de método de titulación volumétrica: 0.5 g de polímero, previamente secado, fue pesado y disuelto en 10 ml de **DMF** y la cantidad de **H⁺** liberado se tituló con una solución estándar de **NaOH** 0.01M, utilizando como indicador fenolftaleína. El grado de sulfonación fue calculado de acuerdo a la Ecuación (12):

$$\text{Grado de Sulfonación} = \frac{PM \times V_{NaOH \text{ consumido}} \times M_{NaOH}}{\text{Peso en g de Polímero Sulfonado} - (81 \times V_{NaOH \text{ consumido}} \times M_{NaOH})} \quad (12)$$

Dónde: **PM**= peso molecular de la unidad repetitiva; **V_{NaOH}** = Volumen de la solución de NaOH consumido; **M_{NaOH}** = Concentración de la solución estándar; y **81** = Peso molecular de los grupos ácido sulfónicos.

2.4 Caracterizaciones fisicoquímicas

2.4.1. Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (**FTIR**).

Con el fin de conocer e identificar los grupos presentes en el polímero sin sulfonar y la introducción de los grupos sulfónicos en la cadena principal de los polímeros sulfonados, se llevó a cabo el análisis por espectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier usando un espectroscopio Thermoscientific, modelo Thermo-Nicolet, 2001 con celda de ZnSe. Los espectros fueron obtenidos en un intervalo de 4000 a 400 cm⁻¹, con una resolución de 4 cm⁻¹ y un rango de barrido de 32 veces por intervalo de onda a una velocidad de 0.6329 cm/s.

2.4.2 Análisis termo gravimétrico (TGA)

La estabilidad térmica de las polisulfonas sulfonadas (series **Udel**[®] y **Radel**[®]) fue evaluada utilizando un analizador termogravimétrico **TGA-7**, Perkin Elmer, en un intervalo de 50 a 800°C, utilizando una rampa de calentamiento de 10°C/minuto en atmósfera de nitrógeno.

2.4.3 Ángulo de contacto

El ángulo de contacto se midió utilizando un goniómetro marca Tantec (Figura 2.3). El método consistió en medir la longitud de la gota de 2 µL y dicha distancia se dividió entre 2, indicando la posición del vértice para medir el ángulo de contacto. La medición se realizó en 10 diferentes posiciones de la superficie y se reportó el promedio de los valores obtenidos.



Figura 2.3 Goniómetro para la medición del ángulo de contacto.

2.4.4 Método del punto de nube

El punto de fue determinado utilizando el método de titulación volumétrico descrito en la literatura [65]. Las soluciones (20 % p/v) de ambas series de polímeros (**S-PSU** y **S-PFSU**) fueron tituladas en tres diferentes sistemas no-solvente: etanol para la **S-PSU**, acetona/isopropanol (1:1) para **S-PFSU** y una mezcla de ácido acético- NaHCO_3 /isopropanol (1:3), a temperatura ambiente (25°C) para ambos polímeros sulfonados.

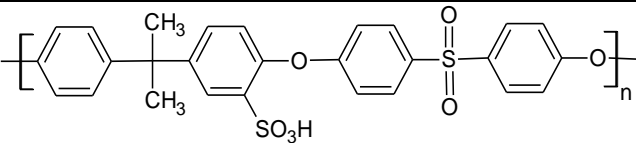
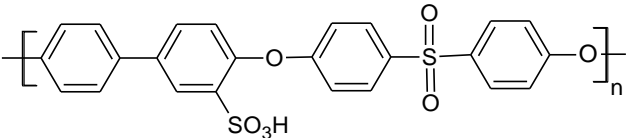
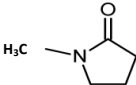
Pequeñas cantidades de no-solvente (etanol, **AC**/isopropanol, **AA-NaHCO₃**/isopropanol, según el caso), fueron adicionados en la solución polimérica con agitación. Tras la adición del no-solvente se observó una turbidez blanca. El polímero precipitado fue redisolto con solvente para formar la siguiente fase de clarificación. Además, la composición de fracción en peso para cada componente (no-solvente, disolvente y **S-PSU** o **S-PFSU**) fue calculado.

En cada punto de nube fueron determinados los valores a través de la linealidad de los punto de nube, como se reporta en la literatura [65]. Además, estos datos fueron utilizados para determinar los diagramas de fase ternario del sistema polímero/disolvente/no solvente [31].

2.5 Procedimiento de elaboración de las membranas asimétricas

Las polisulfonas sulfonadas (**S-PSU** y **S-PFSU**) utilizadas para la elaboración de las membranas asimétricas, así como los componentes de los baños de precipitación y el disolvente utilizado para la precipitación y formación de las mismas son presentados en la Tabla 2.2.

Tabla 2.2 Materiales utilizados para la preparación de las membranas asimétricas.

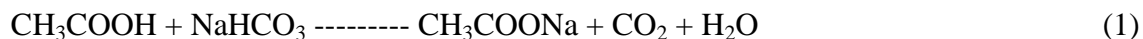
Material	Estructura Química
Polímero de Polisulfona sulfonada (S-PSU)	
Polímero de Polifenilsulfona sulfonada (S-PFSU)	
<i>N</i> -metil-pirrolidona (NMP)	
Ácido acético- Bicarbonato de sodio /Isopropanol	COOH-NaHCO ₃ /CH ₃ CHOHCH ₃
Etanol	C ₂ H ₅ OH
Acetona/isopropanol	CH ₃ COCH ₃ /CH ₃ CHOHCH ₃
Agua bi-destilada-desionizada	H ₂ O

Amocco, Sigma-Aldrich, JT, Baker.

2.5.1. Elaboración de membranas asimétricas por inversión de fase

Primeramente, se preparó una solución polimérica al 20% (p/v). Posteriormente, la solución fue vertida sobre una placa de vidrio (12 x 25 cm) y razada utilizando un rizador de película con una apertura de 100 a 150 micras, a temperatura ambiente con humedad variable de $50 \pm 10\%$. Se probaron dos diferentes baños de coagulación. Para la **Udel** sulfonado, **S-PSU**, se utilizó un baño de etanol y para **Radel** sulfonado, **S-PFSU**, una mezcla de **AC**/isopropanol 1:1. Finalmente, se utilizó un tercer baño de coagulación a base de una mezcla **AA-NaHCO₃**/isopropanol.

La formación de la membrana asimétrica mediante intercambio del no-solvente/disolvente, fue de 40 minutos. Después de 24 h la membrana asimétrica es liberada del soporte por inmersión en agua desionizada. La capa de acetato de sodio formada a partir de los ácidos carboxílicos del ácido acético se eliminó. De igual forma, se tomaron en cuenta los puntos isoeléctricos de ambos no solventes en el caso del ácido acético 1.7, y 1.66 del 2-isopropanol con la finalidad de garantizar el precipitado y la formación de la membrana asimétrica sulfonada [24] ver la reacción (1).



Finalmente, la membrana obtenida fue preservada en agua destilada desionizada hasta su uso. A continuación se presenta un esquema de la elaboración de la membrana asimétrica (Figura 2.4).

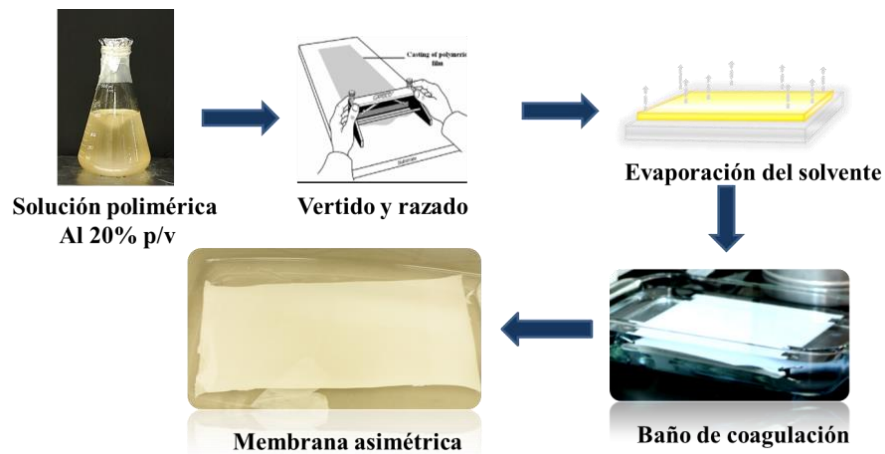


Figura 2.4 Esquema de elaboración de las membranas asimétricas por inmersión.

2.6 Caracterización de las membranas asimétricas

2.6.1 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

La morfología de las membranas obtenidas se analizó por microscopía electrónica de barrido (**SEM**) en un equipo JEOL, modelo JSM-630LV. Las muestras fueron observadas superficial y transversalmente. Las membranas se fracturaron mediante inmersión en nitrógeno líquido para los cortes transversales. Ambas muestras superficiales y transversales fueron cubiertas con oro por la vía de pulverización catódica. Las observaciones se llevaron a cabo a 100, 200, 1000, 2000, 5000 y 20,000 aumentos. Apoyados con el software ImageJ, se cuantificó la porosidad y distribución de poros superficial.

2.6.2. Porosidad (ϵ)

La porosidad de las membranas fue determinada utilizando el peso de la misma y usando la Ecuación (13). Las membranas húmedas con una área de 2.25 cm², fueron secadas a 60°C por 24 h con vacío y se obtuvo el peso seco.

$$\epsilon = \frac{V_m - V_p}{V_m} \times 100 \quad (13)$$

Donde: V_m , es el volumen de la membrana y V_p , representa el volumen del polímero. V_m , se obtiene multiplicando el área por el espesor de la membrana. El volumen ocupado por el polímero (V_p), fue obtenido de la relación W_m/ρ_p , donde W_m es el peso de la membrana y ρ_p , es la densidad de los polímeros sulfonados (**S-PSU**, **S-PFSU**) y sin sulfonar (**PSU**, **PFSU**) [66]. La densidad fue calculada de acuerdo con el método estándar para densidad y gravedad específica (densidad relativa) para plásticos por desplazamientos (ASTM 792-08) [67].

2.6.3 Tamaño promedio de poro

El tamaño de poro promedio (r_m), se calculó de acuerdo a la Ecuación (14), de Guerot-Elford-Ferry, utilizando los datos de porosidad y flujo de agua pura [66].

$$r_m = \sqrt{\frac{(2.9 - 1.75\epsilon)8\eta\delta_0 Q}{\epsilon A \Delta P}} \quad (14)$$

Donde η es la viscosidad del agua pura (8.9x10⁻⁴ Pa.s), Q es el volumen del permeado por unidad de tiempo (m³s⁻¹), y A es el área efectiva de la membrana (m²), δ_0 es el espesor de la membrana (nm) y ΔP es la presión transmembrana (Pa) [66].

2.6.4 Equilibrio de contenido de agua

Para esta prueba se cortaron membranas con un área de 2.25 cm², se pesaron y mantuvieron en inmersión en agua desionizada por 24 h, y se pesaron. Las membranas húmedas se secaron a 80°C por 48 h y se pesaron nuevamente. El contenido de agua se determinó mediante la Ecuación (15) [24,68].

$$\% \text{ de contenido de agua} = \frac{P_h - P_s}{P_h} \times 100 \quad (15)$$

Donde: P_h y P_s son el peso húmedo y peso seco de la membrana, respectivamente.

2.7 Desempeño de las membranas asimétricas

2.7.1 Flujo de agua y Retención de sales

Las pruebas anti-ensuciamiento, flujo y retención de sales, se realizaron en una celda de alta presión Sterlitech HP4750 (Figura 2.5). La prueba de flujo y retención se llevó a cabo controlando la presión aplicada con un medidor de presión de 0-1000 psi, marca Heise. En la Tabla 2.3 se muestran las condiciones requeridas para el proceso de permeado de las soluciones. Las mediciones de sólidos disueltos totales (**SDT**), retención de sales (ppm), y conductividad (μS/cm), fueron realizadas por medio de un potenciómetro marca HACH, Sens ION 156, multiparámetro

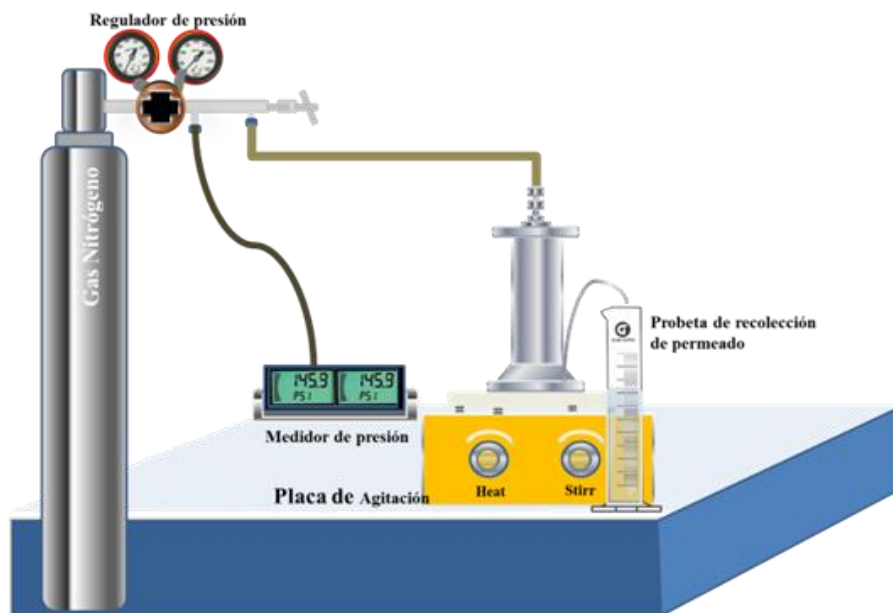


Figura 2.5 Esquema del proceso de medición de permeado y retención de sales.

Tabla 2.3 Condiciones utilizadas para las pruebas de flujo y retención de sales.

Diámetro de la membrana	Solución salina (%)	Presión	Retención de sales	Flujo de permeado
4.6 – 5 cm	3.0	Varía de acuerdo a la membrana	ppm	L/m ² h

2.7.3 Prueba de adsorción estática de proteína

Una importante prueba para medir las propiedades de anti-ensuciamiento (antifouling), es la adsorción estática de la proteína en la superficie de la membrana. La albumina de suero bovino, **BSA**, en concentración de 1 mg/mL se preparó en buffer de fosfatos a pH=7.2, y fue usada como modelo anti-ensuciamiento. Las membranas fueron cortadas en un diámetro de 5 cm. Las muestras se sumergieron en una solución de búfer de fosfatos (**BFS**) y **BSA** (1 mg/mL) a temperatura ambiente por 24 h; después de la absorción, las muestras se enjuagaron 30 minutos en agua desionizada. La solución de **BSA** desorbida se recuperó y tiñó con azul brillante de Coomassie. La concentración de la proteína en la solución de Coomassie se midió por triplicado a una longitud de onda de 595 nm por espectrofotometría **UV-vis**. Los resultados de las tres muestras de absorción **UV** se promediaron para cada una de las membranas [45,66].

2.7.3.1 Cuantificación de la concentración de proteína

Para las pruebas de anti-ensuciamiento se realizó una curva de calibración mediante un barrido de concentraciones de 10 a 100 ppm, utilizando una solución de albumina de suero bovino de 1 mg/mL, (**BSA**) en buffer de fosfatos, **BFS**, pH=7.2, medido en un espectrofotómetro de **UV-vis**, con lecturas a una longitud de onda de 595 nm (por triplicado), utilizando una celda de cuarzo de 3 mL.

2.7.4 Pruebas de ultrafiltración

La prueba de anti-ensuciamiento (antifouling) en las membranas asimétricas se realizó utilizando el mismo sistema de separación por medio de la celda Sterlitech HP4750 mediante flujo dinámico a temperatura ambiente, con un área efectiva de la membrana de 14.6 cm². Para la prueba de ultrafiltración, la membrana se compacto a 180 psi por 3 h. Los experimentos de ultrafiltración se llevaron a cabo a 0.2MPa (128 psi). Después de la

compactación, se hace pasar agua desionizada para obtener el flujo de agua (L/m^2h) midiendo cada 10 minutos por 2 h (J_{w1}). Después, se adicionó la solución de **BSA** con una concentración de 1 mg/L (pH=7.2) y se filtró por 2 h, el flujo se reportó como J_p . Luego, la membrana se lavó vigorosamente y se hizo pasar agua desionizada por 30 minutos, se midió nuevamente el flujo cada 10 minutos durante 2 h y se reportó como J_{w2} , ambos flujos son determinados directamente del volumen de permeado, el cual se calculó de acuerdo a la siguiente Ecuación (16).

$$Jw = \frac{V}{At} \quad (16)$$

Donde V es el volumen del permeado, A es el área efectiva de la membrana y t el tiempo de permeación.

Para evaluar la propiedad de la relación de recuperación del flujo por reciclado (**RFR**) de la membrana, se utilizó la Ecuación (17).

$$RFR(\%) = \frac{J_{w2}}{J_{w1}} \times 100 \quad (17)$$

Un alto valor promedio de **RFR** es un indicador de anti-ensuciamiento (antifouling) lo que quiere decir que la concentración de la polarización se está reduciendo. El porcentaje de recuperación de flujo de la membrana, % **R_r**, se calculó en base a la Ecuación (18).

$$(\%)R = \left(1 - \frac{C_p}{C_A}\right) \times 100 \quad (18)$$

En la cual C_p , es la concentración del permeado, C_A , es la concentración de la alimentación. La concentración de la solución de permeado y la de alimentación se midió por **UV-vis**, a las condiciones anteriormente mencionadas (595 nm).

La recuperación de flujo reversible, R_r , se calculó mediante la Ecuación (19):

$$(\%) R_r = \left(\frac{J_{w1} - J_{w2}}{J_{w1}} \right) \times 100 \quad (19)$$

La Ecuación (19) presenta una relación reversible de ensuciamiento que fue eliminada por limpieza hidráulica.

2.7.5 Desempeño de las membranas de ósmosis inversa tipo **TFC**

2.7.5.1 Elaboración de membranas tipo **TFC** para ósmosis inversa

Las membranas compuestas se elaboraron utilizando membranas asimétricas de polisulfona (**Udel[®] P-3500**) y polifenilsulfona (**Radel[®]**) modificadas por polimerización interfacial. El protocolo aplicado a este procedimiento ha sido previamente reportado en la literatura [10,42,69]. Las estructuras de las diaminas *m*-fenilen diamina (**MPD**) y ácido diaminobencenosulfónico (**DABS**) y las reacciones de entrecruzamiento realizadas por polimerización interfacial, se muestran en la Figura 2.6. Las pruebas de desempeño de las membranas se llevaron a cabo bajo condiciones de compresión y posterior flujo y retención de sales utilizando una solución de **NaCl** al 3% (Tabla 2.3).

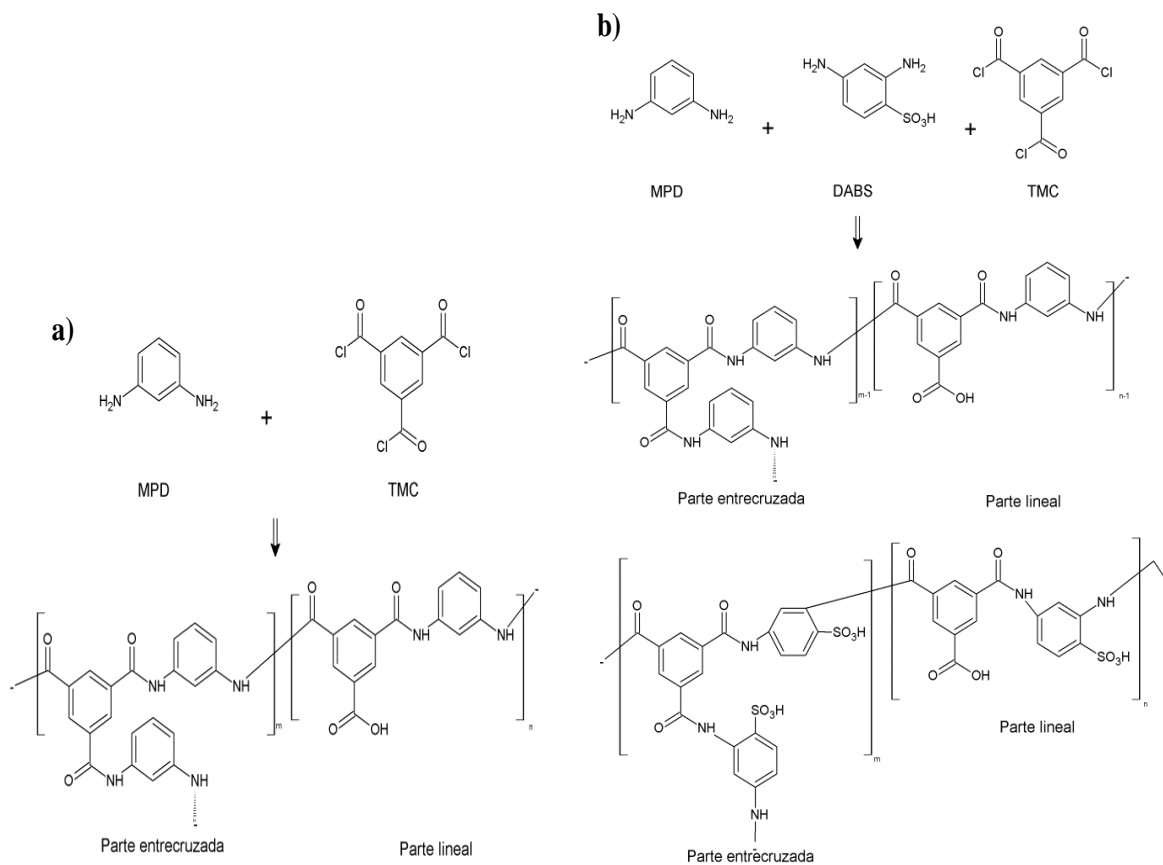


Figura 2.6 Esquema de las reacciones in situ de la polimerización interfacial a) con **MPD** y b) mezcla de diaminas **MPD/DABS**.

Para las pruebas de flujo y permeado, las membranas se humectaron por 24 h en agua desionizada, se probaron tres diferentes formulaciones de mezcla de diaminas **MPD/DABS** con las siguientes concentraciones: 100/0, 95/5, 92.5/7.5, y 90/10, %, curadas a 90°C por 30 minutos (Tabla 2.4).

Tabla 2.4 Datos de las condiciones utilizadas para mejorar la adhesión de las membranas.

Porcentaje de preparación (% w/v).	Reactivos	Porcentajes de amina sulfonada utilizada para la PI en las membranas de soporte.			
		0 %	5%	7.5%	10%
2	MPD	0.5	0.4798	0.4671	0.4545
	DABS	0.0	0.02551	0.03827	0.0510
0.2	TMC	0.51	0.051	0.051	0.051
0.1	NaHCO₃	0.025	0.025	0.025	0.025

2.7.5.2 Método de preparación de la membrana **TFC**

Primero, la membrana se sumergió en la solución acuosa de diaminas al 0.5% (p/v), por 10 minutos, se dejó escurrir por 5 minutos y se eliminó los remanentes de la solución de diaminas. Luego, las diaminas se entrecruzaron en la interfase de la solución, con la solución orgánica de **TMC** (0.1% p/v) por 1 minuto, se dejó evaporar por otro minuto. Los remanentes que no reaccionan se removieron por inmersión en una solución de **NaHCO₃** al 0.2% y finalmente se entrecruzó a 90°C por 30 minutos. La membrana se preservó en una solución de bisulfito de sodio al 0.2% previo a su uso.

2.7.5.3 Modificación de las membranas asimétricas sulfonadas por sellado térmico

Una segunda modificación para las membranas de **OI**, se llevó a cabo en las membranas asimétricas sulfonadas, mediante sellado térmico con dimetilformamida, (**DMF**), a 120°C por 1 h. Las membranas se preservaron en agua desionizada previo a su uso, y finalmente se probó su desempeño mediante pruebas de flujo y retención de sales en la celda de alta presión Sterlitech HP4750.

CAPITULO 3

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Caracterizaciones fisicoquímicas

3.1.1 Análisis **FTIR**

Las propiedades fisicoquímicas de los polímeros sulfonados dependen principalmente de la concentración de los grupos sulfónicos, **-SO₃H**, presentes en el polímero. Un incremento en los **-SO₃H**, indica un incremento en la hidrofiliidad de las membranas [70]. Los polímeros sulfonados con **CISTMS** presentaron grados sulfonación de 13, 33 y 50 % peso para las **S-PSU** y 21, 33 y 50 % para las **S-PFSU**. Estos valores fueron determinados por el método de titulación volumétrico utilizando la Ecuación 12. Los espectros de **FTIR** fueron utilizados para confirmar la incorporación de los grupos **-SO₃H**, anclados sobre las cadenas principales de las **PSU** y las **PFSU** como se muestra en la Figura 3.1. En la Figura 3.1, se observa la aparición de las bandas de absorción a 1024-1088 cm⁻¹, correspondiente a los estiramientos **O=S=O** y **C-S** respectivamente. Estos datos son similares a los obtenidos para los grupos ácidos sulfónicos [71]. Los resultados muestran que la adición de grupos sulfónicos sobre la estructura polimérica de las **PSU** y **PFSU** fue exitosa.

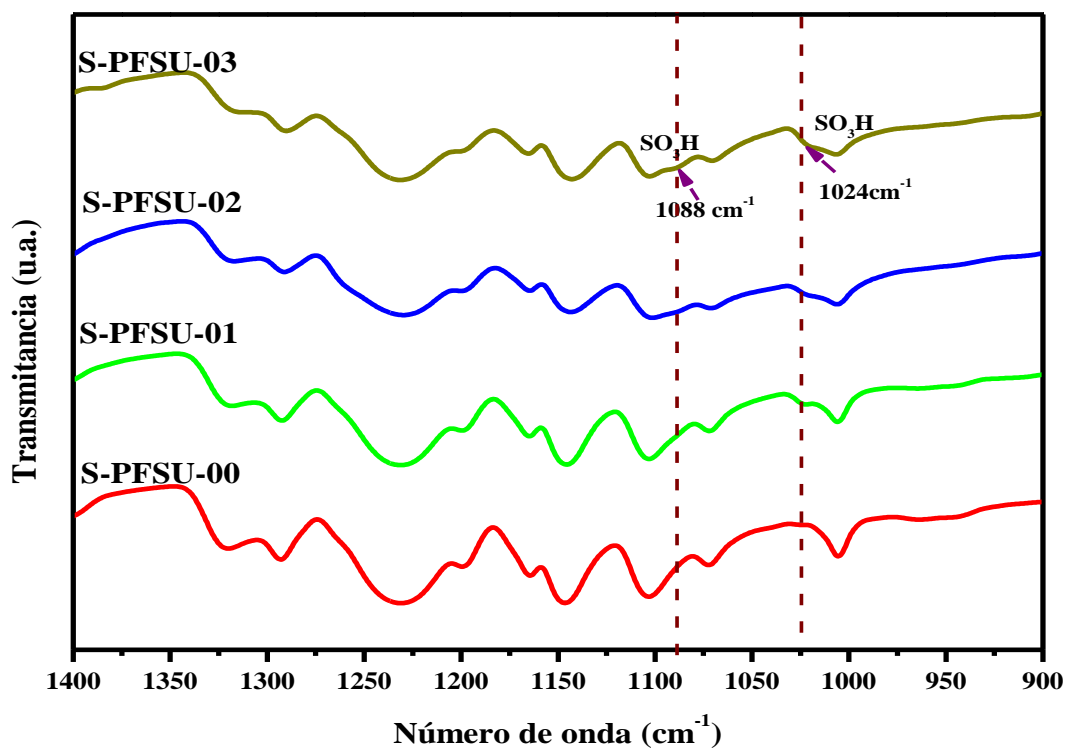
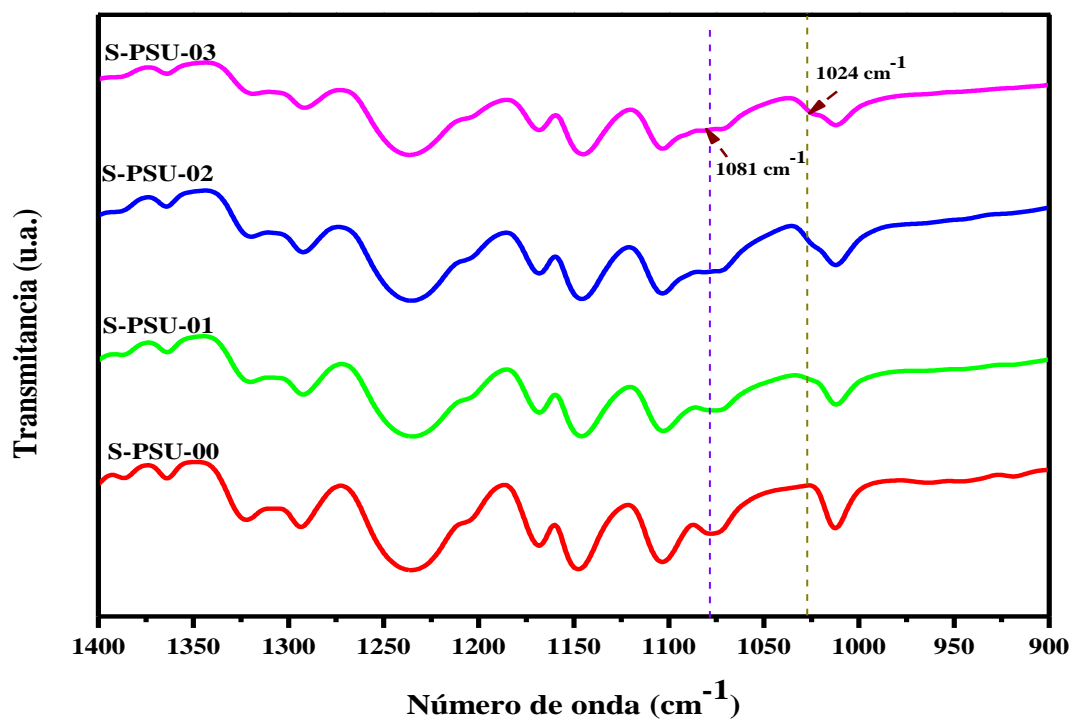


Figura 3.1 Espectros de FTIR de A) Udel-3500 y serie S-PSU; y B) Radel y serie S-PFSU.

3.1.2 Análisis termogravimétrico (TGA)

La estabilidad térmica de las membranas poliméricas se evaluó por **TGA**. Los termogramas de las temperaturas iniciales de descomposición (T_d) de las membranas asimétricas **PSU** y **PFSU**, sulfonadas y sin sulfonar se muestran en la Figura 3.2. Para la serie **S-PSU**, se observó una pérdida inicial de agua 1.2%, mientras que para la serie **S-PFSU** no presentó esta pérdida. Las curvas de degradación térmica de las membranas asimétricas de **PSU** y **PFSU**, muestran una alta resistencia térmica con una temperatura de descomposición inicial (T_d) de 450°C, para la **PSU** y 510 °C, para la **PFSU**, respectivamente, debido a la descomposición de la cadena polimérica principal [17,64,70,72]. En todas las **S-PSU** y **S-PFSU**, se observó una pérdida de peso inicial de 270°C, respectivamente, que se relaciona con la temperatura de descomposición de los grupos sulfónicos, que es relativamente menor si la comparamos con la temperatura de descomposición de las membranas sin sulfonar [17,60,70]. También, en las gráficas es posible apreciar que la **S-PSU-03** y **S-PFSU-03**, tienen una mayor pérdida en peso, que las muestras de menor grado de sulfonación. Las muestras sulfonadas **S-PSU** y la **S-PFSU**, muestran una reducción en masa de acuerdo con su grado de sulfonación (2.5 % **S-PFSU-01**, 4.5 %, **S-PFSU-02** y **S-PFSU-03**, 6%, y en el caso de las membranas de **S-PSU-01** 0.84 %, 2.5 % para la **S-PSU-02** y 4 % para la **S-PSU-03** respectivamente).

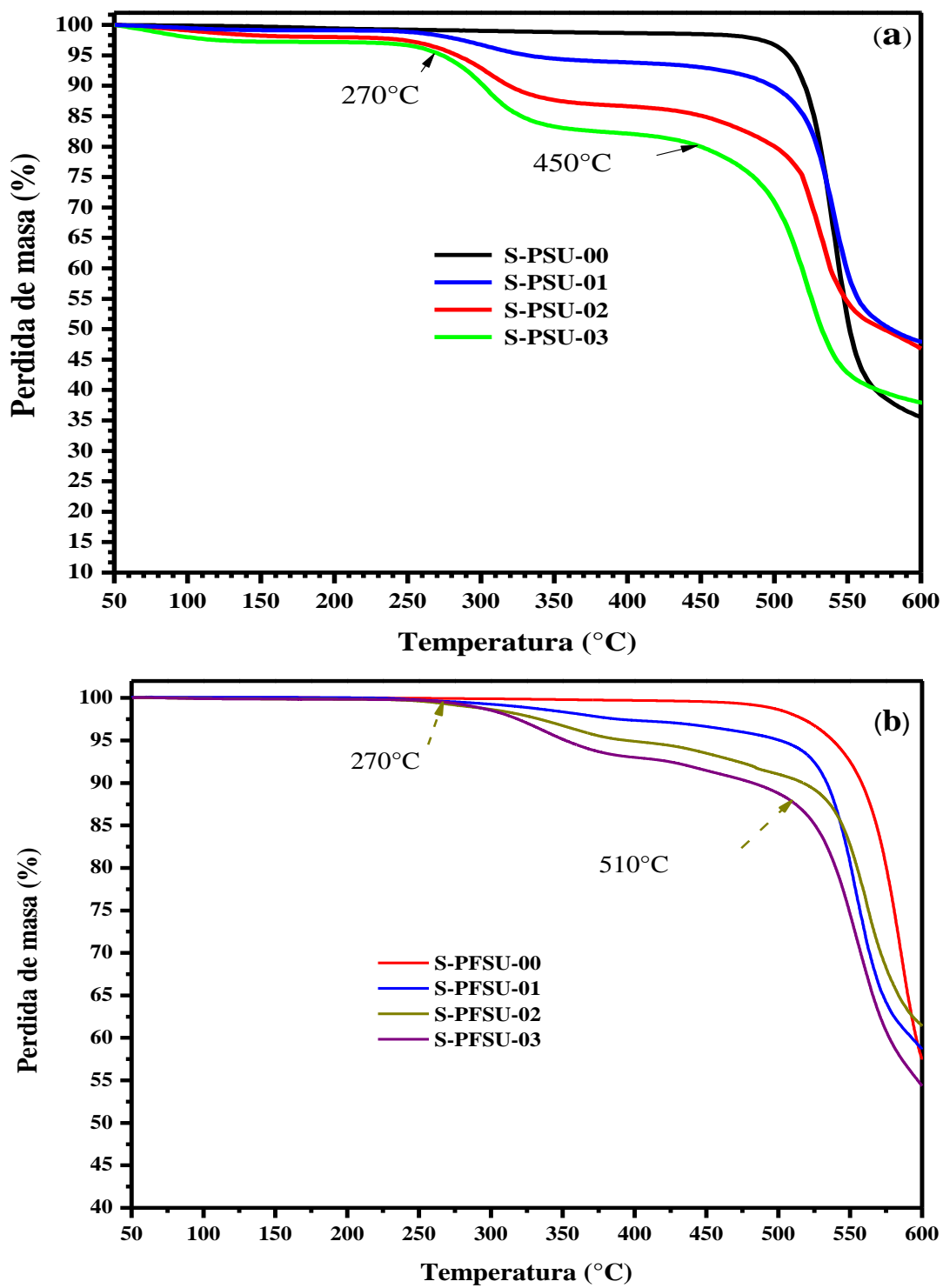


Figura 3.2 Termogramas comparativos de las membranas asimétricas de a) PSU, S-PSU y b) PFSU, S-PFSU.

3.1.3 Ángulo de contacto

La prueba de ángulo de contacto de las membranas sulfonadas y no sulfonadas, se llevó a cabo utilizando membranas densas con el fin de determinar la humectabilidad y el incremento de la hidrofiliidad cuando cambia el grado de sulfonación. En la Figura 3.3, podemos observar como incrementa el ángulo de contacto a medida que se incrementa el grado de sulfonación en las membranas de **PSU** y **PFSU**. Las pruebas de ángulo de contacto se realizaron en membranas densas debido a que los resultados de las membranas asimétricas son erráticos y están influenciados por la presencia de poros en la superficie de las membranas. Estos resultados indican una mayor hidrofiliidad a medida que aumenta el grado de sulfonación en las membranas [66,73].

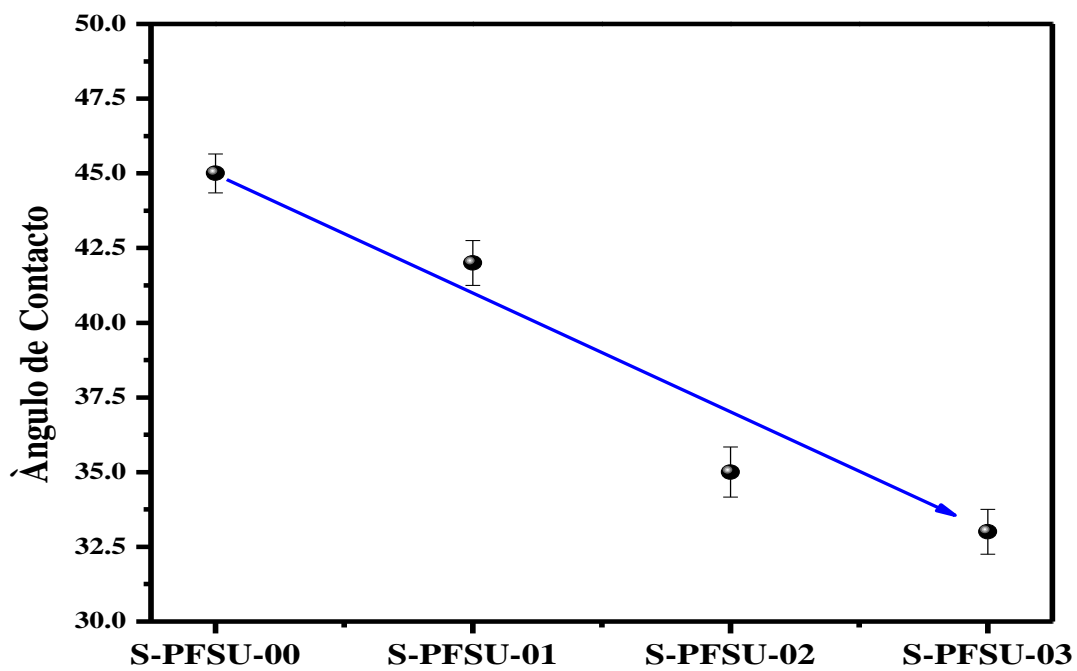
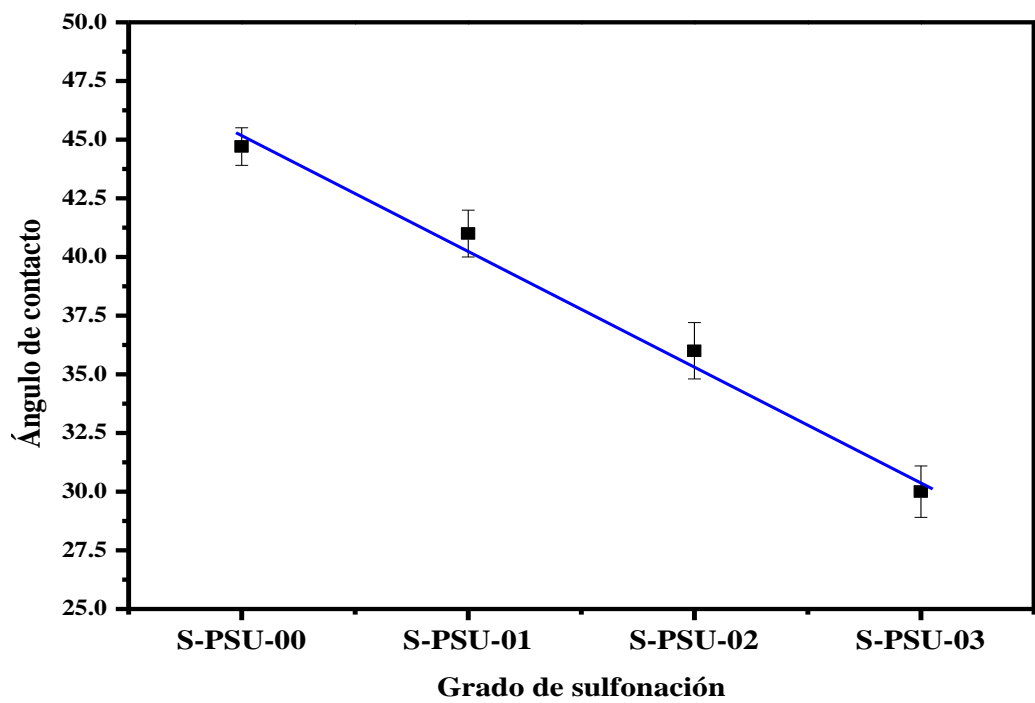


Figura 3.3 Valores de ángulo de contacto para las membranas asimétricas S-PSU-00 a S-PSU-03 y S-PFSU-00 a S-PFSU-03

En base a los resultados obtenidos por **FTIR**, **TGA** y mediante el método de titulación volumétrica, se corroboró que las polisulfonas **PSU** y **PFSU** fueron fácilmente sulfonados, con un rango de sulfonación de 13, 33 y 58% para **PSU**, y 21, 33 y 50% para **PFSU**. Esto determinó que las muestras con bajo grado de sulfonación, **S-PSU-01**(13%) y **SPFSU-01** (21%) contienen al menos un grupo Sulfónico por cada 7 y cada 5 unidades repetitivas del polímero respectivamente en cada sulfonado. Mientras los polímeros más sulfonados **S-PSU-02** y **S-PFSU-03** con 30% y 50%, contienen un grupo sulfónico cada 3 y cada dos unidades repetitivas del polímero, respectivamente, Tabla 3.1. De igual manera el ángulo de contacto mostró una tendencia de los cambios en la hidrofiliidad de los polímeros indicando que los grupos sulfónicos, **-SO₃H** fueron incorporados adecuadamente en la cadena principal. Esto indica, que es posible controlar la sulfonación en las polisulfonas y polifenilsulfonas como se menciona en la literatura [71,74].

Tabla 3.1 Determinación del grado de sulfonación para las polisulfonas comerciales Udel y Radel usando clorosulfonato de trimetilsililo en una reacción a temperatura ambiente.

Código	Relación agente de sulfonación/polímero	Grado de sulfonación Por titulación (%)	Unidad repetitiva.
S-PSU-00	0.0	0.0	0.0
S-PSU-01	0.135	13	7.0
S-PSU-02	0.214	33	3.0
S-PSU-03	0.358	56	2.0
S-PFSU-00	0.0	0.0	0.0
S-PFSU-01	0.609	21	5.0
S-PFSU-02	0.958	33	3.0
S-PFSU-03	1.562	50	2.0

3.2 Membranas asimétricas de ultrafiltración

3.2.1 Punto de nube

La estructura asimétrica de las membranas es altamente dependiente de la relación no solvente, disolvente y el polímero [75]. La presencia de los grupos sulfónicos en la **PSU** y **PFSU**, genera un cambio en la hidrofiliidad del polímero. De igual manera la presencia de los grupos sulfónicos en la estructura de los polímeros causa cambios en el equilibrio termodinámico de los componentes del sistema no solvente/disolvente/polímero [17,60]. Como se observa en los sistema etanol con **PSU** (Figura 3.4a) y acetona/isopropanol en **PFSU** (Figura 3.4b). Dicho cambio termodinámico se observa en el desplazamiento entre las curvas binodales hacia concentraciones más altas de no solvente a medida que la sulfonación se incrementa. (Figura 3.4a), esto implica que será necesario variar los baños de coagulado, es decir, que se reducen las interacciones entre el disolvente/no solvente generando una larga difusión del no-solvente en la solución polimérica [76].

En el caso de ambos sistemas, etanol y **AC**/isopropanol, la separación entre las curvas binodales, muestran amplia variación y puede requerir varios ajustes para obtener la formación de la membrana asimétrica y la formación del poro. Por otro lado, cuando se utiliza el mismo sistema no solvente de **AA-NaHCO₃**/isopropanol, se observan cambios mínimos en la binodal de ambos polímeros sulfonados (**S-PSU** y **S-PFSU**), a medida que se incrementa el grado de sulfonación, debido al que baño de coagulado **AA-NaHCO₃**/isopropanol mantiene el equilibrio termodinámico por la inclusión de la sal, ácido y alcohol. Esto significa, que las formulaciones cuantitativas para elaborar membranas asimétricas a partir de **S-PFSU** no variarán. Esto comportamiento puede ser observado en los diagramas de fase ternario, Figura 3.4d.

Sin embargo, para el sistema de coagulado del sistema **AA-NaHCO₃/Isopropanol** en **S-PSU**, presenta una variación en los tiempos de precipitación del polímero sulfonado dentro del baño. Dicho baño de **AA-NaHCO₃/Isopropanol** en **S-PFSU**, presenta ventajas, ya que su formulación para elaborar membranas asimétricas sulfonadas no necesita grandes modificaciones. Debido a esta ventaja este sistema de baño de coagulación ofrece la posibilidad de añadir pequeñas cantidades de disolvente para controlar la formación de la estructura porosa asimétrica para elaborar membranas de microfiltración o de ultrafiltración.

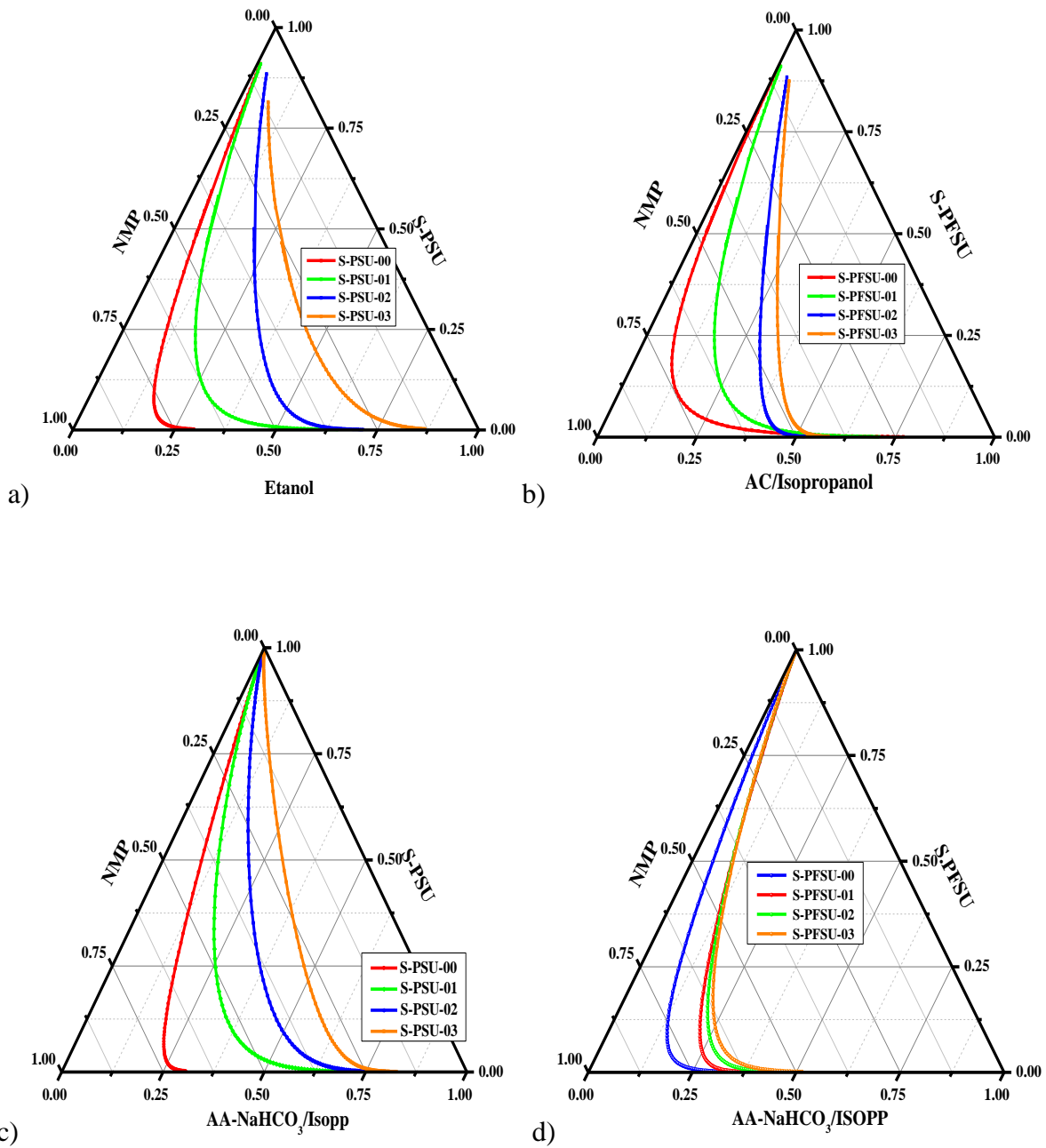


Figura 3.4 Diagramas de fase ternario obtenidos a partir de los puntos de nube para optimizar la formación de las membranas sin sulfonar y sulfonadas.

3.2.2 Elaboración de las membranas asimétricas

Para la elaboración de las membranas asimétricas se utilizó el **DFT** y el método de inversión de fase. Se probaron dos diferentes baños de coagulación: etanol para la serie **S-PSU** y **AC/isopropanol** para la serie **S-PFSU** y un baño de coagulado en común de **AA-NaHCO₃/isopropanol** para cada serie.

Las membranas asimétricas sulfonadas **S-PSU**, **SPFSU**, y sin sulfonar **PSU** y **PFSU**, obtenidas fueron de coloración ámbar opaco y blanco, respectivamente. Las membranas elaboradas con los baños, etanol y **AC/isopropanol**, tuvieron un tiempo de formación de 45 minutos y presentaron una apariencia delgada, superficies porosas al tacto, quebradizas y poco manejables, con un espesor de 45 a 70 μm .

Las membranas elaboradas con el baño de coagulado **AA-NaHCO₃/isopropanol**, con un tiempo de formación de 40 minutos fueron flexibles, manejables y resistentes al tacto, con un espesor de 150 a 250 μm . Ambas membranas tuvieron un tamaño de 10 cm x15 cm de longitud (Figura 3.5).

Las membranas asimétricas elaboradas a partir de las polisulfonas sulfonadas **S-PSU-01**, **S-PSU-02**, con la formulación del baño de coagulación **AA-NaHCO₃/isopropanol** tuvieron un tiempo de formación fue de 4 días, siendo para la **S-PSU-03** un tiempo de 14 días, de apariencia lisa, poco manejable y bastante quebradiza.

Las membranas de **S-PFSU-01**, **S-PFSU-02** y **S-PFSU-03**, tuvieron un tiempo de formación de 40 minutos siendo liberadas del soporte después de 24 h, la apariencia de estas membranas fue una superficie con una capa de acetato de sodio que fue eliminada con facilidad después de una inmersión en agua **DI** por 30 minutos, permitiendo obtener membranas manejables y resistentes al tacto.

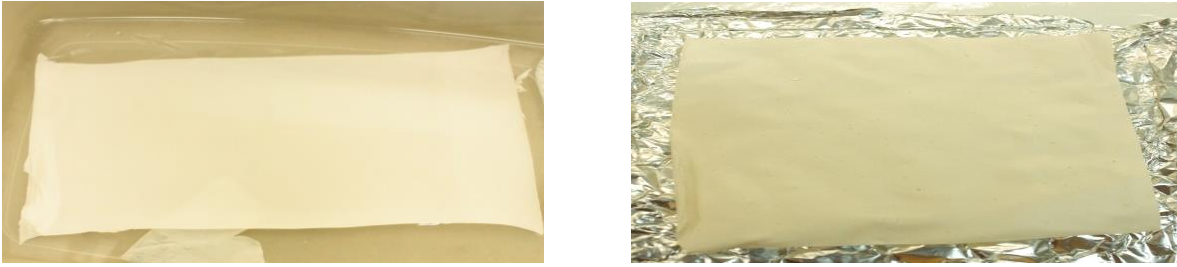


Figura 3.5 Imágenes de las membranas obtenidas a partir del diagrama de fase ternario por inversión de fase.

3.2.3. Efecto del baño de coagulación (etanol) sobre la morfología de las membranas asimétricas sulfonadas **S-PSU**.

En la Figura 3.6 se observan las micrografías obtenidas por SEM, a partir de las membranas asimétricas sulfonadas y sin sulfonar, elaboradas en el baño de coagulado etanol. En la superficie de la membrana asimétrica S-PSU-00, se observa la presencia de macroporos con un diámetro mayor a 10 micras y en la sección transversal se observa la formación de una estructura tipo esponja. La S-PSU-01 y S-PSU-03, muestran superficies granulares que son debidas al efecto de las interacciones de los grupos ácido sulfónico, SO_3H^+ , con el no solvente. En el caso de la membrana asimétrica S-PSU-02, se observó una superficie parcialmente densa con gránulos superficiales, esto fue debido al tiempo prolongado de formación de la membrana y a que el polímero sulfonado es parcialmente soluble en el etanol. Sin embargo, la sección transversal mostró la formación de macroporos.

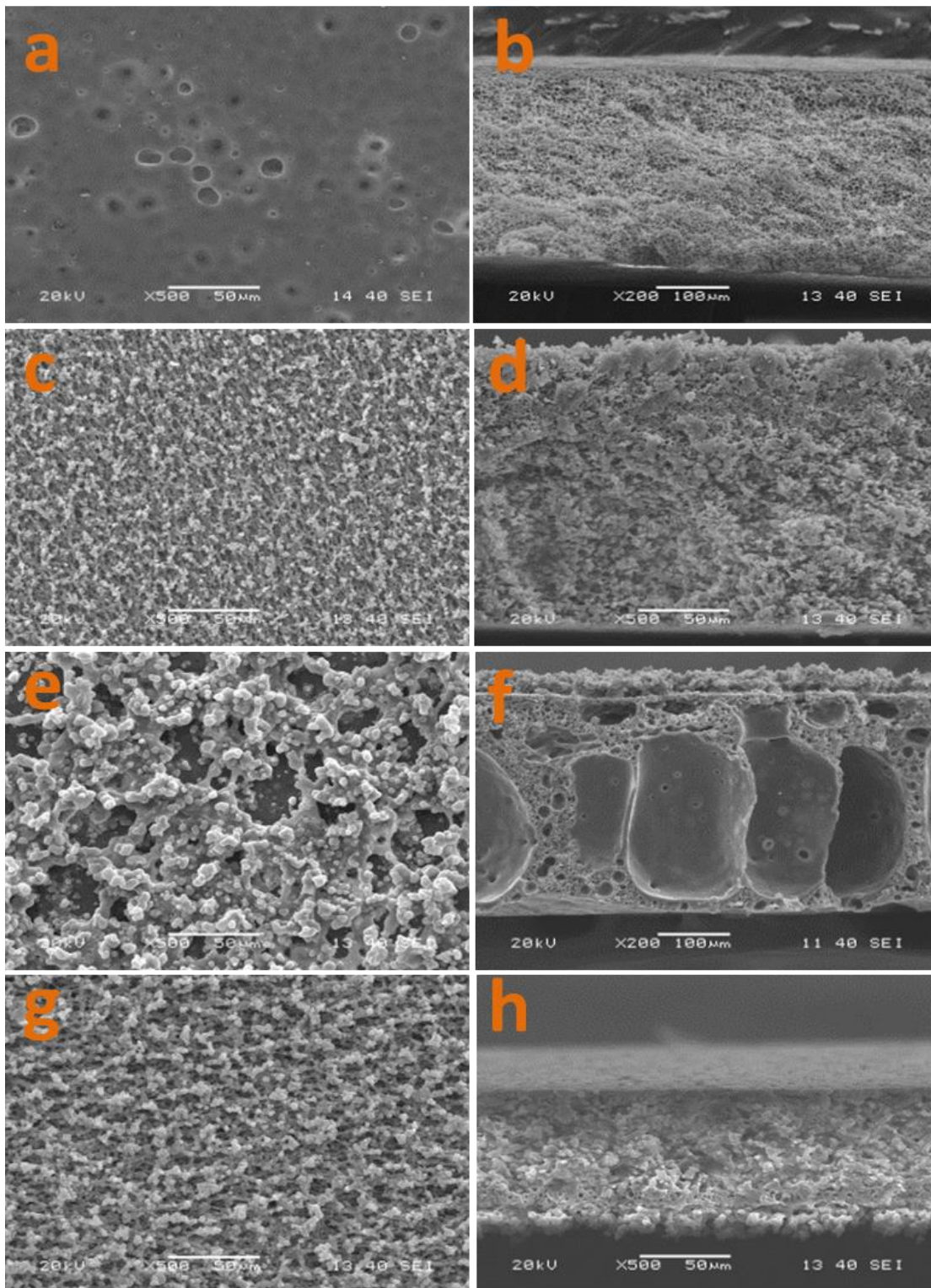


Figura 3.6 Micrografías de la sección superficial (a:S-SPU-00-; c:S-PSU-01; e:S-PSU-02; g:S-PSU-03) y transversal (b:SPU-00; d:S-PSU-01; f:S-PSU-02; h:S-PSU-03) de las membranas asimétricas obtenidas en el baño de coagulación de etanol.

3.2.4 Efecto del baño de coagulación (**AA-NaHCO₃**/isopropanol) sobre la morfología de las membranas asimétricas sulfonadas S-PSU.

Las secciones superficiales y transversales de las membranas obtenidas a partir del baño de coagulado **AA-NaHCO₃**/isopropanol, se muestran en la Figura 3.7. Las membranas no sulfonadas **S-PSU-00**, muestran una superficie densa uniforme con poros de alrededor de 0.8 a 2 micras y una sección transversal con estructura tipo esponja y pequeños macroporos cercanos al fondo de la membrana.

En la superficie tipo piel de las membranas asimétricas **S-PSU-0,1** se encontraron poros con un diámetro de 0.4 a 1 micra. Mientras que en la sección transversal se obtuvo una estructura porosa tipo esponja, se redujo la formación de macroporos, mostrando que las interacciones entre solvente/no solvente se encuentran en equilibrio lo cual permitió reducir el tamaño de poro en la superficie de la membrana y a la formación de una estructura porosa uniforme [5].

La membrana **S-PSU-02** presenta una superficie porosa con un tamaño de poro de 0.7 hasta 2.5 micras y una morfología transversal tipo esponja con una distribución de poros decreciente desde la superficie hacia el fondo.

En el caso de la membrana **S-PSU-03**, debido al alto grado de sulfonación el tiempo de precipitado fue tardado esto significa que la difusión entre el par no solvente/disolvente fue demasiado lenta y dio como resultado una membrana frágil, quebradiza [66].

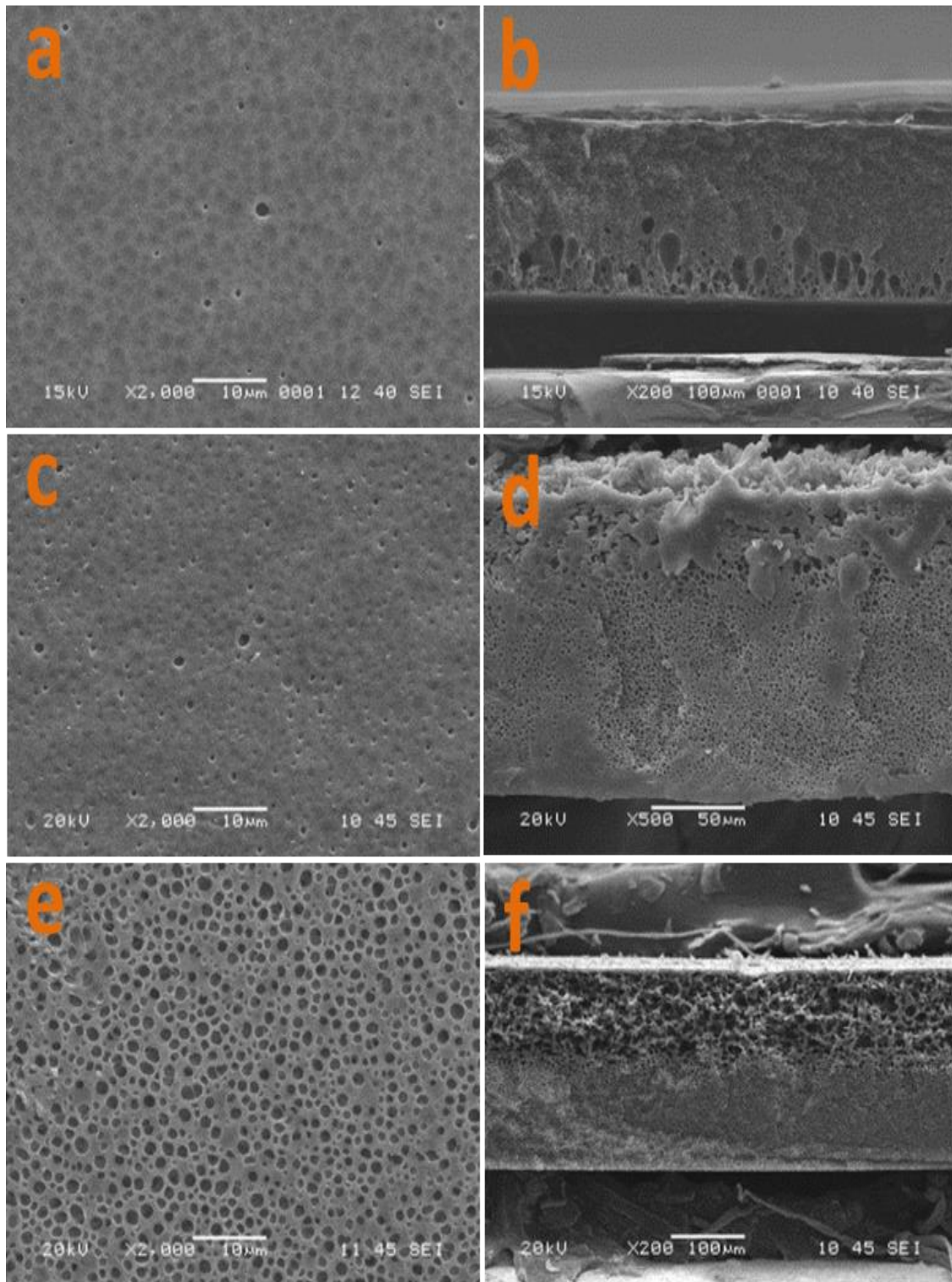


Figura 3.7 Micrografías de la sección superficial (a:S-PSU-00, c:S-PSU-01, e:S-PSU-02) y transversal (b:S-PSU-00, d:S-PSU-01, f:S-PSU-02) de las membranas obtenidas mediante el baño de coagulado AA-NaHCO₃/isopropanol.

3.2.5 Efecto del baño de coagulado (**AC**/isopropanol) en la formación de las membranas asimétricas, **S-PFSU**.

En la Figura 3.8 se muestra la morfología superficial y transversal de las membranas asimétricas sulfonadas (**S-PFSU**) obtenidas mediante el baño de coagulación **AC**/isopropanol. En la sección superficial se observan estructuras interconectadas y macroporosas tipo esponja, con grandes cavidades internas en su sección transversal. La superficie de la membrana **PFSU**, presenta poros entre 0.12 y 0.22 μm . Las membranas asimétricas sulfonadas **S-PFSU**, presentan una estructura asimétrica interconectada a la piel con poros granulares en la superficie y la sección transversal, debido al efecto de la interacción de grupos ácido sulfónico (**-SO₃H**) con el baño de no solvente.

En general, se ha reportado que al incrementar la hidrofiliidad del polímero, el proceso de difusión en el sistema no-solvente/disolvente, se vuelve más lento; y por lo tanto, se obtiene una membrana asimétrica tipo esponja [66]. Sin embargo, las membranas **S-PFSU** presentan diferentes morfologías y estructuras. Como se observa en la Figura 3.8 la **S-PFSU-01** posee una superficie granular y una subcapa porosa. La membrana **S-PFSU-02** muestra una superficie densa y una subcapa densa; mientras que la membrana **S-PFSU-03**, presenta una superficie y subcapa con formación granular.

En todos los casos las membranas **S-PFSU**, muestran la formación de gránulos en la superficie y una subcapa de morfología tipo esponja. Estas diferencias, pudieron ser debido a una rápida difusión del disolvente a través de la solución polimérica, generando estructuras de tipo macroporosas, la combinación de no solventes con diferentes puntos isoeléctricos tienden a funcionar como precipitantes parciales, y a formar membranas asimétricas delgadas debido a los tiempos largos de formación. Las membranas asimétricas de **S-PFSU** tuvieron un espesor de 45 micras mientras que las no sulfonadas tuvieron un espesor de 200 micras.

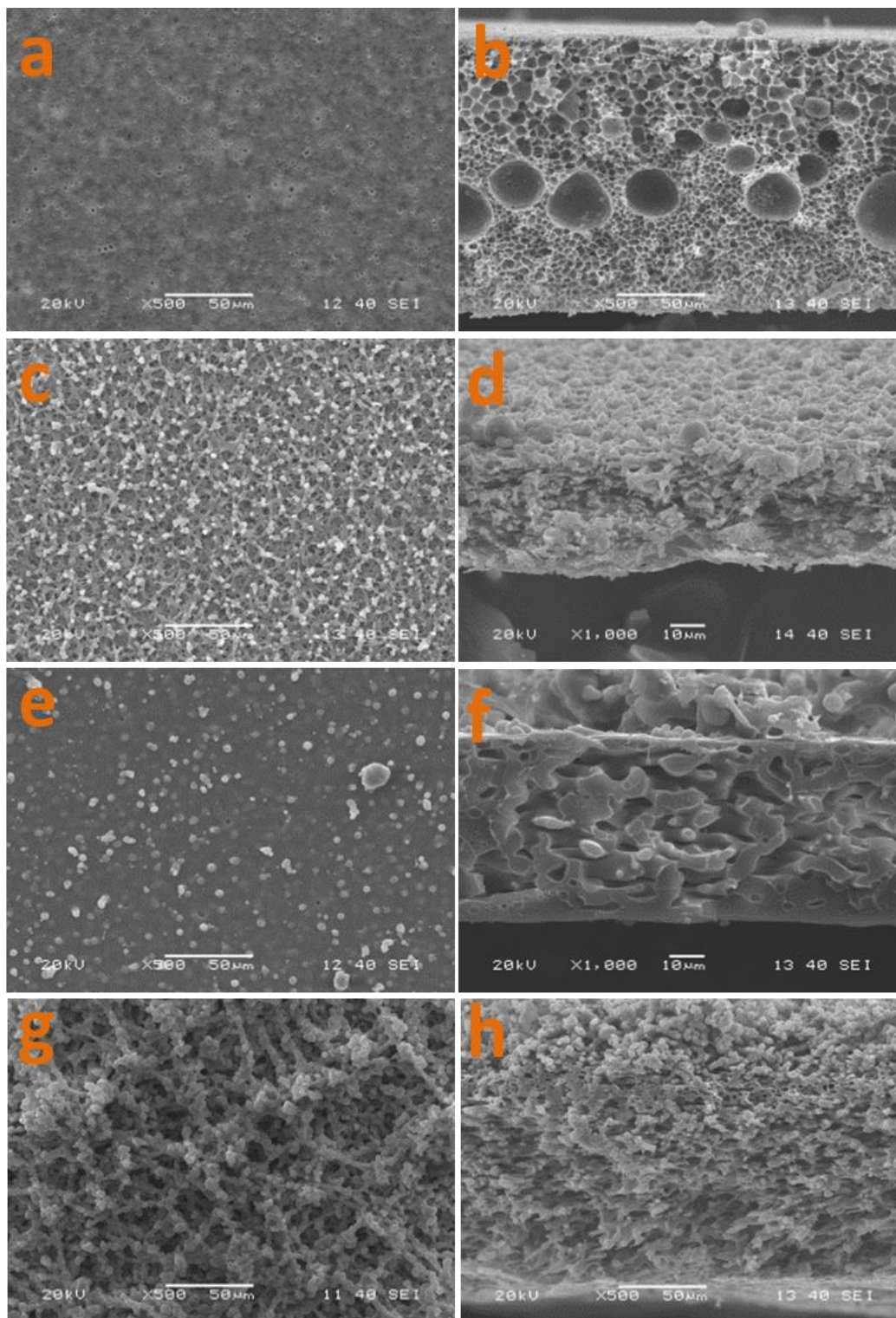


Figura 3.8 Morfologías de la sección superficial (a:S-PFSU-00, c:S-PFSU-01, e:S-PFSU-02, g:S-PFSU-03) y transversal (b:S-PFSU-00, d:S-PFSU-01, f:S-PFSU-02, h:S-PFSU-03) de las membranas elaboradas en un baño de coagulación de AC/isopropanol.

Esta diferencia en el espesor pudo ser debido a que el material sulfonado tiende a solubilizarse parcialmente en la mezcla del baño de coagulado debido a la presencia de la **AC**, generando un desequilibrio entre los componentes no solvente/disolvente, lo que no ocurre cuando se utiliza el polímero virgen dado que este mantiene en equilibrio entre los componentes.

La utilización de una mezcla de solventes formada por el ácido acético, el bicarbonato de sodio y el isopropanol, ha demostrado que al ser utilizados como aditivos en soluciones poliméricas mejoran la morfología de la membrana, controlando del tamaño de poros en las membranas porosas y la adición del isopropanol ayuda a mantener el equilibrio termodinámico entre los componentes del sistema no solvente/disolvente/polímero [77–79].

3.2.6 Efecto del baño de coagulado (**AA-NaHCO₃**/isopropanol) en la formación de membranas asimétricas sulfonadas **S-PFSU**.

En la Figura 3.9 se muestran las morfologías de las membranas asimétricas no sulfonadas obtenidas cuando el baño de coagulación es preparado a partir de **AA-NaHCO₃**/isopropanol. En la capa superficial de la membrana **S-PFSU-00**, se observa la formación de una capa densa uniforme con diámetros de poro entre 0.1 a 0.3 μm , mientras que en la sección transversal, se muestra una estructura tipo esponja y pequeños macroporos cercanos a la superficie. Contrario a los resultados observados en los baños de coagulación de **AC**/isopropanol, el baño de coagulación **AA-NaHCO₃**/isopropanol, reduce la formación de macroporos (Figura 3.6 y Figura 3.8)

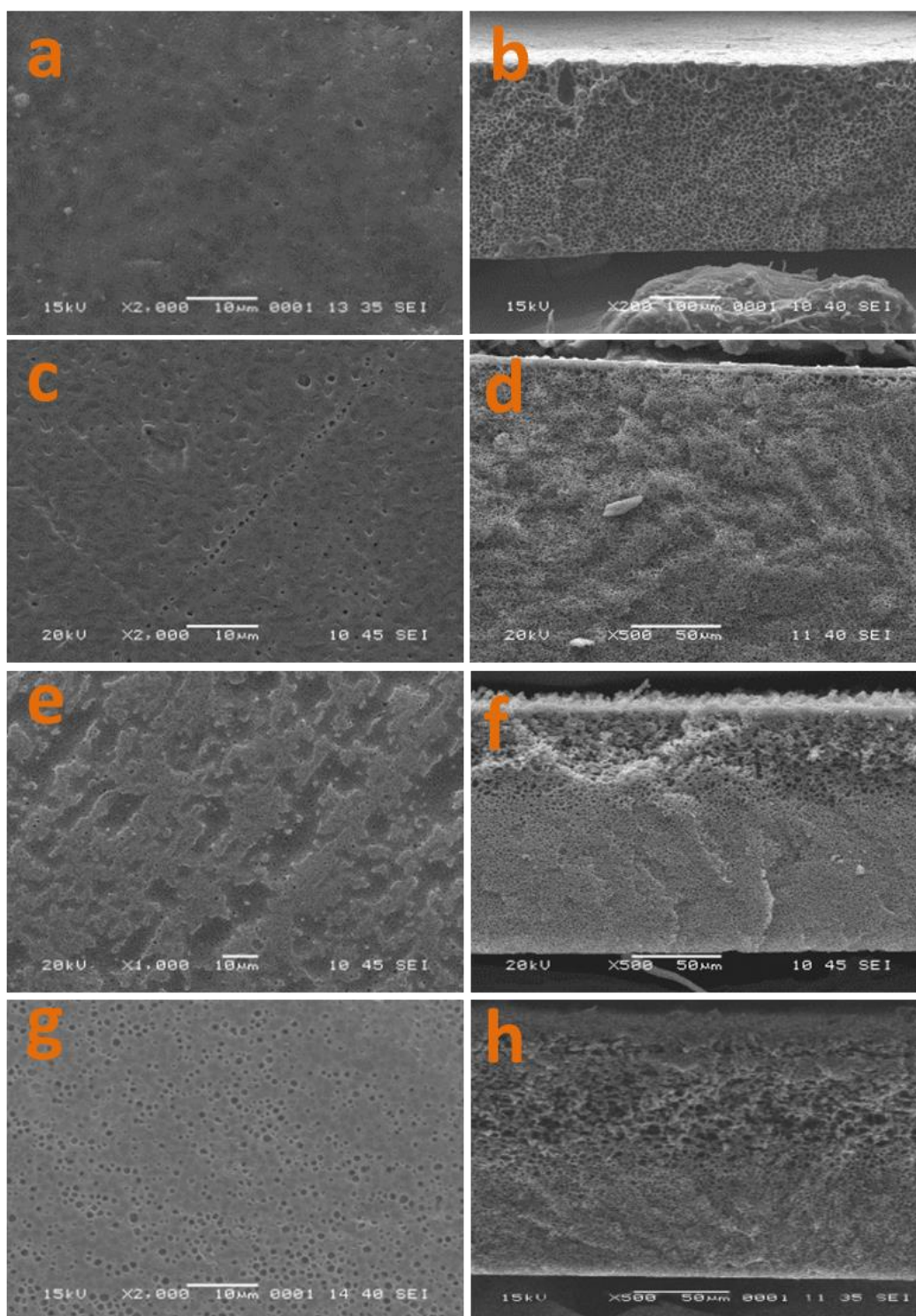


Figura 3.9 Micrografías de la sección superficial (a:S-PFSU-00, c:S-PFSU-01, e:S-PFSU-02, g:S-PFSU-03) y transversal (b:S-PFSU-00, d:S-PFSU-01, f:S-PFSU-02, h:S-PFSU-03) de las membranas asimétricas obtenidas en el baño de AA-NaHCO₃/isopropanol.

En la membrana **S-PFSU-01** los diámetros de poros superficiales fueron de 0.1 a 1.13 micras. Como se mencionó anteriormente una característica importante en este tipo de membrana es la reducción de macroporos y la formación de estructuras tipo esponja como se puede observar en las figuras correspondientes a las membranas **S-PFSU-01**, **S-PFSU-02** y **S-PFSU-03**(Figura 3.9). La presencia de macroporos se debe a la rapidez de difusión entre el no-solvente y disolvente que ocurre durante la coagulación. El baño de coagulación **AA-NaHCO₃/isopropanol**, reduce la rapidez de la difusión y el tamaño de poro sobre la superficie, mientras que la sección transversal muestra una distribución de poros uniforme [77].

En las membranas de **S-PFSU-02** se observó un tamaño de poro de 0.19 a 0.93 μm ; con una sección transversal tipo esponja que presenta un estratificación de poros con una disminución gradual desde la superficie hasta el fondo. Las membranas muestran pequeños gránulos sobre la superficie que son atribuidos a las interacciones de la sal con los grupos sulfónicos. En la membrana **S-PFSU-03** el tamaño de poro superficial fue de 0.2 a 1.09 μm , y la sección transversal mostró una estructura similar a una esponja con una disminución gradual en el tamaño de poro de la superficie hasta el fondo, similar a la observada en las membranas **S-PFSU-02**.

La morfología de las membranas asimétricas sulfonadas obtenidas por inversión de fase con el baño de coagulación **AA-NaHCO₃/isopropanol**, muestran que la adición de disolvente (**NMP**) en el baño de coagulación controla la nucleación y formación de poros de la sección transversal obteniéndose una morfología mesoporosa libre de defectos interconectada a la superficie de la membrana. Esto significa que los polímeros hidrofóbicos necesitan mayor cantidad de retardante que los polímeros sulfonados para formar una subestructura tipo esponja. El disolvente, reduce la rapidez de difusión del no solvente hacia la solución polimérica, lo que permite la nucleación y le brinda la apariencia tipo esponja, reduciendo la formación de macroporos o formación de dedos durante la fase de inversión, como se presenta en la Figura 3.9.

Finalmente, en el baño de coagulación **AA-NaHCO₃**/isopropanol, encontramos la formación de una capa superficial de acetato de sodio, la cual funciona como capa de retención, permite la difusión del no solvente hacia el interior de la solución polimérica y la solidificación del polímero con una porosidad controlada. Esta capa de acetato de sodio se forma a partir de los ácidos carboxílicos del ácido acético que reaccionan con la base del bicarbonato de sodio generando CO₂ que ayuda a la nucleación de poros de las membranas sulfonadas.

También fueron tomados en cuenta los puntos isoeléctricos de los no-solventes, en el caso del ácido acético fue de 1.74 y del isopropanol 1.66, ya que influyen de manera directa en la formación de la membrana ya que reduce la solubilidad del polímero sulfonado (**grupos sulfónicos**), neutraliza las cargas iónicas de la superficie del polímero sulfonado y junto con la sal permiten el precipitado, promueve la nucleación y crecimiento de los poros en forma ordenada durante el proceso de separación de la mezcla y se controla la difusión del disolvente a través de la solución polimérica, y generan la formación de membranas asimétricas con estructura tipo esponja.

La ventaja del baño de coagulación, **AA-NaHCO₃**/isopropanol es que promueve la formación de membranas asimétricas con diferentes grados de sulfonación y morfologías similares tipo esponja con el mismo baño, comparado con el baño de coagulación **AC**/isopropanol que produce estructuras macroporosas, que no resisten la compactación, presentan baja resistencia y por tanto son propensas a romperse.

3.2.7 Distribución de tamaño de poros en la superficie de la membrana obtenida mediante el baño de coagulado **AA-NaHCO₃**/isopropanol con el software **ImageJ**

La distribución del tamaño de poro en la superficie de la membrana asimétrica **S-PFSU-00**, se encontró entre 0.1 a 0.3 μm , con un promedio de 0.14 micras. La mayor concentración de poros en la superficie de las membranas asimétricas fue encontrada en el rango de 0.12 a 0.16 micras (Figura 3.10). En la membrana asimétrica **S-PFSU-01**, el tamaño de poro de la superficie fue encontrado entre 0.01 a 0.4 micras con un tamaño promedio de poro de 0.05 micras. Con un tamaño de poro centrado entre 0.0 a 0.1 micras (Figura 3.10b).

Para la membrana **S-PFSU-02** se encontró una alta distribución de poros entre 0.2 a 0.6 micras, y un tamaño de poro medio de 0.47 micras (Figura 3.10c). Finalmente, encontramos para la membrana **S-PFSU-03** un tamaño de poro promedio de 0.14 micras y un rango de poro de 0.01 a 1 micras (Figura 3.10d). Como era de esperarse, las membranas obtenidas del baño de coagulado **AA-NaHCO₃**/isopropanol, presentan una distribución heterogénea de poros en la superficie, tanto, en las membranas sulfonadas como en las no sulfonadas.

Las membranas asimétricas con menos heterogeneidad en la distribución de poros, fueron en la membrana **S-PFSU-01**, seguida de **S-PFSU-03** y finalmente la **S-PFSU-02**. No fue posible comparar la tendencia de la formación de poros en la superficie debido a que este efecto está relacionado con el rápido intercambio entre no-solvente/disolvente.

En resumen las membranas asimétricas elaboradas con el baño **AA-NaHCO₃**/isopropanol caen dentro del rango de membranas de ultrafiltración.

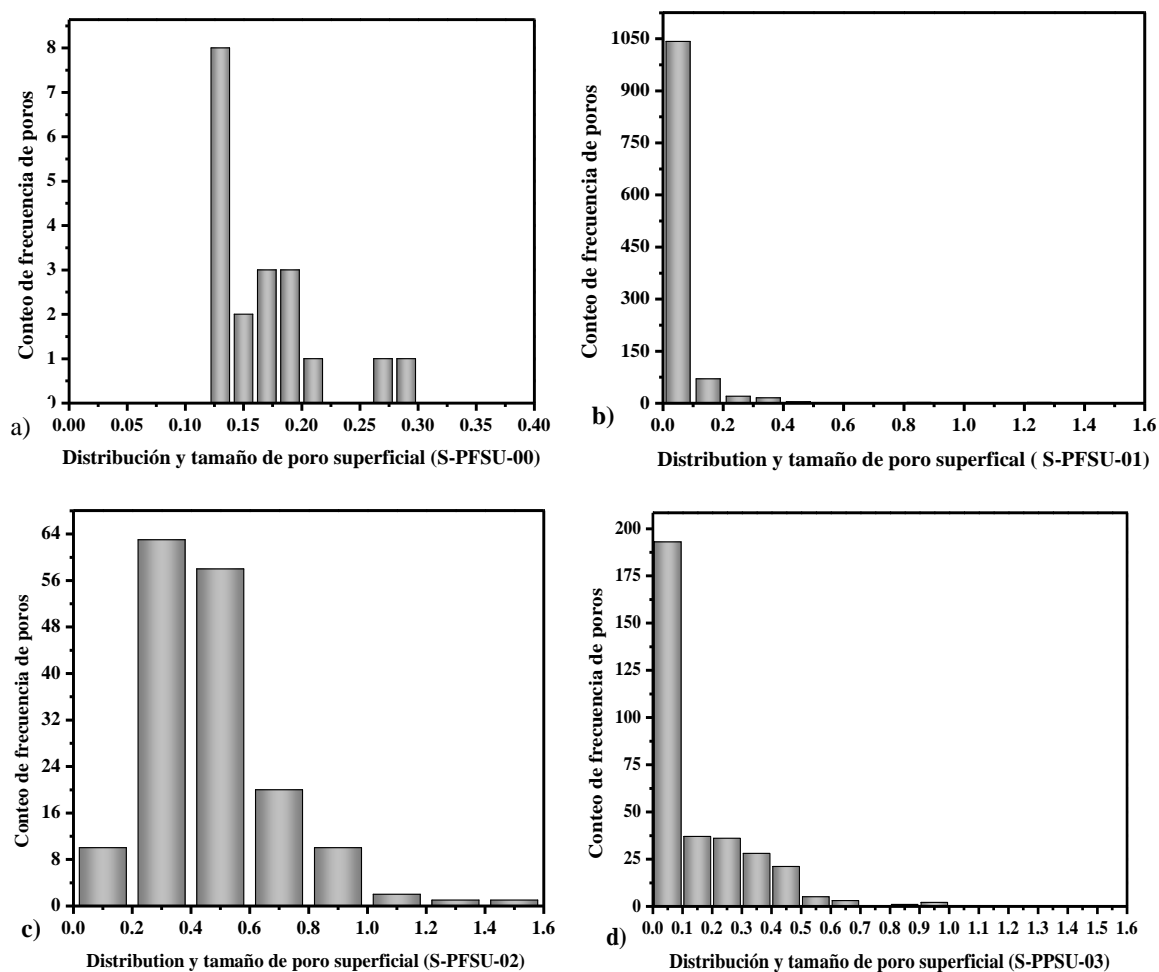


Figura 3.10 Distribución del tamaño de poros en la superficie de las membranas asimétricas obtenidas mediante el baño de coagulado AA-NaHCO₃/isopropanol. a) S-PFSU-00, b) S-PFSU-01, c) S-PFSU-02 y d) S-PPSU-03.

En el caso de las membranas S-PSU-00, el rango de poros se encontró entre 0 y 0.27 micras, la mayor concentración de poros se encontró en 0.5 micras. Para la membrana S-PSU-01, la mayor concentración de poros se encontró en el rango de 1 a 5 micras. La mayor concentración de poros en la membrana S-PSU-02, se encontró en el rango de 0 a 0.75 micras, con un promedio de 0.5 micras. Como podemos observar las muestras de S-PSU presentaron un tamaño de poro superficial mayor que en las membranas S-PFSU, Figura 3.11.

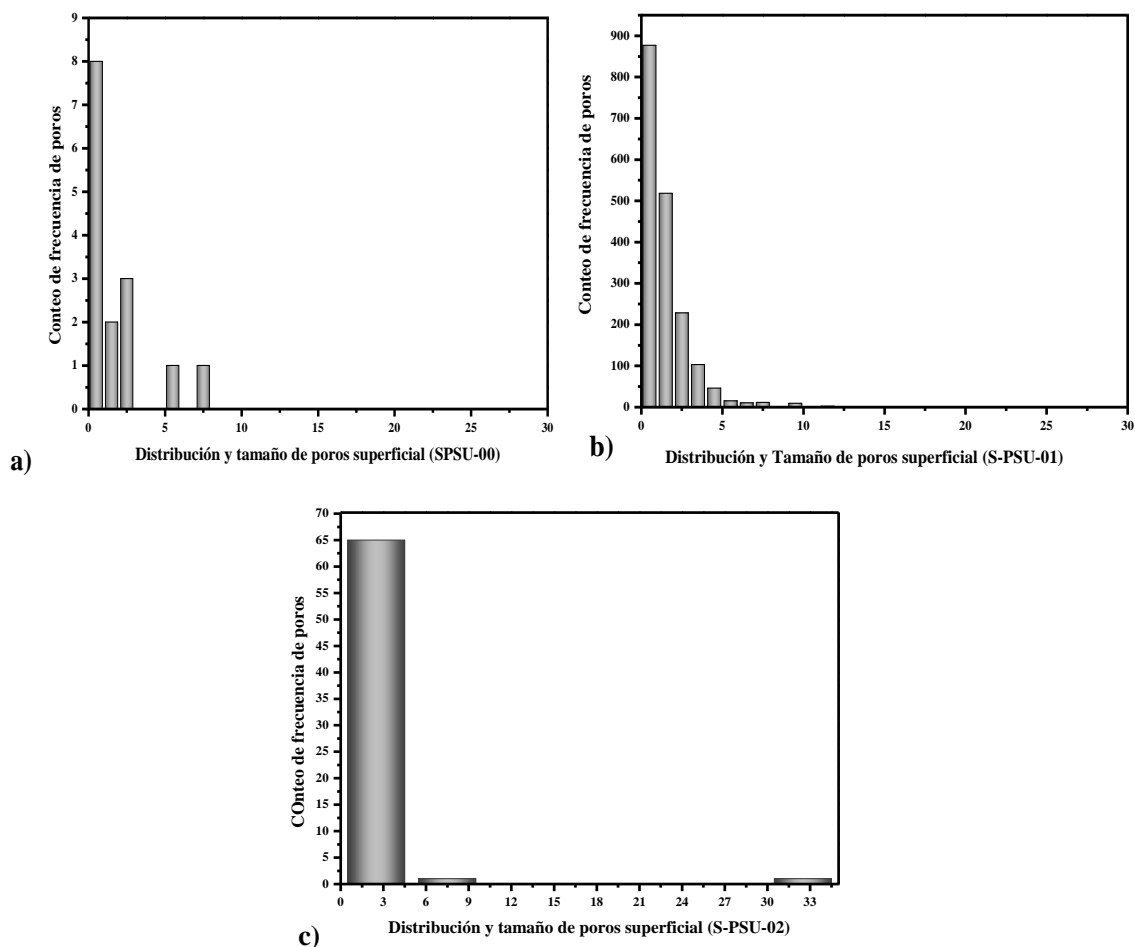


Figura 3.11 Distribución de tamaño de poros en la superficie de las membranas asimétricas obtenidas mediante el baño de coagulado **AA-NaHCO₃/isopropanol**. a) **S-PSU-00**, b) **S-PSU-01**, c) **S-PSU-02**

De acuerdo con los resultados obtenidos por análisis **SEM** y la distribución de poros superficial por Imagej, se determinó trabajar con la membranas asimétricas sulfonadas **S-PSU** y **S-PFSU** elaboradas con el baño de coagulado **AA-NaHCO₃/isopropanol** ya que estas presentan características típicas de morfología tipo esponja y porosidad adecuada para ser utilizadas como membranas ultrafiltración o soportes para osmosis inversa en especial las membranas asimétricas sulfonadas **S-PFSU**. A continuación se presentan las pruebas realizadas para ultrafiltración y ósmosis inversa.

3.2.8 Efecto de la capacidad de anti-ensuciamiento de las membranas sulfonadas

El anti-ensuciamiento en los procesos de membranas es una capacidad deseable. La baja adsorción de la proteína de albumina de suero bovino (**BSA**, por sus siglas en inglés) es un indicador positivo sobre la resistencia superficial de la membrana al ensuciamiento [68].

Como se muestra en la Figura 3.12, la adsorción estática de las membranas asimétricas sulfonadas y no sulfonadas preparadas en el baño de coagulación **AA-NaHCO₃/isopropanol**, disminuye a medida que el grado de sulfonación se incrementa en **S-PSU** y **S-PFSU**; Por ejemplo, la adsorción de proteína sobre las membranas no sulfonadas **S-PFSU-00**, fue de 73 mg/cm², y disminuye a 64 mg/cm² en la membrana **S-PFSU-03**.

En el caso de la membrana **PSU**, se observa el mismo comportamiento de disminución mencionado anteriormente, pero en menor proporción. La **S-PSU-00**, fue de 11 mg/cm² y disminuye hasta un 4 mg/cm² en la **S-PSU-02** lo que indicó una reducción de ensuciamiento de 50% en la **S-PSU-01** y cerca de un 70% en la membrana de **S-PSU-02**.

Estos resultados indican que las membranas asimétricas sulfonadas poseen propiedades antiensuciamiento, este comportamiento se atribuyó al incremento en la hidrofiliidad de las membranas sulfonadas, esto significa que cuando el grado de sulfonación se incrementa la formación de la capa limitante disminuye así como se reduce la adsorción y depósito de **BSA** en la superficie de la membrana, en especial de las membranas asimétricas **S-PFSU** [66,77].

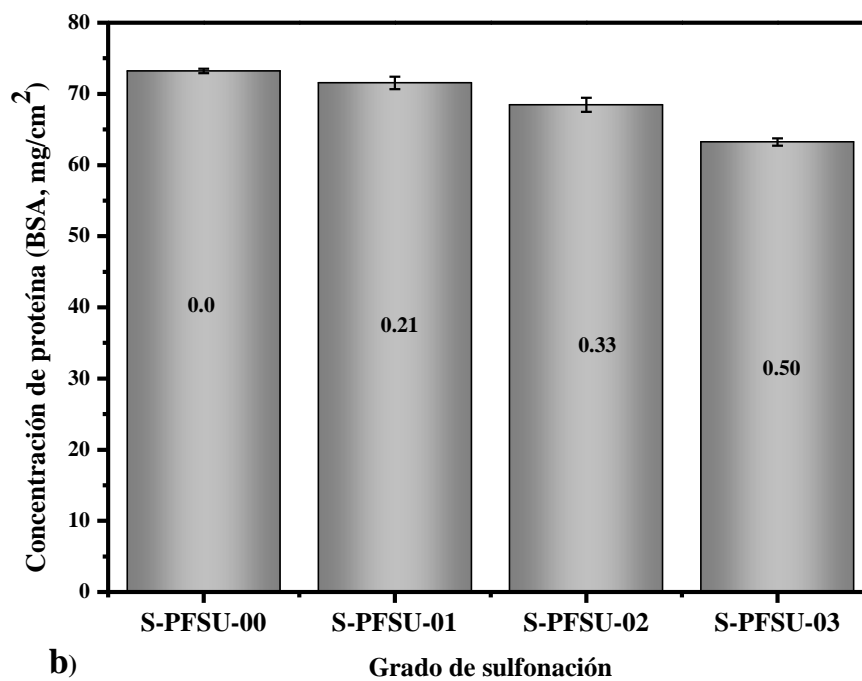
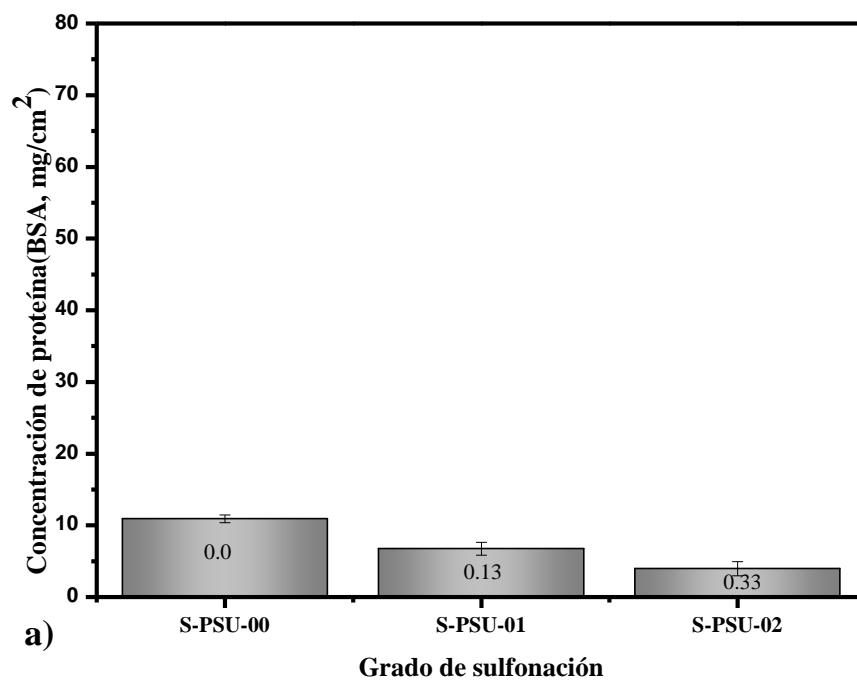


Figura 3.12 Pruebas de adsorción estática en a) **S-PSU** y b) **S-PFSU**, y no sulfonada, de las membranas asimétricas obtenidas mediante el baño de coagulado **AA-NaHCO₃/isopropanol**.

3.2.9 Pruebas de flujo dinámico

Con el fin de corroborar las propiedades antiensuciamiento de las membranas sulfonadas sobre la adsorción de proteína se realizó un estudio de flujo dinámico para determinar el porcentaje de recuperación del flujo (% **RFR**) en función de los flujos iniciales y finales con agua desionizada. Después de tres ciclos los valores del porcentaje **RFR** en las membranas asimétricas sulfonadas **S-PSU** y **S-PFSU** (Figura 3.13a, y Figura 3.13b), fueron mejorados a medida que se incrementa el grado de sulfonación. Esto es debido a las interacciones que se llevan a cabo entre la proteína y la superficie de la membrana [26]. La **RFR**, el flujo fue mayor en las membranas **S-PFSU-03**, y la **S-PSU-01** comparado con las membranas sin sulfonar. Para el caso de las membranas **S-PSU** muestran un comportamiento errático comparado con las membranas **S-PFSU** que presentan una tendencia lineal a medida que se incrementa el grado de sulfonación que está relacionada con la recuperación de flujo de la membrana Tabla 3.2.

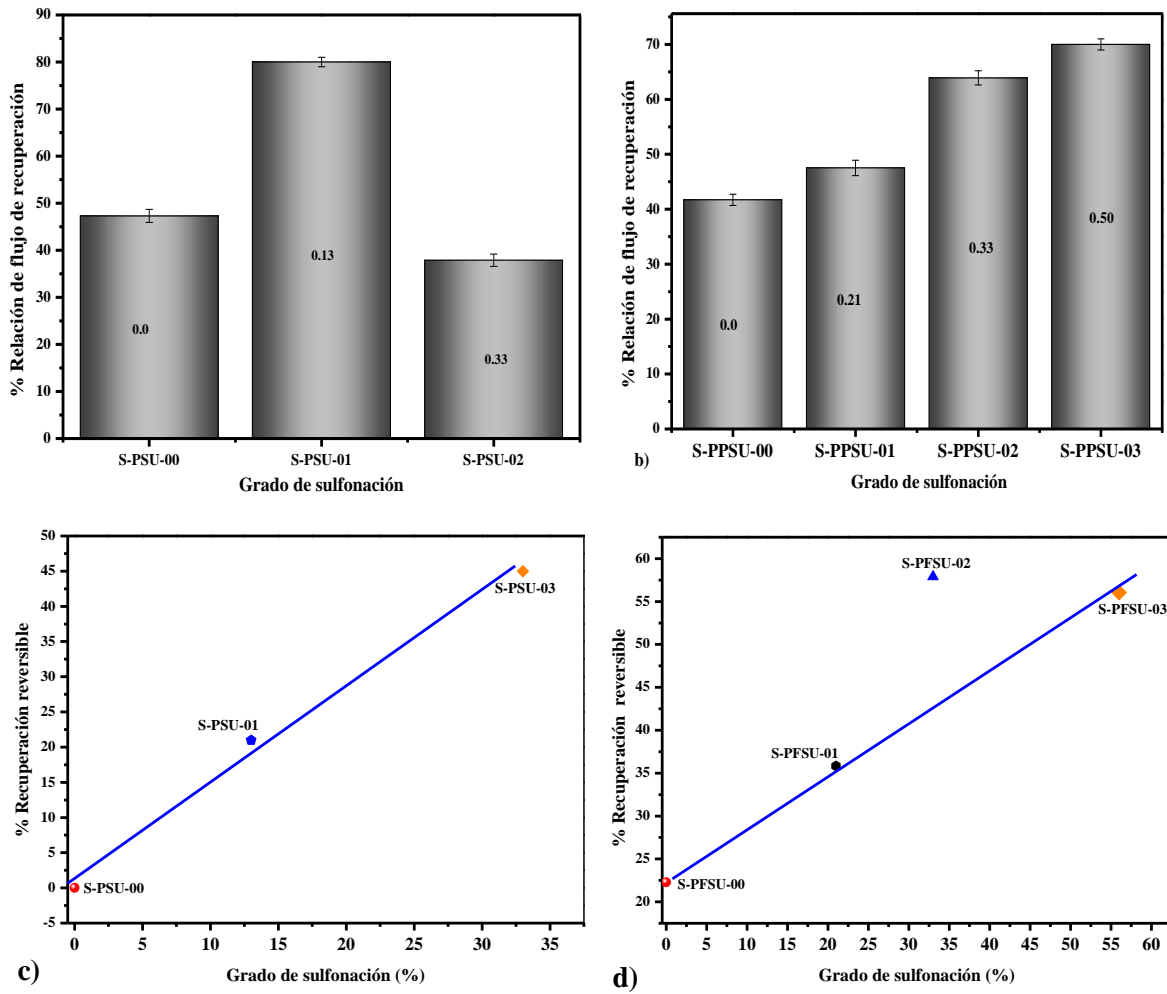


Figura 3.13 Relación de flujo de recuperación (RFR), y flujo de recuperación reversible (R_r) como una función del grado de sulfonación para PSU y S-PFSU.

En la Tabla 3.2, podemos observar como la recuperación del flujo reversible, R_r , es una función del grado de sulfonación e incrementa cuando el grado de sulfonación se incrementa de modo lineal (Figura 3.13c y Figura 3.13d). Los resultados de RFR y R_r , son comparables con los resultados de absorción estática de proteína (Figura 3.12a, Figura 3.12b) donde se observa que a medida que incrementa el grado de sulfonación la formación de la capa límite sobre la superficie de las membranas asimétricas, previene el depósito de la proteína y por tanto disminuye el ensuciamiento [26,66,80].

Tabla 3.2 Resultados de las pruebas de ensuciamiento de las membranas asimétricas de **S-PSU** y **S-PFSU**.

Código del polímero	Proteína ASB (69 KDa)				
	\mathcal{E} (%)	r_m (nm)	R (%)	RFR (%)	R_r (%)
S-PSU-00	71	3.7E-03	25	67	0
S-PSU-01	61	0.16	22	80	21
S-PSU-02	57	0.78	25	38	45
S-PFSU-00	67	0.1	20	41	22
S-PFSU-01	70	2.3	27	47	35
S-PFSU-02	46	4.5	16	63	57
S-PFSU-03	51	0.2	59	70	56

Porosidad (\mathcal{E}), radio medio de poro (r_m), porcentaje de retención (% **R**) relación de flujo de recuperación (**RFR**) y flujo reversible (R_r).

En cuanto a estos resultados es posible señalar que las membranas asimétricas sulfonadas **S-PFSU** son aptas para procesos de ultrafiltración.

3.3 Membranas asimétricas sulfonadas para ósmosis inversa

3.3.1 Membranas de ósmosis inversa por polimerización interfacial.

Mejorar las propiedades flujo y de separación de sales de las membranas de ósmosis inversa por polimerización interfacial, **PI**, con poliamidas aromáticas ha demostrado que mejora el desempeño y prolonga los tiempos de operación [42,81].

Para estas pruebas se utilizaron solamente las membranas asimétricas sin sulfonar debido a que las membranas sulfonadas no lograron una buena adhesión entre el soporte de fabricación propia y la membrana sobrepuesta. De acuerdo con las condiciones establecidas para la **PI** [42], se realizaron las modificaciones correspondientes y se probaron tres diferentes porcentajes de mezcla de diaminas, Tabla 2.4. El resultado, se obtuvo una membrana de película delgada (**TFC** por sus nombre en inglés), homogénea, a partir de la solución de la mezcla de diaminas (**MPD**, **DABS**) con porcentajes de 90% **MPD**-10% **DABS**, **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia..**

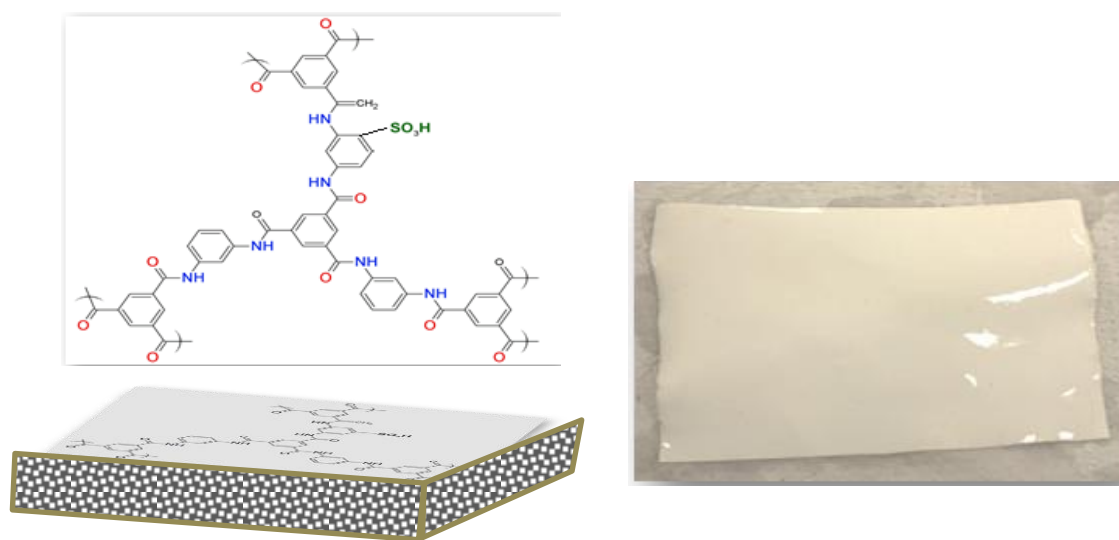
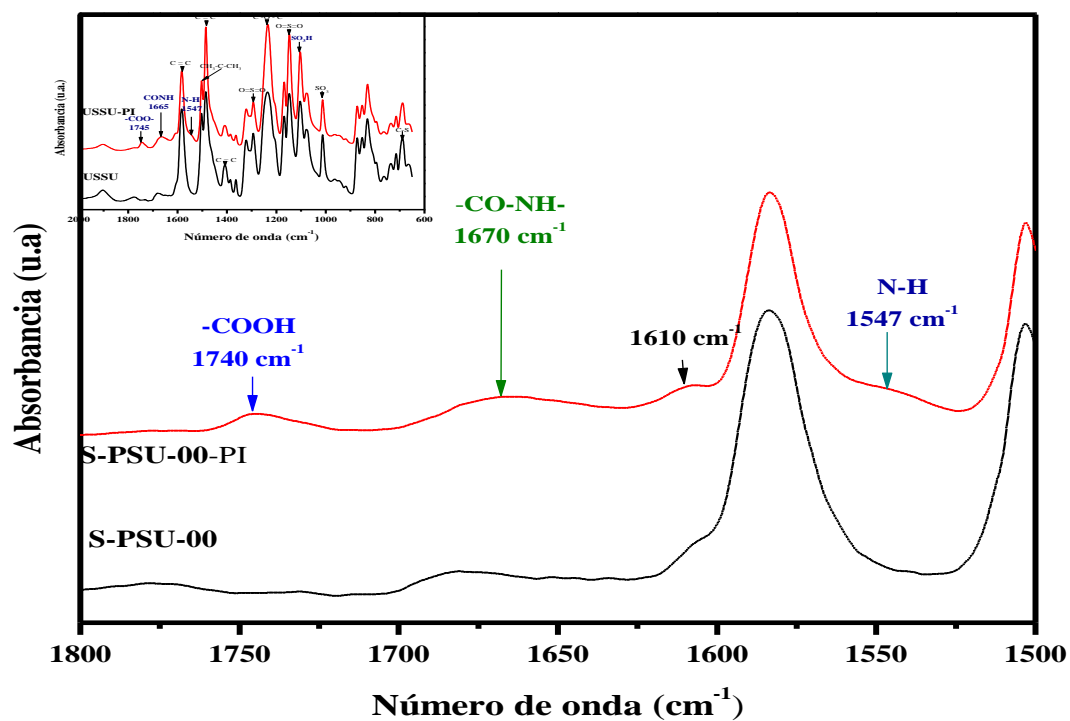


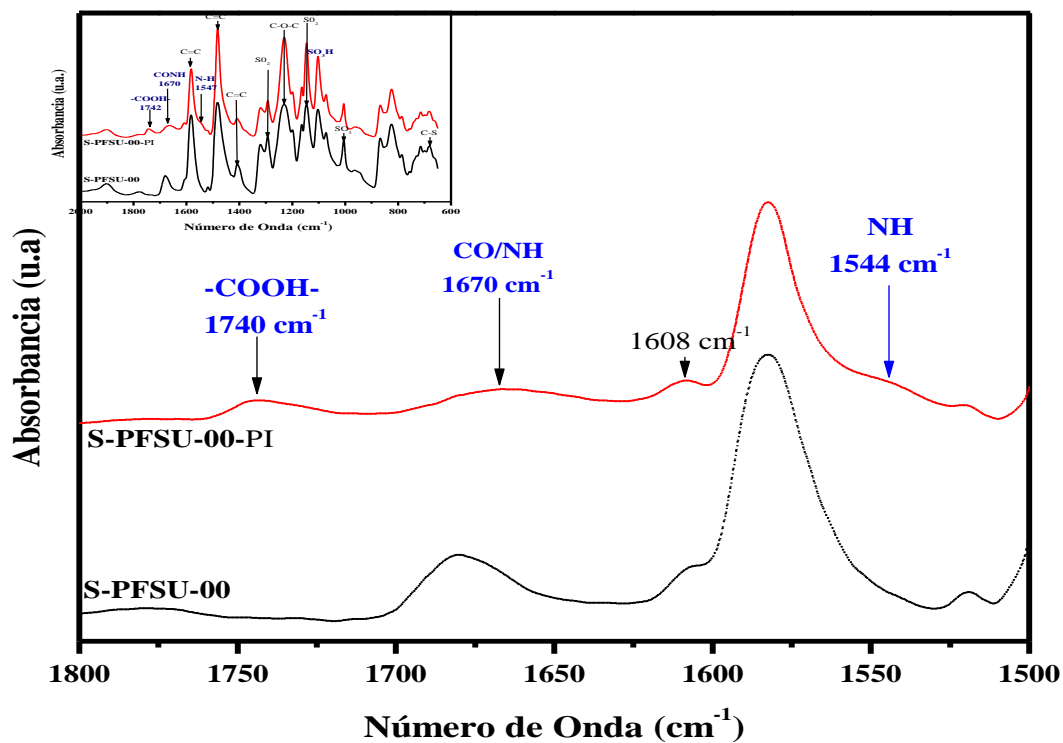
Figura 3.14 Membrana compuesta **TFC** con **MPD**.

3.3.1.1 Análisis **ATR-FTIR** de las membranas entrecruzadas por **PI**

Para confirmar la formación de la película de poliamida formada sobre las membranas asimétricas se realizaron los análisis por **FTIR** con el fin de identificar los grupos funcionales presentes en las membranas compuestas de película delgada (**TFC**, por su nombre en Inglés) con soportes de **Udel**[®] y **Radel**[®]. Los espectros de **ATR-FTIR**, muestran distintas bandas correspondientes a los grupos funcionales de la superficie de la capa activa, así como del soporte de la membrana de **TFC**. Los resultados presentados en las gráficas de la Figura 3.15a y Figura 3.15b, muestran las intensidades medias de las vibraciones para **Udel**[®] y **Radel**[®]. A 1740 cm^{-1} se puede observar una banda de intensidad media correspondiente a los ácidos carboxílicos generados probablemente por la hidrólisis del grupo cloruro de la unidad de **TMC** durante la formación de la poliamida. A 1670 cm^{-1} se puede observar una banda de intensidad baja correspondiente a las amidas mono sustituidas **-CO-NH-** asignados para las poliamidas (**PA**). Una banda de intensidad baja se pudo observar a 1547 cm^{-1} la cual puede ser asignada a las flexiones del grupo **N-H**. Cabe mencionar que el pico de baja intensidad localizado a 1610 cm^{-1} es característico del anillo aromático de la **m-fenilendiamina** y es indicativo de que la estructura de la capa de poliamida se encuentra adherida al soporte [82] .



a)



b)

Figura 3.15 Graficas de ATR-FTIR de las membranas a) S-PSU-00-PI (MPD/DABS) y b) S-PFSU-00-PI (MPD/DABS).

3.3.1.2 Análisis de microscopía electrónica de barrido (SEM)

Mediante las micrografías de **SEM** se confirmó que las membranas asimétricas fueron embebidas correctamente en la solución de diaminas y que los cambios en: tiempo de inmersión, concentración de **TMC** y reducción de sal (**NaHCO₃**), mejoran la formación de la capa selectiva. También se pudo observar la formación de la capa límite Figura 3.16. A diferencia de las otras dos formulaciones (95%**MPD**/5%**DABS**/**TMC** y 92.5%**MPD**/7.5%**DABS**/**TMC**), la membrana muestra la presencia de poros abiertos, esto es atribuido a un defecto de compresión manual durante el entrecruzamiento que abre la capa y evita la densificación. En cuanto a la sección transversal Figura 3.16, se pudo observar un incremento en el espesor de la capa selectiva entrecruzada a medida que se incrementa la concentración de diaminas.

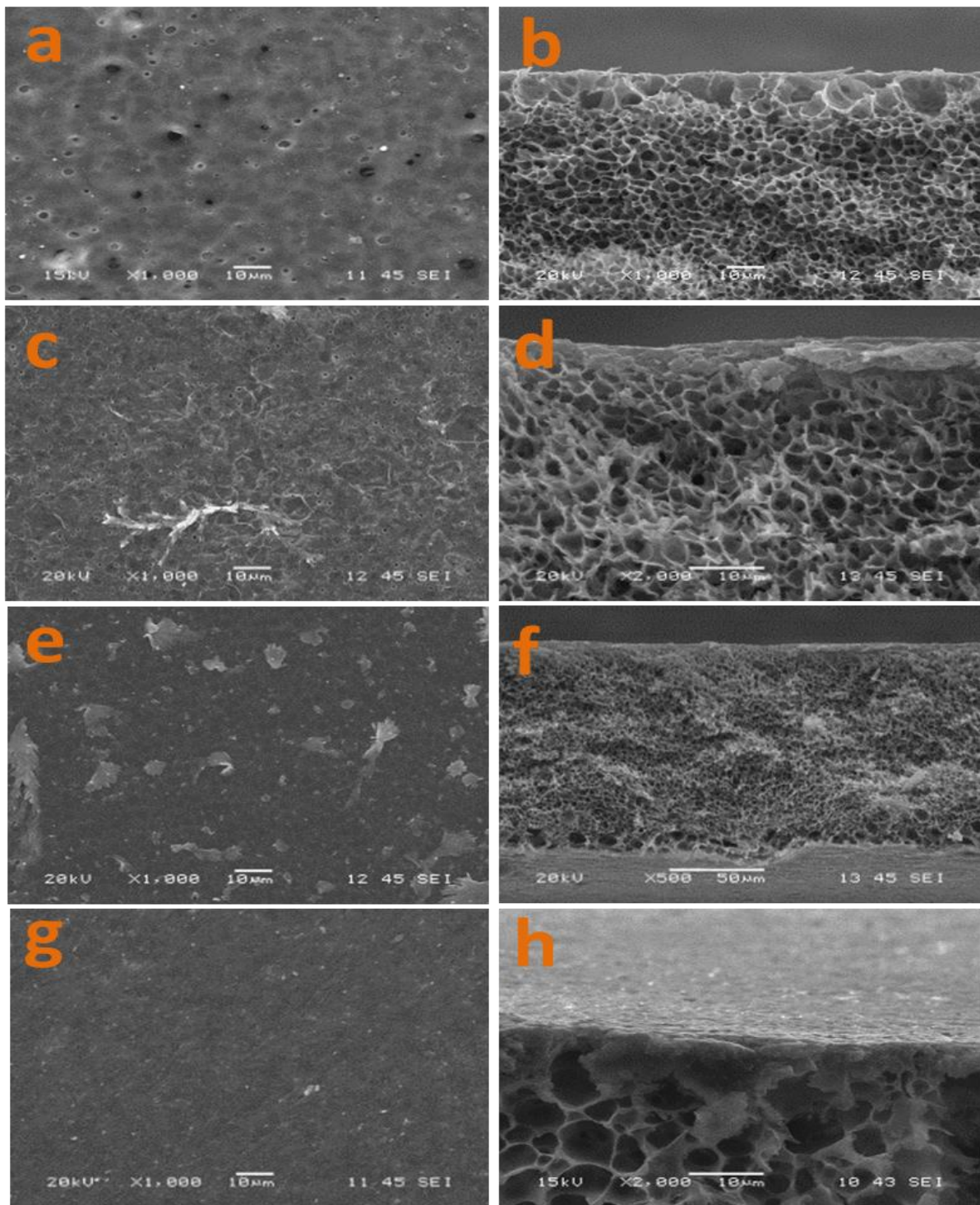


Figura 3.16 Micrografías de SEM de la sección superficial (a:S-PSU-00, c:S-PSU-00-PI(95MPD/5DABS), e:S-PSU-00-PI(92.5MPD/7.5DABS)), g:S-PSU-00-PI(90MPD/10DABS) y transversal (b:S-PSU-00, d:S-PSU-00-PI(95MPD/5DABS), f:S-PSU-00-PI(92.5MPD/7.5DABS)), h:S-PSU-00-PI(90MPD/10DABS) de la membrana de OI.

A través de los resultados de **SEM** y **ATR-FTIR**, se estableció el protocolo de **PI** para las membranas asimétricas no sulfonadas de fabricación propia utilizadas como soporte tales como: **S-PSU-00 (Udel®)** y **S-PFSU-00 (Radel®)**, utilizadas para la elaboración de películas delgada para **OI (TFC)** con las condiciones, 90%**MPD**/10%**DABS/TMC**.

3.3.1.3 Pruebas de desempeño de las membranas de modificadas por **PI**.

El desempeño para las pruebas de flujo y retención de sales, se realizó utilizando una solución salina al 3%. Los resultados obtenidos de flujo fueron de 175 L/m²h, presentando caídas drásticas hasta 50 L/m²h. como se observa en la Tabla 3.3; para las membranas probadas **S-PSU-00** y **S-PSU-00-PI (MPD)**, y **S-PSU-00-PI (MPD/DABS)**. Estos flujos contribuyeron a que las retenciones de sales fueran bajas. Sin embargo, las membranas **S-PFSU-00**, **S-PFSU-00-PI (MPD)** y **S-PFSU-00-PI (MPD/DABS)**. Los resultados muestran flujos variables y caídas de flujo hasta de 1.4 L/m².h, las retenciones de sales fueron bajas con tendencia a aumentar cuando se utiliza la mezcla de diaminas. Las bajas retenciones de sales pudo ser debido a que la membrana entrecruzada por **PI** es muy delgada y tiende a romperse o bien los poros de la superficie no se logran cubrir totalmente presentando zonas con defectos de recubrimiento, lo cual permite altos flujos y una pobre retención de sales [69].

Tabla 3.3 Resultados de la prueba de flujo y del porcentaje retención de sales.

Código de la membrana	Flujo (L/m ² h)	Promedio de retención de sales (%)
S-PSU-00	175-100	5
S-PSU-00-PI (MPD)	175-100	4
S-PSU-00-PI (MPD/DABS)	100 -50	7
S-PFSU-00	3.2 – 1.4	2.4
S-PFSU-00-PI (MPD)	5.1- 2.9	4.1
S-PFSU-00-PI (MPD/DABS)	1.4	6

En resumen las membranas con mejor flujo y retención de sales **NaCl** fueron las elaboradas por polimerización interfacial con la mezcla de diaminas (**MPD/DABS**), **S-PSU-00-PI (MPD/DABS)** y **S-PFSU-00-PI (MPD/DABS)**. Sin embargo, los resultados obtenidos se encuentran muy lejos de los reportados en la literatura, flujos de 45 L/m²h.y retenciones de sales entre 90-99.5 %, correspondientes a una membrana típica de osmosis inversa [15,42,69].

3.3.2 Modificación por sellado térmico (ST)

A continuación en la Figura 3.17 y 3.18, se presentan los resultados de la sección superficial y transversal de las membranas asimétricas sulfonadas obtenidas mediante el baño de coagulado **AA-NaHCO₃**/isopropanol para las **S-PSU** y **S-PFSU**, respectivamente, modificadas mediante sellado térmico con *N,N*-Dimetilformamida. De esta prueba fueron obtenidas membranas asimétricas sulfonadas con superficies densas (Tabla 3.5), lo cual es un buen indicativo de que las membranas asimétricas pueden ser utilizadas para ósmosis inversa sin la necesidad de utilizar un tratamiento de polimerización interfacial.

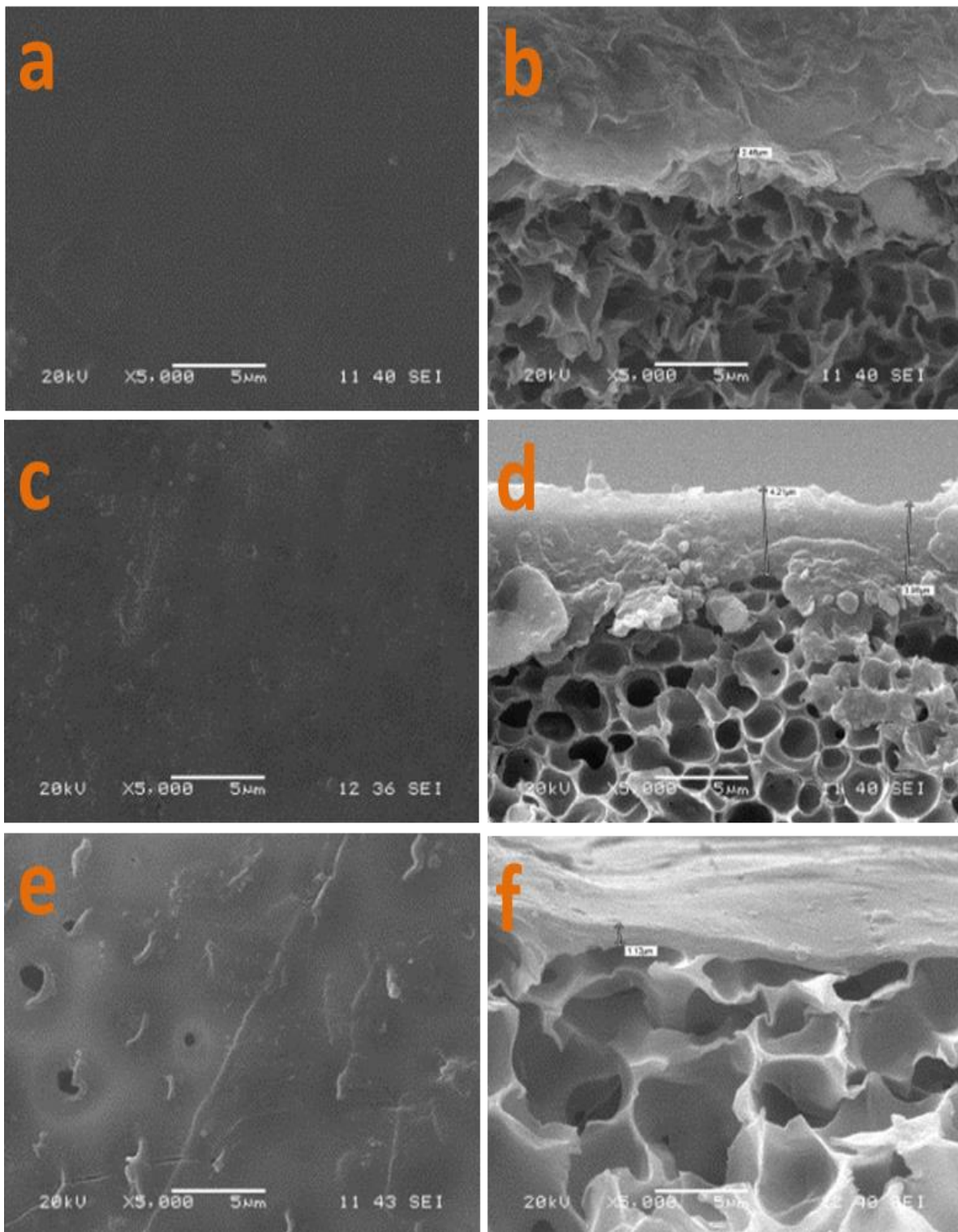


Figura 3.17 Micrografías de la superficie (a:S-PSU-00, c:S-PSU-01-ST, e:S-PSU-02-ST) y transversal (b:S-PSU-00, d:S-PSU-01-ST, f:S-PSU-02-ST) de las membranas asimétricas sulfonadas selladas con disolvente *N,N*-Dimetilformamida.

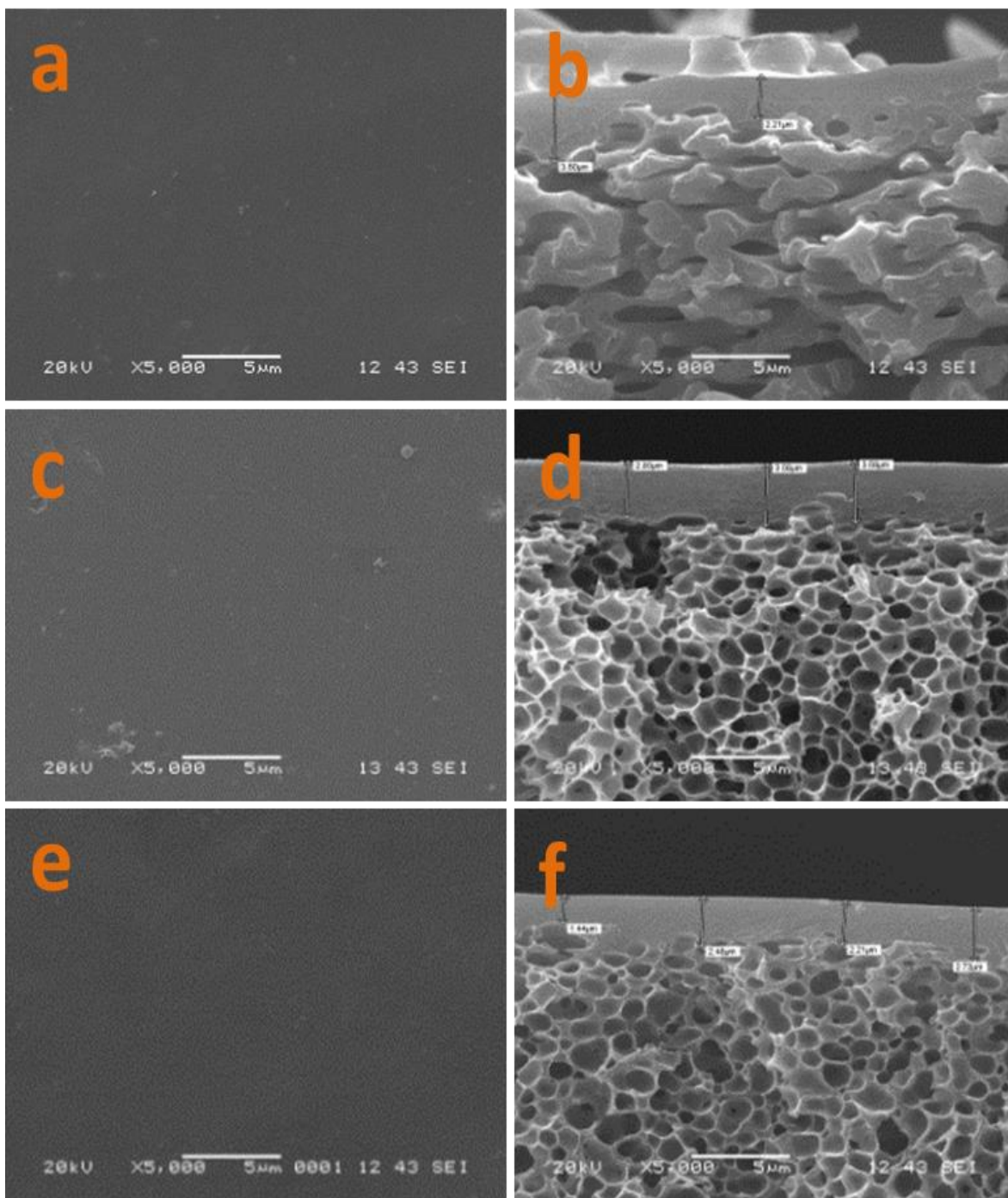


Figura 3.18 Micrografías de la sección superficial (a:S-PFSU-01, c:S-PFSU-02-ST, e:S-PFSU-03-ST) y transversal (b:S-PFSU-01, d:S-PFSU-02-ST, f:S-PFSU-03-ST) de las membranas asimétricas sulfonadas selladas con disolvente *N,N*-Dimetilformamida.

3.3.2.1 Desempeño de las membranas asimétricas sulfonadas

Con el fin de comparar los resultados de la aplicación de la modificación por sellado térmica (ST) de la superficie de las membranas de **Udel[®]**, **S-PSU** y **Radel[®]**, **S-PFSU**, sin sulfonar y sulfonado, se llevó a cabo la prueba de flujo y retención de sales en las membranas sin sellar.

En la Tabla 3.4 podemos observar como la membrana asimétrica **S-PFSU-02** no muestra retención de sales, a diferencia de las membranas: **S-PFSU-00**, **S-PFSU-01** y **S-PFSU-03**. De igual forma las membranas **S-PSU**, muestran altos flujos y retenciones demasiado bajas. Estos resultados son atribuidos al tamaño de los poros encontrados en la superficie de la membrana, y las retenciones tienden a ser muy bajas y no son comparables con los resultados reportados en la literatura [42,62].

Tabla 3.4 Desempeño de las membranas asimétricas **S-PFSU**.

Código de la membrana	Flujo (L/m²h)	Retención de sales (%)
S-PSU-00	175- 100	5
S-PSU-01	249	1.99
S-PSU-02	Alto flujo	0.0
S-PFSU-00	0.01	2.5 – 8
S-PFSU-01	650 - 140	0.0
S-PFSU-02	0.01	1.5 – 8
S-PFSU-03	0.02	8 – 28

3.3.2.2 Desempeño de las membranas sulfonadas después del tratamiento sellado térmico.

En las membranas sulfonadas con base en **Udel**[®] P3500, **S-PSU-ST**, la mejor retención de sales se logró con un flujo bajo, en la membrana **S-PSU-01-ST**, después de cinco ciclos de permeado de 50 ml cada uno los resultados se muestran en la Tabla 3.4 La membrana **S-PSU-00-ST**, mostró resultados por debajo a los reportados en la literatura [42,79], esto se atribuye a la porosidad de la superficie que impide el sellado completo de la membrana como se mostró en la morfología **S-PSU-02-ST** Figura 3.17. Este tipo de membranas podrían ser utilizadas como membranas de ultrafiltración o en procesos de pretratamiento de aguas.

Por otra parte, en la Tabla 3.5 se muestra el desempeño de las membranas asimétricas sulfonadas obtenidas a partir de **Radel**[®], **S-PFSU-ST**, con diferente grado de sulfonación (21, 33 y 50%) y sin sulfonar que fueron tratadas térmicamente con **DMF**. La mejor retención de sales después de cinco ciclos de permeado de 50 ml cada uno fue para la membrana **S-PFSU-02-ST**, con una retención de 99%.

Tabla 3.5 Resultados del desempeño de las membrana sulfonadas **S-PSU-ST** y **S-PFSU-ST**.

Código de las membrana	Superficie densa (μm)	Flujo (L/m ² .h)	% Retención de sales (5 ciclos)
S-PSU-00-ST	1.12	0.65 ± 0.05	8 – 22
S-PSU-01-ST	2.45	0.01 ± 0.001	38 – 68
S-PSU-02-ST	4 ± 0.13	62.8	0.0
S-PFSU-00-ST	2.0 ± 0.04	5.5 – 2.3	13 -7.0
S-PFSU-01-ST	2.6 ± 0.4	0.09 – 6x10 ⁻⁴	30 – 90
S-PFSU-02-ST	2.085 ± 0.6	0.02 – 0.01	80 – 99
S-PFSU-03-ST	2.62 ± 0.42	0.04 – 0.01	50 – 90

En el caso de las membranas asimétricas sulfonadas **S-PFSU-01-ST** y **S-PFSU-03-ST**, se observó que las retenciones de sales fueron incrementando de 30% hasta 90% y de 50% hasta un 90%, respectivamente. De acuerdo con los resultados obtenidos, las membranas asimétricas con cargas catiónicas **S-PFSU-01-ST**, **S-PFSU-02-ST** y **S-PFSU-03-ST**, resultan prometedoras para su desarrollo y aplican como membranas para desalinización para purificación de agua, debido a que es posible retirar los depósitos de su superficie y continuar con los ciclos de operación.

En el caso de las membranas **S-PSU-ST**, resultan buenas candidatas en procesos de separación como microfiltración, ultrafiltración así como pretratamiento de ósmosis inversa.

CONCLUSIONES

En este estudio, se obtuvieron membranas a partir de polisulfona **Radel**[®] y **Udel**[®], con tres diferentes grados de sulfonación para cada una de ellas, 21, 33, 50% y 13, 33, 58%, respectivamente. El grado de sulfonación controlado se obtuvo a temperatura ambiente utilizando clorosulfonato de trimetilsililo como agente sulfonante.

Las membranas asimétricas sulfonadas de **S-PSU** y **S-PFSU** obtenidas a partir de **AA-NaHCO₃**/isopropanol, con una misma concentración de **NMP** (12%) como aditivo presentaron un buen control en el sistema de crecimiento y nucleación de poros.

El incremento de la hidrofiliidad en las membranas mejora a medida que el grado de sulfonación se incrementa en la **S-PFSU** sulfonadas.

Se obtuvieron membranas asimétricas sulfonadas para ultrafiltración de la serie (**S-PFSU**) con un tamaño de poro superficial promedio de 0.12 micras. Se demostró mediante la prueba de adsorción estática con la proteína **BSA**, que la formación de la capa limitante se reduce en las membranas asimétricas sulfonadas **S-PFSU**. y mediante las pruebas de flujo dinámico se corroboró que las membranas pueden recuperar un flujo hasta dos veces mayor (70%) comparada con las membranas **S-PFSU** no sulfonadas. Esto indica que la presencia de los grupos sulfónicos, **SO₃H**, mejoran las propiedades de anti-ensuciamiento a medida que el grado de sulfonación incrementa.

Por otra parte, las membranas **S-PSU**, mostraron resultados erráticos en las pruebas de anti-ensuciamiento. Sin embargo, estas membranas siguen la misma tendencia en cuanto a la linealidad en su capacidad de recuperación de flujo.

Mediante la modificación por polimerización interfacial, **PI**, se estandarizó el procedimiento de **PI** y se obtuvieron membranas compuestas con buena adhesión a las membranas asimétricas utilizadas como soporte (**PSU** y **PFSU**). Apoyados en las

micrografías de **SEM** y **ATR-FTIR**, se corroboró que dichas modificaciones fueron adecuadas para las membranas asimétricas sin sulfonar de elaboración propia. Sin embargo, no se obtuvo un buen desempeño de flujo y retención de sales.

Mediante el tratamiento térmico de sellado de las membranas asimétricas se logró obtener membranas con una superficie densa con 2 micras de espesor y soporte poroso. Los mejores resultados fueron obtenidos en las membranas sulfonadas de **S-PFSU-ST** con porcentajes de retención de sales de NaCl mayores a 90%.

Finalmente, las membranas asimétricas sulfonadas de **S-PFSU-ST**, presentan una buena alternativa para su utilización como membranas de desalinación por ósmosis inversa. Mientras que las membranas **S-PSU** son buenas candidatas para ser utilizadas como membranas de microfiltración, ultrafiltración o en procesos de pretratamiento para ósmosis inversa.

RECOMENDACIONES:

Trabajar en mejorar el método de inmersión de fase para obtener membranas asimétricas sulfonadas con una capa limitante densa, libre de fallas y soportes porosos adecuados. Esto permitiría obtener membranas sulfonadas con una amplia aplicación y con las características adecuadas, ya sea para la desalinización del agua de mar o cualquier otro proceso industrial de separación. De igual forma obtener membranas con mayor resistencia al ensuciamiento.

De acuerdo con la literatura muchas de las investigaciones reportan altos flujos de permeado y altos porcentajes de retención de sales, en todos los casos. Valdría la pena buscar una técnica que nos permita mejorar este proceso. Ya que hemos comprobado que es posible incrementar los porcentajes de retención de sales, pero sacrificando los flujos de permeado de agua.

Finalmente considero que el siguiente paso es generar un proyecto para diseñar soportes tubulares con membranas asimétricas de fibra hueca sulfonadas, ya que de esta manera se incrementaría el área de contacto, podrían aumentarse los flujos e incrementar los porcentajes de retención.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] E. Drioli, A. Ali, F. Macedonio, Membrane distillation : Recent developments and perspectives, *Desalination*. 356 (2015) 56–84.
- [2] W.L. Ang, A.W. Mohammad, N. Hilal, C.P. Leo, A review on the applicability of integrated/hybrid membrane processes in water treatment and desalination plants, *Desalination*. 363 (2015) 2–18.
- [3] I. Erukhimovich, M.O. de la Cruz, Phase equilibria and charge fractionation in polydisperse polyelectrolyte solutions, 48 (2004) 1685–1718.
- [4] I.S. Cohen, Ú.O. Spring, G.D. Padilla, Water Resources in Mexico, *Water Resour. Mex. Scarcity, Degrad. Stress. Conflicts, Manag. Policy*. 7 (2011) 39–49.
- [5] W.H. Kang, Y.S., Kim, Y. H. and Jo, Kang. Ther mechanism of formation membranes by immersion phase. *Polym. Socie. Korea*. 12 (1988) 279–287.
- [6] L.F. Greenlee, D.F. Lawler, B.D. Freeman, B. Marrot, P. Moulin, Reverse osmosis desalination: Water sources, technology, and today’s challenges, *Water Res.* 43 (2009) 2317–2348.
- [7] G. Kang, Y. Cao, Development of antifouling reverse osmosis membranes for water treatment: A review, *Water Res.* 46 (2012) 584–600.
- [8] N. Misdan, W.J. Lau, A.F. Ismail, Seawater Reverse Osmosis (SWRO) desalination by thin- film composite membrane — Current development , challenges and future prospects, 287 (2012) 228–237.
- [9] J. Duan, E. Litwiller, I. Pinnau, Preparation and water desalination properties of POSS-polyamide nanocomposite reverse osmosis membranes, *J. Memb. Sci.* 473 (2015) 157–164.
- [10] J. Jin, D. Liu, D. Zhang, Y. Yin, X. Zhao, Y. Zhang, Preparation of thin-film composite nanofiltration membranes with improved antifouling property and flux using 2,2'-oxybis-ethylamine, *DES*. 355 (2015) 141–146.

- [11] M. Ghanbari, D. Emadzadeh, W.J. Lau, T. Matsuura, A.F. Ismail, Synthesis and characterization of novel thin film nanocomposite reverse osmosis membranes with improved organic fouling properties for water desalination, *RSC Adv.* 5 (2015) 21268–21276.
- [12] Z. Ma, M. Kotaki, S. Ramakrishna, Surface modified nonwoven polysulphone (PSU) fiber mesh by electrospinning: A novel affinity membrane, *J. Memb. Sci.* 272 (2006) 179–187.
- [13] H.I. Kim, S.S. Kim, Plasma treatment of polypropylene and polysulfone supports for thin film composite reverse osmosis membrane, *J. Memb. Sci.* 286 (2006) 193–201.
- [14] N.W. Oh, J. Jegal, K.H. Lee, Preparation and characterization of nanofiltration composite membranes using polyacrylonitrile (PAN). I. Preparation and modification of PAN supports, *J. Appl. Polym. Sci.* 80 (2001) 1854–1862.
- [15] Y. Li, Y. Su, J. Li, X. Zhao, R. Zhang, X. Fan, et al., Preparation of thin film composite nanofiltration membrane with improved structural stability through the mediation of polydopamine, *J. Memb. Sci.* 476 (2015) 10–19.
- [16] S. Molina, P. Carretero, S.B. Teli, J.G. De la Campa, Á.E. Lozano, J. De Abajo, Hydrophilic porous asymmetric ultrafiltration membranes of aramid-g-PEO copolymers, *J. Memb. Sci. Membrane Sci.* 454 (2014) 233–242.
- [17] E. Parceró, R. Herrera, S.P. Nunes, Phosphonated and sulfonated polyphenylsulfone membranes for fuel cell application, *J. Memb. Sci.* 285 (2006) 206–213.
- [18] F. Lufrano, G. Squadrito, A. Patti, E. Passalacqua, Sulfonated polysulfone as promising membranes for polymer electrolyte fuel cells, *J. Appl. Polym. Sci.* 77 (2000) 1250–1256.
- [19] M. Marcel, *Basic Principles of Membrane technology*, 2nd ed., Kluwer academic publishers, Netherlands, 1996.

- [20] S. Abaticchio, P.; Bottino, A.; Roda, C.; Capannelly, G.; Murani, Characterization of Ultrafiltration Polymeric Membranes, Elsevier Sci. Publ. B.v., Amsterdam. 78 (1990) 235–255.
- [21] R. Kasher, Membrane-based waer treatment technologiess: Recent achievements, and new challenges for a chemist, Chem. Soc. (2009) 10–18.
- [22] T. Younos, K.E. Tulou, Overview of Desalination Techniques, J. Contemp. Water Res. Educ. (2005) 3–10.
- [23] D.M. Stevens, B. Mickols, C. V. Funk, Asymmetric reverse osmosis sulfonated poly(arylene ether sulfone) copolymer membranes, J. Memb. Sci. 452 (2014) 193–202.
- [24] T. Arumugham, N.J. Kaleekkal, M. Doraiswamy, Development of new hybrid ultrafiltration membranes by entanglement of macromolecular PPSU-SO₃H chains: Preparation, morphologies, mechanical strength, and fouling resistant properties, J. Appl. Polym. Sci. 132 (2015) 1–9.
- [25] N.A.A. Sani, W.J. Lau, A.F. Ismail, Morphologies and separation characteristics of polyphenylsulfone-based solvent resistant nanofiltration membranes: Effect of polymer concentration in casting solution and membrane pretreatment condition, Korean J. Chem. Eng. 32 (2015) 743–752. doi:10.1007/s11814-014-0281-2.
- [26] E. Eren, A. Sarihan, B. Eren, H. Gumus, F.O. Kocak, Preparation, characterization and performance enhancement of polysulfone ultrafiltration membrane using PBI as hydrophilic modifier, J. Memb. Sci. 475 (2015) 1–8.
- [27] M.D.B. Jorge, Desarrollo de nuevas membranas compuestas para la separación de iones metálicos y aplicaciones electroquímicas, (2006) 246.
- [28] R.E. Kesting, Phase inversion membranes, ACS Symp. 269 (1985) 131–164.
- [29] S. Loeb, How It Came About, (1981) 1–9.

- [30] P. Radovanovic, S.W. Thiel, S.-T. Hwang, Formation of asymmetric PS membranes by NIPS Part I. modelling mass transport during gelation, *J. Memb. Sci.* 65 (1992) 219–229.
- [31] R.M. Boom, T. van den Boomgaard, J.W.A. van den Berg, C.A. Smolders, Linearized cloudpoint curve correlation for ternary systems consisting of one polymer, one solvent and one non-solvent, *Polymer (Guildf)*. 34 (1993) 2348–2356.
- [32] F.W. Altena, J. Smid, J.W. a. Van den Berg, J.G. Wijmans, C. a. Smolders, Diffusion of solvent from a cast cellulose acetate solution during the formation of skinned membranes, *Polymer (Guildf)*. 26 (1985) 1531–1538.
- [33] H. Tompa, Phase relationships in polymer solutions, *Trans. Faraday Soc.* 45 (1949) 1142.
- [34] S.H. Chen, D.J. Chang, R.M. Liou, C.S. Hsu, S.S. Lin, Preparation and separation properties of polyamide nanofiltration membrane, *J. Appl. Polym. Sci.* 83 (2002) 1112–1118.
- [35] J.E. Cadotte, R.J. Petersen, R.E. Larson, E.E. Erickson, A new thin film composite: seawater reverse osmosis advantages over polysaccharides in such areas of performance as flux, salt, *North Star*. (n.d.) 25–31.
- [36] W.J. Lau, a. F. Ismail, N. Misdan, M. a. Kassim, A recent progress in thin film composite membrane: A review, *Desalination*. 287 (2012) 190–199.
- [37] C.Y. Tang, Y.N. Kwon, J.O. Leckie, Fouling of reverse osmosis and nanofiltration membranes by humic acid-Effects of solution composition and hydrodynamic conditions, *J. Memb. Sci.* 290 (2007) 86–94.
- [38] A. El-gendi, H. Abdalla, S. Ali, Construction of Ternary Phase Diagram and Membrane Morphology Evaluation for Polyamide / Formic acid / Water System, 6 (2012) 62–68.

- [39] W.F.C. Kools, H. Strathmann, Considerations and restrictions on the theoretical validity of the linearized cloudpoint correlation, 39 (1998) 4835–4840.
- [40] M.E. Williams, A Brief Review of Reverse Osmosis Membrane Technology, (2003) 1–29.
- [41] R.W. Baker. Membrane Technology and Applications, John Wiley & Sons, New York, 2004, 179 - 180
- [42] W. Xie, G.M. Geise, B.D. Freeman, H.S. Lee, G. Byun, J.E. McGrath, Polyamide interfacial composite membranes prepared from m-phenylene diamine, trimesoyl chloride and a new disulfonated diamine, J. Memb. Sci. 403–404 (2012) 152–161.
- [43] J. Garcia-ivars, M. Iborra-clar, M. Alcaina-miranda, Surface photomodification of flat-sheet PES membranes with improved antifouling properties by varying UV irradiation time and additive solution pH, Chem. Eng. J. 283 (2016) 231–242.
- [44] W. Xie, H. Ju, G.M. Geise, B.D. Freeman, J.I. Mardel, A.J. Hill, et al., Effect of Free Volume on Water and Salt Transport Properties in Directly Copolymerized Disulfonated Poly (arylene ether sulfone) Random Copolymers, Polymer. (2011) 4428–4438.
- [45] Y. Liu, X. Yue, S. Zhang, J. Ren, L. Yang, Q. Wang, G. Wang, Synthesis of sulfonated polyphenylsulfone as candidates for antifouling ultrafiltration membrane, Sep. Purif. Technol. 98 (2012) 298–307.
- [46] N. Melián-Martel, J.J. Sadhwani, S. Malamis, M. Ochsenkühn-Petropoulou, Structural and chemical characterization of long-term reverse osmosis membrane fouling in a full scale desalination plant, Desalination. 305 (2012) 44–53.
- [47] Y.-F. Yang, L.-S. Wan, Z.-K. Xu, Surface hydrophilization of microporous polypropylene membrane by the interfacial crosslinking of polyethylenimine, J. Memb. Sci. 337 (2009) 70–80.

- [48] S. Belfer, Y. Purinson, R. Fainshtein, Y. Radchenko, O. Kedem, Surface modification of commercial composite polyamide reverse osmosis membranes, *J. Memb. Sci.* 139 (1998) 175–181.
- [49] X. Yu, H. Xiang, Y. Long, N. Zhao, X. Zhang, J. Xu, Preparation of porous polyacrylonitrile fibers by electrospinning a ternary system of PAN / DMF / H₂O, *Mater. Lett.* 64 (2010) 2407–2409.
- [50] G. Kang, H. Yu, Z. Liu, Y. Cao, Surface modification of a commercial thin film composite polyamide reverse osmosis membrane by carbodiimide-induced grafting with poly (ethylene glycol) derivatives, *DES.* 275 (2011) 252–259.
- [51] X. Wei, Z. Wang, J. Wang, S. Wang, A novel method of surface modification to polysulfone ultrafiltration membrane by preadsorption of citric acid or sodium bisulfite, *Membr. Water Treat.* 3 (2012) 35–49.
- [52] B.M. Ganesh, A.M. Isloor, M. Padaki, Preparation and characterization of polysulfone and modified poly isobutylene-alt-maleic anhydride blend NF membrane, *Desalination.* 287 (2012) 103–108.
- [53] M. Padaki, A.M. Isloor, A. Fauzi, M.S. Abdullah, Synthesis, characterization and desalination study of novel PSAB and mPSAB blend membranes with Polysulfone (PSf), *DES.* 295 (2012) 35–42.
- [54] K.S. Shin, E.M. Choi, T.S. Hwang, Preparation and characterization of ion-exchange membrane using Sty / HEA / LMA terpolymer via post-sulfonation, *DES.* 263 (2010) 151–158.
- [55] Y. Kim, S. Lee, S. Hong, Influence of solution chemistry on the surface heterogeneity of reverse osmosis membrane., *Desalin. Water Treat.* 43 (2012) 308–313.

- [56] Y. Mansourpanah, E. Momeni Habili, Preparation and modification of thin film PA membranes with improved antifouling property using acrylic acid and UV irradiation, *J. Memb. Sci.* 430 (2013).
- [57] H. Wu, B. Tang, P. Wu, Preparation and characterization of anti-fouling β -cyclodextrin / polyester thin film nanofiltration composite membrane, *J. Memb. Sci.* 428 (2013) 301–308.
- [58] P.S. Zhong, N. Widjojo, T.S. Chung, M. Weber, C. Maletzko, Positively charged nanofiltration (NF) membranes via UV grafting on sulfonated polyphenylenesulfone (sPPSU) for effective removal of textile dyes from wastewater, *J. Memb. Sci.* 417–418 (2012) 52–60
- [59] J. Kerres, W. Cui, S. Reichle, New Sulfonated Engineering Polymers via the Metalation Route. II. Sulfinated/Sulfonated Poly(ether sulfone) PSU Udel via metalation-sulfination-oxidation, *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* 34 (1996) 2421–2438.
- [60] A. Dyck, D. Fritsch, S.P. Nunes, Proton-conductive membranes of sulfonated polyphenylsulfone, *J. Appl. Polym. Sci.* 86 (2002) 2820–2827.
- [61] M. Schuster, K.D. Kreuer, H.T. Andersen, J. Maier, Sulfonated poly(phenylene sulfone) polymers as hydrolytically and thermooxidatively stable proton conducting ionomers, *Macromolecules.* 40 (2007) 598–607.
- [62] 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 (2013) 15–23.
- [63] K. Noel Jacob, S. Senthil Kumar, a. Thanigaivelan, M. Tarun, D. Mohan, Sulfonated polyethersulfone-based membranes for metal ion removal via a hybrid process, *J. Mater. Sci.* 49 (2014) 114–122.

- [64] C. Iojoiu, P. Genova-Dimitrova, M. Maréchal, J.Y. Sanchez, Chemical and physicochemical characterizations of ionomers, *Electrochim. Acta.* 51 (2006) 4789–4801.
- [65] J.C. Jansen, S. Darvishmanesh, F. Tasselli, F. Bazzarelli, P. Bernardo, E. Tocci, K. Friess, A.Randova, E. Drioli, B.V.d., Brunggen, Influence of the blend composition on the properties and separation performance of novel solvent resistant polyphenylsulfone / polyimide nano filtration membranes, *J. Memb. Sci.* 447 (2013) 107–118.
- [66] J. Zhu, J. Zheng, Q. Zhang, S. Zhang, Antifouling ultrafiltration membrane fabricated from poly (arylene ether ketone) bearing hydrophilic hydroxyl groups, *J. Appl. Polym. Sci.* 133 (2016) n/a-n/a.
- [67] Astm D729, Standard Test Methods for Density and Specific Gravity (Relative Density) of Plastics by Displacement, *Am. Soc. Test. Mater.* (2008) 6.
- [68] P. Kanagaraj, A. Nagendran, D. Rana, T. Matsuura, S. Neelakandan, K. Malarvizhi, Effects of Polyvinylpyrrolidone on the Permeation and Fouling-Resistance Properties of Polyetherimide Ultrafiltration Membranes, *Ind. Eng. Chem. Res.* 54 (2015) 4832–4838.
- [69] C. Zhou, Y. Shi, C. Sun, S. Yu, M. Liu, C. Gao, Thin-film composite membranes formed by interfacial polymerization with natural material sericin and trimesoyl chloride for nanofiltration, *J. Memb. Sci.* 471 (2014) 381–391.
- [70] M. Prasad, S. Mohanty, S.K. Nayak, Study of polymeric nanocomposite membrane made from sulfonated polysulfone and nanoclay for fuel cell applications, *High Perform. Polym.* 26 (2014) 578–586.
- [71] R. Guan, H. Zou, D. Lu, C. Gong, Y. Liu, Polyethersulfone sulfonated by chlorosulfonic acid and its membrane characteristics, *Eur. Polym. J.* 41 (2005) 1554–1560.

- [72] R. Pedicini, A. Carbone, A. Saccà, I. Gatto, G. Di Marco, E. Passalacqua, Sulphonated polysulphone membranes for medium temperature in polymer electrolyte fuel cells (PEFC), *Polym. Test.* 27 (2008) 248–259.
- [73] F.L. Huang, Q.Q. Wang, Q.F. Wei, W.D. Gao, H.Y. Shou, S.D. Jiang, Dynamic wettability and contact angles of poly(vinylidene fluoride) nanofiber membranes grafted with acrylic acid, *Express Polym. Lett.* 4 (2010) 551–558.
- [74] F. Lufrano, G. Squadrito, A. Patti, E. Passalacqua, Sulfonated Polysulfone as Promising Membranes for Polymer Electrolyte Fuel Cells, *J. Appl. Polym. Sci.* 77 (2000) 1250–1257.
- [75] Y. Yu, S. Liu, Y. Wang, H. Zhang, X. Li, Z. Jiang, and B. Liu, Asymmetric membranes prepared with trifluoromethylphenylated poly(ether ether ketone) for gas separation, *High Perform. Polym.* 27 (2014) 10–18.
- [76] M.G. Buonomenna, A. Figoli, J.C. Jansen, E. Drioli, Preparation of Asymmetric PEEKWC Flat Membranes with Different Microstructures by Wet Phase Inversion, 92 (2004) 576–591.
- [77] W. Yang, Z. Wang, Y. Zhou, L. Cheng, Q. Zhang, X. Zhang, Preparation of porous membrane by combined use of thermally and chemical reaction-introduced nonsolvent-induced phase separations, *Desalin. Water Treat.* 53 (2013) 2059–2069.
- [78] S. Wang, Z. Wang, Y. Zhang, W. Wu, D. Liu, X. Zhang, Experimental study of the control of pore sizes of porous membranes applying chemicals methods, *Desalination.* 177 (2005) 7–13.
- [79] C. Zhou, Z. Wang, Y. Liang, J. Yao, Study on the control of pore sizes of membranes using chemical methods Part II. Optimization factors for preparation of membranes, *Desalination.* 225 (2008) 123–138.

- [80] W. YP, X. Zhang, S. BL, J. LN, Z. XG, Preparation of Anti-Fouling Polyethersulfone Ultrafiltration Membrane by an External High Voltage Electric Enhancing Method, *Sep. Sci. Technol.* 45 (2010) 2280–2286.
- [81] K.Y. Jee, D.H. Shin, Y.T. Lee, Surface modification of polyamide RO membrane for improved fouling resistance, *DES.* 394 (2016) 131–137.
- [82] H.H. Rana, N.K. Saha, S.K. Jewrajka, A.V.R. Reddy, Low fouling and improved chlorine resistant thin film composite reverse osmosis membranes by cerium (IV)/ polyvinyl alcohol mediated surface modification, *Des.* 357 (2015) 93–103.

APENDICE A

Participación con poster en el 3rd US-México Symposium on Advances in Polymer Science, 3rd Bi-National meeting on major impact topics in polymer science, **MACROMEX 2014**, que se llevó a cabo en Nuevo Vallarta México del 3 al 6 de diciembre del 2014. Presentando el tema: “SULFONATION OF COMMERCIAL POLYSULFONES UDEL AND RADEL FOR MEMBRANES OF REVERSE OSMOSIS”. **M.A. Yam-Cervantes.**, M.I. Loría-Bastarrachea, J.L. Santiago-García, M.J. Aguilar-Vega. Materials Unit. Scientific research center of Yucatán, A.C.. Calle 43 number 130. Colonia Hidalgo Chuburná. Mérida, Yucatán México. Zip: 97200. email: mayc12@hotmail.com

Participación en el **5° Congreso Nacional de Ciencia y Tecnología de Membranas A.C.**, en el Instituto Mexicano del Petróleo, en la Ciudad de México del 15 al 17 de Junio del **2015**. Presentando el trabajo de manera oral, titulado “**Sulfonación de Polisulfonas Comerciales Udel y Radel para elaborar Membranas Compuestas para ósmosis Inversa**”. Marcial Alfredo Yam Cervantes, María Isabel Loría Bastarrachea, José Luis Santiago García, Manuel de Jesús Aguilar Vega. Centro de Investigación Científica de Yucatán A.C.* e-mail: marcial.yam@cicy.mx

Participación en el congreso **Slap 2016**, XV simposio Latinoamericano de Polímeros, XII Congreso Iberoamericano de Polímeros. Que se llevó a cabo del 23 al 27 de Octubre del 2016, en Cancún, Riviera Maya, México. Presentando el trabajo en forma oral titulado: “**Antifouling asymmetric membranes: Effect of coagulation bath on S-PPS formation and properties**”. Marcial-Yam, José-Santiago, María-Loría, Santiago-Duarte, Francisco – Ruíz, Manuel-Aguilar. Materials Unit Research Center of Yucatan, A.C. Address: Calle 43, Zip code:97205. City: Merida, Yucatan. Country: Mexico. E-mail: mjav@cicy.mx. Departamento de ingenierías y de Ingeniería y Ciencias Químicas, Universidad Iberoamericana, Prol.Paseo de la reforma No. 880, Lomas de Santa Fe, México D.F. Zip code:011219.

Además como parte de la formación y para divulgación interna, se presentó el trabajo realizado en el congreso de estudiantes que se celebra cada semestre en nuestra institución Cicy, en Abril del 2015 con la presentación de cartel, diciembre del 2015 y mayo del 2016, realizando presentaciones orales del trabajo.

Artículo indizado:

Este trabajo nos dio la satisfacción de publicar un artículo donde se estudió el efecto del baño de coagulación sobre formación y las propiedades anti ensuciamiento de las membranas asimétricas de polifenilsulfona sulfonadas.

Sulfonated polyphenylsulfone asymmetric membranes: Effect of coagulation bath (acetic acid-NaHCO₃/isopropanol) on morphology and antifouling properties

M. A. Yam-Cervantes,¹ J. L. Santiago-García,¹ M. I. Loría-Bastarrachea,¹ S. Duarte-Aranda,¹ F. Alberto Ruiz-Treviño,² M. Aguilar-Vega¹

¹Unidad de Materiales, Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C., Calle 43 No. 130 x 34 y 36, Colonia Chuburna de Hidalgo, 97205, Mérida, Yucatán, México

²Departamento de Ingenierías y de Ingeniería y Ciencias Químicas, Universidad Iberoamericana, Prol. Paseo de la Reforma No. 880, 01219, Lomas de Santa Fe, México D. F.

Correspondence to: M. Aguilar-Vega (E-mail: mjav@cicy.mx)

ABSTRACT: Sulfonated polyphenylsulfone porous asymmetric membranes, S-PPSU with different sulfonation degrees, 21, 33, 50 wt %, were prepared by phase inversion. Two different coagulation baths were explored for asymmetric membrane preparation: acetone/isopropanol and acetic acid (AA)-NaHCO₃/isopropanol. The latter bath allows better morphology control for the nucleation and pore formation of the membrane. Scanning electron microscopy of membranes shows that pore interconnectivity is improved, when the mixture of AA-NaHCO₃/isopropanol was used for asymmetric S-PPSU ultrafiltration membranes preparation. S-PPSU asymmetric membranes show an increasing hydrophilicity with increasing sulfonation degree. Asymmetric membrane antifouling properties improve as the concentration of sulfonic groups increases in the membrane showing twice the flux recovery ratio and lower BSA protein absorption in static and dynamic flux tests. © 2016 Wiley Periodicals, Inc. *J. Appl. Polym. Sci.* **2017**, *134*, 44502.

KEYWORDS: functionalization of polymers; membranes; morphology; porous materials; structure–property relationships

Received 29 June 2016; accepted 23 September 2016

DOI: 10.1002/app.44502

INTRODUCTION

Polyphenylsulfone (PPSU) is an amorphous high performance engineering polymer reported to offer better chemical, thermal, and mechanical resistance properties than other polymers, as well as a higher solvent resistance and hydrolytic stability.^{1,2} However, its application in the elaboration of asymmetric membranes for ultrafiltration is limited by the inherent hydrophobic properties and the difficulty to dissolve it and form the asymmetric structure.³ Several alternatives used to increase the hydrophilicity of a polymer surface have been reported; such as graft polymerization by UV irradiation,⁴ plasma modification,^{5,6} random copolymerization,^{2,7} and ion-beam irradiation.⁸ Although these methods have achieved good results in improving hydrophilicity, they show low adhesion and stability on the polymer surface.⁹ On the other hand, particular polyphenylsulfone, PPSU, has been modified chemically before preparing asymmetric membrane. Modifications such as, carboxylation,¹⁰ chloromethylation,^{11,12} phosphonation followed by sulfonation,¹³ and direct sulfonation¹⁴ have shown to impart hydrophilicity and surface charge in polymers.¹⁵ One of the most used chemical

modification is the direct sulfonation which consist of an aromatic electrophilic substitution reaction in which a sulfonic acid, –SO₃H, is introduced in the *ortho* positions of the aromatic ring in place of hydrogen.¹⁶ This process is carried out using sulfonating agents such as chlorosulfonic acid (ClSO₃H),¹⁷ sulfuric acid (H₂SO₄),³ sulfur trioxide (SO₃),¹⁸ and trimethylsilyl chlorosulfonate, TMSCIS (CH₃)₃SiSO₃Cl.^{18,19} However, some of these strong acids (H₂SO₄, ClSO₃, SO₃) yield harsh chemical modifications because they lead to undesirable side reactions, chain cleavage, crosslinking, and it is difficult to control the sulfonation level.¹⁹ Therefore, the sulfonation process could be carried out using other sulfonating agents such as TMSCIS that avoid these disadvantages. For example, Dyck *et al.*¹⁸ used two different sulfonation methods (SO₃ and TMSCIS) for PPSU. The chemically modified PPSU with TMSCIS shows a better sulfonation control as compared to the one sulfonated with SO₃. They describe that the asymmetric structures obtained from S-PPSU were cavities presented closed cells, not connected to one another for electrochemical applications. Parcero *et al.*¹³ observe promising results for membranes for fuel cell applications with high proton conductivity, low swelling, and water permeability

APENDICE (Esquema de los tipos de membrana)

Comercialmente las membranas de OI son preparadas en dos configuraciones: Planas o tubulares.

Membranas planas.

Las membranas planas pueden ser utilizadas en sistemas de cuadro y placa. La misma membrana plana es utilizada en dos configuraciones (cuadro-placa y enrollado en espiral). El método de preparación consiste en disolver el polímero en un solvente o mezcla de solventes adecuados (incluyendo aditivos). La viscosidad de la disolución dependerá del peso molecular del polímero, su concentración y el tipo de solvente o mezcla empleada así como de los aditivos empleados [19].

Membranas tubulares

La geometría alternativa en la cual la membrana puede ser preparada es la forma tubular. En base a sus diferentes dimensiones se pueden distinguir los siguientes tipos con dimensiones aproximadas.

- a) Membranas de fibra hueca (diámetro < 0.5 mm).
- b) Membranas capilares (diámetro de 0.5 a 5 mm).
- c) Membranas tubulares (diámetro > 5 mm).

Las dimensiones de las membranas tubulares son tan grandes que necesitan de un soporte, mientras que las de fibra hueca y las capilares son su propio soporte. Las membranas de fibra hueca y capilares pueden ser preparadas por tres diferentes vías.

- 1. Hilado en húmedo (wet spinning).
- 2. Hilado por fundido (melt spinning).
- 3. Hilado en seco (dry spinning).

Aunque ambas membranas planas y fibra hueca, presentan un desempeño similar, los procedimientos de preparación son distintos. A continuación se presenta un esquema como ejemplo de membranas planas y de fibra hueca, ver Figura 1.

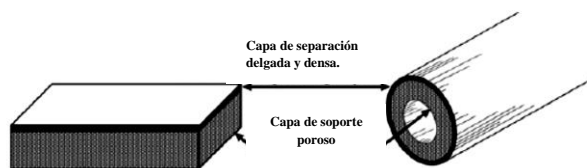


Figura 1. Esquema de la membrana de película plana (derecha) y de fibra hueca (izquierda), cada una tiene una capa densa, delgada de separación selectiva, soportada por una capa porosa.

Para usos comerciales, se ha desarrollado un número de módulos de membrana posibles, basados en dos tipos de configuración de membrana: a) Planas y b) Tubulares. Las membranas Planas incluyen a las Placas y cuadros y sistemas enrollados en espiral, mientras que las membranas Tubulares son usadas en fibras huecas. Algunos ejemplos de ellas son los siguientes módulos.

Módulo de espiral enrollado

El módulo en espiral enrollado, es el siguiente paso lógico de una membrana plana. Es un sistema de placa y cuadro, envuelto alrededor de un tubo de colección central de modo similar a un sándwich enrollado. La membrana y el lado de permeado se pegan a lo largo de los bordes para fabricar la envoltura de la membrana, un ejemplo de este módulo es presentado en el esquema de la Figura 2.

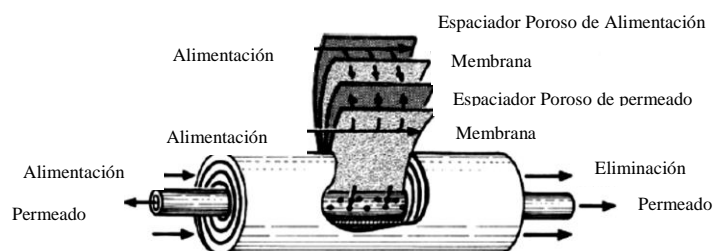


Figura 2. Esquema del módulo de espiral enrollado.

Como podemos observar en el esquema en espiral (Figura 2), los sistemas capilares y tubulares que lo constituyen, se basan en módulos de configuración tubular. La diferencia entre los últimos tipos de módulo, surge principalmente de las dimensiones de los tubos empleados, Tabla 1 (Deliyannis, 1978; Mulder, 1991).

Tabla 1. Dimensiones aproximadas de membranas tubulares

Configuración	Diámetro aproximado (mm)
Tubular	>10.0
Capilar	0.5 – 10.0
Fibra hueca	< 0.5

Módulo de fibras huecas

El módulo de fibras huecas, está formado por finos tubos capilares formando un haz dentro de un contenedor y cuyos extremos se insertan en un soporte de resina. El agua es obligada a pasar por la pared del capilar. Tiene la capacidad de poder invertir el flujo a través de la membrana para eliminar la capa de incrustamiento o ensuciamiento. La diferencia entre el módulo capilar y el de fibra hueca, es simplemente la dimensionalidad, ya que los conceptos utilizados en ambos módulos es el mismo, así en los módulos de fibra hueca, la solución de alimentación puede entrar a las fibras según sea su disposición desde dentro-fuera o de fuera-dentro (ver Figura 3), este tipo de módulo se utiliza cuando la solución de

alimentación está relativamente limpia, como en la separación de gases y en per-evaporación. También estos módulos son utilizados para la desalinación del agua de mar (Geise *et al.*, 2009).

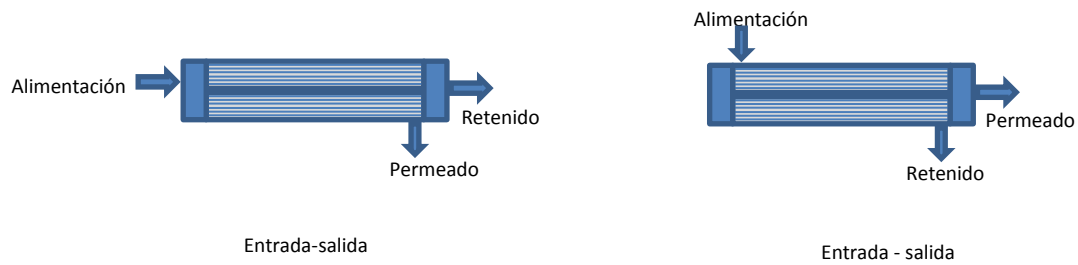


Figura 3. Esquema del módulo de fibra hueca. a) entrada-salida del tubo de alimentación lateral.