



Universidad de Concepción

Dirección de Postgrado

Facultad de Ingeniería, Departamento de Ingeniería Química

Programa de Doctorado en Ciencias de la Ingeniería con mención en Ingeniería Química

**MODIFICACIÓN SUPERFICIAL DE MEMBRANA DE NANOFILTRACIÓN PARA
INCREMENTAR SU PRODUCTIVIDAD EN LA DESALINIZACIÓN DE AGUA DE MAR**

**Tesis para optar al grado de Doctor en Ciencias de la Ingeniería con mención en
Ingeniería Química**

CATALINA ADRIANA VARGAS FIGUEROA

CONCEPCIÓN-CHILE

2023

Profesor Guía: **Dr. Rodrigo Bórquez Yáñez**

Profesor Co-Guía: **Dr. Manuel Meléndrez Castro**

Facultad de Ingeniería, Departamento de Ingeniería Química

Universidad de Concepción, Chile

© 2023, Catalina Adriana Vargas Figueroa

Ninguna parte de esta tesis puede reproducirse o transmitirse bajo ninguna forma o por ningún medio o procedimiento, sin permiso por escrito del autor.

Se autoriza la reproducción total o parcial, con fines académicos, por cualquier medio o procedimiento, incluyendo la cita bibliográfica del documento.

Esta Tesis ha sido realizada en los laboratorios de Bioprocesos del Departamento de Ingeniería Química de la Facultad de Ingeniería, de la Universidad de Concepción.

Profesores Integrantes Comisión Evaluadora:

Dr. Rodrigo Bórquez
Profesor guía
Departamento de Ingeniería Química
Universidad de Concepción, Chile

Dr. Manuel Meléndrez
Profesor co-guía
Departamento de Ingeniería de Materiales
Universidad de Concepción, Chile

Dr. Alex Schwarz
Evaluador interno
Departamento de Ingeniería Civil
Universidad de Concepción, Chile

Dr. Oscar Valerio
Evaluador interno
Departamento de Ingeniería Química
Universidad de Concepción, Chile

Dr. Manuel Palencia
Evaluador externo
Facultad de Ciencias Naturales y Exactas
Departamento de Química
Universidad del Valle, Colombia

Agradecimientos

Quisiera agradecer primeramente a mi familia nuclear padres y hermanas, sin ellos nada de esto sería posible.

Agradecer a los profesores Bórquez y Meléndrez, personal de laboratorio, colegas y amigos que me brindaron su apoyo, consejos y lecciones para sacar esta investigación adelante.

A los amigos de la vida, que siempre están ahí dando alguna palabra de aliento, para mantener la salud mental sana.

Agradezco a mi pololo y a mis gatos, que han estado conmigo en los momentos más oscuros, siempre apoyando y acompañando para salir adelante.

Esta Tesis fue realizada con financiamiento otorgado por:

Agencia Nacional de Investigación y Desarrollo (ANID)

Programa de Formación de Capital Humano Avanzado

Beca ANID-PCHA/Doctorado Nacional 2018

Folio N° 21181057

Agencia Nacional de Investigación y Desarrollo (ANID)

Fondo de Fomento al Desarrollo Científico y Tecnológico (FONDEF)

IDeA i+D 2018

Código ID18I10070

Agencia Mexicana de Cooperación Internacional para el Desarrollo

Gobierno de México

Beca Alianza del Pacífico 2019

Resumen

Como consecuencia de la creciente escasez de agua dulce, la implementación de plantas de desalinización ha aumentado a gran escala llegando incluso a 21000 plantas instaladas en el mundo al 2022, aumentando en casi al doble en una década. Dentro de los procesos de desalinización mediante membranas operadas por presión el más masivo es la ósmosis inversa, seguido por la nanofiltración. Una de las desventajas que presenta la nanofiltración frente a ósmosis inversa es la baja retención de iones monovalentes, sin embargo, presenta mayores flujos de permeado trabajando a menores presiones de operación. Otro de los problemas que presenta junto a las otras membranas manejadas por presión, es el ensuciamiento. El ensuciamiento provoca una disminución en el rendimiento de la operación, un acortamiento de la vida útil de las membranas y mayores costos operacionales.

La modificación superficial de las membranas ha sido altamente considerada con el fin de encontrar una solución a los problemas referidos. La modificación superficial a diferencia de la creación de nuevas membranas posee la ventaja de poder lograr variadas combinaciones de soluciones partiendo de una matriz inicial, adicionalmente es más económico.

Existen diversas metodologías de modificación que están siendo utilizadas actualmente, pero los objetivos son principalmente los mismos: aumentar el desempeño de las membranas en la operación, es decir, aumentar permeabilidad, aumentar la retención de sales y aumentar la resistencia al ensuciamiento. Las propiedades que se deben caracterizar y que influyen los objetivos de las modificaciones son: grupos funcionales en la superficie, rugosidad, ángulo de contacto (hidrofilicidad) y carga superficial.

En este estudio se analizan tres tipos distintos de modificaciones a membranas de nanofiltración: interpenetración de redes poliméricas (INPs) con una mezcla de monómeros (CIAPTA, APSA y GMA-NMG), crecimiento *in situ* de nanotubos de carbono mediante metodología *PopTube* (asistido por microondas) y *Sputtering* de ZnO (depósitos de metales y óxido de metal mediante campo magnético en atmósfera de gas inerte Argón).

Las membranas comerciales de nanofiltración seleccionadas (NF90 y NF270, Dow chemical) mostraron buena resistencia a todas las modificaciones realizadas. Los resultados obtenidos de las modificaciones con INPs mostraron cambios más importantes, específicamente la mezcla de

0,13 M CIAPTA - 0,07 M GMA-NMG presentó un mejor rendimiento como resultado de un mayor aumento de la permeabilidad en un 84,3 %, manteniéndose estables los rechazos iónicos en comparación con las membranas comerciales originales (~90 %). Para modificaciones *PopTube*, se observa mejores resultados en el caso de la membrana NF270 aumentando ligeramente el rendimiento de rechazo del NaCl en un 14 %, sin sacrificar excesivamente la permeabilidad de la membrana. Por último, para la modificación mediante *Sputtering*, el depósito de ZnO sobre la membrana le puede otorgar un aumento en el rechazo de iones monovalentes hasta del 10 %, sin embargo, este aumento es en desmedro de la densidad de flujo de permeado la cual puede caer en un 40 %.

Finalmente, los resultados obtenidos en estas modificaciones permiten avalar la hipótesis planteada de que, por medio de modificaciones químicas y físicas, es posible aumentar la permeabilidad y el rechazo de iones monovalentes de una membrana de nanofiltración de poliaramida en la desalinización de agua de mar.

Los resultados generados en este trabajo dan lugar a otras interrogantes a ser abarcadas en futuros estudios, como lo son, la modificación de variables que en este estudio se mantuvieron fijas, desarrollar todas las modificaciones a una escala de sobremesa para poder estudiar la transferencia de masa y que éstos resultados sean escalables a una escala industrial y estudiar las cargas superficiales de las membranas modificadas y cómo estas se comportan/varían con las modificaciones incorporadas.

Abstract

Due to the increasing scarcity of fresh water, the implementation of desalination plants has increased on a large scale, reaching 21,000 plants installed worldwide by 2022, increasing by almost double in a decade. Within the desalination processes using pressure-driven membranes, the most massive is reverse osmosis, followed by nanofiltration. One of the disadvantages of nanofiltration compared to reverse osmosis is the low retention of monovalent ions; however, it has higher permeate fluxes working at lower operating pressures. Another area for improvement is fouling. Fouling causes a decrease in operating performance, a shortening of membrane life, and higher operating costs.

Surface modification of membranes has been highly considered to find a solution to these problems. Surface modification as an alternative to creating new membranes has the advantage of achieving various combinations of solutions starting from an initial matrix and is also more economical.

Several modification methodologies are currently being used, but the objectives are mainly the same: to increase the performance of the membranes in operation, i.e., to increase permeability, increase salt retention and increase resistance to fouling. The properties to be characterized that influence the objectives of the modifications are; surface functional groups, roughness, contact angle (hydrophilicity), and surface charge.

In this study, three different types of modifications to nanofiltration membranes are analyzed: interpenetration of polymeric networks (INPs) with a mixture of monomers (CIAPTA, APSA, and GMA-NMG), in situ growth of carbon nanotubes by PopTube methodology (microwave-assisted) and ZnO Sputtering (metal and metal oxide deposits by magnetic field in an inert gas atmosphere Argon).

The selected commercial nanofiltration membranes (NF90 and NF270, Dow chemical) showed good resistance to all modifications. The results obtained from the modifications with INPs showed the most positive changes; specifically, the mixture of 0.13 M CIAPTA - 0.07 M GMA-NMG presented a better performance achieving a higher increase in permeability and maintaining stable ionic rejections compared to the original commercial membranes. For PopTube modifications, better results are observed in the NF270 membrane, slightly increasing

the NaCl rejection performance without excessively sacrificing the membrane permeability. Finally, for the modification by Sputtering, the ZnO deposit on the membrane can increase the rejection of monovalent ions by up to 10 %. However, this increase is at the expense of the permeate flux density, which can drop by 40 %.

Finally, the results obtained in these modifications support the hypothesis that employing chemical and physical changes can increase the permeability and the rejection of monovalent ions of a polyamide nanofiltration membrane in seawater desalination.

Índice General

Agradecimientos	v
Resumen	vii
Abstract.....	ix
Índice General.....	xi
Índice de Figuras	xvi
Índice de Tablas	xx
Nomenclatura	xxii
Capítulo I Introducción.....	25
1.1. Antecedentes generales	26
1.2. Hipótesis	29
1.3. Objetivo de la investigación.....	29
1.3.1. Objetivos específicos	29
1.4. Estructura de la tesis.....	30
1.5. Referencias	33
Capítulo II Estado del arte	35
2.1 Desalinización: Problemas y tratamientos	36
2.2 Ensuciamiento de las membranas	37
2.3 Tipo de membranas de filtración.....	38
2.4 Propiedades de las membranas.....	40
2.4.1 Factores en la separación por membrana	41
2.5 Modificación de las membranas.....	44
2.5.1 <i>PopTube</i>	47
2.5.2 Redes poliméricas interpenetradas (INPs)	49

2.5.3	<i>RF sputtering</i>	51
2.6	Modelos matemáticos en la nanofiltración	52
2.6.1	Solutos sin carga	53
2.6.2	Solutos con carga	55
2.7	Referencias	59
Capítulo III Modificación superficial de membranas de nanofiltración mediante redes poliméricas interpenetradas y su evaluación en la desalinización de agua		65
	Resumen gráfico	66
	Resumen	66
3.1	Introducción.....	67
3.2	Métodos y materiales	69
3.2.1	Materiales	69
3.2.2	Síntesis de N-metil-D-glucamina glicidil metacrilato (GMA-NMG).....	69
3.2.3	Modificación de la superficie de la membrana de poliamida.....	70
3.2.4	Caracterización de la superficie de la membrana.....	72
3.2.5	Medición de la permeabilidad al agua y del rechazo de sales.....	72
3.3	Resultados y discusión	74
3.3.1	Síntesis del monómero GMA-NMG	74
3.3.2	Caracterización de las membranas	75
3.3.2.1	Caracterización morfológica	75
3.3.2.2	Caracterización espectroscópica	78
3.3.2.3	Evaluación del flujo de permeado	79
3.3.2.4	Filtración de agua de mar	85
3.4	Conclusiones	87

3.4.1	Información complementaria (en Anexos).....	88
3.5	Referencias	89
Capítulo IV Modificación <i>in situ</i> de membranas de nanofiltración mediante nanotubos de carbono para el tratamiento de agua.....		
Resumen		95
4.1	Introducción.....	96
4.2	Materiales y métodos	99
4.3	Resultados y discusión	103
4.3.1	Síntesis, morfología y caracterización fisicoquímica de las membranas modificadas y de los nanotubos de carbono	103
4.3.2	Rendimiento de filtración y rechazo de iones de las membranas modificadas	109
4.4	Conclusiones	113
4.4.1	Información complementaria (en Anexos).....	113
4.5	Referencias	114
Capítulo V Modificación de membranas de poliamida mediante la deposición de una película ultra fina de ZnO por <i>RF Sputtering</i> para aumentar la eficacia del rechazo de iones monovalentes.....		
Resumen		121
5.1	Introducción.....	122
5.2	Métodos y Materiales.....	124
5.2.1	Membrana	124
5.2.2	Cubrimiento de la membrana de poliamida con ZnO.....	124
5.2.3	Caracterización	125
5.2.3.1	<i>Scanning electron microscopy</i> (SEM).....	125

5.2.3.2	<i>Powder X-ray diffraction (XRD)</i>	125
5.2.3.3	Ángulo de contacto.....	125
5.2.3.4	<i>Atomic force microscopy (AFM)</i>	126
5.2.4	Prueba de desalinización	126
5.3	Resultados y discusión.....	129
5.3.1	Evaluaciones físicas y químicas de la membrana modificada con ZnO 129	
5.3.2	Rendimiento de la densidad de flujo de permeado de las membranas modificadas 132	
5.4	Conclusiones.....	135
5.4.1	Información complementaria (en Anexos).....	136
5.5	Referencias	137
Capítulo VI	Conclusiones generales	140
7.1	Resumen general del trabajo de tesis	141
7.2	Conclusiones.....	142
7.3	Perspectivas a futuro	144
7.4	Productividad científica	145
Capítulo VII	Anexos	149
Anexo I.	Portada artículo “Surface Modification of Nanofiltration Members by Interpenetrating Polymer Networks and Their Evaluation in Water Desalination”	150
Anexo II.	Portada artículo “In-Situ Modification of Nanofiltration Membrane Using Carbon Nanotubes for Water Treatment”	151
Anexo III.	Ficha Patente presentada INAPI	152
Anexo IV.	Información complementaria del Capítulo III.....	153
Anexo V.	Información complementaria del Capítulo IV.....	165

Anexo VI.	Información complementaria del Capítulo V.....	167
-----------	--	-----

Índice de Figuras

Figura I-1 Estructura de la tesis.....	30
Figura II-1 Procesos de separación y sus rangos de tamaño de separación [10].	39
Figura II-2 Perfil de concentración en una membrana de nanofiltración.....	43
Figura II-3 Resina quelante con grupo NMDG.	50
Figura II-4 Mecanismo de unión del boro por la resina quelante de tipo NMDG.	50
Figura III-1 a) Monómeros catiónicos y aniónicos sintéticos, b) esquema de reacción para la síntesis de GMA-NMG, y c) diagrama esquemático del procedimiento de preparación de la membrana de modificación.	71
Figura III-2 Imágenes SEM de la superficie de las membranas; NF270 ((a) x1000, (c) x10000), NF90 ((e) x1000, (g) x10000), NF270-2 ((b) x1000, (d) x10000), y NF90-8 ((f) x1000, (h) x10000).....	75
Figura III-3 Imágenes SEM del área de sección transversal de las membranas NF270 (a), NF270-2 (b), NF90 (c), y NF90-8 (d).....	77
Figura III-4 PCA. (a) Gráfico de puntuación de PC1 y PC2. (b) Gráfico de puntuación de PC2 y PC3. (c) Gráfico de carga de PC1. (d) Gráfico de carga de PC2. (e) Gráfico de carga de PC 3.....	79
Figura III-5 Flujo de permeado y rechazo global (conductividad) de las membranas modificadas NF90 (a y b) y NF270 (c y d) en función de la presión de operación para una solución modelo de NaCl (1000 mg L ⁻¹) y H ₃ BO ₃ (4,5 mg L ⁻¹).....	80
Figura III-6 Rechazo de cloruro de las membranas comerciales NF90 y NF270 modificadas número 2 (a), 5 (b) y 8 (c) en función de la presión para una solución modelo de NaCl (1000 mg L ⁻¹) y H ₃ BO ₃ (4,5 mg L ⁻¹).....	84
Figura III-7 (a) Densidad de flujo de permeado de las membranas comerciales y modificadas NF90 y NF270 en función de la presión de operación para el tratamiento de agua de mar (b) Rechazo por conductividad de las membranas comerciales y modificadas NF90 y NF270.....	86
Figura IV-1 Diagrama esquemático de la metodología de crecimiento <i>in situ</i> de nanotubos en membranas comerciales.	100
Figura IV-2 Imágenes SEM de (a) NF90 sin modificar, (b) NF90-Ppy en presencia de metanol, (c) HCl y (d) anaranjado de metilo. Los recuadros corresponden a la vista macroscópica de las membranas.	104

Figura IV-3 Imágenes SEM de las membranas modificadas. (a) NF90 sin modificar, (b) NF90-Ppy, (c) NF90-Ppy-CNTs, (d) NF270 sin modificar, (e) NF270-Ppy y (f) NF270-Ppy-CNTs.....	105
Figura IV-4 Espectros FTIR-ATR de las membranas vírgenes y modificadas.....	108
Figura IV-5 Espectro RAMAN de la membrana modificada mediante síntesis <i>in situ</i> de nanotubos de carbono. Gráfico de la derecha correspondiente a la deconvolución de los espectros de NF90/NF270-Ppy-CNTs en detalle.	109
Figura IV-6 Densidad de flujo de permeado en función de la presión de funcionamiento para las membranas modificadas NF270 y NF90	110
Figura IV-7 Retención de soluto frente a curva de flujo de permeado a partir de datos experimentales y resultados predichos a partir del modelo <i>Spielger-Kedem</i> para NF270 y NF270-Ppy-CNTs.	112
Figura V-1 Cámara del sistema de <i>Sputtering</i> magnetrón reactivo.....	125
Figura V-2 Membranas de poliamida e imágenes SEM con el método <i>Sputtering</i> utilizando ZnO. (a) sin modificar, (b) exposición de 30 s, (c) exposición de 60 s y (d) exposición de 120 s.	129
Figura V-3 Espectros XRD de las membranas modificadas por <i>Sputtering</i> con ZnO a distintos tiempos de exposición.	130
Figura V-4 Orientación del ZnO en los (h k l) planos con respecto al plano del sustrato [20]...	130
Figura V-5 Ángulos de contacto de las membranas modificadas por <i>Sputtering</i> con ZnO. (A) sin modificar, (B) exposición de 30 s, (C) exposición de 60 s y (D) exposición de 120 s.	131
Figura V-6 Imágenes AFM de las membranas modificadas por <i>Sputtering</i> con ZnO. (A) sin modificar, (B) exposición de 30 s, (C) exposición de 60 s y (D) exposición de 120 s.	132
Figura V-7 Densidad de flujo de permeado de las membranas modificadas a partir de la membrana comercial NF90 mediante <i>Sputtering</i> con ZnO con tiempos de exposición de 30 s, 60 s y 120 s.....	133
Figura V-8 Rechazo de iones observado en función a la presión de operación en el proceso de filtración de una solución de 1 g/L de NaCl en membrana comercial NF90 mediante <i>Sputtering</i> con ZnO con tiempos de exposición de 30 s, 60 s y 120 s.	134
Figura V-9 Retención de soluto frente a curva de flujo de permeado a partir de datos experimentales y resultados predichos a partir del modelo <i>Spielger-Kedem</i> para NF90 virgen y las modificaciones con ZnO 30s, ZnO 60s y ZnO 120s.	135

Figura III S- 1 Caracterización espectroscópica. a) Espectro FTIR-ATR, b) Espectro $^1\text{H-NMR}$, y c) Espectro $^{13}\text{C-NMR}$ del monómero GMA-NMG, respectivamente.	154
Figura III S- 2 Espectro ATR-FTIR de modificaciones a la membrana desde la membrana comercial NF-270.....	155
Figura III S- 3 Espectro ATR-FTIR de modificaciones a la membrana desde la membrana comercial NF-90.....	156
Figura III S- 4 Imágenes AFM para las membranas: NF270 virgen (a) $1 \times 1 \mu\text{m}$ (b) $5 \times 5 \mu\text{m}$ (c) $10 \times 10 \mu\text{m}$, NF270-8 (d) $1 \times 1 \mu\text{m}$ (e) $5 \times 5 \mu\text{m}$ (f) $10 \times 10 \mu\text{m}$, NF90 virgen (g) $1 \times 1 \mu\text{m}$ (h) $5 \times 5 \mu\text{m}$ (i) $10 \times 10 \mu\text{m}$, y NF90-11 (j) $1 \times 1 \mu\text{m}$ (k) $5 \times 5 \mu\text{m}$ (l) $10 \times 10 \mu\text{m}$	157
Figura III S- 5 Superficie de respuesta de la membrana NF90 modificada para el modelo resultante del diseño experimental.	160
Figura III S- 6 Superficie de respuesta de la membrana NF270 modificada para el modelo resultante del diseño experimental.....	162
Figura III S- 7 (a) pH del permeado y (b) rechazo de H^+ de las membranas modificadas en función de la presión de operación.	164
Figura IV S- 1 Sistema de filtración utilizado para las pruebas con membranas modificadas...	165
Figura IV S- 2 Imágenes de daños en las membranas por sobre-potencia.....	165
Figura IV S- 3 Imágenes AFM para (a) NF90, (b) NF270, (c) NF90-Ppy-CNTs y (d) NF270-Ppy-CNTs.	166
Figura IV S- 4 Imágenes del ángulo de contacto de (a) NF90, (b) NF270, (c) NF90-Ppy-CNTs y (d) NF270-Ppy-CNTs.	166
Figura V S- 1 Deposito con <i>target</i> de cobre utilizando la técnica de <i>Sputtering</i> sobre membrana comercial NF90.	168
Figura V S- 2 Deposito con <i>target</i> de cobre utilizando la técnica de <i>Sputtering</i> sobre sustrato de vidrio.	169
Figura V S- 3 Espectros de Difracción de rayos X obtenidos para los depósitos de cobre de 100 y 200 mA de intensidad de corriente.	170

Figura V S- 4 Densidad de flujo de permeado de las membranas modificadas a partir de la membrana comercial NF90 mediante *Sputtering* con Cu 3s y Cu_xO 5s. 171

Figura V S- 5 Rechazo de iones observado en función a la presión de operación en el proceso de filtración de una solución de 1 g/L de NaCl en membrana comercial NF90 mediante *Sputtering* con con Cu 3s y Cu_xO 5s. 172

Figura V S- 6 Retención de soluto frente a curva de flujo de permeado a partir de datos experimentales y resultados predichos a partir del modelo *Spielger-Kedem* para NF90 virgen y las modificaciones con Cu 3s y Cu_xO 5s. 172

Índice de Tablas

Tabla II-1 Agua resultante en el tratamiento de agua de mar con una etapa de nanofiltración para las membranas NF 90 (Caudal de 1625 L/h y 37 bar).	40
Tabla III-1 Diseño experimental para la mezcla de monómeros utilizada en cada modificación.70	
Tabla III-2 Raíz del valor cuadrático medio y valor promedio de la rugosidad de las membranas modificadas por INPs (Tamaño imagen 10 x 10 μm)	78
Tabla IV-1 Características superficiales de las membranas vírgenes y modificadas con CNT. ...	106
Tabla IV-2 Parámetros estimados a partir de los resultados experimentales para NF270 y NF270-Ppy-CNT.....	112
Tabla V-1 Rugosidad de las membranas modificadas.....	132
Tabla V-2 Parámetros estimados a partir de los resultados experimentales para NF90 virgen y las modificaciones con ZnO 30s, ZnO 60s y ZnO 120s.....	135
Tabla III S- 1 Permeabilidades de membranas modificadas con redes poliméricas interpenetradas.	158
Tabla III S- 2 Análisis de varianza de la permeabilidad de las membranas NF90 modificadas. Efectos estimados del modelo completo para la permeabilidad	159
Tabla III S- 3 ANOVA Permeabilidad	159
Tabla III S- 4 Modelo Cubico. Resultados del ajuste del modelo para la permeabilidad	160
Tabla III S- 5 Optimizar la respuesta. Objetivo: maximizar la permeabilidad. Valor óptimo = 2,27174	161
Tabla III S- 6 Análisis de varianza de la permeabilidad de las membranas NF270 modificadas. Efectos estimados del modelo completo para la permeabilidad	161
Tabla III S- 7 ANOVA modelo permeabilidad	162
Tabla III S- 8 Optimizar la respuesta. Objetivo: maximizar la permeabilidad. Valor óptimo = 6,9936	163

Tabla V S- 1 Parámetros estimados a partir de los resultados experimentales para NF90 virgen y las modificaciones con Cu 3s y Cu_xO 5s. 173

Nomenclatura

Símbolo	Unidades	Descripción
a	-	actividad
A	-	constante de Debye-Hückel dependiente de la temperatura
A_m	m^2	área de filtración efectiva
CNT	-	Nanotubos de carbono
C_f	$mg L^{-1}$	concentración en la alimentación
C_i	$mol L^{-1}$	concentración del componente i
C_m	$mg L^{-1}$	concentración en la superficie de la membrana
C_p	$mg L^{-1}$	concentración en el permeado
d_H	m	diámetro hidráulico del canal
$D_{i,p}$	$m^2 s^{-1}$	coeficiente de difusión de la especie i en el poro
D_B	$m^2 s^{-1}$	difusividad en el seno
e	C	carga eléctrica (1.60218×10^{-19})
F	—	parámetro ecuación de <i>Spielger - Kedem</i>
I	$mol \cdot m^{-3}$	fuerza iónica
IEP	-	punto isoeléctrico
INPs	-	redes poliméricas interpenetradas
J	$m s^{-1}$	flujo de permeado
J_s	$m s^{-1}$	flujo de soluto
J_w	$m s^{-1}$	flujo de permeado de agua pura
J_i	$m s^{-1}$	flujo de permeado de la especie i
k	-	eficiencia del separador
k_b	$J \cdot K^{-1}$	constante de Boltzmann (1.38066×10^{-23})
k_{cp}	s^{-1}	constante de crecimiento de polarización
k_s	$m s^{-1}$	coeficiente de transferencia de masa
k_w	$m^3 s^{-1} m^{-2} Pa^{-1}$	constante de permeabilidad hidráulica
M_W	$kg mol^{-1}$	peso o masa molecular

n	-	número de moléculas de agua en la capa hidratada
N_A	mol^{-1}	número de Avogadro (6.022×10^{23})
NMG	-	N-metil-D-glucamina
P	bar	presión
P_s	m s^{-1}	coeficiente de permeabilidad al soluto
r	-	Factor de Wenzel
r_i	nm	radio iónico
r_p	m	radio del poro
r_{sc}	m	radio de la celda agitada
R_{ob}	%	rechazo observado
R_i	%	rechazo de la especie i
R_R	%	rechazo real
R_g	$\text{J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$	constante de los gases ideales (8.314)
Re	-	número de Reynolds
Sc	-	número de Schmidt
Sh	-	número de Sherwood
t	s	tiempo
T	K	temperatura
V	L	volumen de alimentación
ΔW_i		Barrera de solvatación iónica
z_i	-	valencia de i

Símbolos griegos

$\Delta_{hyd}G^\circ$	kJ mol^{-1}	energía molar estándar de Gibbs de solvatación o hidratación de iones
γ_i	-	coeficiente de actividad de la especie i
ϵ_0	$\text{C}^2 \cdot \text{J}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$	permitividad del vacío (8.85419×10^{-12})
ϵ_b	-	constante dieléctrica del agua

λ^{-1}	m	largo Debye, razón entre radio del soluto de Stokes y radio del poro
μ_{obs}	m	rugosidad observada
μ_i	$J \cdot mol^{-1}$	potencial químico de la especie i
μ_i°	$J \cdot mol^{-1}$	potencial químico estándar de la especie i
ρ_w	$kg \cdot m^{-3}$	densidad del agua
σ	–	coeficiente de reflexión
$\Delta\pi$	Pa	diferencia de presión osmótica entre la alimentación y el permeado
$\Delta\varphi_{D,\Delta x}$	V	diferencia de potencial de Donnan en lado del permeado
$\Delta\varphi_{D,0}$	V	diferencia de potencial de Donnan en lado de la alimentación
$\Delta\varphi_D$	V	diferencia de potencial de equilibrio de Donnan
ΔP	Pa	presión transmembrana
Δr	nm	ancho de la capa de ion hidratado
$\Delta\varphi$	V	diferencia de potencial
Δx	m	espesor de la capa activa de la membrana
ζ	V	potencial zeta
η	$Pa \cdot s$	viscosidad del solvente
φ	V	potencial de equilibrio de Donnan
Φ_i	-	coeficiente efecto de separación estérica
δ	m	espesor de la capa límite

Capítulo I

Introducción

1.1. Antecedentes generales

Como consecuencia de la creciente escasez de agua dulce, la implementación de plantas de desalinización ha aumentado a gran escala llegando incluso a 21000 plantas instaladas en el mundo al 2022, aumentando en casi al doble en una década [1]. La desalinización disminuye la dependencia del abastecimiento de agua del ciclo hidrológico natural, con lo cual se podrían atender las necesidades de unas 400 mil personas que actualmente aún se suplen con camiones aljibe en Chile [2]

Entre las tecnologías de desalinización basadas en membranas, la más atractiva para la desalinización de agua de mar para consumo humano es la nanofiltración (NF). Esta tecnología se ha destacado por sobre la ósmosis inversa, técnica más ampliamente utilizada hoy (abarca alrededor del 44% de la producción mundial actual) [3], ya que no es excesivamente restrictiva al paso de iones. Esta característica permite evitar la necesidad de post-tratamientos de remineralización [4] provocando una disminución del 21% en los costos de implementación.

A pesar de las ventajas antes mencionadas, la NF también se ve afectada por el principal problema de los procesos de separación por membrana: el ensuciamiento. Este fenómeno reduce la productividad de la planta, incrementa los costos de mantenimiento, aumenta la frecuencia de limpieza, degrada la membrana y, además, acorta su vida útil [3, 4]. El ensuciamiento es un fenómeno inherente a los procesos que utilizan membranas, puesto que está relacionado con las propiedades superficiales de esta, como hidrofobicidad, rugosidad y carga.

El ensuciamiento de las membranas operadas bajo presión comprende la acumulación, deposición y/o adsorción de contaminantes sobre la superficie de la membrana y/o dentro de sus poros [5]. Como los poros de la membrana de nanofiltración son pequeños, el mayor ensuciamiento se produce sobre la superficie activa. Dependiendo de la naturaleza del ensuciamiento este puede ser clasificado como incrustación iónica (*scaling*), biológico, orgánico y oxidación química provocado por el cloro residual (agregado en el pretratamiento del afluente como desinfectante u oxidante para prevenir el *biofouling*).

Por otro lado, el costo monetario para desalinizar aguas del océano Pacífico es mayor que el correspondiente a aguas del mar Mediterráneo y del Golfo Pérsico, puesto que este posee

propiedades fisicoquímicas muy diferentes, como por ejemplo su baja temperatura. Además, las aguas del Pacífico chileno están asociadas a la presencia de entidades biológicas puntuales (marea roja), aniones y cationes monovalentes (como cloruros e iones de sodio), y boro, con una concentración promedio de 4.6 mg/L, variando entre 1 y 9.6 mg/L según la geografía de Chile y la temporada.

La presencia de boro en las costas chilenas requiere de especial atención, ya que se ha demostrado su toxicidad para la salud humana. Se recomienda una concentración bajo los 0.5 mg/L para el agua potable [6]. En la mayoría de los procesos de ósmosis inversa utilizados actualmente, para remover el ácido bórico residual se incrementa el pH a valores entre 10-11 [7]; en esas condiciones, el ácido bórico se transforma en boratos que pueden separarse con una eficiencia del 98 - 99 %. Sin embargo, el aumento de la alcalinidad favorece la precipitación de los hidróxidos de magnesio y calcio (*scaling*) sobre la superficie de la membrana [8, 9].

Por estas razones, los sistemas desalinizadores del agua del mar que se apliquen en Chile deben estar preparados para, mediante su infraestructura, recibir y tratar aguas marinas de distinta calidad en diferentes épocas del año sin aumentar mayormente el costo de operación.

Actualmente, para prevenir los ataques de incrustaciones, se han desarrollado diversos pretratamientos a los flujos de agua y/o incorporación de aditivos, los cuales incrementan los costos operacionales. Son por estas razones que, el mayor desafío en el uso de tecnologías de membranas, corresponde al mejoramiento de la capacidad anti incrustante de ellas. En consecuencia, muchos investigadores han desarrollado mejoras a las membranas tradicionales para ósmosis inversa [10-16]. Sin embargo, estas tecnologías aún no son accesibles para la industria nacional, es por esta razón que, este proyecto pretende cimentar el desarrollo de una tecnología que pueda ser escalada a nivel industrial y pertinente a las necesidades del país.

Entre las membranas de nanofiltración disponibles en el mercado, la NF-90 y NF-270 (Dow Chemical), han sido utilizadas por nuestro equipo de investigación a través de los proyectos INNOVA CHILE 10CREC-8470 y INNOVACHILE15ITE2-40656, cuyos resultados han permitido obtener la patente N°52.855 concedida en Chile sobre desalinización de agua de mar y aguas salobres empleando nanofiltración. A pesar de que los resultados a la fecha son altamente promisorios y permiten proyectar su aplicación a otros sectores costeros, aún persisten los problemas asociados al proceso, como es, el rápido ensuciamiento de las membranas (llegando

a una reducción del flujo de permeado del 50 % en 120 días de operación en una unidad piloto construida e instalada en la costa de la Región del Maule) y la deficiente retención de iones monovalentes y boro, lo que provoca un mayor consumo de energía y, en definitiva, mayores costos en la operación.

La estructura de ambas membranas comerciales (NF 90 y NF 270) es de poliamida formada a partir de la reacción química de cloruro de trimesilo y m-fenilendiamina (o 1,3-bencenodiamina, aromática) o piperazina (alifática), respectivamente. Las posibles reacciones químicas que podrían ocurrir en estas membranas para modificar su superficie con fines de mejorar su eficiencia de separación son: sustitución electrofílica para el anillo aromático, hidrólisis del enlace de amida, y la oxidación y formación de sal para el grupo amino y ácido carboxílico [17]. Con el fin de solucionar los problemas mencionados anteriormente y en la literatura [18], esto es la remoción de iones monovalentes, la obtención de mayor permeabilidad y una mayor resistencia al ensuciamiento, es que la modificación de membranas se presenta como una solución prometedora frente a otras alternativas. En comparación con la utilización de membranas nuevas, la modificación de membranas tiene una menor complejidad, involucra un menor costo, es escalable y puede ofrecer una amplia variedad de nuevas membranas basadas en una misma matriz inicial [19].

La modificación de las propiedades de la membrana, puede ser ejecutada mediante la introducción de grupos iónicos, los cuales pueden alterar el carácter fisicoquímico de la superficie de la membrana como la hidrofobicidad, rugosidad y carga, mediante métodos como: oxidación química, tratamiento con plasma, funcionalización química, injerto de superficie inducido por radiación, entre otros [19].

En este contexto, en el presente proyecto se plantea como objetivo principal el mejoramiento del rendimiento de separación de las membranas de poliamida comercial NF-90 y NF270 mediante modificaciones químicas de su superficie activa, aumentando su hidrofiliidad y su capacidad de retención de iones monovalentes y boro, para así incrementar y mantener la permeabilidad al agua durante mayores periodos de tiempo disminuyendo el ensuciamiento, mediante métodos de modificación físicos y químicos. Los resultados permitirán contar con un prototipo a escala de laboratorio validado y de esta forma masificar aún más la tecnología de nanofiltración desarrollada, reduciendo el consumo de energía.

1.2. Hipótesis

- Mediante modificaciones químicas basadas en la inserción de polímeros derivados del monómero N-metil-D-glucamina y el crecimiento de nanotubos de carbono, es factible aumentar tanto la permeabilidad como la capacidad de rechazo de iones monovalentes en una membrana de nanofiltración de poliaramida, lo que podría contribuir de manera significativa a la eficiencia en el proceso de desalinización del agua de mar
- A través de modificaciones físicas basadas en el recubrimiento con nanopartículas y óxidos de metal, se incrementa la resistencia de una membrana de nanofiltración de poliaramida ante el ensuciamiento biológico, aumentando la vida útil de la membrana en procesos de desalinización de agua de mar.

1.3. Objetivo de la investigación

Modificar una membrana de nanofiltración comercial de poliaramida mediante modificaciones físicas y químicas para el incremento de la eficiencia de separación de iones monovalentes, la reducción del ensuciamiento y el aumento de la permeabilidad al agua en el proceso de desalinización de agua de mar.

1.3.1. Objetivos específicos

- Incrementar la retención de iones mediante la incorporación de monómeros funcionales (P(CIAPTA-co-GMA-NMG) y P(APSA-co-GMA-NMG)) utilizando la polimerización *in situ* con polímeros interpenetrados (INPs).
- Modificar la hidrofiliidad de la membrana NF 90 mediante el crecimiento de nanotubos de carbono mediante CVD molecular *in situ* asistido por microondas.
- Mejorar la resistencia de la membrana al ensuciamiento biológico incorporando una película ultradelgada de ZnO mediante *Sputtering*.

1.4. Estructura de la tesis

La estructura de la presente investigación se divide en cinco grande categorías, las cuales se presentan en la Figura I-1.



Figura I-1 Estructura de la tesis.

La presentación de este proyecto de tesis doctoral se estructura de la siguiente forma:

Capítulo I. Introducción. Se presentan antecedentes que permiten entender la problemática que se ha abordado en este proyecto. De esta manera dar a conocer los argumentos que permitieron dar forma a la hipótesis y los objetivos de esta tesis doctoral. En primer lugar, se explica la necesidad actual de la desalinización de agua de mar como posible fuente de agua para consumo humano y se dan a conocer los problemas de ensuciamiento que presentan los sistemas de filtración por membranas a presión. Por lo anterior, en segundo lugar, se da una alternativa para abordar este problema que es la modificación superficial de las membranas de nanofiltración. Estas modificaciones permitirían mejorar propiedades de la membrana como permeabilidad y selectividad de iones, igualmente, y como consecuencia una mejora en la resistencia al ensuciamiento.

Capítulo II. Estado del Arte. En esta sección se pretende dar conocer cuál es la línea base de esta investigación en términos académicos. Esta sección se ordena de la forma más global a la particular, dando a conocer cuáles son los artículos científicos y patentes claves que permitieron sustentar la hipótesis y por lo cual se decide seguir por este tipo de metodología para intentar dar una posible solución a la problemática expuesta en el Capítulo I. Por lo anterior, se comienza esta sección explicando más en profundidad el problema del abastecimiento de agua para consumo humano en el mundo, posteriormente, se explican los procesos de filtración por membrana, sus principales características, cómo se desarrolla la transferencia de materia a través de ella y modelos matemáticos que han sido desarrollados para tratar de explicar esta fenomenología. Se cierra este capítulo con un resumen de los métodos de modificación que han sido abordados en estudios anteriores y explicando los métodos de modificación con los cuales se decidió trabajar en este proyecto.

Los **Capítulos III, IV y V** corresponden a las modificaciones realizadas en la superficie de la membrana de nanofiltración. Lo anterior, de manera de poder abarcar los objetivos propuestos en el Capítulo I. La primera metodología de modificación presentada (Capítulo III) es la interpenetración de redes poliméricas (INPs), la segunda metodología es *PopTube* (Capítulo IV) y la tercera es *RF-Sputtering* (Capítulo V). Se comienzan cada capítulo con la explicación de la metodología a utilizar, explicando el cambio físico y químico que será incorporado a las membranas, para luego analizar cómo estos cambios logran o no, cumplir el objetivo de mejorar las membranas de nanofiltración en su desempeño en la filtración y separación de iones en el tratamiento de agua de mar.

Capítulo VI. Conclusiones generales del proyecto. Este capítulo tiene por objetivo consolidar las conclusiones de los tres capítulos expuestos anteriormente, de manera de poder entregar los principales y más importantes cambios que se deben realizar en una superficie de membrana de nanofiltración para poder cumplir con los objetivos propuestos. Igualmente, este capítulo incorpora recomendaciones para pasos futuros en las modificaciones de membranas.

Dentro del capítulo de conclusiones se entregan de manera informativa la **Productividad científica** que se logró en relación con la estadía durante esta tesis doctoral, mostrando tanto resultados directos de esta tesis, como colaboraciones realizadas con el equipo de investigación.

Los resultados del Capítulo III y IV ya se encuentran publicados, mientras que los resultados del Capítulo V se encuentran en proceso para ser publicados posteriormente.

Cada capítulo está estructurado de manera independiente por lo que al final de cada uno se podrá encontrar la literatura utilizada en él.

Al final de este escrito podrán encontrar Anexos, los cuales contienen material suplementario de cada capítulo, además de las portadas de los artículos que fueron resultados directos de esta tesis de investigación.

1.5. Referencias

- [1] M.-A. Eyl-Mazzega, É. Cassignol, *The Geopolitics of Seawater Desalination*, Études de l'Ifri, Ifri (2022).
- [2] H. Peña, *Desafíos de la seguridad hídrica en América Latina y el Caribe*, in: CEPAL (Ed.) Repositorio, 2016.
- [3] N. Misdan, W.J. Lau, A.F. Ismail, *Seawater Reverse Osmosis (SWRO) desalination by thin-film composite membrane—Current development, challenges and future prospects*, *Desalination*, 287 (2012) 228-237.
- [4] J. Kim, K. Park, D.R. Yang, S. Hong, *A comprehensive review of energy consumption of seawater reverse osmosis desalination plants*, *Applied Energy*, 254 (2019) 113652.
- [5] P.S. Goh, W.J. Lau, M.H.D. Othman, A.F. Ismail, *Membrane fouling in desalination and its mitigation strategies*, *Desalination*, 425 (2018) 130-155.
- [6] OMS, *Guías para la calidad del agua potable*, in, 2006.
- [7] V.V. Goncharuk, Y.V. Babak, L.A. Mel'nik, V.V. Trachevskii, *Removal of boron compounds in the course of pressure-driven demineralization*, *Journal of Water Chemistry and Technology*, 33 (2011) 307-314.
- [8] D. Hasson, H. Shemer, I. Brook, I. Zaslavski, R. Semiat, C. Bartels, M. Wilf, *Scaling propensity of seawater in RO boron removal processes*, *Journal of Membrane Science*, 384 (2011) 198-204.
- [9] P. Glueckstern, M. Priel, *Optimization of boron removal in old and new SWRO systems*, *Desalination*, 156 (2003) 219-228.
- [10] Q. An, F. Li, Y. Ji, H. Chen, *Influence of polyvinyl alcohol on the surface morphology, separation and anti-fouling performance of the composite polyamide nanofiltration membranes*, *Journal of Membrane Science*, 367 (2011) 158-165.
- [11] G.-d. Kang, Y.-m. Cao, *Development of antifouling reverse osmosis membranes for water treatment: A review*, *Water Research*, 46 (2012) 584-600.
- [12] D. Li, H. Wang, *Recent developments in reverse osmosis desalination membranes*, *Journal of Materials Chemistry*, 20 (2010) 4551-4566.
- [13] D. Rana, T. Matsuura, *Surface modifications for antifouling membranes*, *Chem Rev*, 110 (2010) 2448-2471.

- [14] R. Yang, J. Xu, G. Ozaydin-Ince, S.Y. Wong, K.K. Gleason, Surface-Tethered Zwitterionic Ultrathin Antifouling Coatings on Reverse Osmosis Membranes by Initiated Chemical Vapor Deposition, *Chemistry of Materials*, 23 (2011) 1263-1272.
- [15] H. Zou, Y. Jin, J. Yang, H. Dai, X. Yu, J. Xu, Synthesis and characterization of thin film composite reverse osmosis membranes via novel interfacial polymerization approach, *Separation and Purification Technology*, 72 (2010) 256-262.
- [16] L. Zou, I. Vidalis, D. Steele, A. Michelmore, S.P. Low, J.Q.J.C. Verberk, Surface hydrophilic modification of RO membranes by plasma polymerization for low organic fouling, *Journal of Membrane Science*, 369 (2011) 420-428.
- [17] J.F. Fernández, B. Jastorff, R. Störmann, S. Stolte, J. Thöming, Thinking in Terms of Structure-Activity-Relationships (T-SAR): A Tool to Better Understand Nanofiltration Membranes, *Membranes*, 1 (2011) 162.
- [18] A.A. Abuhabib, A.W. Mohammad, N. Hilal, R.A. Rahman, A.H. Shafie, Nanofiltration membrane modification by UV grafting for salt rejection and fouling resistance improvement for brackish water desalination, *Desalination*, 295 (2012) 16-25.
- [19] N. Hilal, M. Khayet, C.J. Wright, *Membrane Modification: Technology and Applications*, Taylor & Francis, 2012.

Capítulo II

Estado del arte

2.1 Desalinización: Problemas y tratamientos

Actualmente, más de un tercio de la población mundial está viviendo en regiones de “crisis de agua” debido a la consecuencia del desbalance de la demanda de agua fresca y el suministro. El proceso de desalinización ha servido como una alternativa prometedora para entregar grandes cantidades de agua fresca. La Asociación Internacional de Desalinización (IDA) ha mostrado estadísticamente que, en el 2022, hasta 22757 plantas de desalinización habían sido instaladas en el mundo donde la producción de agua fresca ha alcanzado 108 millones de m³/h [1].

Tecnologías de desalinización basadas en membranas manejadas por presión, como nanofiltración (NF) y ósmosis inversa (RO), procesos de membrana manejados por diferencia osmótica como la ósmosis directa (FO) y la ósmosis retardada por presión (PRO), procesos térmicos como destilación por membrana (MD), así como las tecnologías emergentes como la pila de combustible microbiana (MFC) y la desionización capacitiva de membrana (MCDI) han sido ampliamente reconocidas como alternativas prometedoras para suministrar agua dulce sostenible y abordar el desafío de la escasez de agua [2]. Entre las tecnologías mencionadas, la nanofiltración se ha destacado por sobre la ósmosis inversa, técnica más ampliamente utilizada hoy en día -abarca alrededor del 44% de la producción mundial actual- [3], ya que no es excesivamente restrictiva al paso de iones. Esta característica permite evitar la necesidad de post-tratamientos de remineralización provocando una disminución del 21% en los costos de implementación.

No obstante, una limitación que presentan estos procesos de separación es el ensuciamiento, ya que éste resulta en una disminución continua de la permeabilidad de la membrana, aumentando el rechazo de solutos de bajo peso molecular y, eventualmente, bloqueando los canales de flujo, lo que finalmente se refleja en un aumento en los costos de operación debido a la reducción del rendimiento y al aumento de ciclos de limpieza que disminuyen el ciclo de vida de las membranas [4-7]. En una planta de desalinización de agua de mar, el costo de la unidad de membrana representa el 20-25% del costo total, y aproximadamente el 10% de la membrana debe reemplazarse anualmente para mantener el funcionamiento normal [8].

Este problema, desde el punto de vista termodinámico, tiene como principal fuerza motora la minimización de la energía libre de Gibbs del sistema. Desde el punto de vista físico-químico, el

ensuciamiento de la membrana es mediado por complicadas interacciones: contaminante-membrana y contaminante-contaminante [8]. El ensuciamiento de las membranas manejadas por presión comprende la acumulación, deposición y/o adsorción de contaminantes sobre la superficie de la membrana y/o dentro de sus poros [4]. Como los poros de la membrana de nanofiltración son pequeños, el mayor ensuciamiento se produce sobre su superficie activa.

Todos los parámetros que involucran las condiciones de operación y diseño del proceso tienen influencia en el ensuciamiento de la membrana, y la naturaleza de la membrana utilizada es uno de los factores más importantes que afecta directamente su rendimiento [9].

Con el fin de buscar posibles soluciones al problema del ensuciamiento, se han estudiado diferentes tipos de modificaciones a las membranas utilizadas comercialmente y todas estas han sido investigadas para aumentar la permeabilidad, selectividad, resistencia mecánica e hidrofobicidad de las membranas [5,10].

2.2 Ensuciamiento de las membranas

El comportamiento de ensuciamiento de varios contaminantes es complejo, es por esto que según sus características intrínsecas los contaminantes de membrana se han dividido en contaminantes no-migratorios (típicamente, coloides orgánicos, materia orgánica natural, biomacromoléculas), contaminantes extensibles (típicamente, aceite), contaminantes proliferantes (típicamente, microorganismos, bacterias, células vivas) y contaminantes inorgánicos (típicamente, precipitados de sales, sales escasamente solubles) [6].

También se pueden clasificar dependiendo de la naturaleza del ensuciamiento como incrustación iónica (*scaling*), biológico, orgánico y oxidación química provocado por el cloro residual (agregado en el pretratamiento del afluente como desinfectante u oxidante para prevenir el *biofouling*).

Scaling: Precipitación o cristalización de minerales inorgánicos iónicos tales como calcio, magnesio, carbonato, sulfato y fosfato.

Biológico: Biofilm formado por: *Mycobacterium*, *Flavobacterium*, *Pseudomonas*, *Bacillus*, *Cytophaga*, y *Lactobacillus*. Las que algunas veces no solo aumentan la resistencia de la membrana, sino que también biodegrada la capa de poliamida por hidrólisis.

Orgánico: materia orgánica como ácido fúlvico y húmico presente en el agua de mar debido a la degradación y descomposición de organismos vivos.

Oxidación química y halogenación por cloro residual: Especies de cloro que se agregan al afluente como desinfectantes de agua y bactericidas para el control del *biofouling*. Luego de los filtros de cloro, es posible detectar algunas bajas de concentraciones. El cloro en la forma de ácido hipocloroso (HOCl) y el ion hipoclorito (OCl⁻) ataca a la capa de poliamida de la membrana, causando la cloración del nitrógeno, seguido por la cloración del anillo vía arreglo intermolecular (Reordenamiento de Orton) [5].

Por consecuencia, en general, una membrana de desalinización efectiva debe ser dotada simultáneamente de excelentes propiedades fisicoquímicas y de separación. Además de las otras características deseadas que incluyen alto rechazo de soluto y flujo de agua, estable química y térmicamente, y alta resistencia al ensuciamiento y al ataque de cloro [2].

2.3 Tipo de membranas de filtración

Los procesos de filtración por presión utilizando membrana pueden ser clasificados principalmente en: Ósmosis inversa (RO), Nanofiltración (NF), Ultrafiltración (UF) y Microfiltración (MF). Estas 4 categorías presentan diferencia en las condiciones de operación y en los objetivos de tratamiento. En la Figura II-1 se muestra las principales características de estos cuatro métodos de filtración.

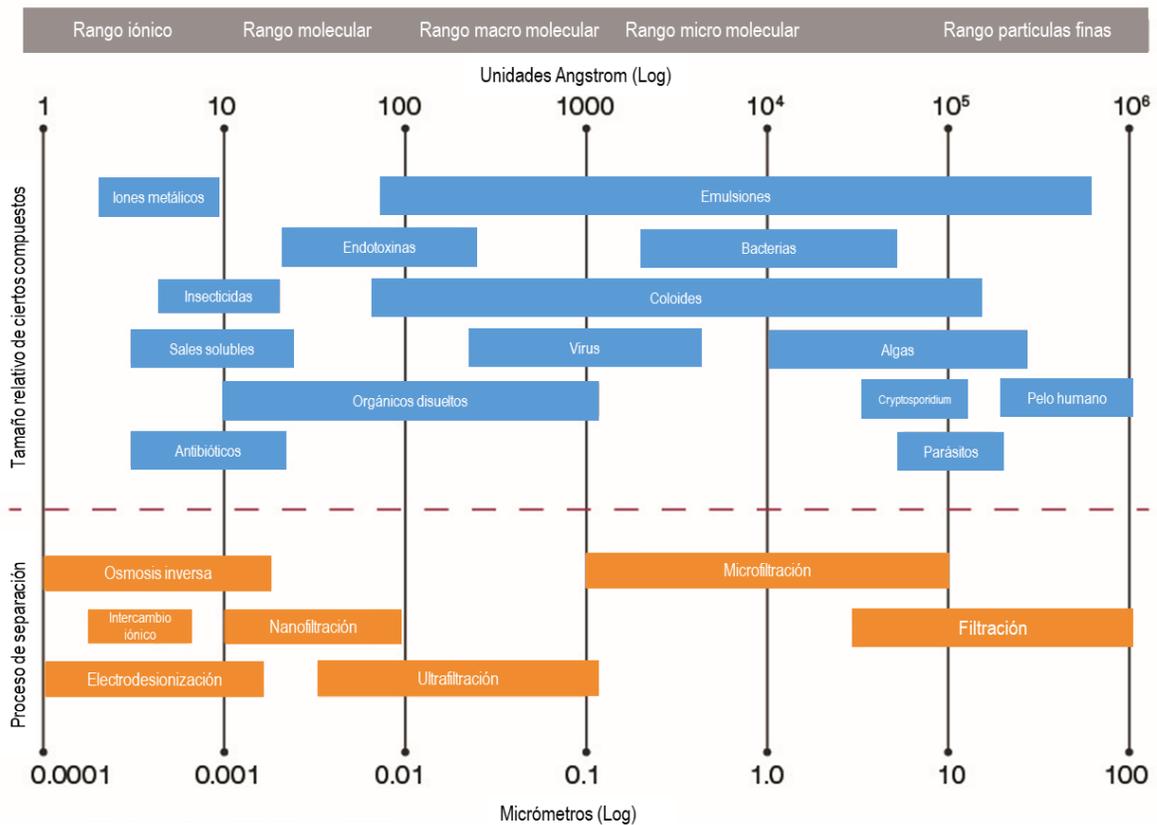


Figura II-1 Procesos de separación y sus rangos de tamaño de separación (Fuente: Dupont [11]).

La separación de las membranas de NF se encuentra entre los procesos de UF y RO, ya que su mecanismo de separación combina una separación por tamaño de partículas (como la UF) con el transporte selectivo de iones por difusión y/o exclusión de iones (como RO). La diferencia entre la NF con la RO, es que la RO posee una alta capacidad de rechazo de especies mono y divalentes, a diferencia de la NF que, mantienen un elevado rechazo de especies divalentes, pero posee una baja capacidad de remoción de especies monovalentes (~60 % a 70 %) con un elevado flujo de permeado (~1.5 veces) superior al tratamiento por RO.

Como se observa en la Figura II-1, la nanofiltración posee una naturaleza menos restrictiva frente a las membranas de ósmosis inversa y cómo consecuencia de esto, poseen menor capacidad de retención de iones monovalentes, por lo que las características actuales de este tipo de membranas no producirían un permeado apto como agua de consumo. En la Tabla II-1 se

recogen datos obtenidos por nuestro grupo de investigación en una planta piloto de nanofiltración ubicada en la costa al sur de Chile.

Tabla II-1 Agua resultante en el tratamiento de agua de mar con una etapa de nanofiltración para las membranas NF 90 (Caudal de 1625 L/h y 37 bar) (Fuente: Elaboración propia).

Parámetros	Agua de mar	NF90 permeado	NCh. 409	WHO OMS
κ ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	51100 \pm 100	3502 \pm 76	-	-
NaCl (mg/L)	28150 \pm 63	1811 \pm 48	-	-
Na ⁺ (mg/L)	11080 \pm 135	706 \pm 12	-	< 200*
Cl ⁻ (mg/L)	19350 \pm 287	1120 \pm 39	< 400	< 250*
Ca ²⁺ (mg/L)	502 \pm 28	7.7 \pm 0.1	-	< 300*
Mg ²⁺ (mg/L)	1672 \pm 37	19.3 \pm 3	< 125	
SO ₄ ²⁺ (mg/L)	2719 \pm 46	N.D.	< 500	< 500
TDS (mg/L)	35240 \pm 104	1875 \pm 19	< 1500	< 1000
pH	7.4 \pm 0.3	7.2 \pm 0.3	6.5–8.5	6.5–8.5
R _{NaCl} (%)	-	93.6	-	

Como se muestra en la Tabla II-1, a pesar de que el rechazo de NaCl de la membrana NF90 (Dow Chemical) alcanza el 93.6 %, el agua resultante de esta operación continúa estando bajo lo estipulado por la norma NCh. 409 y la OMS.

2.4 Propiedades de las membranas

Las membranas pueden ser definidas como “una interfase que separa dos fases y otorga resistencia al transporte de materia a través de ella” [10]. El funcionamiento de las membranas se basa en una fuerza impulsora la que puede corresponder a un diferencial de potencial químico, de presión, u otro factor capaz de inducir el transporte entre las dos fases separadas por esta barrera.

Las membranas son comúnmente fabricadas de materiales poliméricos, como lo son las poliamidas, polisulfonas, policarbonatos y otros más avanzados, y, además, éstas pueden estar fabricadas de materiales inorgánicos como zirconio, alúmina y titanio. Las membranas

inorgánicas poseen una mayor estabilidad química, térmica y mecánica, lo que les permite la esterilización por vapor, estabilidad a disolventes orgánicos, poseer una mayor resistencia al ensuciamiento y una distribución de tamaños de poros más estrecha. La razón de que muchos se inclinen por las membranas poliméricas es porque estas poseen un menor costo [6,7].

Las membranas orgánicas pueden ser tanto hidrófobas como hidrófilas, es decir, pueden tener o no afinidad con el agua. Entre las membranas hidrófobas se encuentran las de politetrafluoroetileno (PTFE, teflón), polivinilo de flúor (PVDF), polipropileno (PP) y polietileno (PE), en cambio entre las hidrófilas están las formadas por ésteres de celulosa biodegradables, policarbonato (PC) y poliamida (PA). Las membranas hidrófobas poseen una excelente estabilidad térmica y química, pero son más propensas al ensuciamiento principalmente cuando se trabajan con fluidos proteicos. Como las membranas hidrófobas no son mojadas espontáneamente cuando se utilizan en fluidos con alta tensión superficial (como el agua), son recomendadas en procesos de ósmosis [12].

Las membranas modernas de NF son predominantemente membranas de compuesto de película delgada (TFC, del inglés *Thin film composite*) consisten en una capa activa ultradelgada de poliamida PA (0,2 μm) sobre un soporte poroso de polisulfona PSF (40 μm) que luego se sostiene sobre una red de poliéster PET (120-150 μm) [62]. De estas, la capa más densa con un espesor de unos pocos cientos de nanómetros es la capa más importante responsable de la permeabilidad, la selectividad iónica, la resistencia a la incrustación, la rugosidad y la hidrofiliidad de la membrana compuesta [13].

2.4.1 Factores en la separación por membrana

El parámetro que comúnmente se utiliza por los fabricantes de membranas para su caracterización física es el peso molecular nominal de corte (MWCO, siglas en inglés), este parámetro describe el tamaño de poro de la membrana mediante cuánto es rechazado de éste por la membrana debido al efecto del tamizado [14].

El rechazo de iones por esta capa activa se debe a tres potenciales de separación diferentes: impedimento estérico (efecto de tamaño de poro), exclusión de Donnan (por carga superficial fija) y exclusión dieléctrica (por interacciones iónicas entre los iones presentes en la interface).

Para moléculas sin carga, el tamizado o exclusión por tamaño es el principal responsable de la separación y es controlado por el tamaño molecular del soluto [15].

La electromigración a través de la membrana está controlada por la densidad de carga y la polaridad de carga de la membrana, las cuales están caracterizadas por el potencial zeta (ZP, sigla en inglés) de su superficie. El ZP (ζ) depende de dos parámetros; la carga de la membrana y la fuerza iónica, que pueden afectar el tamaño de poro de la membrana, lo que repercute en el tamaño de exclusión. Por un lado, la carga de la membrana es dictada por el pH de alimentación, y por otro, la fuerza iónica es función de la concentración y la valencia de los iones involucrados [7, 12].

El pH de la solución al cual la carga de la membrana es cero se llama punto isoeléctrico (IEP) de la membrana. La superficie de la membrana es cargada negativa (ZP negativo) cuando el pH de la solución es mayor que el IEP, y si es menor, la membrana es cargada positiva. Cuando la superficie de la membrana adquiere una carga, los iones de igual carga que ésta, son preferentemente rechazados, mientras que los con carga distinta son atraídos [12, 15].

El transporte convectivo a través de la membrana es asociado al paso del agua a través de la membrana debido a la diferencia de presión que existe entre la alimentación y el agua de permeado que se encuentra en el sistema. En cambio, el gradiente de concentración (potencial) en la membrana que se alcanza por el rechazo producido por la separación, conduce al transporte difusivo (transporte electromigrativo).

El potencial de Donnan en la interfase de la membrana entre la alimentación y el permeado, determina la distribución de la concentración en cada zona y así el rechazo de especies. El flujo convectivo -a través de la membrana cargada- necesariamente se carga (para contrarrestar la carga de la membrana), lo que conduce a una corriente eléctrica convectiva transitoria a través de la membrana debido a la diferencia en la cantidad de especies cargadas entre la alimentación y el permeado. Por lo tanto, una vez conseguido el estado estacionario, se produce una diferencia de potencial a través de la membrana. La diferencia de potencial producida inhibe la acumulación de cargas al retardar el transporte de contraiones y mejorando el transporte de coiones de modo que la corriente eléctrica neta es cero. La difusión es también responsable del potencial eléctrico difusivo debido al paso de iones a través de la estructura del material polimérico.

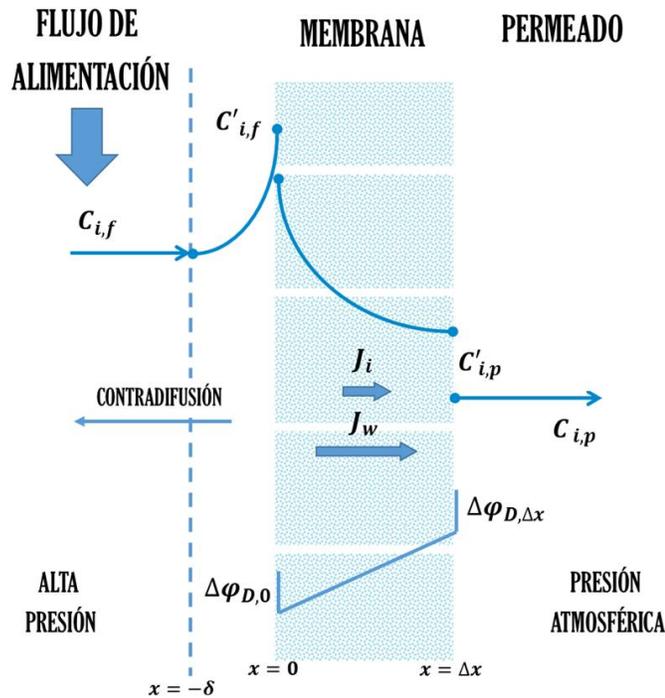


Figura II-2 Perfil de concentración en una membrana de nanofiltración (Fuente: Pino, 2020).

En la Figura II-2 se representa en forma esquemática el perfil de concentración de iones en diferentes etapas luego de haber alcanzado un régimen estable:

- I. En la primera etapa, el soluto es transportado desde el seno de la solución hasta la interfase membrana-alimentación en forma convectiva, a través de una delgada película (δ). Debido a la interacción que tiene algunos iones con la carga de la membrana y con la resistencia de la membrana a su paso, éstos pueden ser rechazados provocando un aumento de la concentración en la superficie. El incremento de especies en la superficie podría provocar un efecto contradifusivo hacia el seno de la alimentación por gradiente de concentración (efecto menor).
- II. En la segunda etapa, en la interfase membrana-alimentación se produce el equilibrio de potencial químico, ocurriendo la transferencia de masa dentro de la membrana en forma difusiva, convectiva y electromigrativa sobre la capa activa del polímero. Los efectos del soporte de polisulfona y PET de la membrana sobre la concentración del permeado no

son considerados debido a la alta porosidad y la baja resistencia al flujo. La concentración del soluto en esta fase depende su afinidad a ésta.

- III. Finalmente, el transporte convectivo de las especies se produce en la salida del poro-membrana hacia el seno de la fase receptora o permeado, la cual tendrá una concentración del soluto menor al agua tratada inicialmente.

Dependiendo de las condiciones de operación de la separación y la carga superficial de la membrana, se produce la diferencia de potencial eléctrico ($\Delta\phi$) sobre la membrana.

Diversas investigaciones sugieren que el mayor problema de los tratamientos con membrana es la concentración por polarización generada en la superficie de la membrana al comienzo de la filtración ya que induce a la disminución de flujo y, eventualmente, un aumento del ensuciamiento [9, 16, 17]. El ensuciamiento de la membrana inevitablemente provoca un cambio desfavorable en la estructura de la membrana y un deterioro en el rendimiento de la separación [8].

Finalmente, las propiedades superficiales importantes de la capa activa de la membrana como la hidrofiliidad, carga y rugosidad son parámetros críticos que afectan la afinidad y las interacciones entre la membrana y los contaminantes del agua [18]. Se ha demostrado que el aumento en la hidrofiliidad de la superficie de la membrana limita su afinidad con la materia orgánica, mientras que reduciendo la rugosidad se ha encontrado que disminuye la fisorción de contaminantes, limitando la formación de queque como también el fenómeno de adsorción [18].

2.5 Modificación de las membranas

Debido a que la producción a gran escala de polímeros completamente nuevos no ha sido comercializada durante la última década y tampoco se espera que sea lanzada en un futuro cercano, los científicos en materiales se han vistos forzados a buscar métodos alternativos para incrementar el número y la variedad de las membranas que son preparadas para suplir los nuevos requerimientos que han surgido. Para la fabricación de nuevas membranas hay dos opciones: i) modificar un polímero en mayor cantidad, y luego preparar la membrana a partir de esa cantidad, o ii) preparar la membrana de un polímero estándar y luego modificar su superficie. El primer método necesita la optimización de la formación de la membrana para cada derivado

particular por separado. El segundo método, parece ser menos complicado y menos costoso, y puede ofrecer una amplia variedad de nuevas membranas basadas en una matriz inicial [10].

La modificación de la superficie de la membrana es considerada una técnica promisoriosa para mejorar las propiedades de esta, aumentando la densidad de flujo de permeado y el rechazo de sales, reduciendo la tendencia al ensuciamiento y mejorando la remoción de micropolutantes [19].

La modificación de las propiedades de la membrana puede ser ejecutada mediante la introducción de grupos iónicos, los cuales pueden alterar el carácter de la superficie de la membrana desde hidrofóbica a hidrofílica. Esta hidrofiliación puede ser alcanzada usando métodos físicos y químicos, tales como: oxidación química, tratamiento con plasma, funcionalización química e injerto de superficie inducido por radiación, entre otras [10].

La hidrofiliación de la membrana con polímeros hidrofílicos y polímeros zwitteriónicos ha despertado una gran atención, no solo por la capacidad de reducir las impurezas orgánicas, sino también por la capacidad de reducir la adhesión de compuestos orgánicos y bacterias, reduciendo el costo de operación al reducir mantener el flujo constante de permeado [2]. Xue y col. (2016) compararon las propiedades y rendimientos de los grupos hidrofílicos: hidroxilo, ácido carboxílico y amida en membranas modificadas y encontraron que el grupo hidroxilo muestra el mejor rendimiento, seguido por el ácido carboxílico y la amida [20]. Hay diversos trabajos que tienen por objetivo el aumento de esta propiedad, entre los cuales se encuentra la patente WO 1997/034686 desarrollada por Hachisuka y Ikeda de la empresa NITTO DENKO CORP, en donde se utiliza un recubrimiento de polivinil alcohol (PVA) para membranas de ósmosis inversa mediante impregnación y secado a altas temperaturas obteniendo mayores flujos de permeado y altas propiedades de separación. Hosch y Staude (1996) utilizaron un tratamiento de metacrilato de glicidilo en membranas de ultrafiltración para su uso con soluciones de albúmina sérica humana (HAS) [21]. Mukherjee y col. (1996) modificaron con ácido fluorhídrico y ácido fluorosilícico para el tratamiento de soluciones acuosas de alcohol isopropílico obteniendo un mayor flujo de permeado y rechazo de iones [22]. Altahi y col. (2011) modificaron una membrana de ultrafiltración mediante el crecimiento de nanotubos de carbono (CNT) al interior de sus poros utilizando como catalizador alúmina con el fin de mejorar sus propiedades de transporte [23]. Durante la última década, se ha estudiado mediante microscopía de fuerza iónica el efecto de la

rugosidad superficial de la membrana en el ensuciamiento de esta, concluyendo que una mayor rugosidad aumentaría el ensuciamiento por partículas [24].

En general, manejar la rugosidad de la membrana como herramienta para la disminución del ensuciamiento no es sencillo, ya que el aumento o disminución de ésta lleva consigo el cambio de otras propiedades superficiales, por lo que su efecto no se puede observar de manera aislada. Zeng y col. (2017) encontraron que una superficie con menor rugosidad lograda por adición de nanotubos de haloisita modificados contribuyó a prevenir la agregación e incrustación de contaminantes de manera irreversible en la superficie de la membrana [25]. Por el contrario, Zou y col. (2011) utilizaron polimerización por plasma con dimetil triglicol para la modificación de la superficie de una membrana de ósmosis inversa y encontraron, en el tratamiento de soluciones proteicas, que un aumento en la rugosidad podría jugar un rol importante en la reducción de las interacciones atractivas membrana-proteína, por lo que reduciría su adsorción y, por tanto, disminuiría el ensuciamiento [26].

El aumento de rechazo de iones monovalentes se ha logrado mediante la metodología de incorporación de redes poliméricas interpenetradas (IPNs). El poli (glicidil metacrilato-N-metil-D-glucamina) se ha empleado en la modificación de membranas de ultrafiltración de celulosa con el propósito de retener iones borato [27], en resinas quelantes para retener iones cromo hexavalente y borato [27, 28]. Por lo que se espera que el grupo N-metil-D-glucamina retenga los aniones cloruro, sulfatos, boratos y nitratos. Malaisamy y col. (2011) aumentaron el rechazo a iones monovalentes mediante el método deposición electrostática capa por capa de poli (cloruro de dialildimetilamonio) (PDADMAC) y poli(sulfonato de estireno) (PSS) [29].

La resistencia a la oxidación del cloro ha sido mejorada por Suryanarayan y col. (2006) quienes a través de redes interpoliméricas a base de poli(4-vinilpiridina) soportadas en membranas de ultrafiltración de polipropileno de fibra hueca encontraron que la membrana mantenía una buena estabilidad y se lograba una eficiencia del 80-90% en la remoción de los iones que causan dureza en el agua [30].

Si bien existen trabajos de modificaciones de membranas, no existen evidencia científica de modificaciones superficiales de membranas comerciales de nanofiltración. Adicionalmente, las metodologías disponibles han sido reportadas a nivel de laboratorio con presiones de operación bajas en comparación a un nivel típico de filtración de plantas reales de desalinización o

tratamiento de agua. La vigencia del tema se debe fundamentalmente a la ausencia de una modificación que pueda ser mantenida en el tiempo bajo una condición normal de operación de un sistema de desalinización empleando nanofiltración.

A continuación, se presentan tres distintas técnicas que han sido seleccionadas en la realización de este proyecto por tener ventajas competitivas con otras técnicas existentes.

2.5.1 *PopTube*

Técnica desarrollada por Liu y Zhang (2012) [31], que induce el crecimiento de nanotubos o nanofibras de carbono (CNT) *in situ* por la reacción de un polímero conductor depositado sobre la superficie y un sustrato en estado sólido (metalceno) mediante la irradiación de un microondas convencional.

Los polímeros conductores poseen enlaces dobles y sencillos alternados, estas estructuras conjugadas tienen la propiedad de poseer orbitales electrónicos π extendidos sobre toda la estructura, es decir, electrones con libertad de movimiento, lo que les permitiría conducir la electricidad a través del desplazamiento de cargas en la cadena polimérica [32].

Las propiedades de los polímeros conductores le permiten absorber la radiación microondas muy eficientemente, elevando la temperatura rápidamente a un nivel suficientemente alto para descomponer el sustrato permitiendo el crecimiento de nanocarbones. Entre los polímeros conductores se destaca el polipirrol ya que puede ser depositado en superficies tanto hidrofóbicas como hidrofílicas y posee propiedades inherentes como material biocompatible, inerte, no tóxico y estable.

La tecnología de microondas es ampliamente reconocida y utilizada en propósitos industriales, científicos y médicos ya que posee alta eficiencia energética en el calentamiento, simplicidad de la instrumentación y rápidas reacciones de carbonización [31].

Como sustrato sólido se utilizan una variedad de compuestos organometálicos, como el ferroceno o $\text{Fe}(\text{CO})_5$, los cuales son degradados a catalizadores de partículas de hierro y los átomos de carbono pirolizados sirven como fuente de carbono para iniciar el crecimiento de nanotubos de carbono [33].

La síntesis de proceso puede ser dividido en: 1) El desarrollo de partículas de catalizador y nucleación de CNT, 2) el crecimiento y la elongación de las fibras [34]. El crecimiento de CNT comienza desde la superficie del catalizador después de que éste esté saturado con iones de carbono, y la longitud y densidad de la cobertura de CNT puede ser manejado por un crecimiento en multi-etapas o por la adición de pequeñas moléculas orgánicas, como hexano o piridina [35]. Las partículas de catalizador Fe-C son levantadas a la cabeza de los nanotubos, esta disipación de las partículas de catalizador puede ser explicada con el fenómeno de maduración de *Ostwald*, donde las partículas de catalizador pueden moverse a través de interdifusión entre átomos [35]. Hay muchos parámetros que cuentan en la encapsulación de las nanopartículas de Hierro dentro de los CNT entre los cuales se encuentran: viscosidad de las nanopartículas fusionadas, la fuerza friccional entre las paredes internas de los CNT y las nanopartículas de hierro atrapadas, fuerza de capilaridad de los nanotubos durante su crecimiento, la tensión entre las diferentes fuerzas y presión sobre las nanopartículas de hierro debido al crecimiento de los nanotubos [36].

Debido a las fuerzas de Van der Waals entre los nanotubos, cuando existe una alta fracción de estos, éstas permiten su aglomeración, la cual interfiere en la efectividad del reforzamiento. Una dispersión homogénea de CNT a alta fracción de carga puede ser alcanzada en compuestos poliméricos, si los CNT pueden ser directamente crecidos en la superficie de la base de fibras [36]. También se ha reportado que es más probable que la formación de grandes partículas sea causada por la rápida velocidad de calentamiento a mayores potencias de microondas y mayor movilidad del catalizador [34].

En contraste con los métodos de síntesis comunes tales como: deposición química de vapor, en este método la reducción del catalizador, el pre-calentamiento de la fuente de carbono y gas atmosférico como también la nucleación y el crecimiento de las nanofibras de carbono toman lugar en el mismo paso y todo el proceso está fuertemente ligado [34]. Los desafíos que presenta esta tecnología es que la escala de manufactura no es suficiente alta y la uniformidad en tamaño y forma de los nanocarbonos permanece en un nivel relativamente bajo.

Finalmente, el crecimiento *in situ* de nanotubos de carbono (CNT) sobre la superficie de poliamida de la membrana debido a su alta hidrofiliadad, mayor tamaño de poro, alta porosidad, y estructura menos rugosa, podría producir excelentes propiedades a la membrana como lo es una mayor permeabilidad, aumento en la retención y propiedades antiensuciamiento [37]. El

método “*PopTube*” ha sido aplicado sobre materiales de poliéster (Kevlar), cuarzo, vidrio, cemento, entre otros [33, 36, 38], por lo que funcionaría también en la superficie activa de las membranas NF90 y NF270.

2.5.2 Redes poliméricas interpenetradas (INPs)

Consiste en formar redes de polímeros interpenetradas (INPs) sobre el sustrato, las cuales se forman cuando al menos uno de los monómeros multifuncional es reaccionado en presencia de otro polímero, por lo que se forman estas estructuras “enredadas” a nivel molecular. El principal objetivo de esta técnica es la combinación de propiedades físicas y químicas de polímeros individuales en un mismo material, las cuales poseen una buena estabilidad electroquímica, alta compatibilidad, y fuerte propiedad mecánica [39].

Esta técnica implica entrelazamiento de las redes de polímeros, que se sintetizan o reticulan en presencia inmediata entre sí y, en consecuencia, se mantienen idealmente juntas solo por entrelazamientos topológicos permanentes. Las velocidades de reacción relativas pueden afectar apreciablemente el grado de mezcla de las propiedades químicas y la morfología de las IPN [40].

Las IPN se dividen en tres tipos: IPN secuenciales, IPN simultáneas y semi-IPN. En la IPN secuencial, el polímero I reticulado se hincha por un monómero II bajo la existencia del agente activante, agente de reticulación y monómero polimerizante II *in situ*. La IPN simultánea incluye dos polimerizaciones no interferentes independientes y las reacciones de reticulación que ocurren simultáneamente. En semi-IPN, solo uno de los dos polímeros está reticulado y el otro polímero es lineal [41].

Las membranas que se proponen en este trabajo de investigación poseen grupos funcionales iónicos fijos con carácter ácido o base fuertes, que podrían ser combinadas con un grupo quelato y base débil como lo es la N-metil-D-glucamina (Figura II-3). El grado de ionización del grupo N-metil-D-glucamina [42] de la red interpolimérica cambia como función del valor del pH, controlando la permeabilidad y las propiedades de separación de la membrana y es altamente selectiva para la retención de los boratos [43]. Además, la porosidad de la red interpolimérica y el tamaño de los poros (conformación de las cadenas) varían reversible y directamente con el pH y en función de la fuerza iónica (concentración de iones monovalentes (iones cloruro y sodio))

[44-47], por lo que han sido definidas como “interfaces de ingeniería que generan respuestas reversibles en las propiedades de barrera (selectividad y permeabilidad) y las propiedades interfaciales (humectabilidad y polaridad) por la manipulación del ambiente de la membrana” [48].

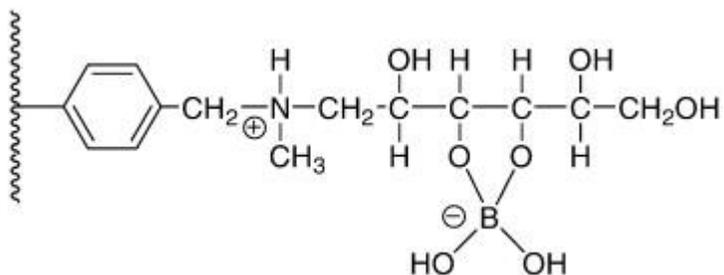


Figura II-3 Resina quelante con grupo NMG.

La alta selectividad para la retención de los boratos que presenta la resina NMG se explica debido a que contienen ligandos con más de tres grupos hidroxilo, situados en la posición cis, denominados como "Vis-dioles". Adicionalmente, se ha encontrado que la presencia del grupo amina terciaria es crítica para la quelación del boro. Captura el protón liberado durante la complejación del borato por funcionalidades hidroxilo. Los grupos funcionales de estas resinas capturan boro a través de un enlace covalente y forman un complejo de coordinación, como se muestra en la Figura II-4 [49].

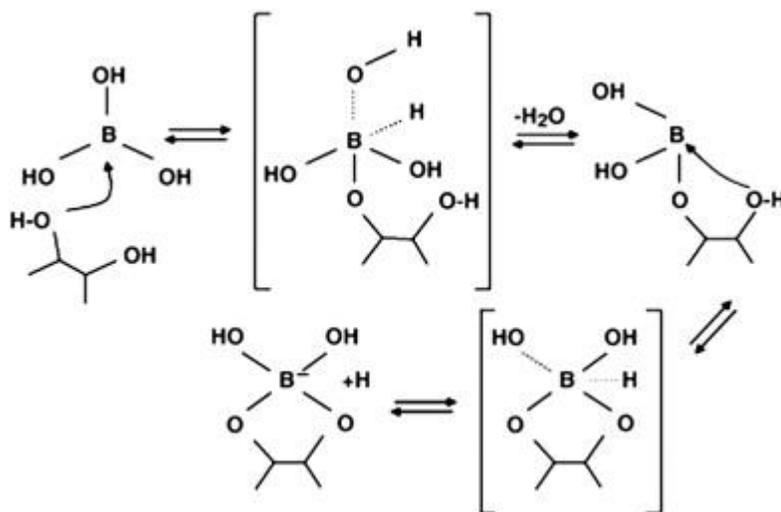


Figura II-4 Mecanismo de unión del boro por la resina quelante de tipo NMG.

Los efectos esperados por las redes interpoliméricas en la estructura de las membranas comerciales de PA serán una mayor hidrofiliidad por el aumento de grupos funcionales y un efecto de tamizaje molecular de acuerdo con el tamaño de la esfera de hidratación de los iones (Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Al^{3+} y $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$, Cl^- , BO_3^{3-} , SO_4^{2-}), al igual que la afinidad por el grupo funcional fijo en la estructura de la membrana (sulfonato, amonio cuaternario y N-metil-D-glucamina) [50].

2.5.3 RF sputtering

Consiste en el bombardeo de la superficie con partículas energizadas, por lo que los átomos superficiales se dispersan hacia atrás debido a su colisión con estas partículas, dejando una capa del material objetivo- nanopartículas metálicas o de carbono - depositado en la superficie. Una ventaja del método es que se puede depositar en cualquier material: metales, óxidos, semiconductores y aislantes. La metodología consiste en introducir el sustrato y el blanco (o *target*: nanopartículas metálicas o de carbono) en una cámara a presión manométricas negativas en contacto con un plasma a presiones y energías variables, por lo que el material es transportado desde el blanco hasta el sustrato donde se forma la película [51].

Dependiendo de los parámetros termodinámicos del depósito y la superficie del sustrato, las etapas iniciales de nucleación y crecimiento pueden describirse como: (a) tipo isla (llamado tipo *Volmer Weber*), (b) tipo capa (llamado tipo *Frank van der Merwe*), y (c) tipo mixto (llamado tipo *Stranski Krastanov*).

Los detalles microestructurales y topográficos de una película delgada de un material determinado dependen de la cinética de crecimiento y, por lo tanto, de la temperatura del sustrato, la fuente y la energía de las especies de impurezas, la naturaleza química, la topografía del sustrato y el ambiente de gas. Estos parámetros influyen en la movilidad de la superficie de las especies adsorbidas: energía cinética de la especie incidente, tasa de deposición, sobresaturación, coeficiente de condensación o adherencia y el nivel de impurezas [51].

El tamaño de partícula metálica depositada es el parámetro más importante en aplicaciones prácticas. Habitualmente, la capa depositada está constituida por partículas de diversos tamaños; por lo tanto, es necesario obtener no solo el tamaño de partícula medio sino también la distribución de tamaño. La definición de tamaño de las nanopartículas depende del material y

su aplicación, sin embargo, comúnmente se consideran partículas menores de 10-20 nm donde las propiedades físicas de los materiales sólidos cambian drásticamente [10].

La incorporación de nanopartículas de metal o óxido de metal en membranas poliméricas se ha realizado con el fin de aumentar el rendimiento de las membranas, tales como la permeabilidad, selectividad, reducción de incrustaciones en la membrana, efecto antibacteriano (evitar la formación de biopelícula), mayor resistencia mecánica, mayor capacidad de resistencia al cloro, mejor estabilidad térmica e hidrofiliidad. Sin embargo, si bien las nanopartículas pueden aumentar el rendimiento de las membranas, como la permeabilidad y la resistencia mecánica, un mayor porcentaje en peso de nanopartículas en las membranas podría deteriorar el rendimiento de las membranas y causar pérdidas por esto la importancia de controlar la cantidad de nanopartículas depositadas [10].

La adición de nanopartículas de óxido inorgánico también provoca un aumento en la resistencia a la tracción de las estructuras poliméricas. Esto se debe a que la libre circulación de las cadenas poliméricas está parcialmente restringida por las fuerzas intermoleculares entre las cadenas poliméricas y las nanopartículas de óxido inorgánico dispersas uniformemente sobre estas.

2.6 Modelos matemáticos en la nanofiltración

El modelamiento del proceso de nanofiltración es complicado ya que los efectos estéricos se combinan con las interacciones de carga a nivel molecular, lo que implica una combinación de transporte por efectos difusivos, flujo convectivo y efecto electrostático. La separación de soluciones multi-iónicas es a menudo difícil de predecir dada la naturaleza compleja de las interacciones que ocurren entre los propios iones, y los iones y la membrana [52].

El tipo de material y la estructura determina el tipo de transporte de masa a través de la membrana (solución, difusión, difusión de *Knudsen*, convección, entre otras) y, por tanto, el modelo matemático que se aplicará para describir la transferencia de masa [53].

Las membranas poliméricas pueden ser densas o microporosas. En las membranas densas, las especies difusoras deben introducirse en el polímero y luego difundirse a través de él entre segmentos de cadenas macromoleculares. La difusión se producirá casi exclusivamente a través de regiones amorfas, por lo que la presencia de regiones cristalinas disminuirá el área de difusión y aumentará el trayecto de difusión.

Para describir la transferencia de materia hay dos modelos principales, que ponen de manifiesto la relevancia de la estructura de la membrana en el mecanismo de permeación: el modelo solución-difusión, aplicado a las membranas densas; y, el modelo poro-flujo, aplicado a las membranas porosas.

En el modelo de solución-difusión, considera que las especies que permean se introducen en el material de la membrana y luego se difunden a través de ella debido a un gradiente de concentración. Las diferencias de solubilidad de estas especies y las diferencias en las velocidades de difusión a través la membrana conducen a que ocurra separación. En el modelo poro-flujo, el transporte de las especies que permean se rige por un flujo convectivo impulsado por la presión a través de poros diminutos.

El modelo de "solución-difusión" que conduce a un parámetro clave denominado "permeabilidad", que es el coeficiente de proporcionalidad entre el flujo y la fuerza impulsora.

El objetivo principal de estos modelos es incorporar tanto realismo físico del proceso de la membrana como sea posible con el fin de adaptar mejor las cantidades medibles a los parámetros ajustables del modelo, las cuales, no se miden fácilmente en las escalas de longitud atómica [54]. Es por esto, que muchos modelos utilizan simplificaciones o constantes empíricas para lograr predecir el comportamiento de los iones en la nanofiltración.

2.6.1 Solutos sin carga

En el caso de moléculas sin carga el transporte es una combinación de difusión y convección. Esto se refleja en la ecuación de transporte de *Spiegler-Kedem* para el flujo de agua y para el flujo de un componente disuelto.

Modelo *Spiegler – Kedem*: Las retenciones en las membranas de nanofiltración pueden ser ajustadas a un modelo, de manera de predecir la retención en condiciones de operación intermedias. El modelo *Spiegler – Kedem* (SK) es independiente del mecanismo de transporte que se desarrolla a través de la membrana y de la estructura de la membrana, por lo que representa estos procesos como un sistema irreversible termodinámico el cual indica que el flujo de cada componente está en relación con el flujo de los otros componentes, considerando a la membrana como caja negra.

El modelo *Spiegler-Kedem* (SK) ha sido ampliamente utilizado para caracterizar la membrana en términos de dos únicos parámetros: el coeficiente de reflexión (σ) y la permeabilidad al soluto (P_s). Un sistema de dos componentes formado por un soluto y agua, donde J_w y J_s representan los flujos de agua y soluto, respectivamente, se puede describir como [55]:

$$J_w = k_w \cdot (\Delta P - \sigma \cdot \Delta \pi) \quad (1)$$

$$J_s = P_s \cdot \Delta C_s + (1 - \sigma) \cdot J_w \cdot C_{ms} \quad (2)$$

donde $\Delta \pi$ es la diferencia de presión osmótica de la solución, k_w es la constante de permeabilidad hidráulica para el agua (w), P_s coeficiente de permeabilidad del soluto, $\Delta C_s = C_{ms} - C_{ps}$, y C_{ms} es la concentración de soluto en la superficie de la membrana. Según la ecuación (2), el flujo de soluto es la suma de los términos difusivo y convectivo. La diferencia de presión osmótica ($\Delta \pi$) puede calcularse mediante la ecuación de *Vant-Hoff*¹:

$$\Delta \pi = \frac{R_g T}{M_W} (C_{ms} - C_s) \quad (3)$$

donde R_g es la constante de los gases ideales, T es la temperatura y M_W es la masa molar del soluto. Según el modelo de *Spiegler-Kedem*, el coeficiente de permeabilidad (P_s) y el coeficiente de reflexión (σ) pueden obtenerse resolviendo las siguientes ecuaciones [55]:

$$R_R = \sigma \frac{(1 - F)}{(1 - \sigma \cdot F)} \quad (4)$$

$$F = \exp \left(-\frac{1 - \sigma}{P_s} \cdot J_w \right) \quad (5)$$

donde F es un parámetro adimensional y R_R es el rechazo real del soluto. El rechazo real (R_R) también se puede definir como:

$$R_R (\%) = \left(1 - \frac{C_{ps}}{C_{ms}} \right) \times 100 \quad (6)$$

El modelo relaciona la concentración de soluto en la membrana con la concentración de soluto en el permeado, lo que requiere la incorporación de la polarización de la concentración. Por lo tanto, es necesario combinar el modelo con la teoría de la película mediante una correlación que

¹ Ecuación valida sólo para bajas fuerzas iónicas.

permita determinar el coeficiente de transferencia de masa (k_s). Este coeficiente de transferencia depende de factores como la velocidad de alimentación, la temperatura y la geometría. La relación entre la concentración de soluto en la superficie y en el permeado puede expresarse como [56]:

$$\frac{(C_{ms} - C_{ps})}{(C_{fs} - C_{ps})} = \exp\left(\frac{J_v}{k_s}\right) \quad (7)$$

donde k_s se define como:

$$k_s = \frac{D_{sw}}{\delta} \quad (8)$$

donde D_{sw} es el coeficiente de difusión del soluto y δ es el espesor de la capa de polarización por concentración. Por otro lado, el coeficiente de transferencia de masa se relaciona de la siguiente manera:

$$k_s = \frac{Sh \cdot D_{sw}}{r_{sc}} \quad (9)$$

donde r_{sc} es el radio de la celda agitada y Sh es el número de *Sherwood* [57]:

$$Sh = 0.285 \cdot Re^{0.55} Sc^{0.33} \quad (10)$$

Número de *Reynolds*:

$$Re = \frac{\rho \cdot \omega \cdot r_{sc}^2}{\mu} \quad (11)$$

Número de *Schmidt*:

$$Sc = \frac{\mu}{\rho \cdot D_{sw}} \quad (12)$$

Combinando ambos modelos, el rechazo observado puede expresarse como [58]:

$$\frac{R_{ob}}{1 - R_{ob}} = \frac{\sigma}{1 - \sigma} \left(1 - \exp\left(\frac{-J_v (1 - \sigma)}{P_s}\right) \right) \left(\exp\left(-\frac{J_v}{k_s}\right) \right) \quad (13)$$

2.6.2 Solutos con carga

En la literatura existen muchos modelos basados en diferentes visiones de transporte, desde modelos empíricos de caja negra basados en termodinámica irreversible –como el anterior explicado- hasta modelos basados en la ecuación extendida de Nernst-Planck debido a la capacidad de ésta para proporcionar información relacionada con las propiedades de la

membrana y el flujo de proceso, pero ninguno de ellos resulta ser totalmente predictivo debido a la dificultad de la identificación de los parámetros significativos[54,59].

El rechazo de iones es comúnmente modelado usando un modelo de tres etapas. En general, la distribución entre el lado del seno de la alimentación a la entrada del poro es calculada usando la distribución de Donnan, el transporte dentro del poro es descrita por la ecuación de Nernst-Planck extendida y se utiliza la distribución de Donnan nuevamente por el lado del permeado [60].

La aplicación de la ecuación extendida de Nernst-Planck fue originalmente propuesta por Schlogl para la descripción del transporte de electrolitos en RO través de membranas de intercambio de iones y es posiblemente el modelo más utilizado de los tiempos modernos. La ecuación es particularmente útil para NF ya que se consideran los mecanismos de transporte (difusión, convección y electromigración) y los parámetros de ajuste ajustables requeridos se basan en propiedades de membrana reales medibles [54].

El modelo de poro estérico de Donnan (DSPM) nació de la complejidad no justificada del modelo de carga espacial, este modelo a pesar de su éxito con soluciones simples como la de solutos sin carga, colorantes y electrolitos univalentes, su precisión fue cuestionada cuando se aplica a electrolitos de mezclas e iones multivalentes. En consecuencia, la exclusión dieléctrica se incorporó más tarde en este modelo como un mecanismo de división por Bowen, naciendo el Modelo de poro estérico de Donnan con exclusión dieléctrica (DSPM-DE) [52].

Modelo de poro estérico de Donnan con exclusión dieléctrica (DSPM-DE): Sus principales características son [61]:

- a) La membrana se considerada una capa porosa cargada y se caracteriza por medio de tres parámetros importantes: el radio de poro efectivo, densidad de carga superficial y el espesor de la membrana activa.
- b) Los efectos de distribución de las especies en las interfases entre la membrana y soluciones externas son descritos por medio del impedimento estérico, el equilibrio de Donnan y la exclusión dieléctrica.

- c) La transferencia de masa a través de la membrana se basa en la ecuación de Nernst-Planck extendida y los coeficientes de difusión y convección se corrigen a especies hidratadas.

Como se había mencionado anteriormente, este modelo se divide en tres secciones: seno del fluido a la entrada del poro, superficie activa de la membrana de nanofiltración y poro de la membrana al permeado. El modelo del transporte en la capa activa de la membrana se utiliza la ecuación de Nernst-Planck extendida:

$$J_i = -D_{i,P} \cdot \frac{dc_i}{dx} - \frac{-z_i \cdot F \cdot c_i \cdot D_{i,P}}{R_g \cdot T} \cdot \frac{d\phi}{dx} + K_{i,c} \cdot c_i \cdot J_V \quad (14)$$

Donde el signo de la difusión y la electromigración viene dado porque su transporte se realiza en contra de los gradientes de concentración o potencial eléctrico [52]. Esta ecuación desprecia las variaciones radiales de la concentración de iones y el potencial en el poro, lo cual es una buena aproximación para poros estrechos, como es el caso de la nanofiltración [60].

El coeficiente de difusión en el poro $D_{i,P}$, correlacionado con la difusividad en el seno D_B , como:

$$D_{i,P} = K_{i,d} \cdot D_B \quad (15)$$

Las condiciones del transporte de iones que se considera “restringido” o “obstaculizado”, son tomadas en cuenta en $K_{i,c}$ y $K_{i,d}$, los cuales son los factores de obstáculo de la convección y de la difusión, respectivamente. Estos factores están representados a través de λ_i , que corresponde a la razón entre el radio del soluto de Stokes y el radio del poro.

Por un lado, si $\lambda_i \leq 0.95$, $K_{i,d}$ viene dado por:

$$K_{i,d} = \frac{1 + (9/8)\lambda_i \ln(\lambda_i) - 1.56034 \cdot \lambda_i + 0.528155 \cdot \lambda_i^2 + 1.91521 \cdot \lambda_i^3 - 2.81903 \cdot \lambda_i^4 + 0.270788 \cdot \lambda_i^5 - 1.10115 \cdot \lambda_i^6 - 0.435933 \cdot \lambda_i^7}{(1 - \lambda_i)^2} \quad (16)$$

Y si $\lambda_i > 0.95$,

$$K_{i,d} = 0.984 \cdot \left(\frac{1 - \lambda_i}{\lambda_i}\right)^{5/2} \quad (17)$$

Por otro lado,

$$K_{i,c} = \frac{1 + 3.867 \cdot \lambda_i - 1.907 \cdot \lambda_i^2 - 0.834 \cdot \lambda_i^3}{1 + 1.867 \cdot \lambda_i - 0.741 \cdot \lambda_i^2} \quad (18)$$

Además, de la ecuación extendida de Nernst-Planck, se debe cumplir la condición de electroneutralidad:

$$X_d + \sum_{i=1}^N z_i c_i = 0 \quad (19)$$

Las otras dos secciones, se considera que si existe un equilibrio el potencial químico en ambas fases separadas por la membrana semi-permeable, se obtiene:

$$\mu_i = \mu_i' \quad (20)$$

Sustituyendo por la definición de potencial químico y reordenando los términos desde los coeficientes de actividad para cada solución:

$$\frac{\gamma_i c_i}{(\gamma_i c_i)'} = \exp\left(\frac{-z_i \cdot F}{R \cdot T} \Delta\varphi_D\right) \quad (21)$$

Siendo $\Delta\varphi_D$, el potencial de equilibrio de Donnan a través de la membrana. Los coeficientes de actividad (γ_i) para ambos lados de la membrana se determinan mediante el modelo de Davies, que se encuentran en función de la fuerza iónica y la teoría de Debye-Hückel [52]. Basado tanto en la geometría como en la termodinámica, a la ecuación anterior Bowen y col. (1997) le agrega el efecto estérico mediante:

$$\frac{\gamma_i c_i}{(\gamma_i c_i)'} = \Phi_i \exp\left(\frac{-z_i \cdot F}{R \cdot T} \Delta\varphi_D\right) \quad (22)$$

Siendo Φ_i :

$$\Phi_i = (1 - \lambda_i)^2 \quad (23)$$

Adicionalmente, a los efectos de separación estérico y el equilibrio del potencial de Donnan, estudios electroquímicos en sistema coloidales sugieren que la constante dieléctrica del solvente se reduce considerablemente en espacios confinados como los poros de la membrana, en comparación al valor considerado en el seno de la solución [59]. La diferencia entre la constante dieléctrica entre el seno de la solución y el poro de la membrana generan una barrera para solvatación de iones dentro del poro, predicha por el modelo de Born, provocando un mayor rechazo de iones [52]. Este fenómeno ha sido incorporado al equilibrio del potencial de Donnan junto con el efecto de separación estérico, como Φ_B en función de ΔW_i , como la barrera de solvatación iónica, quedando finalmente:

$$\frac{\gamma_i c_i}{(\gamma_i c_i)^f} = \Phi_i \Phi_B \exp\left(\frac{-z_i \cdot F}{R \cdot T} \Delta\varphi_D\right) \quad (24)$$

Donde,

$$\Phi_B = \exp\left(-\frac{\Delta W_i}{kT}\right) \quad (25)$$

$$\Delta W_i = \frac{z_i^2 e^2}{8\pi\epsilon_0 r_i} \left(\frac{1}{\epsilon_p} - \frac{1}{\epsilon_B}\right) \quad (26)$$

2.7 Referencias

- [1] GWI DesalData Updated October 2022 and IDA Desalination & Reuse Handbook 2022-2023.
- [2] P.S. Goh, W.J. Lau, M.H.D. Othman, A.F. Ismail, Membrane fouling in desalination and its mitigation strategies, *Desalination*, 425 (2018) 130-155.
- [3] N. Misdan, W.J. Lau, A.F. Ismail, Seawater Reverse Osmosis (SWRO) desalination by thin-film composite membrane—Current development, challenges and future prospects, *Desalination*, 287 (2012) 228-237.
- [4] W. Guo, H.H. Ngo, J. Li, A mini-review on membrane fouling, *Bioresource technology*, 122 (2012) 27-34.
- [5] J. Glater, S.-k. Hong, M. Elimelech, The search for a chlorine-resistant reverse osmosis membrane, *Desalination*, 95 (1994) 325-345.
- [6] B.A.M. Al-Rashdi, D.J. Johnson, N. Hilal, Removal of heavy metal ions by nanofiltration, *Desalination*, 315 (2013) 2-17.
- [7] S. Shirazi, C.-J. Lin, D. Chen, Inorganic fouling of pressure-driven membrane processes — A critical review, *Desalination*, 250 (2010) 236-248.
- [8] X. Zhao, R. Zhang, Y. Liu, M. He, Y. Su, C. Gao, Z. Jiang, Antifouling membrane surface construction: Chemistry plays a critical role, *Journal of Membrane Science*, 551 (2018) 145-171.
- [9] O. Agboola, J. Maree, A. Kolesnikov, R. Mbaya, R. Sadiku, Theoretical performance of nanofiltration membranes for wastewater treatment, *Environmental Chemistry Letters*, 13 (2015) 37-47.
- [10] N. Hilal, M. Khayet, C.J. Wright, *Membrane Modification: Technology and Applications*, Taylor & Francis, 2012.

- [11] Dupont, FILMTEC Membranes - Difference between Nanofiltration and Reverse Osmosis, in, 2020.
- [12] M. Mulder, Basic Principles of Membrane Technology, Springer Netherlands, 1991.
- [13] S.S. Wadekar, R.D. Vidic, Influence of Active Layer on Separation Potentials of Nanofiltration Membranes for Inorganic Ions, Environmental science & technology, 51 (2017) 5658-5665.
- [14] A.K. Ray, Coulson and Richardson's Chemical Engineering: Volume 2B: Separation Processes, Elsevier Science, 2023.
- [15] M. Mullett, R. Fornarelli, D. Ralph, Nanofiltration of Mine Water: Impact of Feed pH and Membrane Charge on Resource Recovery and Water Discharge, Membranes, 4 (2014) 163-180.
- [16] Y.-L. Li, K.-L. Tung, Y.-S. Chen, K.-J. Hwang, CFD analysis of the initial stages of particle deposition in spiral-wound membrane modules, Desalination, 287 (2012) 200-208.
- [17] J. Schwinge, P.R. Neal, D. Wiley, D.F. Fletcher, A.G. Fane, Spiral wound modules and spacers: Review and analysis, Journal of Membrane Science, 242 (2004) 129-153.
- [18] R. Reis, L.F. Dumeé, B.L. Tardy, R. Dagastine, J.D. Orbell, J.A. Schutz, M.C. Duke, Towards Enhanced Performance Thin-film Composite Membranes via Surface Plasma Modification, Scientific reports, 6 (2016) 29206.
- [19] A.A. Abuhabib, A.W. Mohammad, N. Hilal, R.A. Rahman, A.H. Shafie, Nanofiltration membrane modification by UV grafting for salt rejection and fouling resistance improvement for brackish water desalination, Desalination, 295 (2012) 16-25.
- [20] S.-M. Xue, Z.-L. Xu, Y.-J. Tang, C.-H. Ji, Polypiperazine-amide Nanofiltration Membrane Modified by Different Functionalized Multiwalled Carbon Nanotubes (MWCNTs), ACS Applied Materials & Interfaces, 8 (2016) 19135-19144.
- [21] J. Hosch, E. Staude, Preparation and investigation of chemically modified porous polyamide ultrafiltration membranes, Journal of Membrane Science, 121 (1996) 71-82.
- [22] D. Mukherjee, A. Kulkarni, W.N. Gill, Chemical treatment for improved performance of reverse osmosis membranes, Desalination, 104 (1996) 239-249.
- [23] T. Altalhi, M. Ginic-Markovic, N. Han, S. Clarke, D. Losic, Synthesis of Carbon Nanotube (CNT) Composite Membranes, Membranes, 1 (2010) 37-47.

- [24] D. Rana, T. Matsuura, Surface modifications for antifouling membranes, *Chem Rev*, 110 (2010) 2448-2471.
- [25] G. Zeng, Z. Ye, Y. He, X. Yang, J. Ma, H. Shi, Z. Feng, Application of dopamine-modified halloysite nanotubes/PVDF blend membranes for direct dyes removal from wastewater, *Chemical Engineering Journal*, 323 (2017) 572-583.
- [26] L. Zou, I. Vidalis, D. Steele, A. Michelmore, S.P. Low, J.Q.J.C. Verberk, Surface hydrophilic modification of RO membranes by plasma polymerization for low organic fouling, *Journal of Membrane Science*, 369 (2011) 420-428.
- [27] I.P. Santander, B.L. Rivas, B. Urbano, L. Leiton, İ.Y. İpek, M. Yüksel, N. Kabay, M. Bryjak, Removal of Cr(VI) by a chelating resin containing N-methyl-d-glucamine, *Polymer Bulletin*, 71 (2014) 1813-1825.
- [28] P. Santander, B.L. Rivas, B.F. Urbano, İ. Yılmaz İpek, G. Özkula, M. Arda, M. Yüksel, M. Bryjak, T. Kozlecki, N. Kabay, Removal of boron from geothermal water by a novel boron selective resin, *Desalination*, 310 (2013) 102-108.
- [29] R. Malaisamy, A. Talla-Nwafo, K.L. Jones, Polyelectrolyte modification of nanofiltration membrane for selective removal of monovalent anions, *Separation and Purification Technology*, 77 (2011) 367-374.
- [30] S. Suryanarayan, A.M. Mika, R.F. Childs, Gel-filled hollow fiber membranes for water softening, *Journal of Membrane Science*, 281 (2006) 397-409.
- [31] X. Zhang, Z. Liu, Recent advances in microwave initiated synthesis of nanocarbon materials, *Nanoscale*, 4 (2012) 707-714.
- [32] O. Castrillejo García, Desarrollo y aplicación de sensores poliméricos con nanopartículas de oro para la detección de antioxidantes en la industria de la alimentación, in, 2015.
- [33] S. Sun, X. Yu, B. Han, J. Ou, In situ growth of carbon nanotubes/carbon nanofibers on cement/mineral admixture particles: A review, *Construction and Building Materials*, 49 (2013) 835-840.
- [34] A.M. Schwenke, S. Hoepfener, U.S. Schubert, Microwave synthesis of carbon nanofibers – the influence of MW irradiation power, time, and the amount of catalyst, *Journal of Materials Chemistry A*, 3 (2015) 23778-23787.

- [35] S. Guo, Q. Dai, Z. Wang, H. Yao, Rapid microwave irradiation synthesis of carbon nanotubes on graphite surface and its application on asphalt reinforcement, *Composites Part B: Engineering*, 124 (2017) 134-143.
- [36] A. Hazarika, B.K. Deka, D. Kim, K. Kong, Y.B. Park, H.W. Park, Microwave-synthesized freestanding iron-carbon nanotubes on polyester composites of woven Kevlar fibre and silver nanoparticle-decorated graphene, *Scientific reports*, 7 (2017) 40386.
- [37] M. Sianipar, S.H. Kim, K. Khoiruddin, F. Iskandar, I.G. Wenten, Functionalized carbon nanotube (CNT) membrane: progress and challenges, *RSC Advances*, 7 (2017) 51175-51198.
- [38] T. Druzhinina, S. Hoepfener, U.S. Schubert, On the Synthesis of Carbon Nanofibers and Nanotubes by Microwave Irradiation: Parameters, Catalysts, and Substrates, *Advanced Functional Materials*, 19 (2009) 2819-2825.
- [39] M. Palencia, M. Vera, E. Combatt, Polymer networks based in (4-vinylbenzyl)-N-methyl-D-glucamine supported on microporous polypropylene layers with retention boron capacity, *Journal of Applied Polymer Science*, 131 (2014).
- [40] B. Suthar, H.X. Xiao, D. Klempner, K.C. Frisch, A review of kinetic studies on the formation of interpenetrating polymer networks, *Polymers for Advanced Technologies*, 7 (1996) 221-233.
- [41] H. Sun, J. Yao, H. Cong, Q. Li, D. Li, B. Liu, Enhancing the stability of supported liquid membrane in phenols removal process by hydrophobic modification, *Chemical Engineering Research and Design*, 126 (2017) 209-216.
- [42] J. Sánchez, B.L. Rivas, E. Nazar, M. Bryjak, N. Kabay, Boron removal by liquid-phase polymer-based retention technique using poly(glycidyl methacrylate N-methyl D-glucamine), *Journal of Applied Polymer Science*, 129 (2013) 1541-1545.
- [43] J. Sánchez, J. Wolska, E. Yörükoğlu, B.L. Rivas, M. Bryjak, N. Kabay, Removal of boron from water through soluble polymer based on N-methyl-D-glucamine and regenerated-cellulose membrane, *Desalination and Water Treatment*, 57 (2016) 861-869.
- [44] C. Zhao, S. Nie, M. Tang, S. Sun, Polymeric pH-sensitive membranes—A review, *Progress in Polymer Science*, 36 (2011) 1499-1520.

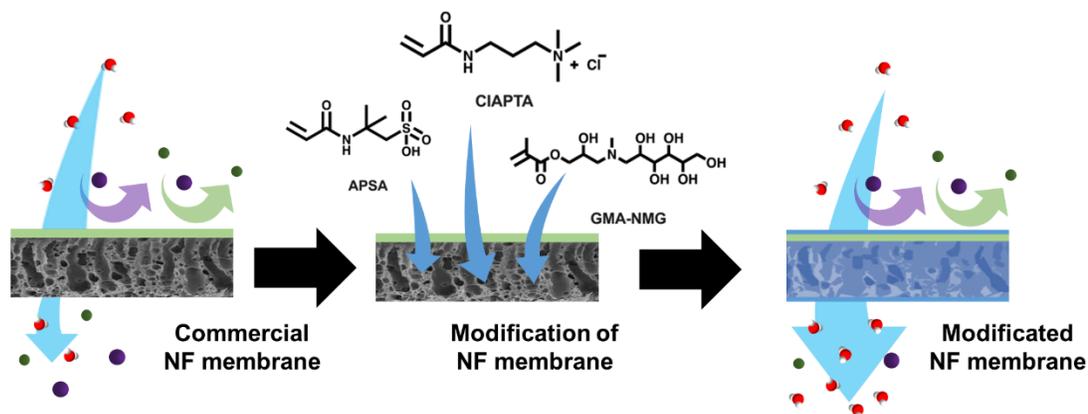
- [45] D. Lee, A.J. Nolte, A.L. Kunz, M.F. Rubner, R.E. Cohen, pH-Induced Hysteretic Gating of Track-Etched Polycarbonate Membranes: Swelling/Deswelling Behavior of Polyelectrolyte Multilayers in Confined Geometry, *Journal of the American Chemical Society*, 128 (2006) 8521-8529.
- [46] B.A. Getachew, S.-R. Kim, J.-H. Kim, Self-Healing Hydrogel Pore-Filled Water Filtration Membranes, *Environmental science & technology*, 51 (2017) 905-913.
- [47] N. Adrus, M. Ulbricht, Novel hydrogel pore-filled composite membranes with tunable and temperature-responsive size-selectivity, *Journal of Materials Chemistry*, 22 (2012) 3088-3098.
- [48] E.M. Hoek, V.V. Tarabara, K. Wee, R. Bai, Stimuli-Responsive Membranes, in: E.M. Hoek, V.V. Tarabara (Eds.) *Encyclopedia of Membrane Science and Technology*, 2013.
- [49] J. Wolska, M. Bryjak, Methods for boron removal from aqueous solutions — A review, *Desalination*, 310 (2013) 18-24.
- [50] A.M. Mika, R.F. Childs, J.M. Dickson, Salt separation and hydrodynamic permeability of a porous membrane filled with pH-sensitive gel, *Journal of Membrane Science*, 206 (2002) 19-30.
- [51] H. Adachi, T. Hata, K. Wasa, 5 - Basic Process of Sputtering Deposition, in: *Handbook of Sputtering Technology (Second Edition)*, William Andrew Publishing, Oxford, 2012, pp. 295-359.
- [52] O. Labban, C. Liu, T.H. Chong, J.H. Lienhard V, Fundamentals of low-pressure nanofiltration: Membrane characterization, modeling, and understanding the multi-ionic interactions in water softening, *Journal of Membrane Science*, 521 (2017) 18-32.
- [53] B. Van der Bruggen, Chapter 2 - Microfiltration, ultrafiltration, nanofiltration, reverse osmosis, and forward osmosis, in: P. Luis (Ed.) *Fundamental Modelling of Membrane Systems*, Elsevier, 2018, pp. 25-70.
- [54] A.W. Mohammad, Y.H. Teow, W.L. Ang, Y.T. Chung, D.L. Oatley-Radcliffe, N. Hilal, Nanofiltration membranes review: Recent advances and future prospects, *Desalination*, 356 (2015) 226-254.
- [55] R.R. Nair, E. Protasova, S. Strand, T. Bilstad, Implementation of Spiegler–Kedem and Steric Hindrance Pore Models for Analyzing Nanofiltration Membrane Performance for Smart Water Production, 8 (2018) 78.

- [56] J. Andalaft, A. Schwarz, L. Pino, P. Fuentes, R. Bórquez, M. Aybar, Assessment and Modeling of Nanofiltration of Acid Mine Drainage, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 57 (2018) 14727-14739.
- [57] T.H. Chong, A.G. Fane, Nanofiltration Module Design and Operation, in: *Nanofiltration*, 2021, pp. 95-135.
- [58] F.N. Ahmed, Modified Spiegler-Kedem Model to Predict the Rejection and Flux of Nanofiltration Processes at High NaCl Concentrations, in, 2013.
- [59] S. Déon, A. Escoda, P. Fievet, A transport model considering charge adsorption inside pores to describe salts rejection by nanofiltration membranes, *Chemical Engineering Science*, 66 (2011) 2823-2832.
- [60] G. Hagemeyer, R. Gimbel, Modelling the salt rejection of nanofiltration membranes for ternary ion mixtures and for single salts at different pH values, *Desalination*, 117 (1998) 247-256.
- [61] S. Bandini, D. Vezzani, Nanofiltration modeling: the role of dielectric exclusion in membrane characterization, *Chemical Engineering Science*, 58 (2003) 3303-3326.
- [62] K.P. Lee, T.C. Arnot, D. Mattia, A review of reverse osmosis membrane materials for desalination—Development to date and future potential, *Journal of Membrane Science*, 370 (2011) 1–22.

Capítulo III

Modificación superficial de membranas de nanofiltración mediante redes poliméricas interpenetradas y su evaluación en la desalinización de agua

Resumen gráfico



Resumen

La separación por membranas es la tecnología más utilizada en desalación para producir agua potable, la cual aún está susceptible a mejoras en permeabilidad y rechazo de sales. El objetivo del presente estudio es modificar membranas de nanofiltración de poliamida; una completamente aromática (NF90) y de polipiperazina-amida semiaromática (NF270) mediante redes poliméricas interpenetrantes de cloruro de [3-(acrililamino) propil]trimetilamonio (CIAPTA), ácido 2-acrilamida-2-metil-1-propanosulfónico (APSA) y glicidil metacrilato-N-metil-D-glucamina (GMA-NMG). La topografía superficial de las membranas NF270 y NF90 modificadas se analizó mediante SEM y AFM. La membrana NF270 modificada mostró cambios de rugosidad más significativos que la original (39%), mientras que la membrana NF90 modificada mostró ligeros cambios (7%). Los resultados de FTIR mostraron las modificaciones químicas introducidas en las membranas. La membrana NF90 mejor modificada (0.13M GMA-NMG-0.07 M APSA) mostró un aumento del 84,3% y del 0,6% en el flujo de agua y en el rechazo de cloruros para la filtración de una solución modelo, respectivamente, en comparación con la membrana comercial. Además, la mejor modificación de la membrana se consiguió con P(CIAPTA-co-GMA-NMG), aumentando la permeabilidad al agua de mar en un 300 % sin modificar los elevados rechazos de las membranas originales. Este trabajo proporciona una guía para mejorar la permeabilidad de las membranas NF sin sacrificar el rechazo de especies mediante la modificación con polímeros interpenetrantes.

Capítulo III – Modificación superficial de membranas de nanofiltración mediante redes poliméricas interpenetradas y su evaluación en la desalinización de agua

Palabras claves

Desalación, modificación de membranas, nanofiltración, propiedades superficiales, rechazo iónico.

3.1 Introducción

La tecnología de nanofiltración (NF) tiene una amplia gama de aplicaciones en diferentes sectores industriales, como el tratamiento de agua de mar, aguas residuales, procesos farmacéuticos y la industria alimentaria [1]. Con propiedades intermedias entre la ultrafiltración (UF) y la ósmosis inversa (RO) [2], las membranas de NF presentan un elevado flujo de agua permeada, un alto rechazo de iones divalentes y bajo de sales monovalentes, bajo requerimiento energético y baja inversión de capital inicial [3,4] en comparación con la RO. El creciente desarrollo tecnológico en la fabricación de membranas de poliamida (PA) de película delgada compuesta (TFC) ha dominado la tecnología de separación NF, aumentando su eficiencia en la separación, resistencia al cloro, mejora de la separación iónica, hidrofobicidad, carga superficial, entre otros [2,5]. A pesar de que las membranas TFC han dado buena respuesta a diferentes aplicaciones industriales, sigue existiendo interés en mejorar las propiedades de las membranas, como el rechazo de especies monovalentes, sin sacrificar la eficiencia de separación de las membranas NF y manteniendo alto el flujo de permeado [4,6].

Se han empleado varios métodos para mejorar la permeabilidad y selectividad de las membranas TFC [5,7,8]. Las redes poliméricas interpenetrantes (IPNs) son una técnica que mezcla dos o más polímeros que están al menos parcialmente entrelazados a escala polimérica pero no unidos covalentemente entre sí [9]. La integración de una red adicional en la matriz porosa mediante IPNs da lugar a un material innovador con propiedades mejoradas [10]. La combinación de diferentes polímeros mediante interpenetración debería generar un sistema multicomponente avanzado con un perfil de propiedades distintivo, dependiendo de los grupos funcionales insertados en la red [11]. La metodología de incorporación mediante IPNs permite conseguir un mayor rechazo de iones monovalentes. El poli(metacrilato de glicidilo-N-metil-D-glucamina) se ha utilizado en la modificación de membranas de ultrafiltración de celulosa con el fin de retener iones borato [12] y en resinas quelantes para retener cromo hexavalente e iones borato [13,14]. La incorporación de un polímero de amonio cuaternario aumentaría las propiedades

Capítulo III – Modificación superficial de membranas de nanofiltración mediante redes poliméricas interpenetradas y su evaluación en la desalinización de agua

antiincrustantes y antibacterianas de las membranas [15] y eliminaría el Cr(VI) de las soluciones [16]. Algunos estudios se han dedicado a modificar las membranas de UF para retener iones metálicos específicos [17,18]. Sin embargo, los resultados obtenidos se desarrollan a pequeña escala y en rangos de presión de funcionamiento inferiores a los registrados en plantas desalinizadoras reales, lo que dificulta la comparación con las membranas comerciales. En los últimos años, las modificaciones de las membranas de nanofiltración comerciales convencionales a menudo han requerido un compromiso entre la permeabilidad del agua y la selectividad iónica. Esto significa que las modificaciones de las membranas de NF pueden aumentar la permeabilidad al agua, pero disminuir la eficacia de separación, o viceversa. En consecuencia, es necesario seguir investigando y desarrollando métodos para modificar las membranas de nanofiltración comerciales utilizando redes poliméricas interpenetradas (IPN) que permitan un equilibrio adecuado de polímeros funcionales para mejorar el rendimiento de separación de las especies iónicas sin comprometer la permeabilidad al agua. Por último, aunque se ha avanzado en la modificación de las membranas de NF, es necesario seguir investigando para abordar los retos asociados al desarrollo de membranas de alto rendimiento a escala comercial que satisfagan las demandas de diversas aplicaciones.

El objetivo de este estudio fue modificar dos membranas de nanofiltración comerciales mediante la incorporación de IPNs con tres monómeros funcionales: grupos funcionales catiónicos (amonio cuaternario, CIAPTA), aniónicos (ácido sulfónico, APSA) y quelantes iónicos (GMA-NMG). El objetivo fue obtener una membrana con mayor flujo de agua permeada y capaz de rechazar especies monovalentes en comparación con las membranas NF comerciales. Se realizó un diseño de experimentos para determinar la combinación óptima de concentraciones de monómeros que aumentara la permeabilidad hidráulica de las membranas modificadas. La permeabilidad y el rechazo de las membranas modificadas confirmaron que es posible mejorar la producción de agua producto sin afectar a la eficacia de la separación de especies iónicas. Estos resultados permiten desarrollar membranas con mayor capacidad de producción, disminuyendo el número de módulos utilizados en las plantas desalinizadoras para la producción de agua.

3.2 Métodos y materiales

3.2.1 Materiales

Se utilizaron dos membranas comerciales de poliamida para la adición de redes interpenetradas (NF90 y NF 270) (Dow Chemical, Michigan, EE. UU.). Las membranas comerciales NF90 y NF270 se seleccionaron en función de su corte molecular, tamaño de poro, hidrofobicidad, rugosidad y punto isoeléctrico. La NF90 y la NF270 son membranas compuestas de película fina (TFC) formadas por una capa intermedia de polisulfona microporosa y una capa de soporte de poliéster. La diferencia entre estas dos membranas TFC es la composición de la capa activa. Los detalles de sus propiedades se pueden encontrar en anexos.

Dos monómeros comerciales como ácido 2-acrilamida-2-metil-1-propanosulfónico (APSA, 99 %), cloruro de [3-(acrilamino) propil]trimetilamonio (CIAPTA, 75 % en peso en H₂O) (Figura III-1 a), y un monómero obtenido a partir de N-metil-D-glucamina (NMG, 99 %) y metacrilato de glicidilo (GMA, 97%). Se utilizó N,N-metilen-bis-acrilamida (MBA, 99 %) como reactivo reticulante, y persulfato de amonio (APS, 99 %) y N,N,N',N'-tetrametiletildiamina (TEMED, 99 %) como iniciador y coiniciador, respectivamente. Se utilizaron hidróxido de sodio (NaOH, 99 %), cloruro de sodio (NaCl, 99 %) y éter dietílico ((CH₃CH₂)₂O, 99 %).

Para la filtración se utilizó NaCl (99%) y H₃BO₃. Todos los reactivos se adquirieron en Sigma Aldrich, Chile.

3.2.2 Síntesis de N-metil-D-glucamina glicidil metacrilato (GMA-NMG)

La síntesis de GMA-NMG se llevó a cabo en un matraz de fondo redondo de tres cuellos con reflujo continuo durante 5 horas a 70 ± 1 °C. En el matraz, se colocaron 9,76 g de NMG en 60 mL de agua bidestilada y se agitó constantemente durante 5 min, después se añadieron gota a gota 50,0 mmol de GMA y 10 mL de NaOH 1 mol L⁻¹ bajo agitación vigorosa durante 5 h a 70 ± 1 °C. Después de la reacción, el producto se enfrió y se lavó en dos porciones de éter dietílico (100 mL) para eliminar el exceso de GMA sin reaccionar con el fin de estimar el rendimiento de la reacción [19, 20]. Después del lavado, se llevó a un evaporador rotatorio para eliminar el exceso de éter dietílico y concentrar el monómero obtenido. El producto obtenido se caracterizó por

Capítulo III – Modificación superficial de membranas de nanofiltración mediante redes poliméricas interpenetradas y su evaluación en la desalinización de agua

FTIR-ATR y espectroscopia ^1H y ^{13}C -NMR. El esquema de reacción se muestra en la Figura III-1 b.

3.2.3 Modificación de la superficie de la membrana de poliamida

Se realizó un diseño experimental de modelo de mezclas tipo simplex-lattice (3,3) utilizando una concentración total de 0,2 M (Tabla III-1), utilizando como solvente agua desmineralizada. Basado en la experiencia previa de nuestro grupo de investigación, la concentración utilizada generó una red polimérica de baja densidad, evitando la obstrucción de los poros por lo que se espera un resultado similar.

Tabla III-1 Diseño experimental para la mezcla de monómeros utilizada en cada modificación.

Modificación ²	Concentración [mol L^{-1}]		
	CIAPTA	GMA-NMG	APSA
NF-1	0.20	0.00	0.00
NF-2	0.13	0.07	0.00
NF-3	0.13	0.00	0.07
NF-4	0.07	0.13	0.00
NF-5	0.07	0.07	0.07
NF-6	0.07	0.00	0.13
NF-7	0.00	0.20	0.00
NF-8	0.00	0.13	0.07
NF-9	0.00	0.07	0.13
NF-10	0.00	0.00	0.20
NF-11	0.13	0.03	0.03
NF-12	0.03	0.13	0.03
NF-13	0.03	0.03	0.13

² La notación NF puede ser referida a la membrana NF90 como a la NF270. Más adelante se referirá, por ejemplo, a la NF90-8, que corresponderá a la modificación NF-8, utilizando como base la membrana NF90.

Capítulo III – Modificación superficial de membranas de nanofiltración mediante redes poliméricas interpenetradas y su evaluación en la desalinización de agua

La modificación de las membranas de nanofiltración se realizó mediante la inyección de los polímeros en el interior de los poros de la membrana en presencia de un iniciador radicalario (0,5 % mol APS de 0,2 M) y un reactivo reticulante (8,0 % MBA). En primer lugar, se añadieron 25 mL de la mezcla reactiva a la unidad de celda agitada (Sterlitech HP4750, Auburn, EE. UU.) y se introdujeron en los poros de la membrana (14,6 cm²) mediante presión (2 bar, utilizando N₂) a través de la capa de poliéster (PES). Cuando se identificó un volumen igual a 10 mL de solución en el permeado, se detuvo el sistema de filtración y se colocó la membrana en un sistema paralelo de placas de aluminio. Posteriormente, este sistema de placas se calentó durante 72 h utilizando un horno de flujo de aire a 40 °C para llevar a cabo la polimerización.

Las membranas modificadas se dejaron en agitación con agua en la celda de filtración (sin presión) durante 24 horas para evitar la pérdida de mezcla polimérica restante de la membrana.

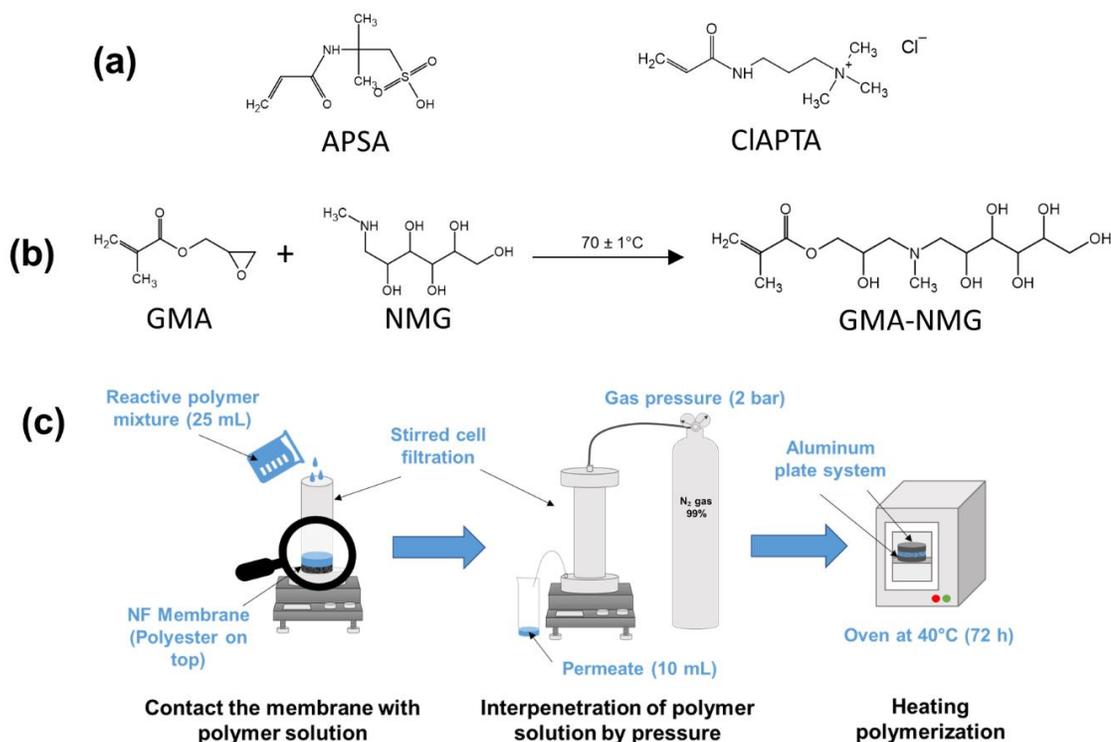


Figura III-1 a) Monómeros catiónicos y aniónicos sintéticos, b) esquema de reacción para la síntesis de GMA-NMG, y c) diagrama esquemático del procedimiento de preparación de la membrana de modificación.

3.2.4 Caracterización de la superficie de la membrana

La caracterización morfológica se realizó mediante microscopía electrónica de barrido (SEM), utilizando el equipo JEOL JSM-6390LV, con un voltaje de aceleración de 20 kV. Las muestras fueron previamente recubiertas utilizando un blanco de oro con un Sputter Coater 50/60 Hz marca SPI (Wate Chester, PA, USA). El análisis cuantitativo de la rugosidad superficial de las membranas se realizó mediante microscopía de fuerza atómica (AFM) (OmegaScope 1000, AIST-NT Inc., EE. UU.). Las composiciones químicas de la superficie de las membranas se analizaron mediante espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier con reflectancia total atenuada (FTIR-ATR) utilizando un rango de longitud de onda de 4000-500 cm^{-1} (espectrómetro FTIR PerkinElmer UATR Two, EE. UU.). El análisis de los espectros se complementó con un análisis de componentes principales (ACP). Todos los espectros fueron suavizados, cortados en un rango de 2000 cm^{-1} a 600 cm^{-1} , corregidos en la línea base, normalizados y centrados en el medio antes del análisis. Las mediciones del ángulo de contacto se realizaron con el analizador de forma de gotas modelo DSA25S, KRÜSS (Hamburgo, DE). Se utilizó un volumen de 10 μl de agua desionizada. Los ángulos de contacto se midieron según la técnica de la gota sésil (*sessile drop*).

3.2.5 Medición de la permeabilidad al agua y del rechazo de sales

El rendimiento de la membrana se estudió en una celda del tipo *dead-end* o punto final ciego. En la celda de filtración se montaron membranas circulares, cada uno con un área efectiva de 0,0015 m^2 , y, en un primer momento, se hizo pasar agua a través de las membranas a una presión de 20 bares durante 2 horas para compactarlas y conseguir un flujo estable. El flujo fue determinado por la medición de la masa del fluido de permeado que sale el sistema. La permeabilidad al agua pura de las membranas se estudió en el intervalo de presiones de 10 a 40 bar. La permeabilidad al agua pura (J_w) se calculó mediante la siguiente ecuación:

$$J_w = \frac{\Delta V}{A \cdot \Delta t} \quad (1)$$

donde A es el área activa de la membrana, ΔV es el volumen que atraviesa la membrana y Δt es el tiempo de permeación. La permeabilidad hidráulica del agua (k_w) se determinó con la siguiente ecuación:

$$k_w = \frac{J_w}{\Delta P} \quad (2)$$

Capítulo III – Modificación superficial de membranas de nanofiltración mediante redes poliméricas interpenetradas y su evaluación en la desalinización de agua

donde ΔP es la diferencia de presión entre la alimentación y el permeado.

La permeabilidad de la solución (k , $L h^{-1} m^{-2} bar^{-1}$) fue determinada por la relación entre la presión y el gradiente de concentración a través de la membrana, y la densidad de flujo de permeado de la siguiente manera:

$$k = \frac{J}{\Delta P - \sigma \cdot \Delta \pi} \quad (3)$$

Donde $\Delta \pi$ es la diferencia de presión osmótica a través de la membrana y σ es el coeficiente de reflexión. En el caso de la solución modelo, la diferencia de presión osmótica se aproximó en base a la propuesta por Luo y Wan [21].

$$\Delta \pi = \sum_{i=0}^n (C_{Fi} - C_{Pi}) \cdot R \cdot T \quad (4)$$

donde C_{Fi} y C_{Pi} ($mol L^{-1}$) son las concentraciones del soluto i en la alimentación y el permeado, respectivamente, R ($J mol^{-1} K^{-1}$) es la constante universal de los gases y T es la temperatura (K). El coeficiente de reflexión (σ) es una medida para determinar la eficacia de la membrana en la separación de solutos. Para el presente estudio, se consideró una membrana ideal ($\sigma = 1$) para evaluar la capacidad de filtración.

Los resultados de la permeabilidad hidráulica se analizaron mediante una prueba estadística ANOVA. Este análisis permitió identificar las modificaciones que más aumentan la permeabilidad. Finalmente, las membranas con mayor permeabilidad hidráulica se utilizaron para las pruebas de rechazo de sales.

Se utilizó una solución modelo de NaCl ($1000 mg L^{-1}$) y H_3BO_3 ($4,5 mg L^{-1}$) con pH de $5,6 \pm 0,4$ y presión osmótica de 0,49 bar. La medición del flujo de permeado comenzó después de obtener 10 mL de filtrado. El rechazo de sal de la membrana se obtuvo midiendo la conductividad de la solución de alimentación y de permeado:

$$R (\%) = \left(1 - \frac{C_{P,i}}{C_{F,i}} \right) \times 100 \quad (5)$$

donde $C_{P,i}$ y $C_{F,i}$ se consideran como aproximación a la conductividad ($\mu S cm^{-1}$) en el permeado y la alimentación, respectivamente.

Finalmente, el desempeño de las membranas modificadas fue evaluado con agua de mar proveniente de una zona costera de Chile (Hualpén, Región del Bío-bío). La muestra original fue

Capítulo III – Modificación superficial de membranas de nanofiltración mediante redes poliméricas interpenetradas y su evaluación en la desalinización de agua

microfiltrada con una membrana cerámica utilizando un equipo Rhodia Orelis (Kerasep, 0,45 μm de diámetro) para eliminar partículas o compuestos biológicos y, finalmente, registró un pH de $6,7 \pm 0,3$ y una presión osmótica de 29,7 bar.

3.3 Resultados y discusión

3.3.1 Síntesis del monómero GMA-NMG

El monómero funcional GMA-NMG se sintetizó mediante la reacción entre el grupo amino secundario del NMG y el grupo epoxi del GMA. La reacción química se llevó a cabo empleando un mecanismo de apertura del anillo epoxi [22].

La Figura III S- 1 muestra los espectros característicos FTIR-ATR de los precursores (NMG y GMA) y del producto de reacción. Para GMA, las bandas vibracionales incluyen 1719 cm^{-1} (C=O, estiramiento), 1629 cm^{-1} (C=C, estiramiento), y las bandas 1270 y 847 cm^{-1} que corresponden a bandas de absorción asociadas con anillos epoxi [9,23]. Para NMG, las principales bandas de absorción se producen en 3331 cm^{-1} (-OH, estiramiento), 1075 cm^{-1} (C-O, estiramiento), y 1045 cm^{-1} (C-N, estiramiento) [9]. El espectro de GMA-NMG muestra bandas de absorción vibracional en torno a 3400 cm^{-1} (-OH, estiramiento), 1640 cm^{-1} (C=C, estiramiento), y la presencia de nuevas bandas de absorción en torno a 1080 y 1041 cm^{-1} asociadas al modo vibracional (N-H, estiramiento) de las aminas terciarias, así como la ausencia de bandas características de los modos vibracionales asociados a los anillos epoxi [20]. A partir de los resultados encontrados por FTIR-ATR, se confirma la presencia del monómero. Además, el espectro ^1H NMR confirma la presencia de GMA-NMG en las Figuras S1b y S1c. La Figura III S- 1 b muestra las señales características del GMA-NMG, pico 1,2 ppm atribuido a los protones de metilo en la posición C=C meta, entre 1,95 y 2,1 ppm un pico atribuido a los protones de la amina terciaria, entre 2,5 y 4,3 ppm los protones de metilideno, metileno y alcohol de la estructura del monómero. La presencia de protones de vinilo alrededor de 5,2 a 5,6 ppm se identifica como los hidrógenos del doble enlace de la GMA [24]. Mientras que para el espectro ^{13}C , se presentan las siguientes señales en la Figura III S- 1 c: δ 19.5, 43.2, 58.5-72.3, 120, 143, y 181 ppm atribuidos a carbonos metilo, carbonos enlazados a aminas terciarias, que son carbonos característicos de la estructura principal del monómero enlazado a alcoholes, carbonos vinilo, y carbono carboxilo, respectivamente.

3.3.2 Caracterización de las membranas

3.3.2.1 Caracterización morfológica

Las membranas NF270-2 y NF90-8 se seleccionaron para este estudio porque mostraron los cambios más significativos a nivel de superficie y grado de interpenetración.

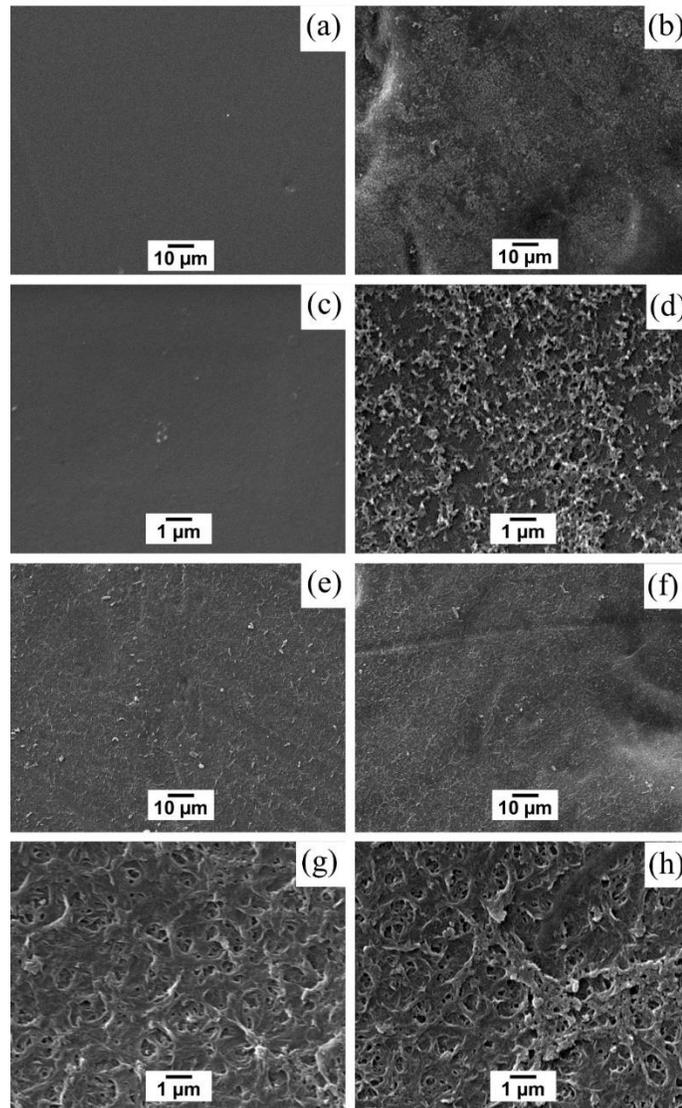


Figura III-2 Imágenes SEM de la superficie de las membranas; NF270 ((a) x1000, (c) x10000), NF90 ((e) x1000, (g) x10000), NF270-2 ((b) x1000, (d) x10000), y NF90-8 ((f) x1000, (h) x10000).

Capítulo III – Modificación superficial de membranas de nanofiltración mediante redes poliméricas interpenetradas y su evaluación en la desalinización de agua

El análisis morfológico SEM de la superficie y la sección transversal de las membranas se muestra en las Figura III-2 y Figura III-3, respectivamente. Los resultados de la superficie muestran diferencias entre la NF270-2 (Figura III-2 b y d) y la membrana comercial NF270 (Figura III-2 a y c), mientras que la membrana comercial NF90 (Figura III-2 e y g) y la modificación NF90-8 (Figura III-2 f y h) no mostraron cambios significativos. La NF270-2 muestra numerosos agregados de diferentes tamaños adheridos a la superficie, que son evidentes si se comparan con la morfología lisa de la membrana NF270 comercial. En el caso de la NF90-8, la superficie presenta agregados más pequeños que son difíciles de identificar, dada la naturaleza rugosa de la membrana NF90 comercial.

En la Figura III-3 se muestran las imágenes transversales de las membranas comerciales NF270 y NF90 sin modificar y modificadas. La Figura III-3 a y b muestran las capas de poliéster (inferior), polisulfona (central) y poliamida (superior) que componen las membranas NF270 y NF90, respectivamente, y las imágenes de la Figura III-3 c y d corresponden a las modificaciones NF270-2 y NF90-8, respectivamente. En el caso de la NF270-2, la imagen muestra que la capa de poliéster de la membrana tendría una mayor densidad de fibras gruesas y compactadas (Figura III-3 b), en contraste con la NF90-8, que muestra una mayor compactación en las capas superiores, que afecta a la polisulfona y la poliamida (Figura III-3 d). Además, es difícil distinguir entre la capa de poliamida/polisulfona y el soporte de poliéster en la imagen de NF270-2 debido a la aglomeración causada por los polímeros interpenetrados. Asimismo, el análisis de la rugosidad del NF270-2 mostró un aumento del valor cuadrático medio (RMS) y del valor promedio de la rugosidad del 45 y 54%, respectivamente, en comparación con el NF270, mientras que el NF90-8 mostró un aumento menor del valor cuadrático medio (RMS) y del valor promedio de la rugosidad del 21 y 38%, respectivamente, en comparación con el NF90 (Tabla III-2). Las imágenes más representativas de las modificaciones mediante AFM se muestran en la Figura III S- 4. Basándose en las estructuras comerciales de las membranas, la NF270 tiene una capa activa plana basada en una poliamida alifática lineal con un tamaño de poro ancho (MWCO = ~340 Da), mientras que la NF90, una poliamida aromática reticulada con una estructura de cresta y valle de tamaño de poro estrecho (MWCO = ~180 Da) [25]. Por estas razones, la penetración de los polímeros a través de la capa de poliéster fue relativamente fácil para la NF270, mientras que la NF90 fue difícil, debido al tamaño de los polímeros. Por lo tanto, los cambios en la superficie de

Capítulo III – Modificación superficial de membranas de nanofiltración mediante redes poliméricas interpenetradas y su evaluación en la desalinización de agua

la membrana NF270 fueron más notables que los de la membrana NF90. Por otra parte, los resultados del ángulo de contacto revelaron un aumento de la hidrofobicidad de ambas modificaciones, posiblemente debido al aumento de la rugosidad de la superficie. Estudios anteriores han informado de que los ángulos de contacto son mayores en las superficies rugosas que en las relativamente lisas [26]. Esto se debe a que la presencia de irregularidades en la superficie impide el movimiento del líquido, haciendo que la gota quede suspendida sobre las protuberancias de la superficie, afectando el deslizamiento/fluidez del líquido [27].

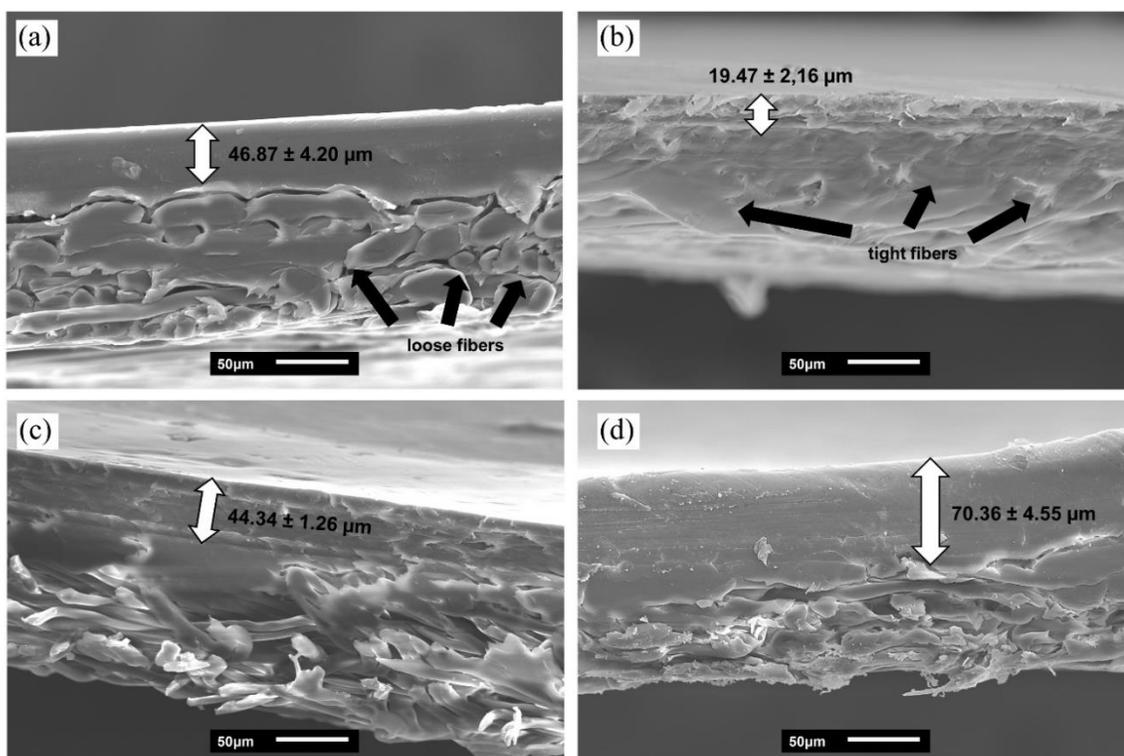


Figura III-3 Imágenes SEM del área de sección transversal de las membranas NF270 (a), NF270-2 (b), NF90 (c), y NF90-8 (d).

Capítulo III – Modificación superficial de membranas de nanofiltración mediante redes poliméricas interpenetradas y su evaluación en la desalinización de agua

Tabla III-2 Raíz del valor cuadrático medio y valor promedio de la rugosidad de las membranas modificadas por INPs (Tamaño imagen 10 x 10 μm)

Modificación	RMS [nm]	Rugosidad promedio [nm]	Ángulo de contacto [°]
NF270	35.00	24.90	32.77 \pm 2.80
NF90	90.22	71.42	52.48 \pm 2.01
NF270 - 2	50.75	38.36	78.29 \pm 0.45
NF90 - 8	108.90	98.67	75.78 \pm 1.67

3.3.2.2 Caracterización espectroscópica

Los resultados de la caracterización espectroscópica FTIR-ATR de las membranas modificadas se muestran en las Figuras S2 y S3. Los grupos funcionales de la matriz interpenetrada están enmascarados por las vibraciones de los grupos funcionales presentes en las membranas comerciales, por lo que las diferencias en las membranas se observan como cambios en la intensidad de las bandas y algunas bandas de absorción adicionales de baja intensidad.

El PCA muestra que los dos primeros componentes (PC 1 y PC 2) separan las membranas NF90 y NF270 (Figura III-4 a), mientras que el tercer componente (PC 3) separa las membranas vírgenes de las modificadas. La separación se produce principalmente en las modificaciones que contienen APSA y CIAPTA (Figura III-4 b). El diagrama de carga de PC 1 (77 % de la varianza explicada) muestra la contribución de los números de onda de la capa de polisulfona en 1586 cm^{-1} , 1504 cm^{-1} , 1488 cm^{-1} , asociados a la vibración de flexión del anillo aromático en el plano; 1244 cm^{-1} y 1151 cm^{-1} , asociados al estiramiento C-O-C, y O-S-O, respectivamente (Figura III-4 c). El diagrama de carga de la PC 2 (17 % de la varianza explicada) muestra los números de onda de la capa completa de poliamida aromática en 1669 cm^{-1} , 1609 cm^{-1} y 1542 cm^{-1} , asociados al estiramiento C=O de la amida I, a la flexión C=C de la amida aromática y a la flexión N-H de la amida II, respectivamente (Figura III-4 d) [28]. El gráfico de carga de la PC 3 incluye bandas asociadas a APSA (1147 cm^{-1} y 1040 cm^{-1} , asignadas a estiramientos asimétricos y simétricos de S=O, respectivamente [29,30]) y CIAPTA (1482 cm^{-1} , asignada a $-\text{N}(\text{CH}_3)^+$ [30,31]) (Figura III-4 e).

Capítulo III – Modificación superficial de membranas de nanofiltración mediante redes poliméricas interpenetradas y su evaluación en la desalinización de agua

Las bandas asociadas a las membranas modificadas con GMA-NMG no fueron detectadas por el PCA, probablemente porque el polímero no añade grupos funcionales en la superficie.

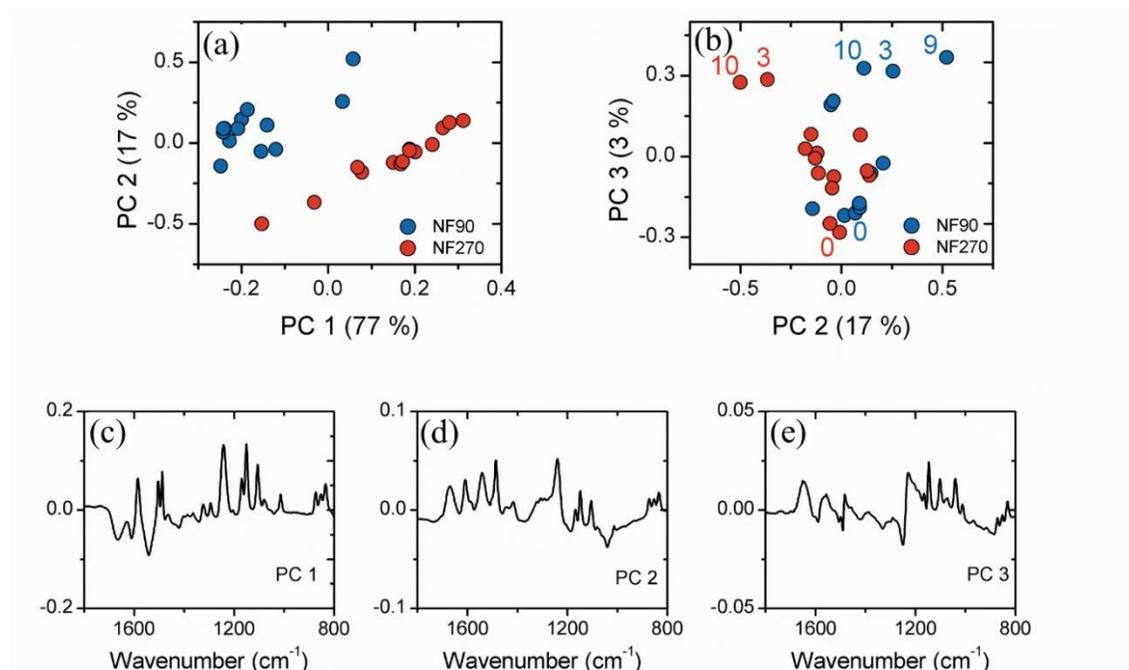


Figura III-4 PCA. (a) Gráfico de puntuación de PC1 y PC2. (b) Gráfico de puntuación de PC2 y PC3. (c) Gráfico de carga de PC1. (d) Gráfico de carga de PC2. (e) Gráfico de carga de PC3.

En un estudio comparativo de diferentes membranas comerciales, Tang, Kwon y Leckie [28] demostraron que las bandas de poliamida están ausentes en la NF270 y otras membranas semiaromáticas. El mayor tamaño de los poros de la NF270 también puede explicar la mayor contribución de las bandas de polisulfona [28].

3.3.2.3 Evaluación del flujo de permeado

El rendimiento de las membranas modificadas se evaluó utilizando una solución modelo 1000 mg L⁻¹ NaCl y 4,5 mg L⁻¹ H₃BO₃ y agua de mar en un amplio rango de presiones.

Las pruebas de permeabilidad con agua destilada para las membranas comerciales (NF90 y NF270) y modificadas se muestran en el material suplementario (Tabla III S- 1). El análisis estadístico de los resultados de permeabilidad (Análisis estadístico de los resultados de permeabilidad, Información suplementaria) mostró que las mejores permeabilidades eran las

Capítulo III – Modificación superficial de membranas de nanofiltración mediante redes poliméricas interpenetradas y su evaluación en la desalinización de agua

modificaciones 2, 5 y 8 (NF-2, NF-5 y NF-8, respectivamente). En consecuencia, se seleccionaron estas modificaciones porque mostraron una mayor permeabilidad al agua destilada entre todas las modificaciones realizadas.

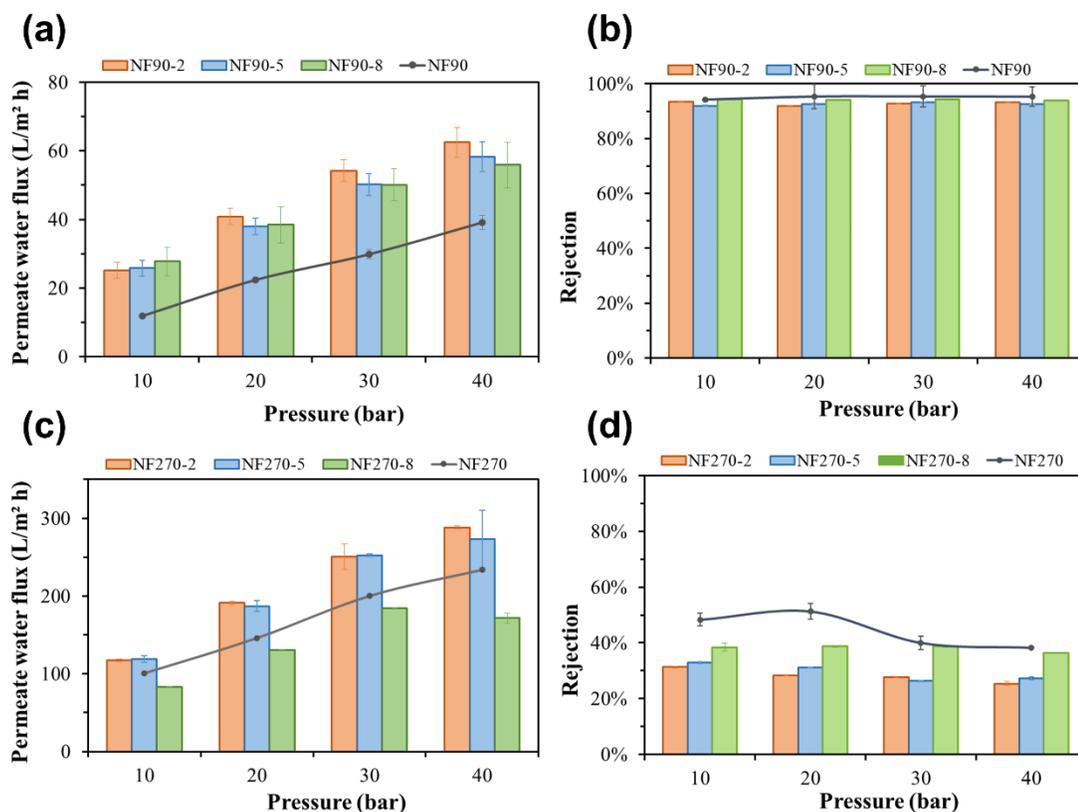


Figura III-5 Flujo de permeado y rechazo global (conductividad) de las membranas modificadas NF90 (a y b) y NF270 (c y d) en función de la presión de operación para una solución modelo de NaCl (1000 mg L-1) y H3BO3 (4,5 mg L-1).

La Figura III-5 a y c muestran los resultados de permeabilidad de las membranas comerciales (NF90 y NF270) y las modificaciones 2, 5 y 8 para la filtración de la solución modelo. La permeabilidad de las membranas con la solución modelo disminuyó en comparación con la permeabilidad hidráulica del agua destilada. Según la Ec. (3), el efecto de la disminución de la permeabilidad al agua se produce debido a una reducción de la fuerza impulsora ($\Delta P - \sigma \cdot \Delta \pi$), es decir, un aumento de la diferencia de presión osmótica (0,49 bar). Además, efectos como la concentración de polarización, el flujo contradifusivo y el aumento de la concentración de

Capítulo III – Modificación superficial de membranas de nanofiltración mediante redes poliméricas interpenetradas y su evaluación en la desalinización de agua

solución en la celda son también fenómenos que generan una disminución progresiva del flujo [32, 33].

Como se muestra en la Figura III-5 a y c, la permeabilidad de las membranas modificadas mostró una tendencia creciente con respecto al flujo de las membranas comerciales, excepto en el caso de la modificación NF270-8. En el caso de las membranas NF90, las modificaciones mostraron un aumento del flujo de permeado en promedio del 84,3 %. 76,5 y 79,5% para NF90-2, NF90-5 y NF90-8, respectivamente. Mientras que, en el NF270, los cambios de permeabilidad fueron del 23,9 22,3 y -15,5% para NF270-2, NF270-5 y NF270-8, respectivamente. Preliminarmente, se observa que las modificaciones realizadas en ambas membranas generaron un aumento en el paso de disolvente a través de la membrana.

En cuanto a las modificaciones en ambas membranas comerciales, los resultados mostraron que la NF-2 aumentaba el flujo de permeado, es decir, que la presencia de CIAPTA era esencial para mejorar el paso del agua a través de la membrana. Como polímero catiónico, el CIAPTA tiene el potencial de neutralizar la carga negativa de ambas membranas comerciales, lo que conduce a una disminución de su repulsión electrostática. Esta reducción de la repulsión electrostática puede aumentar la permeabilidad de los iones y del agua a través de la membrana. Por el contrario, la disminución del flujo de agua observada tras la modificación con APSA puede deberse al efecto contrario de este polímero sobre las membranas comerciales. Por lo tanto, el APSA puede aumentar aún más la carga negativa en la superficie de la membrana, lo que provoca un aumento de la repulsión electrostática y una disminución de la permeabilidad de los iones y del agua a través de la membrana. Las modificaciones en la membrana NF270 demostraron un mayor flujo de permeado que las modificaciones-en la NF90, principalmente asociado al tamaño del poro de la membrana [34]. Estos resultados son congruentes con el cambio de porosidad conseguido por las modificaciones NF270; el aumento de la rugosidad podría causar una mayor área superficial, mejorando la permeabilidad al agua [35].

Por otro lado, el aumento de la concentración de GMA-NMG en la modificación NF-8 puede provocar una mayor disminución del tamaño de los poros debido a la formación de cadenas poliméricas en la superficie y en los poros. Esta formación de cadenas poliméricas puede aumentar la resistencia al paso del agua a través de la membrana, dando lugar a una disminución

Capítulo III – Modificación superficial de membranas de nanofiltración mediante redes poliméricas interpenetradas y su evaluación en la desalinización de agua

del flujo de agua [7,36]. Finalmente, la permeabilidad obtenida en esta investigación es superior a las reportadas con la incorporación de poli(metacrilato de carboxibetaína) (PCBMA) [37].

En el caso de las membranas NF270 y NF90 modificadas, los rechazos de iones no aumentaron en comparación con las membranas comerciales (Figura III-5 b y d). Investigaciones similares muestran resultados parecidos con las membranas modificadas con PCBMA [37].

En el caso de la NF-90, el rechazo mostró valores ligeramente superiores a los de otras investigaciones [38,39], mientras que los valores de rechazo de las modificaciones de la NF90 fueron similares a los de la membrana comercial (Figura III-5 b). Esto demuestra que las membranas modificadas podrían aumentar la permeabilidad sin sacrificar el rendimiento de separación de iones, manteniendo una eficiencia similar a las técnicas de nanofiltración [6]. En el caso de la matriz polimérica, los resultados mostraron que no hay diferencias significativas entre cada mezcla utilizada para la modificación. Por tanto, las sustancias poliméricas afectaron principalmente al paso de agua de la membrana y no a la funcionalización superficial, permitiendo elaborar una membrana con mayor permeabilidad y eficiencia de rechazo de especies similar a la membrana comercial.

La membrana NF270 mostró una mayor diferencia de rechazo entre las membranas modificadas y las comerciales. Los resultados muestran una diferencia entre el 13 y el 22% y entre el 11 y el 20% para la NF270-2 y la NF270-5, respectivamente, para todo el intervalo de presiones. Sin embargo, la NF270-8 mostró diferencias entre el 2,0 y el 13%. Esto concuerda con los resultados de flujo de permeado observados en la Figura III-5 c. Por lo tanto, el menor flujo de permeado del NF270-8 también restringió el paso de especies a través de la membrana, aumentando el rechazo de especies (véase la Figura III-5 d). Por último, los resultados de la modificación de la membrana NF270 no mostraron ninguna mejora respecto al tratamiento de la solución modelo propuesta ($\text{NaCl} + \text{H}_3\text{BO}_3$).

Como se muestra en la Figura III-6, el rechazo de cloruro para las membranas modificadas y no modificadas fue ligeramente superior al de otras investigaciones [33, 39, 41, 42]. En el caso de la NF90, las modificaciones mostraron una elevada capacidad de rechazo de cloruros en comparación con la membrana comercial. La diferencia media con la membrana comercial fue de 6,55, 3,24 y 0,64% con NF90-2, NF90-5 y NF90-8, respectivamente, a todas las presiones estudiadas. Por otro lado, la NF270 comercial mostró diferencias del 26,17, 39,03 y 14,86% para

Capítulo III – Modificación superficial de membranas de nanofiltración mediante redes poliméricas interpenetradas y su evaluación en la desalinización de agua

la NF270-2, NF270-5 y NF270-8, respectivamente. Las membranas NF-8 mostraron una diferencia relativamente menor en el rechazo de cloruros en comparación con las membranas comerciales, en particular la NF90-8 (Figura III-6 c). Esta observación puede explicarse debido a la presencia de APSA dentro de la red polimérica de la modificación. El APSA es un monómero cargado negativamente que puede provocar la repulsión electrostática de los iones cloruro, potenciando en última instancia el rechazo de los iones monovalentes negativos. En el caso de la NF-5, la existencia de CIAPTA puede contrarrestar el efecto de carga de la modificación, lo que puede explicar la ligera consistencia en el paso de iones a través de la membrana.

Capítulo III – Modificación superficial de membranas de nanofiltración mediante redes poliméricas interpenetradas y su evaluación en la desalinización de agua

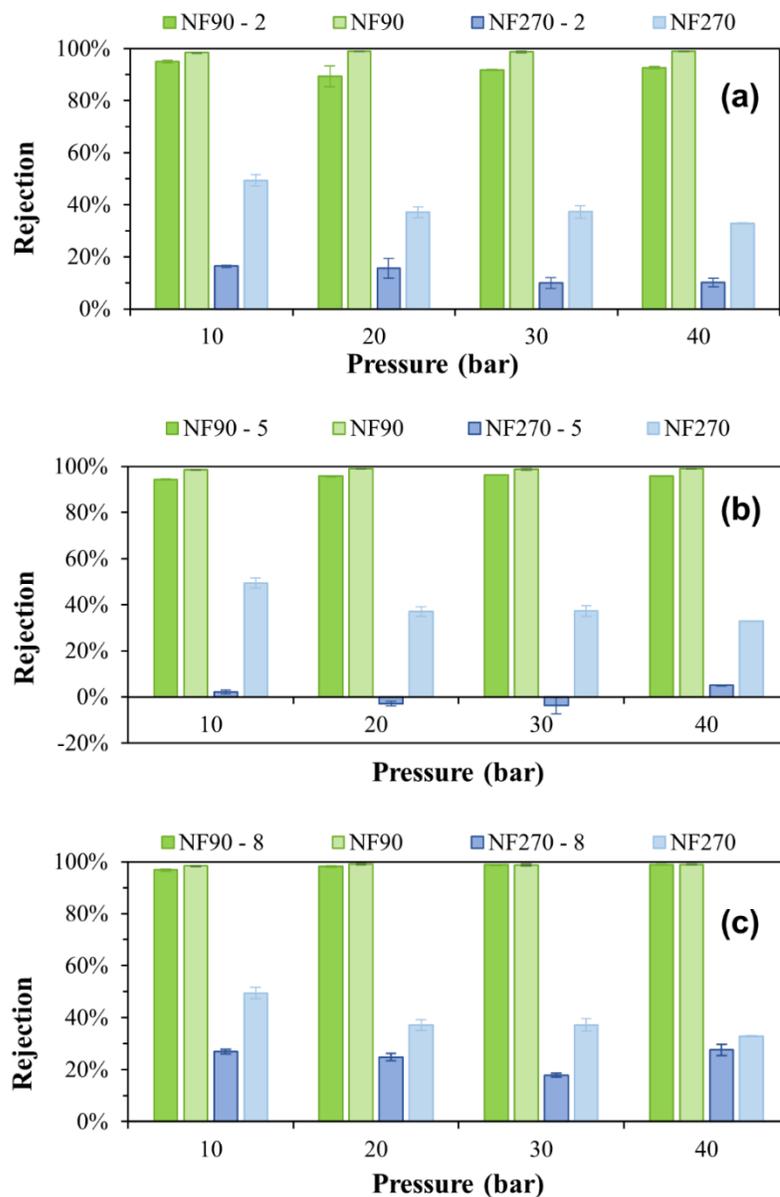


Figura III-6 Rechazo de cloruro de las membranas comerciales NF90 y NF270 modificadas número 2 (a), 5 (b) y 8 (c) en función de la presión para una solución modelo de NaCl (1000 mg L⁻¹) y H₃BO₃ (4,5 mg L⁻¹).

Por último, los resultados del pH del permeado y del rechazo de H⁺ se muestran en la Figura III S- 7. El pH de la solución modelo de alimentación fue cercano a $5,6 \pm 0,4$ para todos los experimentos realizados. A partir de la Figura III S- 7 a, los resultados de pH para cada modificación realizada en la membrana NF270 mostraron una ligera variación a lo largo del rango

Capítulo III – Modificación superficial de membranas de nanofiltración mediante redes poliméricas interpenetradas y su evaluación en la desalinización de agua

de presión estudiado (5,67 - 5,45), mientras que la NF90 presentó variaciones más significativas dependiendo del tipo de modificación empleada (7,07 - 5,45). Los rechazos de iones H^+ son coherentes con los resultados observados en solución de cloruro (ver Figura III-6) para las modificaciones NF270. El rechazo de iones por NF puede explicarse por efectos estéricos, de exclusión de carga o Donnan, y dieléctricos. El predominio de una exclusión sobre otra puede variar dependiendo de las condiciones experimentales empleadas [43]. En el caso de soluciones diluidas, efectos como la repulsión por carga y los efectos estéricos podrían dominar el rechazo [44]. En el caso de la exclusión estérica, ambos iones (H^+ y Cl^-) poseen radios hidratados pequeños (0,33 y 0,224 nm, respectivamente) en comparación con los radios de poro de 0,69 y 0,87 nm para la NF90 y la NF270, respectivamente [45]. Por lo tanto, los resultados de ambas membranas comerciales (véanse las Figuras 6 y 5S) coinciden con el rechazo estérico. Para las membranas modificadas, los rechazos mostraron que las modificaciones de la membrana NF270 afectaron al tamaño de los poros, mientras que la NF90 no mostró cambios significativos. La repulsión electrostática y/o el efecto Donnan también afectaron principalmente a las modificaciones de la NF270 debido al rechazo de H^+ observado en la Figura III S- 7. El elevado paso de iones H^+ a través de la membrana provocó un aumento de la permeación de iones cloruro para mantener la electroneutralidad a ambos lados de la membrana [32, 43, 44]. Por lo tanto, el rechazo observado para las membranas comerciales y modificadas es coherente con los resultados de los valores de H^+ y Cl^- .

3.3.2.4 Filtración de agua de mar

La permeabilidad y el rechazo de las membranas sin modificar y modificadas se muestran en la Figura III-7 a y b, respectivamente. Para el flujo de permeado, las modificaciones NF270 mostraron un aumento entre 234 y 339% en comparación con la membrana comercial, mientras que las modificaciones NF90 disminuyeron entre 30 y 40% en comparación con la membrana comercial. Para las modificaciones NF90, los resultados no fueron muy satisfactorios en comparación con los obtenidos para la solución modelo presentada en la Figura III-5 a. Sin embargo, la disminución de la permeabilidad de la membrana no modificada está dentro del rango aceptable en comparación con la membrana no modificada, considerando el efecto de la presión osmótica del agua de mar ($\Delta\pi = 29,7$ bar) frente a una solución modelo ($\Delta\pi = 0,49$ bar).

Capítulo III – Modificación superficial de membranas de nanofiltración mediante redes poliméricas interpenetradas y su evaluación en la desalinización de agua

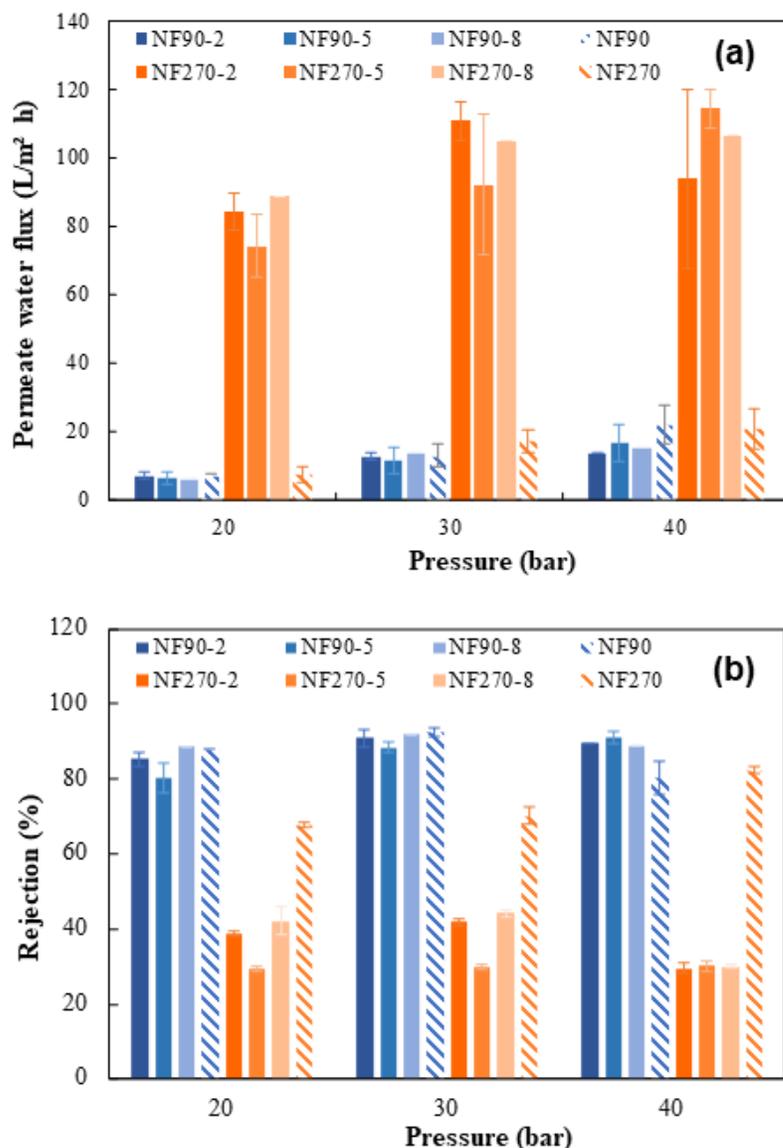


Figura III-7 (a) Densidad de flujo de permeado de las membranas comerciales y modificadas NF90 y NF270 en función de la presión de operación para el tratamiento de agua de mar (b) Rechazo por conductividad de las membranas comerciales y modificadas NF90 y NF270.

En cuanto al rechazo de iones, tanto las modificaciones NF90 como NF270 coinciden con los resultados observados en la solución modelo (véase la Figura III-5 b y d frente a la Figura III-7 b). El rechazo de especies para las membranas NF90 modificadas mantiene un valor similar al de la membrana no modificada, lo que indica un buen rendimiento de los grupos funcionales

Capítulo III – Modificación superficial de membranas de nanofiltración mediante redes poliméricas interpenetradas y su evaluación en la desalinización de agua

incorporados a la membrana. Sin embargo, futuros ensayos experimentales de flujo cruzado podrían resolver los problemas asociados a la concentración por polarización en la membrana, aumentando la capacidad de rechazo de las membranas NF90 modificadas. En el caso de la NF270, los resultados de rechazo de especies son congruentes con los obtenidos por flujo de permeado (ver Figura III-7 a). Un flujo de permeado elevado permite el paso de más especies a través de la membrana debido al efecto convectivo causado por la presión de funcionamiento. El rechazo medio obtenido por las modificaciones de la NF270 fue del 34,53%, mientras que la membrana no modificada obtuvo un rechazo del 74,09%. Al igual que con las membranas anteriores, futuros experimentos de flujo cruzado podrían aumentar el rechazo de especies.

3.4 Conclusiones

La interpenetración de las redes poliméricas mejoró la eficacia de permeabilidad de las membranas comerciales, manteniendo la retención de iones monovalentes, como el cloruro, en valores aceptables.

Los análisis superficiales y químicos realizados en las membranas modificadas confirman la modificación superficial por cambios en la morfología, rugosidad y aumento de intensidades y aparición de nuevos picos en los espectros FTIR-ATR.

El análisis estadístico realizado indicó como mejores modificaciones que maximizan la permeabilidad al agua destilada son las combinaciones 2 (0,13 M CIAPTA - 0,07 M GMA-NMG), 5 (0,07 M CIAPTA - 0,07 M GMA-NMG - 0,07 M APSA) y 8 (0,13 M GMA-NMG - 0,07 M APSA). Sin embargo, la modificación 0,13 M CIAPTA - 0,07 M GMA-NMG demostró un mejor rendimiento en el tratamiento de la solución salina modelo, consiguiendo un mayor aumento de la permeabilidad y manteniendo estables los rechazos iónicos en comparación con las membranas comerciales.

La sinergia de los polímeros con la red estructural de la membrana comercial de poliamida consiguió mejorar las propiedades de producción de agua sin sacrificar el rendimiento de separación. Este tipo de estrategia proporciona una solución para desarrollar membranas con mayor permeabilidad, reduciendo los costos asociados al consumo eléctrico (menor presión) manteniendo la productividad de la desalación. Asimismo, también se reducen los costos de

Capítulo III – Modificación superficial de membranas de nanofiltración mediante redes poliméricas interpenetradas y su evaluación en la desalinización de agua

adquisición y sustitución de membranas dentro de los costos totales relacionados con las plantas desalinizadoras de agua de mar.

3.4.1 Información complementaria (en Anexos)

La siguiente información puede encontrarse en el Anexo IV: caracterización espectroscópica de GMA, NMG y GMA-NMG, imágenes de rugosidad para membranas vírgenes y modificadas, análisis estadísticos de los resultados de permeado, y resultados de pH de permeado y rechazo de H⁺.

3.5 Referencias

- [1] Jiang, L.; Lu, X.-Y.; Geng, Y.-Z.; Jia, Z.-Q.; An, Q.-F.; Bruggen, B. V. Facile preparation of Porous aromatic frameworks PAF-56 membranes for nanofiltration of dyes solutions. *Separation and Purification Technology* 2022, 280. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2021.119845>.
- [2] Li, J.; Zhu, X.; Cheng, X.; Wang, J.; Zhou, W.; Lai, C.; Wu, D.; Chen, F.; Tan, F.; Liang, H. Poly(vinylidene fluoride) Substrate-Supported Polyamide Membrane for High-Temperature Water Nanofiltration. *ACS Applied Polymer Materials* 2022, 4 (5), 3820-3832. DOI: 10.1021/acsapm.2c00277.
- [3] Fini, M. N.; Zhu, J. Y.; Van der Bruggen, B.; Madsen, H. T.; Muff, J. Preparation, characterization and scaling propensity study of a dopamine incorporated RO/FO TFC membrane for pesticide removal. *J Membrane Sci* 2020, 612. DOI: ARTN 118458 10.1016/j.memsci.2020.118458.
- [4] Zhang, Y.; Li, X.; Wang, Z.; Wang, J. A novel method of fabricating anti-biofouling nanofiltration membrane with almost no potential to induce antimicrobial resistance in bacteria. *Sep Purif Technol* 2022, 288, 120710. DOI: 10.1016/j.seppur.2022.120710 (accessed 2022-05-05T20:10:01).
- [5] Bhoje, R.; Ghosh, A. K.; Nemade, P. R. Development of Performance-Enhanced Graphene Oxide-Based Nanostructured Thin-Film Composite Seawater Reverse Osmosis Membranes. *ACS Applied Polymer Materials* 2022, 4 (3), 2149-2159. DOI: 10.1021/acsapm.2c00094.
- [6] Paul, M.; Jons, S. D. Chemistry and fabrication of polymeric nanofiltration membranes: A review. *Polymer* 2016, 103, 417-456. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2016.07.085>.
- [7] Malaisamy, R.; Talla-Nwafo, A.; Jones, K. L. Polyelectrolyte modification of nanofiltration membrane for selective removal of monovalent anions. *Separation and Purification Technology* 2011, 77 (3), 367-374. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2011.01.005>.
- [8] Zhu, J.; Tian, M.; Hou, J.; Wang, J.; Lin, J.; Zhang, Y.; Liu, J.; Van der Bruggen, B. Surface zwitterionic functionalized graphene oxide for a novel loose nanofiltration membrane. *Journal of Materials Chemistry A* 2016, 4 (5), 1980-1990, 10.1039/C5TA08024J. DOI: 10.1039/C5TA08024J.

Capítulo III – Modificación superficial de membranas de nanofiltración mediante redes poliméricas interpenetradas y su evaluación en la desalinización de agua

- [9] Palencia, M.; Vera, M.; Rivas, B. L. Modification of ultrafiltration membranes via interpenetrating polymer networks for removal of boron from aqueous solution. *J Membrane Sci* 2014, 466, 192-199. DOI: 10.1016/j.memsci.2014.05.003.
- [10] Dragan, E. S. Design and applications of interpenetrating polymer network hydrogels. A review. *Chemical Engineering Journal* 2014, 243, 572-590. DOI: 10.1016/j.cej.2014.01.065.
- [11] Panda, S. R.; Bhandaru, N.; Mukherjee, R.; De, S. Ultrafiltration of oily waste water: Contribution of surface roughness in membrane properties and fouling characteristics of polyacrylonitrile membranes. *The Canadian Journal of Chemical Engineering* 2015, 93 (11), 2031-2042. DOI: 10.1002/cjce.22313.
- [12] Palencia, M.; Vera, M.; Combatt, E. Polymer networks based in (4-vinylbenzyl)-N-methyl-D-glucamine supported on microporous polypropylene layers with retention boron capacity. *Journal of Applied Polymer Science* 2014, 131 (16). DOI: doi:10.1002/app.40653.
- [13] Santander, P.; Rivas, B. L.; Urbano, B. F.; Yılmaz İpek, İ.; Özkula, G.; Arda, M.; Yüksel, M.; Bryjak, M.; Kozlecki, T.; Kabay, N. Removal of boron from geothermal water by a novel boron selective resin. *Desalination* 2013, 310, 102-108. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.desal.2012.08.026>.
- [14] Santander, I. P.; Rivas, B. L.; Urbano, B.; Leiton, L.; İpek, İ. Y.; Yüksel, M.; Kabay, N.; Bryjak, M. Removal of Cr(VI) by a chelating resin containing N-methyl-d-glucamine. *Polymer Bulletin* 2014, 71 (7), 1813-1825. DOI: 10.1007/s00289-014-1156-8.
- [15] Zhu, M.-M.; Fang, Y.; Chen, Y.-C.; Lei, Y.-Q.; Fang, L.-F.; Zhu, B.-K.; Matsuyama, H. Antifouling and antibacterial behavior of membranes containing quaternary ammonium and zwitterionic polymers. *Journal of Colloid and Interface Science* 2021, 584, 225-235. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2020.09.041>.
- [16] Kusku, O.; Rivas, B. L.; Urbano, B. F.; Arda, M.; Kabay, N.; Bryjak, M. A comparative study of removal of Cr(VI) by ion exchange resins bearing quaternary ammonium groups. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology* 2014, 89 (6), 851-857. DOI: 10.1002/jctb.4320.
- [17] Sánchez, J.; Butter, B.; Rivas, B. L. Biopolymers Applied To Remove Metal Ions Through Ultrafiltration. A review. *Journal of the Chilean Chemical Society* 2020, 65, 5004-5010.

Capítulo III – Modificación superficial de membranas de nanofiltración mediante redes poliméricas interpenetradas y su evaluación en la desalinización de agua

- [18] Sánchez, J.; Rodríguez, C.; Oyarce, E.; Rivas, B. L. Removal of chromium ions by functional polymers in conjunction with ultrafiltration membranes. *J Pure and Applied Chemistry* 2020, 92 (6), 883-896. DOI: doi:10.1515/pac-2019-1103.
- [19] Bellona, C.; Drewes, J. E. The role of membrane surface charge and solute physico-chemical properties in the rejection of organic acids by NF membranes. *J Membrane Sci* 2005, 249 (1-2), 227-234. DOI: 10.1016/j.memsci.2004.09.041.
- [20] Toledo, L.; Rivas, B. L.; Urbano, B. F.; Sánchez, J. Novel N-methyl-D-glucamine-based water-soluble polymer and its potential application in the removal of arsenic. *Separation and Purification Technology* 2013, 103, 1-7. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2012.10.022>.
- [21] Luo, J.; Wan, Y. Effects of pH and salt on nanofiltration—a critical review. *J Membrane Sci* 2013, 438, 18-28. DOI: 10.1016/j.memsci.2013.03.029.
- [22] Palacio, D. A.; Urbano, B. F.; Rivas, B. L. Polyelectrolyte nanocomposite hydrogels filled with cationic and anionic clays. *Carbohydrate Polymers* 2020, 232, 115824. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2019.115824>.
- [23] Crispim, E. G.; Piai, J. F.; Fajardo, A. R.; Ramos, E. R. F.; Nakamura, T. U.; Nakamura, C. V.; Rubira, A. F.; Muniz, E. C. Hydrogels based on chemically modified poly(vinyl alcohol) (PVA-GMA) and PVA-GMA/chondroitin sulfate: Preparation and characterization. *Express Polymer Letters* 2012, 6 (5), 383-395. DOI: 10.3144/expresspolymlett.2012.41.
- [24] Palacio, D. A.; Urbano, B. F.; Palencia, M.; Rivas, B. L. Preparation of alkylated chitosan-based polyelectrolyte hydrogels: The effect of monomer charge on polymerization. *European Polymer Journal* 2019, 118, 551-560. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2019.06.024>.
- [25] Vieira, G. S.; Moreira, F. K. V.; Matsumoto, R. L. S.; Michelon, M.; Filho, F. M.; Hubinger, M. D. Influence of nanofiltration membrane features on enrichment of jussara ethanolic extract (*Euterpe edulis*) in anthocyanins. *Journal of Food Engineering* 2018, 226, 31-41. DOI: 10.1016/j.jfoodeng.2018.01.013.
- [26] Vatanpour, V.; Zoqi, N. Surface modification of commercial seawater reverse osmosis membranes by grafting of hydrophilic monomer blended with carboxylated multiwalled carbon nanotubes. *Appl Surf Sci* 2017, 396, 1478-1489. DOI: 10.1016/j.apsusc.2016.11.195.

Capítulo III – Modificación superficial de membranas de nanofiltración mediante redes poliméricas interpenetradas y su evaluación en la desalinización de agua

- [27] Sabbatini, L.; De Giglio, E. Polymer surface characterization; Walter de Gruyter GmbH & Co KG, 2022.
- [28] Tang, C. Y.; Kwon, Y.-N.; Leckie, J. O. Effect of membrane chemistry and coating layer on physiochemical properties of thin film composite polyamide RO and NF membranes: I. FTIR and XPS characterization of polyamide and coating layer chemistry. *Desalination* 2009, 242 (1), 149-167. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.desal.2008.04.003>.
- [29] Okutan, M.; Yavuz, E.; Ahlatcıođlu Özerol, E.; Şenkal, B. F.; Yalçın, O.; Yıldız, A. Impedance spectroscopy of polyaniline coated hydrogel. *Polymer Bulletin* 2021, 78 (8), 4473-4486. DOI: 10.1007/s00289-020-03295-0.
- [30] Tapiero, Y.; Sánchez, J.; Rivas, B. L. Ion-selective interpenetrating polymer networks supported inside polypropylene microporous membranes for the removal of chromium ions from aqueous media. *Polymer Bulletin* 2016, 73 (4), 989-1013. DOI: 10.1007/s00289-015-1531-0 (accessed 2022-11-10T01:59:05).
- [31] Constantin, M.; Mihalcea, I.; Oanea, I.; Harabagiu, V.; Fundueanu, G. Studies on graft copolymerization of 3-acrylamidopropyl trimethylammonium chloride on pullulan. *Carbohydrate Polymers* 2011, 84 (3), 926-932. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2010.12.043>.
- [32] Pino, L.; Vargas, C.; Schwarz, A.; Borquez, R. Influence of operating conditions on the removal of metals and sulfate from copper acid mine drainage by nanofiltration. *Chem Eng J* 2018, 345, 114-125. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.03.070>.
- [33] Artuđ, G. Modelling and simulation of nanofiltration membranes. Technical University Hamburg-Harburg, Cuvillier Verlag, Göttingen, Germany, 2007.
- [34] López-Muñoz, M. J.; Sotto, A.; Arsuaga, J. M.; Van der Bruggen, B. Influence of membrane, solute and solution properties on the retention of phenolic compounds in aqueous solution by nanofiltration membranes. *Sep Purif Technol* 2009, 66 (1), 194-201. DOI: 10.1016/j.seppur.2008.11.001.
- [35] Zheng, J.; Li, Y.; Xu, D.; Zhao, R.; Liu, Y.; Li, G.; Gao, Q.; Zhang, X.; Volodine, A.; Van Der Bruggen, B. Facile fabrication of a positively charged nanofiltration membrane for heavy metal and dye removal. *Sep Purif Technol* 2022, 282, 120155. DOI: 10.1016/j.seppur.2021.120155 (accessed 2022-05-05T20:05:23).

Capítulo III – Modificación superficial de membranas de nanofiltración mediante redes poliméricas interpenetradas y su evaluación en la desalinización de agua

- [36] Tapiero, Y.; Sánchez, J.; Rivas, B. L. Interpenetrating polymers supported on microporous polypropylene membranes for the transport of chromium ions. *Chinese Journal of Chemical Engineering* 2017, 25 (7), 938-946. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cjche.2016.12.011>.
- [37] Wang, J.; Wang, Z.; Liu, Y.; Wang, J.; Wang, S. Surface modification of NF membrane with zwitterionic polymer to improve anti-biofouling property. *Journal of Membrane Science* 2016, 514, 407-417. DOI: 10.1016/j.memsci.2016.05.014.
- [38] Li, Y.; Wong, E.; Mai, Z.; Van der Bruggen, B. Fabrication of composite polyamide/Kevlar aramid nanofiber nanofiltration membranes with high permselectivity in water desalination. *J Membrane Sci* 2019, 592. DOI: 10.1016/j.memsci.2019.117396.
- [39] Nicolini, J. V.; Borges, C. P.; Ferraz, H. C. Selective rejection of ions and correlation with surface properties of nanofiltration membranes. *Separation and Purification Technology* 2016, 171, 238-247. DOI: 10.1016/j.seppur.2016.07.042.
- [40] Bruni, L.; Bandini, S. The role of the electrolyte on the mechanism of charge formation in polyamide nanofiltration membranes☆. *J Membrane Sci* 2008, 308 (1-2), 136-151. DOI: 10.1016/j.memsci.2007.09.061.
- [41] Andalaft, J.; Schwarz, A.; Pino, L.; Fuentes, P.; Bórquez, R.; Aybar, M. Assessment and Modeling of Nanofiltration of Acid Mine Drainage. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 2018, 57 (43), 14727-14739. DOI: 10.1021/acs.iecr.8b03576.
- [42] Bandini, S. Modelling the mechanism of charge formation in NF membranes: Theory and application. *J Membrane Sci* 2005, 264 (1-2), 75-86. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2005.03.055>.
- [43] Wadekar, S. S.; Vidic, R. D. Influence of Active Layer on Separation Potentials of Nanofiltration Membranes for Inorganic Ions. *Environmental science & technology* 2017, 51 (10), 5658-5665. DOI: 10.1021/acs.est.6b05973.
- [44] Pino-Soto, L.; Schwarz, A.; Vargas, C.; Saravia, F.; Horn, H.; Bórquez, R. Influence of multivalent-electrolyte metal solutions on the superficial properties and performance of a polyamide nanofiltration membrane. *Sep Purif Technol* 2021, 272. DOI: 10.1016/j.seppur.2021.118846.

Capítulo III – Modificación superficial de membranas de nanofiltración mediante redes poliméricas interpenetradas y su evaluación en la desalinización de agua

[45] Marcus, Y. Thermodynamics of solvation of ions. Part 5.—Gibbs free energy of hydration at 298.15 K. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions* 1991, 87 (18), 2995-2999, 10.1039/FT9918702995. DOI: 10.1039/FT9918702995.

Capítulo IV

Modificación *in situ* de membranas de nanofiltración mediante nanotubos de carbono para el tratamiento de agua

Resumen

La modificación de las membranas de nanofiltración (NF) compuestas de película fina (TFC) para aumentar la permeabilidad y mejorar el rendimiento de separación sigue siendo un reto importante para la escasez de agua. El objetivo de este estudio fue mejorar la permeabilidad y la selectividad de dos membranas comerciales de nanofiltración de poliamida (PA), NF90 y la NF270, modificándolas con nanotubos de carbono (CNT) mediante crecimiento *in situ* asistido por microondas (MW). Para facilitar el proceso de crecimiento se utilizó el polímero conductor polipirrol (Ppy) y un catalizador de ferroceno. Los análisis químicos y morfológicos confirmaron la modificación de la superficie de ambas membranas. La membrana NF270-Ppy-CNT se seleccionó para las pruebas de rechazo de iones debido a su mayor permeabilidad en comparación con la NF90-Ppy-CNT. La membrana NF270 modificada mostró un aumento del 14% en el rechazo de iones manteniendo constante la permeabilidad al agua. Los resultados demostraron que es posible adherir CNT a una superficie polimérica sin comprometer sus propiedades funcionales. Se empleó el modelo de *Spielger-Kedem* para modelar el rechazo y el flujo de permeado de las membranas NF270-Ppy-CNT y NF270, lo que indica que el transporte difusivo contribuye a la modificación para aumentar el rechazo del NaCl. El presente estudio ofrece un enfoque prometedor para la modificación de membranas mediante el crecimiento *in situ* de CNT con el fin de mejorar su rendimiento en aplicaciones de tratamiento de aguas, como la desalinización.

Palabras claves

Filtración por membranas, Nanotubos de carbono, modificación de nanofiltración, modelo *Spielger-Kedem*, *Poptube*.

4.1 Introducción

En los últimos años, la tecnología de separación basada en membranas se ha hecho cada vez más popular por su uso en el tratamiento de aguas residuales y la producción de agua potable [1,2]. Esto se debe a que la separación por membranas, especialmente las membranas poliméricas, ha demostrado numerosas ventajas, como una alta eficiencia de separación, bajo consumo de energía, modularidad, fácil adaptabilidad y bajo impacto ambiental [3-6]. En particular, las membranas de nanofiltración (NF) rechazan las sales multivalentes y las moléculas orgánicas

(>200 Da) [7], lo que las convierte en una tecnología ideal para el tratamiento rentable del agua de mar con una alta eficiencia en comparación con la ósmosis inversa (OI) [5,8,9]. La membrana de NF más común es la membrana de poliamida compuesta de película fina (TFC) [7,10], que actúa como capa activa y está soportada por polisulfona (centro) y poliéster (fondo). Aunque las membranas TFC presentan un buen rendimiento de separación, sigue habiendo interés en mejorar sus propiedades, como la separación de iones monovalentes, sin sacrificar significativamente la permeabilidad de la membrana para la producción de agua.

Recientemente, los métodos para modificar las membranas con nanotubos de carbono (CNT) han atraído la atención debido a sus propiedades únicas, como la resistencia mecánica, la inercia química, la conductividad y las excelentes propiedades de transporte de agua [11,12]. La modificación de la superficie con CNT mejora la permeabilidad al agua y aumenta las propiedades antiincrustantes y la selectividad [11,13].

En general, las membranas de CNT pueden clasificarse en dos categorías de fabricación: (1) membranas de CNT alineados verticalmente (VA-CNT) y (2) membranas de *mixed*-CNT (*composite*) [14,15]. En las membranas VA-CNT, los nanotubos se disponen verticalmente en línea recta, perpendicular a la superficie de la membrana. En las membranas de *mixed* - CNT, los CNT pre-elaborados se incrustan en una matriz polimérica como la poliamida (PA). Una ventaja significativa de las VA-CNT es que los canales de nanotubos facilitan el flujo de agua a través de los tubos. Sin embargo, su fabricación es compleja a escala comercial [14-16]. Por otro lado, las membranas *mixed* -CNT tienen un procedimiento relativamente sencillo, similar a la elaboración actual de las membranas TFC [17].

La *mixed* - CNT se elabora principalmente para mejorar las propiedades de las membranas de ultrafiltración. Estudios anteriores informan que la incorporación de suspensiones de CNT mediante técnicas como la inversión de fases [18,19], la mezcla de soluciones [20,21], la polimerización coloidal y la precipitación *in situ* [1,22-24], la polimerización capa a capa [25] y la polimerización interfacial [26,27]. Se ha demostrado que estos métodos mejoran el rendimiento de la filtración. Sin embargo, en algunos estudios se ha observado una disminución significativa de la selectividad y la estabilidad mecánica de las membranas. Este resultado se debe a la disminución del grado de reticulación del polímero, a una distribución aleatoria de los CNT en la

Capítulo IV - Modificación *in situ* de membranas de nanofiltración mediante nanotubos de carbono para el tratamiento de agua

capa activa y a problemas con la adhesión del soporte microporoso. Además, estos métodos han mostrado una baja reproducibilidad y elevados costos de producción [15,19,27,28].

Con el fin de optimizar las modificaciones de membranas por CNTs, el presente estudio propone una novedosa modificación que permite la incorporación *in-situ* de CNTs en las membranas. Este método, denominado *Poptube*, fue desarrollado por Zhang y Liu [29], y propone la modificación de una superficie mediante el empleo de un polímero conductor, un sustrato sólido y la irradiación de microondas (MW). Esta última es absorbida por un catalizador para aumentar localmente la temperatura e inducir el crecimiento de los CNT [30].

El proceso de síntesis puede dividirse en (1) el desarrollo de las partículas de catalizador y la nucleación de los CNT; y (2) el crecimiento y el alargamiento de las fibras [30]. El crecimiento de los CNT comienza en la superficie del catalizador después de que éste se sature con iones de carbono. La longitud y la densidad de los CNT pueden controlarse mediante un crecimiento en varias etapas o añadiendo pequeñas moléculas orgánicas, como hexano o piridina [31]. Las partículas catalizadoras de Fe-C se elevan a las cabezas de los nanotubos. El fenómeno de maduración de Ostwald puede explicar la disipación de estas partículas catalizadoras, que pueden desplazarse por interdifusión entre átomos [31]. Los polímeros conductores tienen enlaces alternados dobles y simples. Estas estructuras conjugadas tienen la propiedad de tener orbitales electrónicos π extendidos por toda la red, es decir, electrones con libertad de movimiento que permiten la conducción de electricidad en la cadena polimérica [32].

La principal diferencia con otras técnicas, como la membrana TFC de poliamida embebida en CNT mediante polimerización interfacial, es que *Poptube* es más rápida y tiene un costo de producción menor. Otros métodos de modificación son complejos y utilizan equipos caros, protección con gas inerte, sistema de vacío o múltiples procesos en serie [29,33,34]. Este método se ha aplicado a materiales como el poliéster (*Kevlar*), el cuarzo, el vidrio y el cemento, pero éste es el primer estudio que implica el crecimiento de *Poptube* en un soporte de filtración [33,35,36]. Por último, el objetivo de este estudio fue realizar el crecimiento *in situ* de nanotubos de carbono (CNT) en la superficie de poliamida de membranas de nanofiltración (NF) disponibles en el mercado. La modificación se llevó a cabo utilizando el polímero conductor polipirrol (Ppy) y ferroceno como precursores para el crecimiento rápido de CNTs. El Ppy fue seleccionado debido a sus propiedades inherentes como material biocompatible, inerte, no tóxico y estable, lo que lo

convierte en un material seguro para la generación de agua potable. La membrana obtenida se caracterizó en términos de morfología superficial, química, hidrofobicidad, rendimiento de filtración, rechazo de especies y composición química.

4.2 Materiales y métodos

4.2.1 Materiales

Se utilizaron las membranas de NF de TFC comerciales NF90 y NF270 (Dow Chemical, Midland, MI, EE. UU.). Las membranas TFC constan de una capa activa de poliamida, una capa intermedia de polisulfona microporosa y una capa de soporte de poliéster. La diferencia entre estas dos membranas TFC es la composición de la capa activa. Los detalles de sus propiedades se pueden encontrar en investigaciones anteriores llevadas a cabo por nuestro grupo de investigación [5].

Para el crecimiento *in situ* de nanotubos de carbono se utilizó pirrol (98%), ácido férrico hexahidratado (97%), anaranjado de metilo, ferroceno (98%), etanol (99,8%), metanol (99,8%) y HCl (37%). Todos los reactivos se adquirieron en Sigma-Aldrich, St. Louis, MO, EE. UU. Se utilizó propilparabeno para el prelavado de las membranas.

4.2.2 Síntesis *in situ* de nanotubos de carbono

Las membranas se lavaron previamente con propilparabeno y se sometieron a radiación ultravioleta durante 30 s. Posteriormente, las membranas se secaron y se lavaron con agua destilada (9 μ S/cm).

La síntesis de Ppy se evaluó adaptando métodos previamente definidos por Bober, et al. [37], Zhao, et al. [26], y Hazarika, et al. [33]. Para investigar la formación de nanotubos de Ppy, las membranas se sumergieron en una solución de pirrol en presencia de metanol, HCl o anaranjado de metilo durante 2 h. A continuación, se añadió FeCl₃ para formar una solución final de 5 mM de pirrol, 5 mM de naranja de metilo y 50 mM de FeCl₃. La solución se mantuvo durante 2 h con agitación suave y luego se mantuvo durante 24 h a temperatura ambiente.

La síntesis de los nanotubos de carbono se realizó siguiendo la metodología descrita por Zhang y Liu [29]. El metaloceno fue ferroceno (5 mM) con metanol como disolvente. La membrana se impregnó durante 30 min. Después, la membrana modificada se sometió a secado a 24 \pm 1 °C para eliminar el disolvente residual. A continuación, se irradió con un MW *inverter* (LG Smart inverter, Pekín, China) a 200 W durante 1 minuto (Figura IV-1).

Capítulo IV - Modificación *in situ* de membranas de nanofiltración mediante nanotubos de carbono para el tratamiento de agua

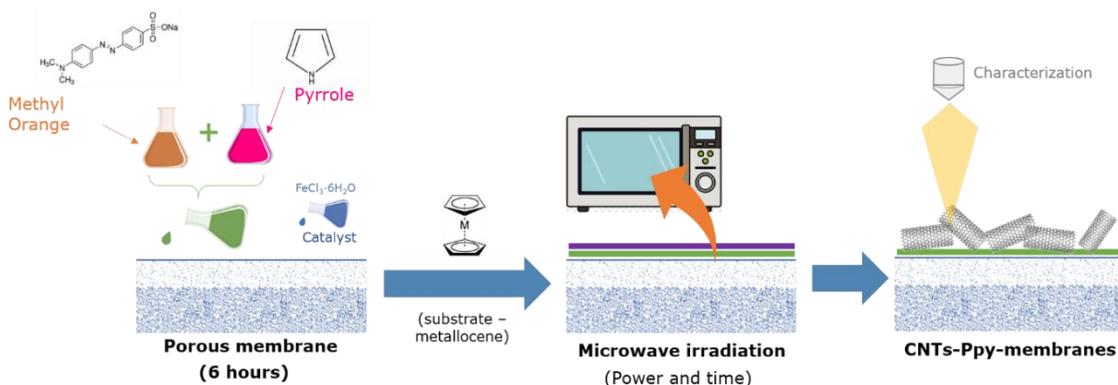


Figura IV-1 Diagrama esquemático de la metodología de crecimiento *in situ* de nanotubos en membranas comerciales.

4.2.3 Caracterización de la superficie de la membrana

Los cambios morfológicos superficiales se caracterizaron mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) con el equipo JEOL JSM-6390LV a un voltaje de 20 kV. Las muestras fueron previamente recubiertas con un blanco de oro utilizando un Sputter Coater 50/60 Hz marca SPI (Wate Chester, PA, USA). La rugosidad de las membranas se analizó con un microscopio de fuerza atómica (AFM; AC OmegaScope modo 1000 AIST-NT Inc., Novato, CA, EE.UU.) utilizando un método sin contacto. La hidrofiliicidad de la superficie de la membrana se midió mediante experimentos de ángulo de contacto (KRÜSS DSA25S *droplet shape analyzer*, Hamburgo, Alemania) utilizando 10 μ l de agua desionizada para medir los ángulos de contacto según la técnica de la gota sésil (*sessile drop*). Se utilizó la ecuación de Wenzel [38] para eliminar la contribución de la rugosidad en esta medición.

$$\mu_{obs} = \cos(\phi) = r \cos(\theta) \quad (1)$$

donde $\cos(\theta)$ como la humectabilidad intrínseca y r , como el factor de rugosidad o factor de Wenzel, se define como la relación entre el área real y el área proyectada de la superficie, que puede obtenerse con el análisis AFM.

La espectroscopia Raman con el equipo NT-MDT (modelo NTEGRA Spectra) se utilizó como técnica no destructiva para evaluar los depósitos realizados con un láser de 633 nm.

4.2.4 Medición de la permeabilidad del agua

Todas las pruebas de filtración se realizaron en una celda agitada de alta presión (Sterlitech HP4750, Auburn, WA, EE. UU.) con un área activa de membrana de $1.46 \times 10^{-3} \text{ m}^2$ (Figura IV S- 1). Los experimentos se realizaron a 24°C y 1200 rpm, y antes de cada experimento, las membranas se lavaron con agua destilada y se compactaron durante 1 hora a 30 bar.

La densidad de flujo del permeado es calculada según la Ecuación (2).

$$J_w = \frac{\Delta V}{A_m \cdot \Delta t} \quad (2)$$

donde $\Delta V/\Delta t$ es el volumen de permeado en el tiempo y A_m es el área efectiva de filtración. La constante de permeabilidad hidráulica (k_w) fue determinada mediante la siguiente expresión:

$$k_w = \frac{J_w}{\Delta P} \quad (3)$$

donde ΔP es la diferencia de presión operativa transmembrana. La siguiente expresión calcula el rechazo observado del soluto:

$$R_{ob} (\%) = \left(1 - \frac{C_{ps}}{C_{fs}} \right) \times 100 \quad (4)$$

donde C_{fs} es la conductividad del soluto en la alimentación, y C_{ps} es la conductividad del soluto en el permeado. El transporte de solutos a través de una membrana de nanofiltración puede describirse utilizando los principios de la termodinámica de no equilibrio, tratando la membrana como una caja negra. El modelo *Spiegler-Kedem* (SK) ha sido ampliamente utilizado para caracterizar la membrana en términos de dos únicos parámetros: el coeficiente de reflexión (σ) y la permeabilidad al soluto (P_s). Un sistema de dos componentes formado por un soluto y agua, donde J_w y J_s representan los flujos de agua y soluto, respectivamente, se puede describir como [39]:

$$J_w = k_w \cdot (\Delta P - \sigma \cdot \Delta \pi) \quad (5)$$

$$J_s = P_s \cdot \Delta C_s + (1 - \sigma) \cdot J_w \cdot C_{ms} \quad (6)$$

donde $\Delta \pi$ es la diferencia de presión osmótica de la solución, $\Delta C_s = C_{ms} - C_{ps}$, y C_{ms} es la concentración de soluto en la superficie de la membrana. Según la ecuación (6), el flujo de soluto es la suma de los términos difusivo y convectivo. La diferencia de presión osmótica ($\Delta \pi$) puede calcularse mediante la ecuación de *Vant-Hoff*:

Capítulo IV - Modificación *in situ* de membranas de nanofiltración mediante nanotubos de carbono para el tratamiento de agua

$$\Delta\pi = \frac{R_g T}{m} (C_{ms} - C_s) \quad (7)$$

donde R_g es la constante de los gases ideales, T es la temperatura y m es la masa molar del soluto. Según el modelo de *Spielger-Kedem*, el coeficiente de permeabilidad (P_s) y el coeficiente de reflexión (σ) pueden obtenerse resolviendo las siguientes ecuaciones [39]:

$$R_R = \sigma \frac{(1 - F)}{(1 - \sigma \cdot F)} \quad (8)$$

$$F = \exp\left(-\frac{1 - \sigma}{P_s} \cdot J_w\right) \quad (9)$$

donde F es un parámetro adimensional y R_R es el rechazo real del soluto. El rechazo real (R_R) también puede definirse como:

$$R_R (\%) = \left(1 - \frac{C_{ps}}{C_{ms}}\right) \times 100 \quad (10)$$

El modelo *Spielger-Kedem* relaciona la concentración de soluto en la membrana con la concentración de soluto en el permeado, lo que requiere la incorporación de la polarización de la concentración. Por lo tanto, es necesario combinar el modelo con la teoría de la película mediante una correlación que permita determinar el coeficiente de transferencia de masa (k_s). Este coeficiente de transferencia depende de factores como la velocidad de alimentación, la temperatura y la geometría. La relación entre la concentración de soluto en la superficie y en el permeado puede expresarse como [6]:

$$\frac{(C_{ms} - C_{ps})}{(C_{fs} - C_{ps})} = \exp\left(\frac{J_v}{k_s}\right) \quad (11)$$

donde k_s se define como:

$$k_s = \frac{D_{sw}}{\delta} \quad (12)$$

donde D_{sw} es el coeficiente de difusión del soluto y δ es el espesor de la capa de polarización por concentración. Por otro lado, el coeficiente de transferencia de masa se relaciona de la siguiente manera:

$$k_s = \frac{Sh \cdot D_{sw}}{r_{sc}} \quad (13)$$

donde r_{sc} es el radio de la celda agitada y Sh es el número de *Sherwood* [40]:

$$Sh = 0.285 \cdot Re^{0.55} Sc^{0.33} \quad (14)$$

Número de *Reynolds*:

$$Re = \frac{\rho \cdot \omega \cdot r_{sc}^2}{\mu} \quad (15)$$

Número de *Schmidt*:

$$Sc = \frac{\mu}{\rho \cdot D_{sw}} \quad (16)$$

Combinando ambos modelos, el rechazo observado puede expresarse como [41]:

$$\frac{R_{ob}}{1 - R_{ob}} = \frac{\sigma}{1 - \sigma} \left(1 - \exp\left(\frac{-J_v (1 - \sigma)}{P_s}\right) \right) \left(\exp\left(-\frac{J_v}{k_s}\right) \right) \quad (17)$$

El NaCl fue el ion monovalente utilizado como representante en este estudio para evaluar el rendimiento de rechazo de las membranas modificadas. Las pruebas se realizaron en el mismo equipo de celda agitada. Tras presurizar con agua destilada durante 1 h a 30 bar, el agua se sustituyó por una solución de NaCl (1000 mg/L). Las pruebas se realizaron en un amplio rango de presiones para representar las condiciones reales de funcionamiento.

4.3 Resultados y discusión

4.3.1 Síntesis, morfología y caracterización fisicoquímica de las membranas modificadas y de los nanotubos de carbono

La síntesis *in situ* de nanotubos de carbono se realizó mediante la técnica *Poptube*; por lo tanto, no requiere temperaturas excesivamente altas, a diferencia de la técnica de deposición química de vapor [29]. Para las membranas PA TFC, el tiempo y la potencia máxima en el horno MW se fijaron en 200 W y 60 s para evitar reacciones explosivas y daños en la superficie de la membrana (Figura IV S- 2).

El uso de Ppy como polímero conductor y su polimerización en la superficie de las membranas podría permitir una distribución más homogénea para el posterior crecimiento de CNTs. La síntesis de Ppy se evaluó en presencia de metanol, HCl y naranja de metilo. Las imágenes SEM muestran que la Ppy adquiere diferentes morfologías. Mientras que, en presencia de metanol y HCl, la Ppy polimeriza en forma globular, el naranja de metilo muestra una conformación nanotubular (Figura IV-2).

Capítulo IV - Modificación *in situ* de membranas de nanofiltración mediante nanotubos de carbono para el tratamiento de agua

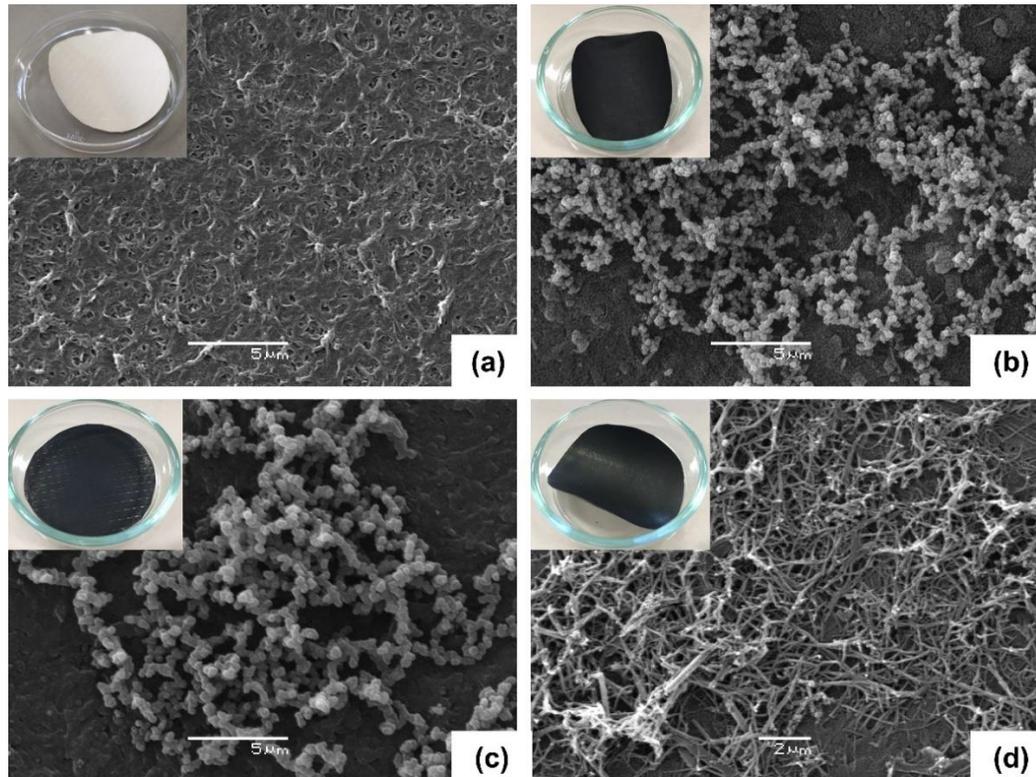


Figura IV-2 Imágenes SEM de (a) NF90 sin modificar, (b) NF90-Ppy en presencia de metanol, (c) HCl y (d) anaranjado de metilo. Los recuadros corresponden a la vista macroscópica de las membranas.

Como se ha mencionado en estudios anteriores, el pirrol, al oxidarse en presencia de anaranjado de metilo, polimeriza en nanotubos de Ppy en lugar de hacerlo en forma globular [37,42]. Los cambios morfológicos de nanotubos o nanofibras globulares a 1D son posibles debido a las condiciones de polimerización y a la introducción de aditivos en la reacción. En este caso, el Ppy sintetizado con naranja de metilo produce una morfología nanotubular 1D bien definida con una elevada relación de aspecto, alta conductividad y buena estabilidad medioambiental. La transición ácido-base de la sal de óxido de metilo pareciera estar asociada a la formación de objetos 1D [42]. Comparada con la estructura globular, la forma unidimensional del Ppy tiene una ventaja significativa; mejora la conductividad y posee un umbral de percolación más bajo. Esta conformación contribuye a una mejor distribución del calor, generando una distribución más homogénea de los nanotubos de carbono en la superficie [37,42,43].

Capítulo IV - Modificación *in situ* de membranas de nanofiltración mediante nanotubos de carbono para el tratamiento de agua

Muchos parámetros cuentan en el encapsulamiento de nanopartículas de hierro en el interior de los CNT, entre ellos: la viscosidad de las nanopartículas fundidas, la fuerza de fricción entre las paredes internas de los CNT y las nanopartículas de hierro atrapadas, la fuerza capilar de los nanotubos durante su crecimiento, y la tensión entre las distintas fuerzas y la presión sobre las nanopartículas de hierro debida al crecimiento de los nanotubos [33].

En la Figura IV-2 se muestra la caracterización SEM de la superficie de las membranas no modificadas (NF90 y NF270), las membranas con deposición de Ppy (NF90-Ppy y NF270-Ppy) y las membranas con nanotubos de carbono (NF90-Ppy-CNTs y NF270-Ppy-CNTs). Los resultados muestran que en la Figura IV-3 b y e el Ppy se polimerizó en forma de nanotubos para las membranas NF90 y NF270. Posteriormente, la adición de ferroceno desarrolla la síntesis de CNTs sobre una capa de Ppy (Figura IV-3 c y f). Finalmente, la síntesis de CNTs sobre la membrana es evidente; además, el crecimiento de nanoestructuras sobre un material polimérico delgado (~2 mm) supuso un reto importante, teniendo en cuenta la alta probabilidad de ignición del sustrato ante un cambio sustancial de temperatura de la reacción.

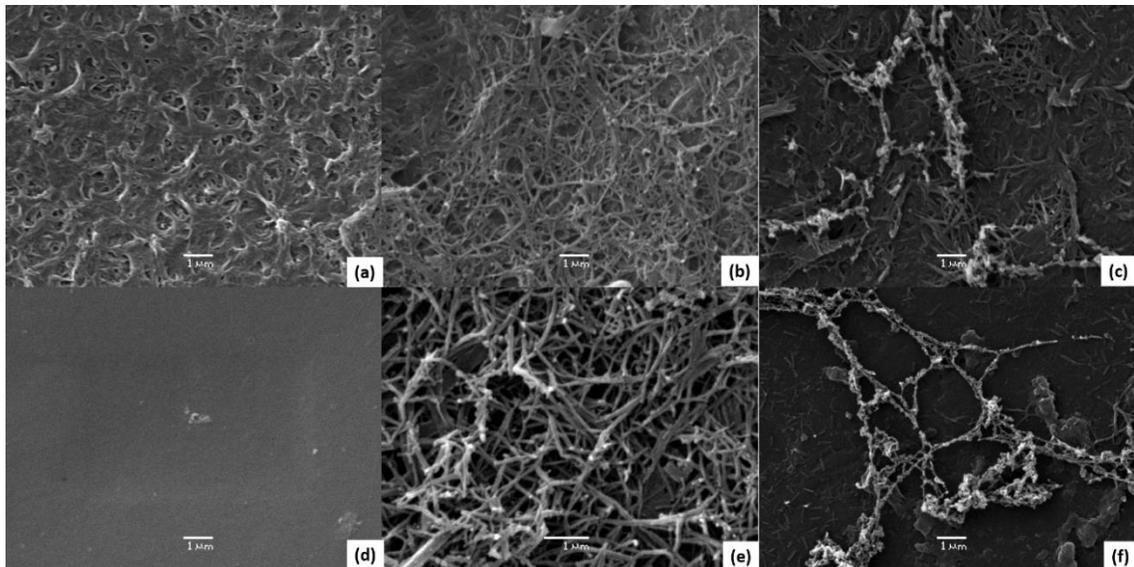


Figura IV-3 Imágenes SEM de las membranas modificadas. (a) NF90 sin modificar, (b) NF90-Ppy, (c) NF90-Ppy-CNTs, (d) NF270 sin modificar, (e) NF270-Ppy y (f) NF270-Ppy-CNTs.

Se realizaron mediciones de la rugosidad con tamaños de barrido de $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ para comparar los valores de RMS (valor cuadrático medio) y Ra (rugosidad media) de las membranas

Capítulo IV - Modificación *in situ* de membranas de nanofiltración mediante nanotubos de carbono para el tratamiento de agua

comerciales vírgenes NF270 y NF90 (Tabla IV-1 y Figura IV S- 3). El análisis de la rugosidad de la membrana reveló que NF270-Ppy-CNT presentó un aumento sustancial tanto del valor cuadrático medio (127%) como de la rugosidad media (155%) en comparación con NF270. Por el contrario, el NF90-Ppy-CNT mostró un aumento comparativamente menor del valor cuadrático medio (3%) y de la rugosidad media (1%) en comparación con el NF90 (Tabla IV-1). Según Wang, et al. [44], la interacción intermolecular más significativa entre los CNT y los compuestos aromáticos de la superficie de la membrana es la interacción de tipo pi-pi. Estos resultados se alinean con estudios previos sobre la estructura química de las membranas NF270 y NF90 [45,46], que establecieron que la membrana NF270 ofrece más sitios de interacción disponibles debido a su estructura semiaromática no recubierta. Otro factor que contribuye a la mayor modificación del NF270 sobre el NF90 es la rigidez de la membrana NF90 en comparación con la membrana NF270, principalmente debido a su naturaleza completamente aromática.

Tabla IV-1 Características superficiales de las membranas vírgenes y modificadas con CNT.

Membrana	RMS [nm]	Rugosidad Ra [nm]	Ángulo de Contacto, θ _w [°]
NF90-virgin	90.22	71.42	55.66 ± 1.78
NF270-virgin	35.00	24.90	32.77 ± 5.8
NF90-Ppy-CNT	93.19	70.84	81.02 ± 0.94
NF270-Ppy-CNT	79.46	63.46	74.87 ± 0.44

Los ángulos de contacto de las membranas NF90 y NF270 no modificadas fueron de 55,66 ± 1,78 y 32,77 ± 2,80, respectivamente, mientras que los de las membranas modificadas fueron de 81,02 ± 0,94 y 74,87 ± 0,44, para NF90-CNTs y NF270-CNTs, respectivamente (véase la Tabla IV-1 y la Figura IV S- 4). Los ángulos de contacto mostraron cambios significativos (45 y 128%) en comparación con las membranas no modificadas con pequeñas concentraciones de Ppy, lo que podría deberse a la incorporación de CNT hidrófobos. Shawky, et al. [20], y Wang, et al. [47] informaron de resultados similares cuando incorporaron CNT a membranas porosas. Sin embargo, el aumento de la concentración de CNT en una *mixed* -CNT suele provocar una

Capítulo IV - Modificación *in situ* de membranas de nanofiltración mediante nanotubos de carbono para el tratamiento de agua

disminución del ángulo de contacto, aumentando la permeabilidad y sacrificando ligeramente el rechazo de iones [15,19,22,24-28]. Estudios anteriores han demostrado que las superficies rugosas presentan mayores ángulos de contacto debido a las irregularidades de la superficie que impiden el movimiento del líquido, lo que provoca que las gotas queden suspendidas en las protuberancias de la superficie [48]. Estos resultados sugieren que la reducción observada en la energía superficial tras la modificación es probablemente el resultado de la sobresaturación de nanotubos, que contribuye a aumentar la rugosidad de la superficie [49,50]. Por otro lado, la superficie rugosa heterogénea hace que la gota de agua se deposite en el nanotubo y no en la superficie activa de la membrana, lo que da lugar a una superficie más hidrófoba que la original [47,50]. Vatanpour, et al. [51] observaron que el aumento de la concentración de nanotubos de carbono multipared oxidados (MWCNT) recubiertos con Ppy sobre una membrana de ultrafiltración de fluoruro de polivinilideno (PVDF) provocaba un aumento del ángulo de contacto. Sus resultados se relacionaron con el aumento de la rugosidad superficial debido a la aglomeración de MWCNTs en la superficie.

En la Figura IV-4 se muestran los espectros ATR-FTIR de la membrana y de las modificaciones seleccionadas. El rango de análisis utilizado refleja tanto la capa activa de PA como la capa de soporte de polisulfona de las membranas comerciales, ya que la señal FTIR tiene una penetración relativamente profunda (>300 nm) [45]. Por lo tanto, el análisis realizado de la modificación química de la superficie se realiza principalmente sobre las señales más relevantes. Las membranas comerciales NF90 y NF270 presentan picos entre 1545 y 1650 cm^{-1} de vibraciones de amina secundaria, amida aromática, amida I y amida II. Por otro lado, las membranas modificadas presentan picos en los números de onda ~ 920 , ~ 970 y $\sim 1045 \text{ cm}^{-1}$, relacionados con grupos C-O-C, vibración de estiramiento N-H y deformación C-H en el plano, respectivamente. Estos resultados demuestran la presencia de reacciones de oxidación de Ppy y CNT [43,52]. Es importante señalar que las bandas de poliamida sólo sufren pequeños cambios en sus posiciones e intensidades con la incorporación de nanotubos. Esto indica que la reacción forma una fina capa que no obstruye el soporte original, a diferencia de otras modificaciones de CNT [37].

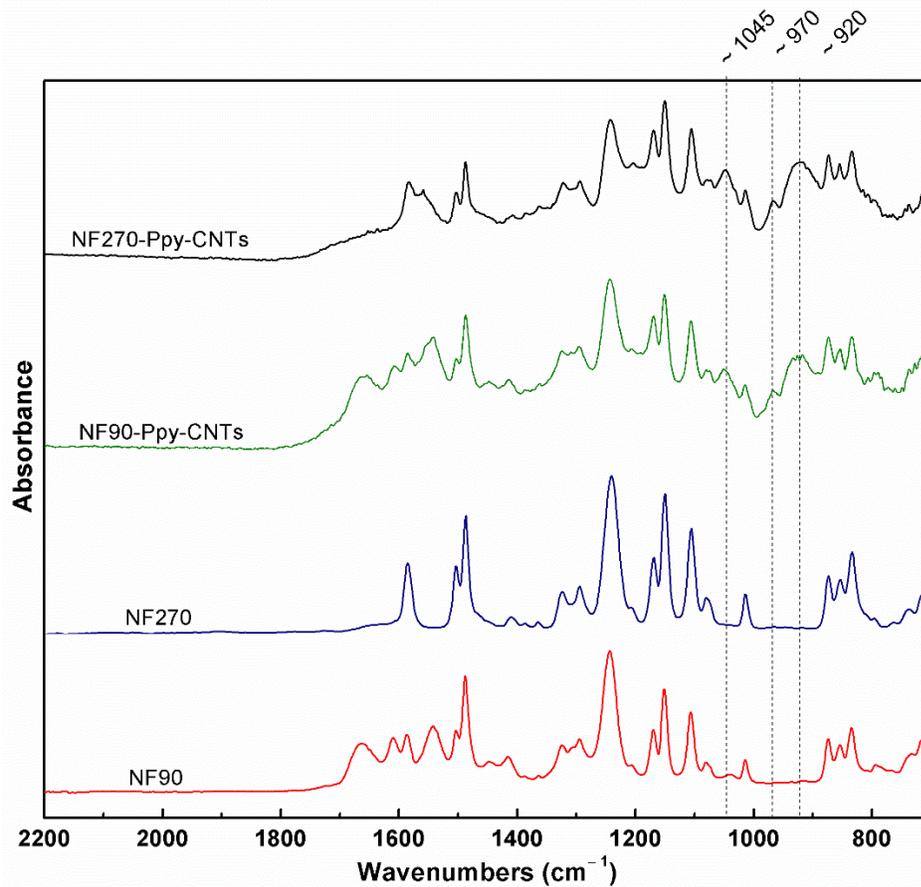


Figura IV-4 Espectros FTIR-ATR de las membranas vírgenes y modificadas.

Para confirmar aún más los cambios en los grupos funcionales de las membranas antes y después de la modificación, se realizó una caracterización del espectro RAMAN. En comparación con FTIR, el espectro RAMAN mostró cambios notables (Figura IV-5). Las membranas modificadas mostraron señales en torno a 920, 989, 1043 y 1410 cm^{-1} , características de la Ppy. Las señales a 920 y 989 cm^{-1} corresponden a la deformación del anillo asociada a cationes dicatiónicos (*bipolarons*) y radicales (*polarons*), respectivamente. Por último, la banda observada a 1043 cm^{-1} se atribuye a la deformación C-H en el plano y la señal en torno a 1410 cm^{-1} al estiramiento C-N del anillo de pirrol [53].

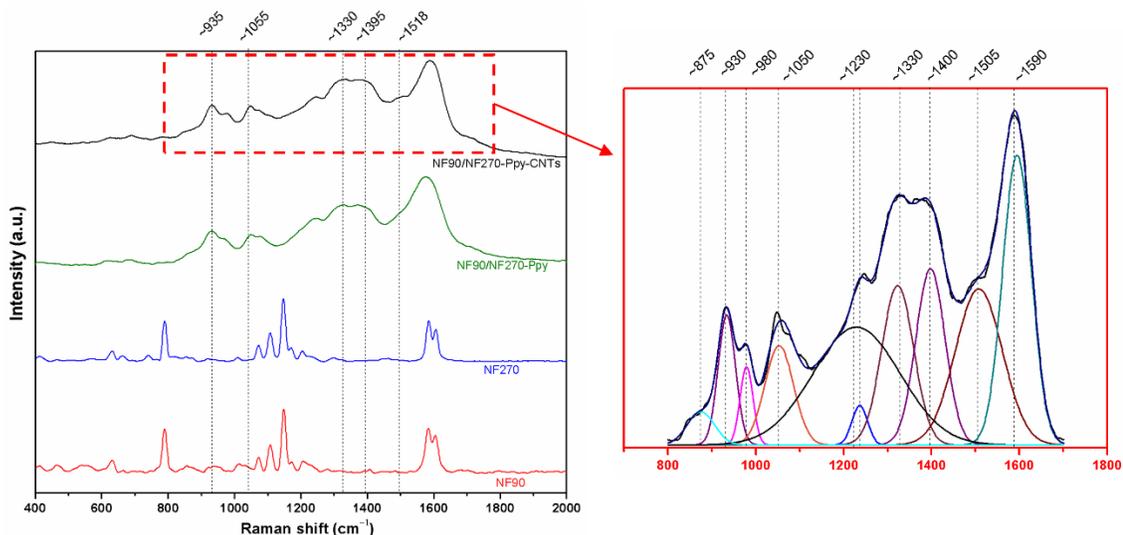


Figura IV-5 Espectro RAMAN de la membrana modificada mediante síntesis *in situ* de nanotubos de carbono. Gráfico de la derecha correspondiente a la deconvolución de los espectros de NF90/NF270-Ppy-CNTs en detalle.

Las señales RAMAN, correspondientes a la membrana y a los materiales carbonosos de Ppy y CNTs, se solapan. Debido a esto, se realizó una deconvolución de las señales utilizando formas de línea Lorentziana de la zona delimitada en rojo en la Figura IV-5. Los nanotubos de carbono presentan tres bandas típicas en el espectro RAMAN para 1,96 eV (633 nm) alrededor de 1324 cm^{-1} (banda D), 1606 cm^{-1} (banda G) asociada a la vibración en el plano del enlace C-C, y alrededor de 2646 cm^{-1} (banda G') atribuida al sobretono de la banda D [54]. La posición y la intensidad de las bandas D y G' dependen de la longitud de onda de la línea láser excitadora. La relación entre las intensidades de las bandas D y G (I_D/I_G) da como resultado 0,55, que es similar al 0,59 encontrado en estudios anteriores para la síntesis de CNT a partir de ferroceno [55].

4.3.2 Rendimiento de filtración y rechazo de iones de las membranas modificadas

Los experimentos de permeabilidad al agua tienen por objeto demostrar la capacidad y eficacia de filtración a través de la membrana. Los resultados obtenidos para ambas membranas modificadas se muestran en la Figura IV-6. El aumento del flujo de permeado con el aumento de la presión de funcionamiento coincide con otras publicaciones [56,57]. Es importante señalar que las membranas modificadas permiten presiones de trabajo típicas de las operaciones reales de una planta desalinizadora. Esta es una de las ventajas de trabajar con membranas comerciales

Capítulo IV - Modificación *in situ* de membranas de nanofiltración mediante nanotubos de carbono para el tratamiento de agua

como soporte estructural. La mayoría de los estudios en VA-CNT prueban sus experimentos de filtración por debajo de 8 bar debido a la falta de estabilidad mecánica para resistir las presiones de trabajo típicas de las plantas desaladoras [14-16].

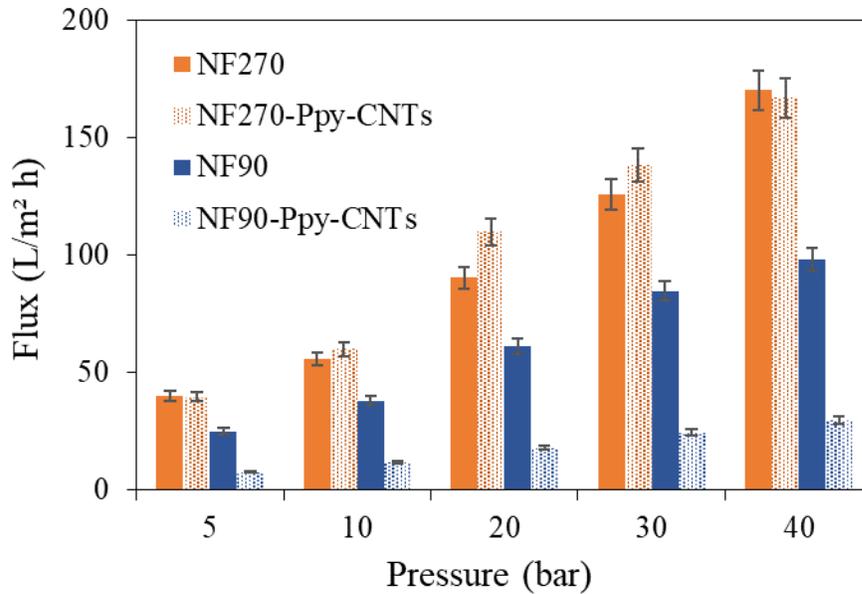


Figura IV-6 Densidad de flujo de permeado en función de la presión de funcionamiento para las membranas modificadas NF270 y NF90

La NF90 mostró un flujo de agua pura de $2,13 \pm 0,39$ L/m² h bar, debido al pequeño tamaño de sus poros ($r_{\text{poro}} = 0,34$ nm). El valor del flujo de agua pura de la membrana NF90-Ppy-CNTs se redujo a $0,63 \pm 0,18$ L/m² h bar, debido a la obstrucción de los poros por el Ppy sin reaccionar en la superficie [58,59]. Para la membrana NF270 ($r_{\text{poro}} = 0,42$ nm), el valor del flujo de agua pura fue de $3,68 \pm 0,42$ L/m² h bar, mientras que NF270-PPy-CNTs mostró un valor similar ($3,67 \pm 0,83$ L/m² h bar). En este caso, la obstrucción de los poros se vio compensada por el aumento de la rugosidad de los NF270-PPy-CNTs, que aumentó el área de filtración y mejoró el flujo de agua pura [19]. Por lo tanto, se seleccionaron los NF270-PPy-CNTs para los estudios de rechazo de sales.

La capacidad de rechazo de la membrana NF270-Ppy-CNTs es ligeramente superior a la de la membrana comercial NF270, como se muestra en la Figura IV-7. Los resultados de este estudio demuestran que la introducción de CNTs en la membrana comercial NF270 produce un

comportamiento comparable al observado en las membranas NF rígidas/apretadas [40]. En concreto, el rechazo de la membrana mostró un valor constante que no se vio afectado por el aumento de la permeabilidad al flujo de agua. Esto contrasta fuertemente con el comportamiento observado en las membranas sueltas, como la NF270, donde un aumento de la permeabilidad al flujo de agua provoca una reducción de la eficacia de rechazo. Probablemente, los poros superficiales de la NF270 modificada están bloqueados por PPy-CNT, lo que hace que aumente la capacidad de rechazo, potenciando la repulsión estérica [18]. En el caso de la permeabilidad al agua, la Figura IV-6 muestra que existe una diferencia entre los valores de NF270 y NF270-PPy-CNT que disminuye al aumentar el flujo de permeado. En el caso de mayor permeabilidad, NF270-PPy-CNT mostró una reducción del flujo de permeado del 10,83% en comparación con NF270. Por lo tanto, la modificación de la membrana mediante PPy-CNT mejora las propiedades de rechazo del 38,4% al 53,4%, sacrificando ligeramente el rendimiento de agua del producto. Además, los datos experimentales sobre el rechazo observado de NaCl en función del flujo de permeado se ajustaron utilizando el modelo de *Spiegler-Kedem* para determinar los valores del coeficiente de reflexión y la permeabilidad del soluto (Figura IV-7 y Tabla IV-2). El ajuste de los datos experimentales con el modelo de *Spiegler-Kedem* muestra una buena correlación entre los valores calculados y los experimentales. Esto permite analizar el comportamiento del transporte de iones entre las membranas NF270 y NF270-PPy-CNT. El coeficiente de reflexión σ de los NF270-PPy-CNT aumenta ligeramente, lo que indica que el transporte de iones se produce más por difusión que por convección.

Capítulo IV - Modificación *in situ* de membranas de nanofiltración mediante nanotubos de carbono para el tratamiento de agua

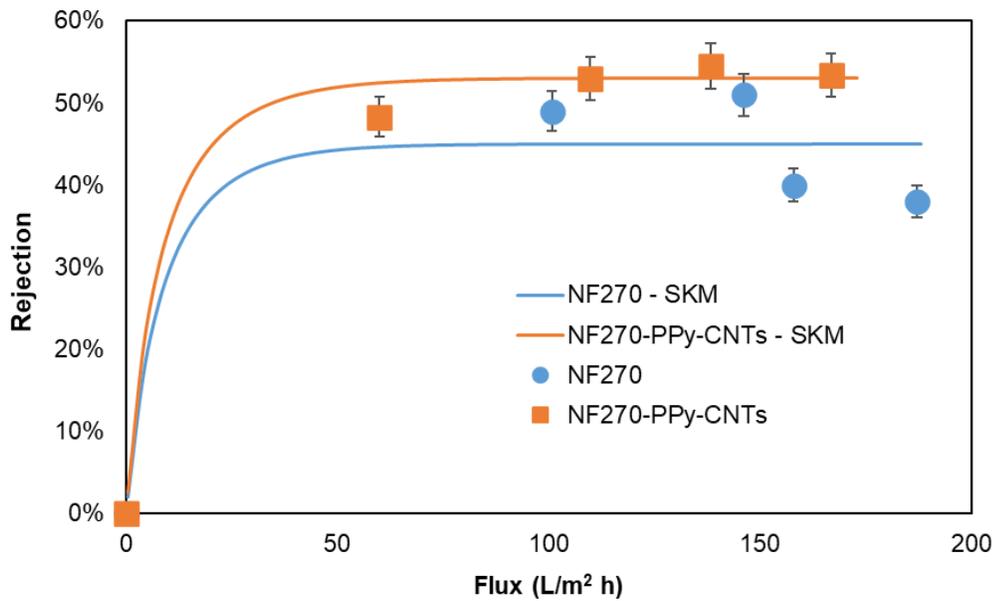


Figura IV-7 Retención de soluto frente a curva de flujo de permeado a partir de datos experimentales y resultados predichos a partir del modelo *Spielger-Kedem* para NF270 y NF270-PPy-CNTs.

Tabla IV-2 Parámetros estimados a partir de los resultados experimentales para NF270 y NF270-PPy-CNT.

Membrana	σ (-)	P ($m s^{-1}$)	k ($m s^{-1}$)
NF270	0.45	$2.14 \cdot 10^{-6}$	0.011
NF270-PPy-CNTs	0.53	$2.01 \cdot 10^{-6}$	0.011

4.4 Conclusiones

Este estudio demostró la posibilidad de sintetizar *in situ* CNT en la superficie de membranas comerciales de PA TFC. El proceso térmico implicado en la modificación de *Poptube* no daña la superficie de la membrana.

La incorporación de Ppy y CNTs en membranas comerciales modificó con éxito las propiedades de ambas membranas. El ángulo de contacto de ambas membranas aumentó debido a la presencia de Ppy-CNTs. El aumento de la rugosidad de NF270-Ppy-CNTs compensó el bloqueo de poros causado por la incorporación de Ppy-CNTs. A diferencia de otros estudios, el crecimiento de nanotubos en la membrana NF270 aumentó ligeramente el rendimiento de rechazo del NaCl sin sacrificar excesivamente la permeabilidad de la membrana. El modelo *Spiegler-Kedem* confirmó que es posible ajustar los datos experimentales para ambas membranas, determinando el mecanismo de transporte predominante en la filtración. En este caso, los NF270-Ppy-CNT mejoraron ligeramente el transporte de iones por difusión en lugar de por convección en comparación con la membrana comercial NF270. La modificación lograda en las membranas NF mediante el crecimiento *in situ* de CNT asistido por MW permite generar membranas PA con propiedades de separación mejoradas de una manera sencilla, rápida y rentable para mejorar las aplicaciones de tratamiento de aguas. Los estudios futuros deberán centrarse en la técnica de crecimiento para mejorar aún más las propiedades de separación de las membranas y evaluar sus propiedades anti-ensuciamiento.

4.4.1 Información complementaria (en Anexos)

La siguiente información complementaria se puede encontrar en Anexo V; Figura IV S- 1: Sistema de filtración utilizado para las pruebas con membranas modificadas; Figura IV S- 2: Imágenes de daños en las membranas debidos a la sobre-potencia aplicada, Figura IV S- 3: Imágenes AFM para (a) NF90, (b) NF270, (c) NF90-Ppy-CNTs y (d) NF270-Ppy-CNTs, Figura IV S- 4: Imágenes del ángulo de contacto de (a) NF90, (b) NF270, (c) NF90-Ppy-CNTs y (d) NF270-Ppy-CNTs.

4.5 Referencias

- [1] Kochkodan, V.; Johnson, D.J.; Hilal, N. Polymeric membranes: Surface modification for minimizing (bio)colloidal fouling. *Adv. Colloid Interface Sci.* 2014, 206, 116–140. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2013.05.005>.
- [2] Castro-Muñoz, R.; González-Melgoza, L.L.; García-Depraect, O. Ongoing progress on novel nanocomposite membranes for the separation of heavy metals from contaminated water. *Chemosphere* 2021, 270, 129421. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.129421>.
- [3] Gontarek-Castro, E.; Rybarczyk, M.K.; Castro-Muñoz, R.; Morales-Jiménez, M.; Barragán-Huerta, B.; Lieder, M. Characterization of PVDF/Graphene Nanocomposite Membranes for Water Desalination with Enhanced Antifungal Activity. *Water* 2021, 13, 1279.
- [4] Castro, M.; Alcanzare, M.; Esparcia, E.; Ocon, J. A Comparative Techno-Economic Analysis of Different Desalination Technologies in Off-Grid Islands. *Energies* 2020, 13, 2261.
- [5] Pino, L.; Vargas, C.; Schwarz, A.; Borquez, R. Influence of operating conditions on the removal of metals and sulfate from copper acid mine drainage by nanofiltration. *Chem. Eng. J.* 2018, 345, 114–125. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.03.070>.
- [6] Andalaft, J.; Schwarz, A.; Pino, L.; Fuentes, P.; Bórquez, R.; Aybar, M. Assessment and Modeling of Nanofiltration of Acid Mine Drainage. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2018, 57, 14727–14739. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.8b03576>.
- [7] Wang, Z.; Wang, Z.; Lin, S.; Jin, H.; Gao, S.; Zhu, Y.; Jin, J. Nanoparticle-templated nanofiltration membranes for ultrahigh performance desalination. *Nat. Commun.* 2018, 9, 2004. <https://doi.org/10.1038/s41467-018-04467-3>.
- [8] Pino, L.; Beltran, E.; Schwarz, A.; Ruiz, M.C.; Borquez, R. Optimization of nanofiltration for treatment of acid mine drainage and copper recovery by solvent extraction. *Hydrometallurgy* 2020, 195, 105361. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2020.105361>.
- [9] Peydayesh, M.; Mohammadi, T.; Bakhtiari, O. Water desalination via novel positively charged hybrid nanofiltration membranes filled with hyperbranched polyethyleneimine modified MWCNT. *J. Ind. Eng. Chem.* 2019, 69, 127–140. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2018.09.007>.
- [10] Pino-Soto, L.; Schwarz, A.; Vargas, C.; Saravia, F.; Horn, H.; Bórquez, R. Influence of multivalent-electrolyte metal solutions on the superficial properties and performance of a

polyamide nanofiltration membrane. Sep. Purif. Technol. 2021, 272, 118846. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2021.118846>.

[11] Al Aani, S.; Haroutounian, A.; Wright, C.J.; Hilal, N. Thin Film Nanocomposite (TFN) membranes modified with polydo-pamine coated metals/carbon-nanostructures for desalination applications. Desalination 2018, 427, 60–74. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2017.10.011>.

[12] Ursino, C.; Castro-Muñoz, R.; Drioli, E.; Gzara, L.; Albeirutty, M.H.; Figoli, A. Progress of Nanocomposite Membranes for Water Treatment. Membranes 2018, 8, 18.

[13] Ali, S.; Rehman, S.A.U.; Luan, H.-Y.; Farid, M.U.; Huang, H. Challenges and opportunities in functional carbon nanotubes for membrane-based water treatment and desalination. Sci. Total Environ. 2019, 646, 1126–1139. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.07.348>.

[14] Das, R.; Ali, M.E.; Hamid, S.B.A.; Ramakrishna, S.; Chowdhury, Z.Z. Carbon nanotube membranes for water purification: A bright future in water desalination. Desalination 2014, 336, 97–109. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2013.12.026>.

[15] Sianipar, M.; Kim, S.H.; Khoiruddin, K.; Iskandar, F.; Wenten, I.G. Functionalized carbon nanotube (CNT) membrane: Pro-gress and challenges. RSC Adv. 2017, 7, 51175–51198. <https://doi.org/10.1039/c7ra08570b>.

[16] Ahn, C.H.; Baek, Y.; Lee, C.; Kim, S.O.; Kim, S.; Lee, S.; Kim, S.-H.; Bae, S.S.; Park, J.; Yoon, J. Carbon nanotube-based mem-branes: Fabrication and application to desalination. J. Ind. Eng. Chem. 2012, 18, 1551–1559. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2012.04.005>.

[17] Wang, Y.; Liu, Y.; Yu, Y.; Huang, H. Influence of CNT-rGO composite structures on their permeability and selectivity for membrane water treatment. J. Membr. Sci. 2018, 551, 326–332. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2018.01.031>.

[18] Xu, L.; He, J.; Yu, Y.; Chen, J.P. Effect of CNT content on physicochemical properties and performance of CNT composite polysulfone membranes. Chem. Eng. Res. Des. 2017, 121, 92–98. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2017.01.031>.

[19] Zeng, G.; He, Y.; Yu, Z.; Yang, X.; Yang, R.; Zhang, L. Preparation of novel high copper ions removal membranes by em-bedding organosilane-functionalized multi-walled carbon nanotube. J. Chem. Technol. Biotechnol. 2016, 91, 2322–2330. <https://doi.org/10.1002/jctb.4820>.

- [20] Shawky, H.A.; Chae, S.-R.; Lin, S.; Wiesner, M.R. Synthesis and characterization of a carbon nanotube/polymer nanocomposite membrane for water treatment. *Desalination* 2011, 272, 46–50. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2010.12.051>.
- [21] Mehwish, N.; Kausar, A.; Siddiq, M. High-performance polyvinylidene fluoride/poly(styrene–butadiene–styrene)/functionalized MWCNTs-SCN-Ag nanocomposite membranes. *Iran. Polym. J.* 2015, 24, 549–559. <https://doi.org/10.1007/s13726-015-0346-z>.
- [22] Ho, K.C.; Teow, Y.H.; Ang, W.L.; Mohammad, A.W. Novel GO/OMWCNTs mixed-matrix membrane with enhanced anti-fouling property for palm oil mill effluent treatment. *Sep. Purif. Technol.* 2017, 177, 337–349. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2017.01.014>.
- [23] Lee, J.; Ye, Y.; Ward, A.J.; Zhou, C.; Chen, V.; Minett, A.I.; Lee, S.; Liu, Z.; Chae, S.-R.; Shi, J. High flux and high selectivity carbon nanotube composite membranes for natural organic matter removal. *Sep. Purif. Technol.* 2016, 163, 109–119. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2016.02.032>.
- [24] Zarrabi, H.; Yekavalangi, M.E.; Vatanpour, V.; Shockravi, A.; Safarpour, M. Improvement in desalination performance of thin film nanocomposite nanofiltration membrane using amine-functionalized multiwalled carbon nanotube. *Desalination* 2016, 394, 83–90. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2016.05.002>.
- [25] Yao, X.P.; Li, J.; Wang, Z.G.; Kong, L.; Wang, Y. Highly permeable and robust membranes assembled from block-copolymer-functionalized carbon nanotubes. *J. Membr. Sci.* 2015, 493, 224–231. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2015.07.008>.
- [26] Zhao, Z.; Zhou, J.; Fan, T.; Li, L.; Liu, Z.; Liu, Y.; Lu, M. An effective surface modification of polyester fabrics for improving the interfacial deposition of polypyrrole layer. *Mater. Chem. Phys.* 2018, 203, 89–96. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2017.09.062>.
- [27] Chan, W.-F.; Marand, E.; Martin, S.M. Novel zwitterion functionalized carbon nanotube nanocomposite membranes for improved RO performance and surface anti-biofouling resistance. *J. Membr. Sci.* 2016, 509, 125–137. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2016.02.014>.
- [28] Wang, R.; Chen, D.; Wang, Q.; Ying, Y.; Gao, W.; Xie, L. Recent Advances in Applications of Carbon Nanotubes for Desalination: A Review. *Nanomaterials* 2020, 10, 1203. <https://doi.org/10.3390/nano10061203>.

- [29] Zhang, X.; Liu, Z. Recent advances in microwave initiated synthesis of nanocarbon materials. *Nanoscale* 2012, 4, 707–714. <https://doi.org/10.1039/c2nr11603k>.
- [30] Schwenke, A.M.; Hoepfener, S.; Schubert, U.S. Microwave synthesis of carbon nanofibers—The influence of MW irradiation power, time, and the amount of catalyst. *J. Mater. Chem. A* 2015, 3, 23778–23787. <https://doi.org/10.1039/C5TA06937H>.
- [31] Guo, S.; Dai, Q.; Wang, Z.; Yao, H. Rapid microwave irradiation synthesis of carbon nanotubes on graphite surface and its application on asphalt reinforcement. *Compos. Part B Eng.* 2017, 124, 134–143. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2017.05.033>.
- [32] Castrillejo García, O. Desarrollo y Aplicación de Sensores Poliméricos con Nanopartículas de oro para la Detección de Antioxidantes en la Industria de la Alimentación. 2015. Available online: <https://uvadoc.uva.es/handle/10324/14064> (accessed on 15 January 2022).
- [33] Hazarika, A.; Deka, B.K.; Kim, D.; Kong, K.; Park, Y.B.; Park, H.W. Microwave-synthesized freestanding iron-carbon nano-tubes on polyester composites of woven Kevlar fibre and silver nanoparticle-decorated graphene. *Sci. Rep.* 2017, 7, 40386. <https://doi.org/10.1038/srep40386>.
- [34] Güvensoy-Morkoyun, A.; Kürklü-Kocaoğlu, S.; Yıldırım, C.; Velioglu, S.; Karahan, H.E.; Bae, T.-H.; Tantekin-Ersolmaz, Ş.B. Carbon nanotubes integrated into polyamide membranes by support pre-infiltration improve the desalination performance. *Carbon* 2021, 185, 546–557. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2021.09.021>.
- [35] Sun, S.; Yu, X.; Han, B.; Ou, J. In situ growth of carbon nanotubes/carbon nanofibers on cement/mineral admixture particles: A review. *Constr. Build. Mater.* 2013, 49, 835–840. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2013.09.011>.
- [36] Druzhinina, T.; Hoepfener, S.; Schubert, U.S. On the Synthesis of Carbon Nanofibers and Nanotubes by Microwave Irradiation: Parameters, Catalysts, and Substrates. *Adv. Funct. Mater.* 2009, 19, 2819–2825. <https://doi.org/10.1002/adfm.200900731>.
- [37] Bober, P.; Stejskal, J.; Šeděnková, I.; Trchová, M.; Martinková, L.; Marek, J. The deposition of globular polypyrrole and polypyrrole nanotubes on cotton textile. *Appl. Surf. Sci.* 2015, 356, 737–741. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.08.105>.
- [38] Wenzel, R.N. Resistance of solid surface to wetting by water. *Ind. Eng. Chem.* 1936, 28, 988–994. <https://doi.org/10.1021/ie50320a024>.

- [39] Nair, R.R.; Protasova, E.; Strand, S.; Bilstad, T. Implementation of Spiegler–Kedem and Steric Hindrance Pore Models for Analyzing Nanofiltration Membrane Performance for Smart Water Production. *Membranes* 2018, 8, 78.
- [40] Chong, T.H.; Fane, A.G. Nanofiltration Module Design and Operation. In *Nanofiltration*; John Wiley & Sons: Hoboken, NJ, USA, 2021; pp. 95–135.
- [41] Ahmed, F.N. Modified Spiegler-Kedem Model to Predict the Rejection and Flux of Nanofiltration Processes at High NaCl Concentrations; University of Ottawa: Ottawa, ON, Canada, 2013.
- [42] Sapurina, I.; Li, Y.; Alekseeva, E.; Bober, P.; Trchová, M.; Morávková, Z.; Stejskal, J. Polypyrrole nanotubes: The tuning of morphology and conductivity. *Polymer* 2017, 113, 247–258. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2017.02.064>.
- [43] Almasoudi, M.; Zoromba, M.S.; Abdel-Aziz, M.H.; Bassyouni, M.; Alshahrie, A.; Abusorrah, A.M.; Salah, N. Optimization preparation of one-dimensional polypyrrole nanotubes for enhanced thermoelectric performance. *Polymer* 2021, 228, 123950. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2021.123950>.
- [44] Wang, Y.F.; Zhu, J.X.; Huang, H.O.; Cho, H.H. Carbon nanotube composite membranes for microfiltration of pharmaceuticals and personal care products: Capabilities and potential mechanisms. *J. Membr. Sci.* 2015, 479, 165–174. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2015.01.034>.
- [45] Wadekar, S.S.; Vidic, R.D. Influence of Active Layer on Separation Potentials of Nanofiltration Membranes for Inorganic Ions. *Environ. Sci. Technol.* 2017, 51, 5658–5665. <https://doi.org/10.1021/acs.est.6b05973>.
- [46] Fernandez, J.F.; Jastorff, B.; Stormann, R.; Stolte, S.; Thoming, J. Thinking in Terms of Structure-Activity-Relationships (T-SAR): A Tool to Better Understand Nanofiltration Membranes. *Membranes* 2011, 1, 162–183. <https://doi.org/10.3390/membranes1030162>.
- [47] Wang, S.; Liang, S.; Liang, P.; Zhang, X.Y.; Sun, J.Y.; Wu, S.J.; Huang, X. In-situ combined dual-layer CNT/PVDF membrane for electrically-enhanced fouling resistance. *J. Membr. Sci.* 2015, 491, 37–44. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2015.05.014>.
- [48] Vargas-Figueroa, C.; Pino-Soto, L.; Beratto-Ramos, A.; Rivas, B.L.; Tapiero, Y.; Palacio, D.A.; Melendrez, M.F.; Borquez, R. Surface Modification of Nanofiltration Membranes by

Interpenetrating Polymer Networks and Their Evaluation in Water Desalination. ACS Appl. Polym. Mater. 2023 . <https://doi.org/10.1021/acsapm.3c00501>.

[49] Vatanpour, V.; Zoqi, N. Surface modification of commercial seawater reverse osmosis membranes by grafting of hydro-philic monomer blended with carboxylated multiwalled carbon nanotubes. Appl. Surf. Sci. 2017, 396, 1478–1489. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.11.195>.

[50] Sabbatini, L. Polymer Surface Characterization; De Gruyter Textbook: Berlin, Germany, 2014.

[51] Vatanpour, V.; Ghadimi, A.; Karimi, A.; Khataee, A.; Yekavalangi, M.E. Antifouling polyvinylidene fluoride ultrafiltration membrane fabricated from embedding polypyrrole coated multiwalled carbon nanotubes. Mater. Sci. Eng. C 2018, 89, 41–51. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2018.03.026>.

[52] Eren, O.; Ucar, N.; Onen, A.; Kizildag, N.; Karacan, I. Synergistic effect of polyaniline, nanosilver, and carbon nanotube mixtures on the structure and properties of polyacrylonitrile composite nanofiber. J. Compos. Mater. 2015, 50, 2073–2086. <https://doi.org/10.1177/0021998315601891>.

[53] Yesi, Y.; Shown, I.; Ganguly, A.; Ngo, T.T.; Chen, L.-C.; Chen, K.-H. Directly-Grown Hierarchical Carbon Nano-tube@Polypyrrole Core–Shell Hybrid for High-Performance Flexible Supercapacitors. ChemSusChem 2016, 9, 370–378. <https://doi.org/10.1002/cssc.201501495>.

[54] Bokobza, L.; Bruneel, J.-L.; Couzi, M. Raman spectroscopic investigation of carbon-based materials and their composites. Comparison between carbon nanotubes and carbon black. Chem. Phys. Lett. 2013, 590, 153–159. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2013.10.071>.

[55] Zhan, M.; Pan, G.; Wang, Y.; Kuang, T.; Zhou, F. Ultrafast carbon nanotube growth by microwave irradiation. Diam. Relat. Mater. 2017, 77, 65–71. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2017.06.001>.

[56] Abuhabib, A.A.; Mohammad, A.W.; Hilal, N.; Rahman, R.A.; Shafie, A.H. Nanofiltration membrane modification by UV grafting for salt rejection and fouling resistance improvement for brackish water desalination. Desalination 2012, 295, 16–25. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2012.03.020>.

Capítulo IV - Modificación *in situ* de membranas de nanofiltración mediante nanotubos de carbono para el tratamiento de agua

[57] Nicolini, J.V.; Borges, C.P.; Ferraz, H.C. Selective rejection of ions and correlation with surface properties of nanofiltration membranes. *Sep. Purif. Technol.* 2016, 171, 238–247. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2016.07.042>.

[58] Guo, Z.-Y.; Yuan, X.-S.; Geng, H.-Z.; Wang, L.-D.; Jing, L.-C.; Gu, Z.-Z. High conductive PPy–CNT surface-modified PES membrane with anti-fouling property. *Appl. Nanosci.* 2018, 8, 1597–1606. <https://doi.org/10.1007/s13204-018-0826-5>.

[59] Liu, J.; Tian, C.; Xiong, J.; Gao, B.; Dong, S.; Wang, L. Polypyrrole vapor phase polymerization on PVDF membrane surface for conductive membrane preparation and fouling mitigation. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 2018, 93, 683–689. <https://doi.org/10.1002/jctb.5416>.

Capítulo V

Modificación de membranas de poliamida mediante la deposición de una película ultra fina de ZnO por *RF Sputtering* para aumentar la eficacia del rechazo de iones monovalentes

Capítulo V - Modificación de membranas de poliamida mediante la deposición de una película ultra fina de ZnO por *RF Sputtering* para aumentar la eficacia del rechazo de iones monovalentes

Resumen

El proceso de desalinización de agua de mar por nanofiltración ha ayudado a solucionar el problema de acceso a agua fresca de localidades costeras, sin embargo, a pesar de ser una solución prometedora, presenta limitaciones en su uso debido a su bajo rechazo de iones monovalentes. El óxido de zinc se considera como fungistático y se presenta como un metal de fácil manejo en depósitos del tipo *Sputtering*. En este trabajo, se incorporan depósitos de óxido de zinc sobre una membrana de nanofiltración a distintos tiempos de exposición con magnetrón reactivo RF. Las membranas resultantes aumentan el rechazo a iones monovalentes en un 10%, sin embargo, presentan una disminución en la permeabilidad cercana al 40%.

Palabras claves

Sputtering, Modificación de membranas, Depósitos metálicos.

5.1 Introducción

Actualmente, más de un tercio de la población mundial está viviendo en regiones de “crisis de agua” debido a la consecuencia del desbalance de la demanda de agua fresca y el suministro [1]. La aplicación de tecnologías de membranas de purificación de aguas es una alternativa prometedora para mejorar esta situación. Los mayores avances en tecnología y reducción de costos permiten el incremento del uso de procesos de membranas manejadas por presión como lo son la osmosis inversa (OI) y la nanofiltración (NF) [2].

Una limitación que presentan estos procesos de separación es el ensuciamiento, ya que éste resulta en una disminución continua de la permeabilidad de la membrana, aumentando el rechazo de solutos de bajo peso molecular y, eventualmente, bloqueando los canales de flujo, lo que finalmente se refleja en un aumento en los costos de operación debido a la reducción del rendimiento y al aumento de ciclos de limpieza que disminuyen el ciclo de vida de las membranas [3-5]. El costo de la unidad de membrana representa entre el 20-25% del costo total, y aproximadamente el 10% de la membrana debe reemplazarse anualmente para mantener el funcionamiento normal [6].

Las membranas más utilizadas son las del tipo *thin film composite* (TFC), conformadas de tres capas de distintos tipos de polímeros: una capa gruesa de poliéster, una de polisulfona y,

Capítulo V - Modificación de membranas de poliamida mediante la deposición de una película ultra fina de ZnO por *RF Sputtering* para aumentar la eficacia del rechazo de iones monovalentes

finalmente, una capa densa y delgada de poliamida, que corresponde a la “capa activa” responsable de la separación [7].

Para mejorar la resistencia a la formación de incrustaciones, los científicos de materiales han encontrado dos opciones, i) modificar un polímero en mayor cantidad, y luego preparar la membrana a partir de esa cantidad, o ii) preparar la membrana de un polímero estándar y luego modificar su superficie [8]. El primer método necesita la optimización de la formación de la membrana para cada uso particular por separado. El segundo, parece ser menos complicado y menos costoso, y puede ofrecer una amplia variedad de nuevas membranas basadas en la matriz inicial [9].

Por lo anterior, se han estudiado diferentes tipos de modificaciones a las membranas utilizadas comercialmente. Entre otros tipos de modificaciones, la incorporación de metales y óxidos de metales, ha sido investigada para aumentar la permeabilidad, selectividad, resistencia mecánica e hidrofiliidad de las membranas [9]. Los metales usualmente se depositan como capas finas sobre diversos soportes para aumentar el flujo transmembrana y garantizar una buena resistencia mecánica, estabilidad térmica y durabilidad [10].

El ZnO es considerado generalmente como un material no tóxico. En 1960 se descubrió que ZnO es un semiconductor piezoeléctrico, es decir, puede transformar la energía mecánica en una señal eléctrica. El óxido de zinc y sus derivados contribuyen eficazmente al control de los hongos en muchos tipos diferentes de aplicaciones, ya que es un fungistato; inhibiendo el crecimiento de hongos como el moho en superficies [11].

El método *Sputtering* consiste en el bombardeo de la superficie con partículas energizadas, por lo que los átomos superficiales se dispersan hacia atrás debido a su colisión con estas partículas, dejando una película ultradelgada del material objetivo *-target-* depositado en la superficie [12]. Su metodología consiste en introducir el sustrato y *target* en una cámara a alto vacío en contacto con plasma, por lo que el material es transportado desde el *target* hasta el sustrato donde se forma la película [12]. El espesor de la película, fase del metal y distribución del material puede ser manejado mediante el control del plasma generado por la presión de operación, porcentajes del gas reactivo con respecto al gas noble, potencia o intensidad de corriente, distancia entre el *target* y el sustrato, y tiempos de depósito. Una ventaja del método es que se puede depositar en cualquier material: metales, óxidos, semiconductores, aislantes, entre otros.

Capítulo V - Modificación de membranas de poliamida mediante la deposición de una película ultra fina de ZnO por *RF Sputtering* para aumentar la eficacia del rechazo de iones monovalentes

El objetivo de este trabajo es depositar películas ultradelgadas de óxido de zinc por *Sputtering* utilizando un magnetrón de radio frecuencia RF sobre una membrana de nanofiltración comercial utilizadas en el proceso de desalinización de agua de mar y evaluar el desempeño de estas membranas en términos de permeabilidad y rechazo de iones. Inicialmente se empezará por la evaluación de las condiciones de depósito y, posteriormente, en un futuro se evaluará su aplicabilidad y factibilidad.

5.2 Métodos y Materiales

5.2.1 Membrana

La membrana utilizada en este estudio fue la NF90 manufacturada por Dupont/FilmTec. La NF90 es una membrana de nanofiltración compuesta de película fina (TFC) sobre una capa intermedia de polisulfona microporosa y una capa de soporte de poliéster. Los detalles de sus propiedades pueden encontrarse en investigaciones anteriores realizadas por nuestro grupo de investigación.

5.2.2 Cubrimiento de la membrana de poliamida con ZnO

El recubrimiento de ZnO sobre la membrana de poliamida (NF90) fue realizado en una cámara cuadrada de 10 pulgadas por lado (Figura V-1) mediante erosión iónica usando un *target* de ZnO (99.99%), una fuente de RF (Cesar RF power Generator de Advanced Energy) y una distancia de 10 cm entre la membrana y el magnetrón. La cámara de vacío fue evacuada para alcanzar un mínimo de presión de 4×10^{-5} Torr antes de empezar el depósito. Se utilizó gas Argón de alta pureza (99.999%) utilizando un flujo de 10 sccm para alcanzar una presión de depósito de $5.3 \cdot 10^{-3}$ Torr utilizando una potencia de 100 W. Se realizaron diferentes tiempos de depósito para realizar el recubrimiento (30, 60 y 120 segundos).

Capítulo V - Modificación de membranas de poliamida mediante la deposición de una película ultra fina de ZnO por *RF Sputtering* para aumentar la eficacia del rechazo de iones monovalentes

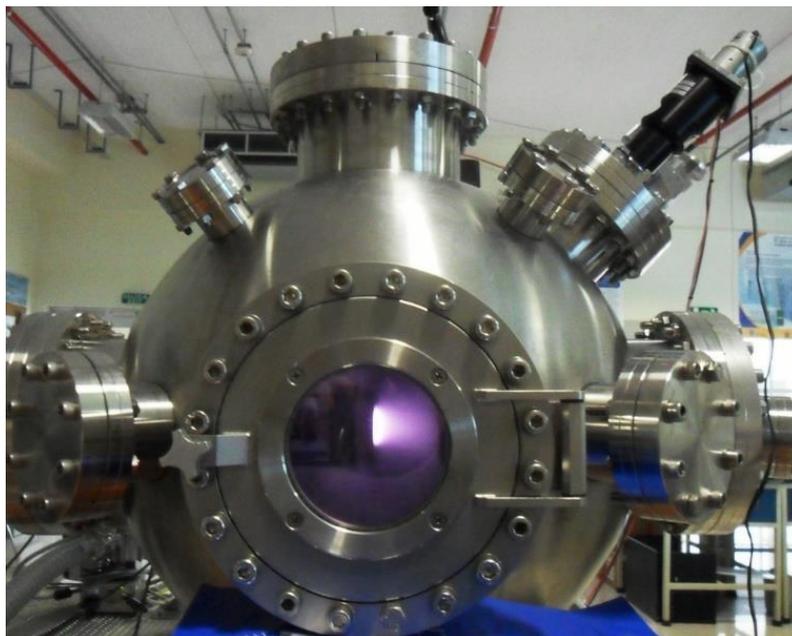


Figura V-1 Cámara del sistema de *Sputtering* magnetrón reactivo.

5.2.3 Caracterización

5.2.3.1 *Scanning electron microscopy (SEM)*

La microscopía Electrónica de Barrido (SEM) con el equipo JEOL JSM-6390LV se utilizó para analizar los cambios en la morfología superficial. Para estas mediciones la membrana fue cubierta con oro a 400 Åm.

5.2.3.2 *Powder X-ray diffraction (XRD)*

Difracción de Rayos X (XRD) con el equipo PaNalytical X'Pert³ Powder se emplea para verificar las fases cristalinas y la presencia de la capa de ZnO, Cu y Cu_xO depositada en un rango se escaneo de 2θ entre 5° y 90°. El beneficio de esta técnica es que no destructiva y es utilizada para proporcionar información estructural definida con respecto a la composición química de las membranas para identificar las fases de los materiales presentes.

5.2.3.3 *Ángulo de contacto*

Los valores de ángulo de contacto se obtuvieron en el equipo Drop Shape Analyzer modelo DSA25S marca KRÜSS; Software Advance para evaluar los cambios químicos y morfológicos en la

Capítulo V - Modificación de membranas de poliamida mediante la deposición de una película ultra fina de ZnO por *RF Sputtering* para aumentar la eficacia del rechazo de iones monovalentes

superficie de la membrana. Se utilizó un volumen de 10 μL de agua desionizada y los ángulos de contacto fueron medidos según la técnica *sessile drop*. Luego se utilizó la Ecuación de Wenzel [13] para eliminar la contribución de la rugosidad en esta medida.

$$\mu_{obs} = \cos(\phi) = r \cos(\theta) \quad (1)$$

Con $\cos(\theta)$ como la mojabilidad intrínseca y r como el factor de rugosidad o factor de Wenzel que corresponde a la razón entre la superficial real con la geométrica, el cual puede ser obtenido con el análisis de AFM.

5.2.3.4 Atomic force microscopy (AFM)

Las medidas de rugosidad de la membrana de nanofiltración original y modificadas se realizaron mediante con el microscopio de fuerza atómica (AFM) en modo AC OmegaScope 1000 (AIST-NT inc, USA) mediante método sin contacto.

5.2.4 Prueba de desalinización

Todas las pruebas de filtración fueron llevados a cabo a escala laboratorio en una celda Sterlitech HP4750, correspondiente a un sistema de filtración *dead-end*, área activa de membrana de 15.9 cm^2 y en un rango de presión entre 2 a 40 bar mediante nitrógeno presurizado. Los experimentos fueron realizados a una temperatura de $24 \pm 1^\circ\text{C}$. Previamente, las membranas fueron lavadas con agua destilada para retirar cualquier tipo sustancia del sistema y, luego, compactadas a 10 bar por 1 hora.

La densidad de flujo de permeado (J_w) es calculada según la ecuación (2).

$$J_w = \frac{\Delta V}{A_m \cdot \Delta t} \quad (\text{L}/\text{m}^2 \text{ h}) \quad (2)$$

donde $\Delta V/\Delta t$ es el volumen de permeado en el tiempo y A_m el área efectiva de filtración. La constante de permeabilidad hidráulica (k_w) fue determinada usando la siguiente expresión:

$$k_w = \frac{J_w}{\Delta P} \quad (\text{L}/\text{m}^2 \text{ h bar}) \quad (3)$$

donde ΔP es la diferencia de la presión de operación entre la alimentación y el permeado. La eficiencia del rechazo observado de especies se basó mediante mediciones de la conductividad de la alimentación y el permeado mediante la siguiente expresión:

Capítulo V - Modificación de membranas de poliamida mediante la deposición de una película ultra fina de ZnO por RF Sputtering para aumentar la eficacia del rechazo de iones monovalentes

$$R_{Ob} (\%) = \left(1 - \frac{C_{ps}}{C_{fs}} \right) \times 100 \quad (4)$$

donde C_{fs} es la conductividad o la concentración de iones de metales pesados en la alimentación, y C_{ps} es la conductividad de la concentración de iones en el permeado. Debido a que las membranas de nanofiltración han sido bien representadas por el modelo *Spiegler – Kedem* (SK), el cual representa lo que sucede a través de la membrana como una caja negra, considerando un proceso termodinámico irreversible, es que se propone utilizar este modelo para ver su acercamiento al fenómeno que estaría sucediendo en estas membranas.

Este modelo ha sido ampliamente utilizado para caracterizar la membrana en términos de dos únicos parámetros: el coeficiente de reflexión (σ) y la permeabilidad al soluto (P_s). Un sistema de dos componentes formado por un soluto y agua, donde J_w y J_s representan los flujos de agua y soluto, respectivamente, se puede describir como [14]:

$$J_w = k_w \cdot (\Delta P - \sigma \cdot \Delta \pi) \quad (5)$$

$$J_s = P_s \cdot \Delta C_s + (1 - \sigma) \cdot J_w \cdot C_{ms} \quad (6)$$

donde $\Delta \pi$ es la diferencia de presión osmótica de la solución, $\Delta C_s = C_{ms} - C_{ps}$, y C_{ms} es la concentración de soluto en la superficie de la membrana. Según la ecuación (6), el flujo de soluto es la suma de los términos difusivo y convectivo. La diferencia de presión osmótica ($\Delta \pi$) puede calcularse mediante la ecuación de *Vant-Hoff*:

$$\Delta \pi = \frac{R_g T}{m} (C_{ms} - C_s) \quad (7)$$

donde R_g es la constante de los gases ideales, T es la temperatura y m es la masa molar del soluto. Según el modelo de *Spielger-Kedem*, el coeficiente de permeabilidad (P_s) y el coeficiente de reflexión (σ) pueden obtenerse resolviendo las siguientes ecuaciones [14]:

$$R_R = \sigma \frac{(1 - F)}{(1 - \sigma \cdot F)} \quad (8)$$

$$F = \exp \left(-\frac{1 - \sigma}{P_s} \cdot J_w \right) \quad (9)$$

donde F es un parámetro adimensional y R_R es el rechazo real del soluto. El rechazo real (R_R) también puede definirse como:

Capítulo V - Modificación de membranas de poliamida mediante la deposición de una película ultra fina de ZnO por *RF Sputtering* para aumentar la eficacia del rechazo de iones monovalentes

$$R_R (\%) = \left(1 - \frac{C_{ps}}{C_{ms}}\right) \times 100 \quad (10)$$

El modelo relaciona la concentración de soluto en la membrana con la concentración de soluto en el permeado, lo que requiere la incorporación de la polarización de la concentración. Por lo tanto, es necesario combinar el modelo con la teoría de la película mediante una correlación que permita determinar el coeficiente de transferencia de masa (k_s). Este coeficiente de transferencia depende de factores como la velocidad de alimentación, la temperatura y la geometría. La relación entre la concentración de soluto en la superficie y en el permeado puede expresarse como [15]:

$$\frac{(C_{ms} - C_{ps})}{(C_{fs} - C_{ps})} = \exp\left(\frac{J_v}{k_s}\right) \quad (11)$$

donde k_s se define como:

$$k_s = \frac{D_{sw}}{\delta} \quad (12)$$

donde D_{sw} es el coeficiente de difusión del soluto y δ es el espesor de la capa de polarización por concentración. Por otro lado, el coeficiente de transferencia de masa se relaciona de la siguiente manera:

$$k_s = \frac{Sh \cdot D_{sw}}{r_{sc}} \quad (13)$$

donde r_{sc} es el radio de la celda agitada y Sh es el número de *Sherwood* [16]:

$$Sh = 0.285 \cdot Re^{0.55} Sc^{0.33} \quad (14)$$

Número de *Reynolds*:

$$Re = \frac{\rho \cdot \omega \cdot r_{sc}^2}{\mu} \quad (15)$$

Número de *Schmidt*:

$$Sc = \frac{\mu}{\rho \cdot D_{sw}} \quad (16)$$

Combinando ambos modelos, el rechazo observado puede expresarse como [17]:

$$\frac{R_{ob}}{1 - R_{ob}} = \frac{\sigma}{1 - \sigma} \left(1 - \exp\left(\frac{-J_v (1 - \sigma)}{P_s}\right)\right) \left(\exp\left(-\frac{J_v}{k_s}\right)\right) \quad (17)$$

Capítulo V - Modificación de membranas de poliamida mediante la deposición de una película ultra fina de ZnO por *RF Sputtering* para aumentar la eficacia del rechazo de iones monovalentes

5.3 Resultados y discusión

5.3.1 Evaluaciones físicas y químicas de la membrana modificada con ZnO

La morfología de las membranas modificadas se muestra en la Figura V-2. La Figura V-2 (a) corresponde a la membrana sin modificar, mientras la Figura V-2 (b), (c) y (d) a las membranas con un depósito de ZnO de 30, 60 y 120 segundo, respectivamente. En las imágenes se observa que con tiempos bajos de exposición -formando una delgada capa depositada- no existen diferencias significativas apreciables en el microscopio electrónico de barrido (SEM).

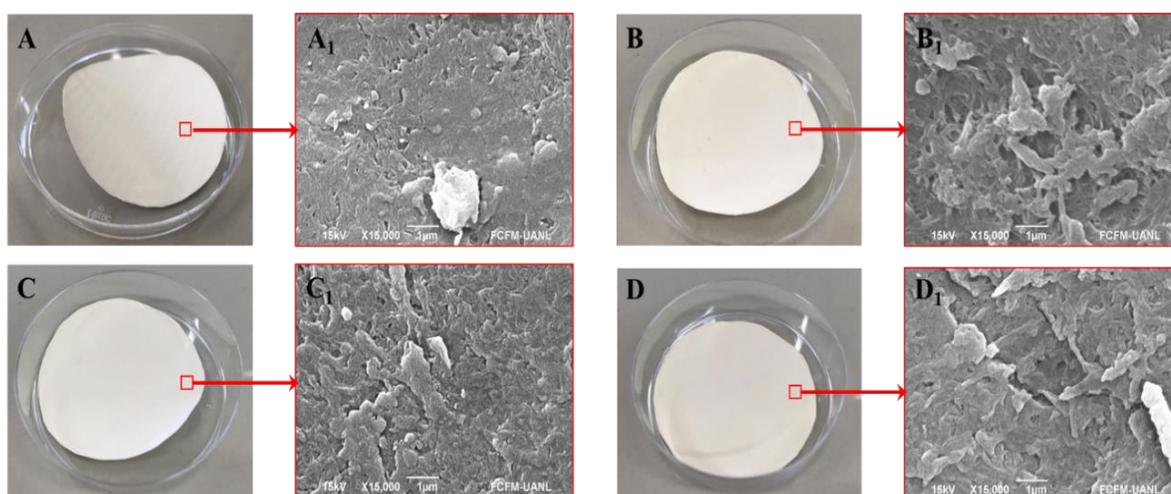


Figura V-2 Membranas de poliamida e imágenes SEM con el método *Sputtering* utilizando ZnO. (a) sin modificar, (b) exposición de 30 s, (c) exposición de 60 s y (d) exposición de 120 s.

La modificación superficial también fue estudiada con el espectro de Difracción de Rayos X (XRD) (Figura V-3). Los resultados de la estructura cristalina de la membrana si modificar está representada por los peaks localizados en $2\theta = 17.8, 22.9$ y 26.1° , correspondientes a las fases de (O C) los primeros dos peaks y a la fase (O C N) el último [18]. En las membranas modificadas se observa la aparición de cuatro peaks localizados en $31.7, 34.3, 36.4$ y 63° , correspondientes a los peaks de los planos cristalinos (1 0 0), (0 0 2), (1 0 1) y (1 0 3) los que estarían de acuerdo al patrón PDF#36-1451 de la estructura tipo hexagonal wurzita del ZnO. Se observa una orientación preferencial en el plano (002), la cual tiene menor tensión superficial lo que genera un mayor crecimiento en esta dirección, lo que es común en películas de ZnO [19]. Debido a la alta velocidad de deposición y a la energía asociada en este proceso, son preferentes también los

Capítulo V - Modificación de membranas de poliamida mediante la deposición de una película ultra fina de ZnO por *RF Sputtering* para aumentar la eficacia del rechazo de iones monovalentes

planos (100) y (101) que, en conjunto con el plano (002), conducen a un crecimiento paralelo con estructura policristalina. Para tiempos superiores a 60 segundos se observa la aparición de ZnO en el plano (103). La Figura V-4 se muestran posibles orientaciones que podría presentar el ZnO con respecto al plano del sustrato [20].

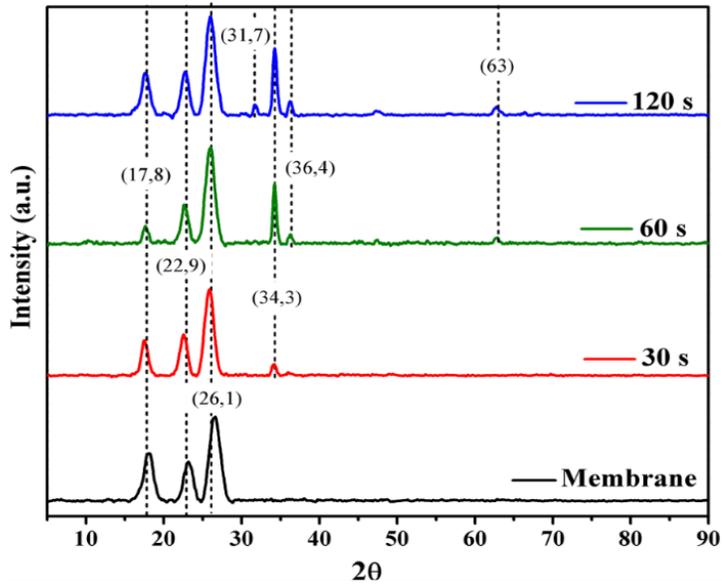


Figura V-3 Espectros XRD de las membranas modificadas por *Sputtering* con ZnO a distintos tiempos de exposición.

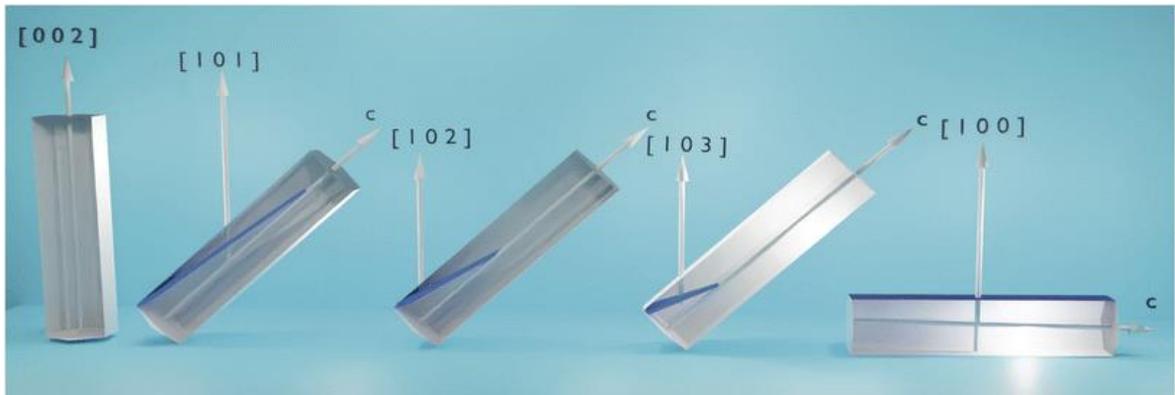


Figura V-4 Orientación del ZnO en los (h k l) planos con respecto al plano del sustrato (Fuente: Nizar et al., 2023 [20]).

Capítulo V - Modificación de membranas de poliamida mediante la deposición de una película ultra fina de ZnO por *RF Sputtering* para aumentar la eficacia del rechazo de iones monovalentes

La Figura V-5 muestra los ángulos de la membrana virgen y las membranas modificadas. Por un lado, los resultados encontrados para la membrana virgen son similares a los reportados en estudios anteriores [21, 22]. Por otro lado, las imágenes demuestran que la capa de recubrimiento aumenta la hidrofobicidad de la membrana comparada con el material original de la membrana. Adicionalmente, el ángulo de contacto incrementa en función del tiempo de exposición en el *Sputtering*, alcanzando un valor de $140.35 \pm 3.88^\circ$. Considerando que el tiempo de exposición está en directa relación con la cantidad de ZnO depositado en la superficie, se observa que el ángulo de contacto aumenta con la cantidad de *target* depositado en el sustrato, lo cual es similar a lo encontrado en estudios anteriores [23].

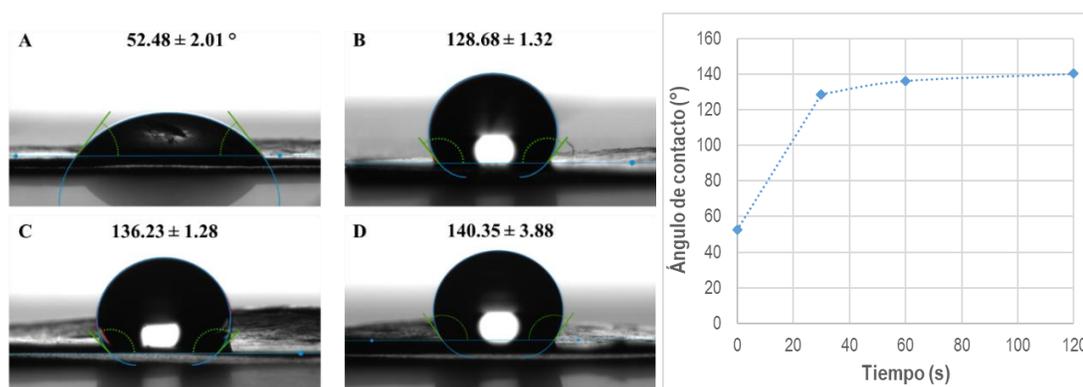


Figura V-5 Ángulos de contacto de las membranas modificadas por *Sputtering* con ZnO. (A) sin modificar, (B) exposición de 30 s, (C) exposición de 60 s y (D) exposición de 120 s.

Las imágenes AFM de las membranas modificadas por *Sputtering* se muestran en la Figura V-6, mientras que en la Tabla V-1 se señalan los valores de la rugosidad media cuadrática (RMS), Ra y el factor de Wenzel para un tamaño de imagen de $10 \times 10 \mu\text{m}$. Los resultados demuestran que la capa de recubrimiento aumenta a 230.7 nm para 30 segundos de exposición y 249.1 nm para 60 segundos de deposición. Sin embargo, para los 120 segundos se produce una reducción de la rugosidad a 174 nm. Esto se podría explicar debido a que durante los primeros tiempos de exposición el ZnO se deposita preferentemente en el plano (002), sin embargo, al pasar más tiempo de deposición el ZnO se empieza a depositar igualmente en otros planos como lo son el (100), (101) y (103). Si se considera que la deposición en el plano (002) pudiese ser el que mayor rugosidad agregaría al sustrato, la incorporación del ZnO en los otros planos, permitiría la disminución del aumento en la rugosidad presentada.

Capítulo V - Modificación de membranas de poliamida mediante la deposición de una película ultra fina de ZnO por *RF Sputtering* para aumentar la eficacia del rechazo de iones monovalentes

Tabla V-1 Rugosidad de las membranas modificadas

Membrana	Tamaño imagen [μm]	RMS roughness [nm]	Ra [nm]	Wenzel factor, r
Membrana virgen	10 x 10	90,22	71,42	1.059
Exposición 30 s ZnO	10 x 10	230.7	201.1	1.195
Exposición 60 s ZnO	10 x 10	249.1	202,8	1.155
Exposición 120 s ZnO	10 x 10	174	144.2	1.096

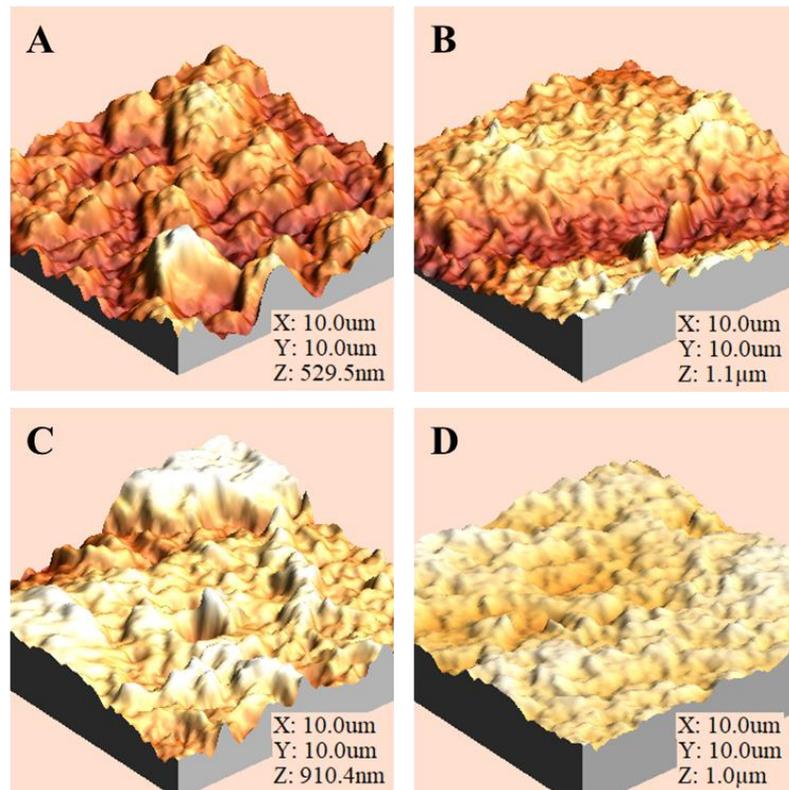


Figura V-6 Imágenes AFM de las membranas modificadas por *Sputtering* con ZnO. (A) sin modificar, (B) exposición de 30 s, (C) exposición de 60 s y (D) exposición de 120 s.

5.3.2 Rendimiento de la densidad de flujo de permeado de las membranas modificadas

El efecto de la modificación realizada mediante la incorporación de ZnO sobre la membrana de NF90 en la densidad de flujo de agua se muestra en la Figura V-7. La densidad de flujo de permeado de las membranas modificadas demostró menores valores en comparación con la

Capítulo V - Modificación de membranas de poliamida mediante la deposición de una película ultra fina de ZnO por *RF Sputtering* para aumentar la eficacia del rechazo de iones monovalentes

membrana comercial. La disminución del tiempo de exposición de la membrana durante la modificación mediante *RF Sputtering* muestra mayores valores de densidad de flujo de permeado. Por lo tanto, un exceso en el tiempo de exposición de la muestra provoca una capa mayor de ZnO, reduciendo así el paso de agua a través de los poros de la membrana. Similares tendencias fueron encontradas en investigaciones anteriores sobre membranas de ósmosis inversa [24]. Los tiempos de exposición de la membrana reducen la densidad de flujo de permeado en 47.0, 47.1 y 49.6% la densidad de flujo original de la membrana NF90 para tiempo de 30, 60 y 120 s, respectivamente.

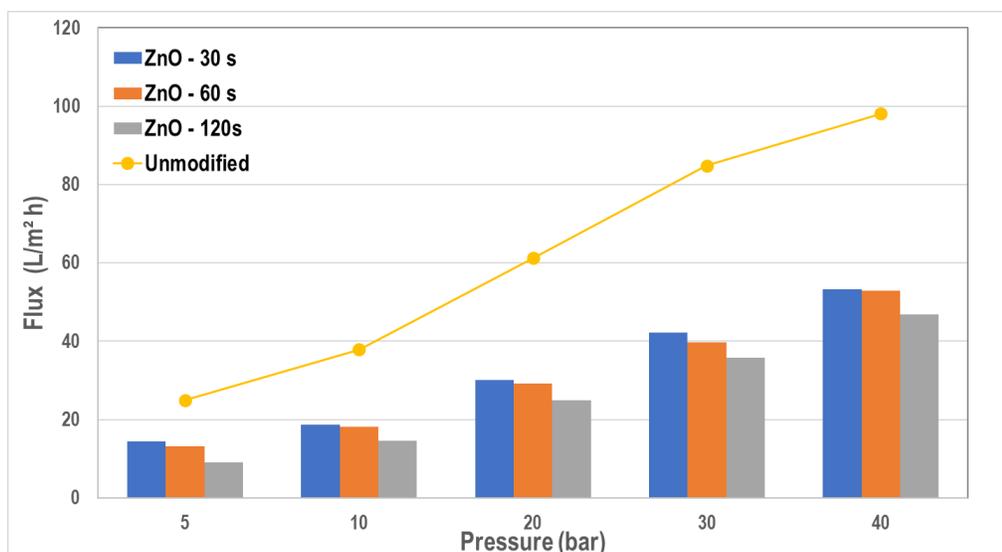


Figura V-7 Densidad de flujo de permeado de las membranas modificadas a partir de la membrana comercial NF90 mediante *Sputtering* con ZnO con tiempos de exposición de 30 s, 60 s y 120 s.

La eficiencia de la permeabilidad de las membranas modificadas depende principalmente de parámetros como la concentración del ZnO depositado, hidrofobicidad, rugosidad y el tamaño de poro. Un exceso de ZnO depositado podría provocar un bloqueo de poros lo que reduciría el paso de agua a través de la membrana. En el caso de la hidrofobicidad, el incremento de la exposición provocó un aumento de hidrofobicidad de la superficie y, por lo tanto, la interacción del agua con la superficie disminuyó, causando reducción de la densidad de flujo de permeado. Por otro lado, el incremento de la rugosidad de la superficie podría mejorar el flujo de permeado,

Capítulo V - Modificación de membranas de poliamida mediante la deposición de una película ultra fina de ZnO por *RF Sputtering* para aumentar la eficacia del rechazo de iones monovalentes

umentando el área disponible para transferencia, sin embargo, no es posible verificar esta suposición con estos resultados.

En relación con el rechazo de iones, se observa en la Figura V-8 una tendencia al aumento al incremento del tiempo de deposición del ZnO. La anterior tendencia es notoria a las presiones de operación de 10 y 20 bar. Aparentemente, a presiones mayores, no existe un aumento del rechazo de iones al incrementar de 60 a 120 segundo el tiempo de deposición del ZnO sobre la superficie de la membrana.

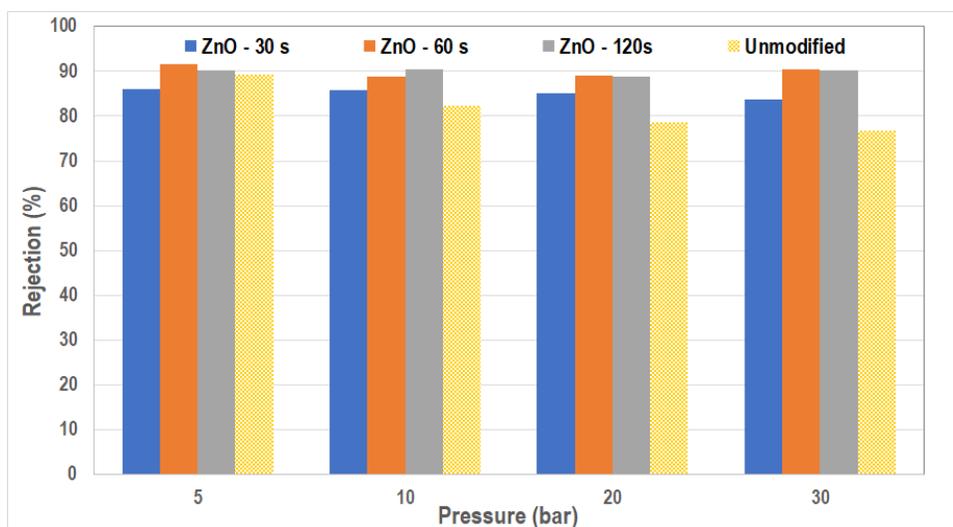


Figura V-8 Rechazo de iones observado en función a la presión de operación en el proceso de filtración de una solución de 1 g/L de NaCl en membrana comercial NF90 mediante *Sputtering* con ZnO con tiempos de exposición de 30 s, 60 s y 120 s.

La aplicación del modelo *Spielger-Kedem* para la membrana virgen y las membranas modificadas se muestran en la Figura V-9. En la Tabla V-2 se señalan los parámetros calculados para el modelo. Se observa que el modelo es suficiente para predecir el transporte de solutos a través de las membranas. Debido a la alta correlación entre los datos experimentales versus los predichos por el modelo, el transporte a través de la membrana se explica como la difusión y convección de moléculas no cargadas.

Capítulo V - Modificación de membranas de poliamida mediante la deposición de una película ultra fina de ZnO por *RF Sputtering* para aumentar la eficacia del rechazo de iones monovalentes

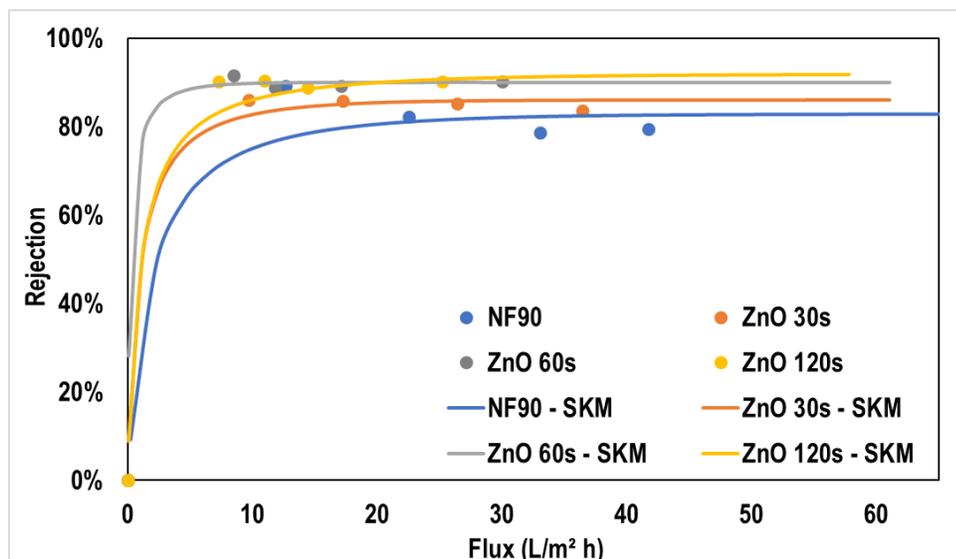


Figura V-9 Retención de soluto frente a curva de flujo de permeado a partir de datos experimentales y resultados predichos a partir del modelo *Spielger-Kedem* para NF90 virgen y las modificaciones con ZnO 30s, ZnO 60s y ZnO 120s.

Tabla V-2 Parámetros estimados a partir de los resultados experimentales para NF90 virgen y las modificaciones con ZnO 30s, ZnO 60s y ZnO 120s.

Membrana	σ (-)	P ($m s^{-1}$)	k ($m s^{-1}$)
NF90	0.83	4.86×10^{-7}	0.011
ZnO 30 s	0.86	2.58×10^{-7}	0.011
ZnO 60 s	0.90	7.25×10^{-8}	0.011
ZnO 120 s	0.92	2.85×10^{-7}	0.011

5.4 Conclusiones

Es factible utilizar el método de modificación superficial físico *Sputtering* para depositar metales y óxidos de metales sobre una membrana de nanofiltración de poliamida, sin dañar su superficie. El aumento de tiempo del depósito de capas delgadas de ZnO, induce a que se presenten orientaciones en los planos (100), (101) y (103). Adicional al (002) que es preferente en bajos tiempos de depósito.

Capítulo V - Modificación de membranas de poliamida mediante la deposición de una película ultra fina de ZnO por *RF Sputtering* para aumentar la eficacia del rechazo de iones monovalentes

El depósito de ZnO sobre la membrana le puede otorgar un aumento en el rechazo de iones monovalentes hasta del 10%, sin embargo, este aumento es en desmedro de la densidad de flujo de permeado la cual puede caer en un 40%.

El modelo *Spielger-Kedem* puede predecir de buena manera los resultados experimentales obtenidos para todas las membranas modificadas. Bajo este concepto el transporte a través de la membrana se podría explicar suficientemente como la difusión y convección de moléculas no cargadas.

5.4.1 Información complementaria (en Anexos)

Información acerca del depósito de Cu y Cu_xO es encontrada en Anexo VI. Lo anterior incluye justificación del depósito, metodología, y caracterización de estos depósitos.

Capítulo V - Modificación de membranas de poliamida mediante la deposición de una película ultra fina de ZnO por *RF Sputtering* para aumentar la eficacia del rechazo de iones monovalentes

5.5 Referencias

- [1] P.S. Goh, W.J. Lau, M.H.D. Othman, A.F. Ismail, Membrane fouling in desalination and its mitigation strategies, *Desalination*, 425 (2018) 130-155.
- [2] S.S. Wadekar, R.D. Vidic, Influence of Active Layer on Separation Potentials of Nanofiltration Membranes for Inorganic Ions, *Environmental science & technology*, 51 (2017) 5658-5665.
- [3] W. Guo, H.H. Ngo, J. Li, A mini-review on membrane fouling, *Bioresource technology*, 122 (2012) 27-34.
- [4] B.A.M. Al-Rashdi, D.J. Johnson, N. Hilal, Removal of heavy metal ions by nanofiltration, *Desalination*, 315 (2013) 2-17.
- [5] S. Shirazi, C.-J. Lin, D. Chen, Inorganic fouling of pressure-driven membrane processes — A critical review, *Desalination*, 250 (2010) 236-248.
- [6] X. Zhao, R. Zhang, Y. Liu, M. He, Y. Su, C. Gao, Z. Jiang, Antifouling membrane surface construction: Chemistry plays a critical role, *Journal of Membrane Science*, 551 (2018) 145-171.
- [7] H. Zou, Y. Jin, J. Yang, H. Dai, X. Yu, J. Xu, Synthesis and characterization of thin film composite reverse osmosis membranes via novel interfacial polymerization approach, *Separation and Purification Technology*, 72 (2010) 256-262.
- [8] D. Rana, T. Matsuura, Surface modifications for antifouling membranes, *Chem Rev*, 110 (2010) 2448-2471.
- [9] N. Hilal, M. Khayet, C.J. Wright, *Membrane Modification: Technology and Applications*, Taylor & Francis, 2012.
- [10] P. Luis, Chapter 1 - Introduction, in: P. Luis (Ed.) *Fundamental Modelling of Membrane Systems*, Elsevier, 2018, pp. 1-23.
- [11] A. Moezzi, A.M. McDonagh, M.B. Cortie, Zinc oxide particles: Synthesis, properties and applications, *Chemical Engineering Journal*, 185-186 (2012) 1-22.
- [12] H. Adachi, T. Hata, K. Wasa, 5 - Basic Process of Sputtering Deposition, in: *Handbook of Sputtering Technology (Second Edition)*, William Andrew Publishing, Oxford, 2012, pp. 295-359.
- [13] R.N. Wenzel, RESISTANCE OF SOLID SURFACES TO WETTING BY WATER, *Industrial & Engineering Chemistry*, 28 (1936) 988-994.

Capítulo V - Modificación de membranas de poliamida mediante la deposición de una película ultra fina de ZnO por *RF Sputtering* para aumentar la eficacia del rechazo de iones monovalentes

- [14] R.R. Nair, E. Protasova, S. Strand, T. Bilstad, Implementation of Spiegler–Kedem and Steric Hindrance Pore Models for Analyzing Nanofiltration Membrane Performance for Smart Water Production, 8 (2018) 78.
- [15] J. Andalaft, A. Schwarz, L. Pino, P. Fuentes, R. Bórquez, M. Aybar, Assessment and Modeling of Nanofiltration of Acid Mine Drainage, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 57 (2018) 14727-14739.
- [16] T.H. Chong, A.G. Fane, Nanofiltration Module Design and Operation, in: *Nanofiltration*, 2021, pp. 95-135.
- [17] F.N. Ahmed, Modified Spiegler-Kedem Model to Predict the Rejection and Flux of Nanofiltration Processes at High NaCl Concentrations, in, 2013.
- [18] O. Agboola, T. Mokrani, R. Sadiku, Porous and fractal analysis on the permeability of nanofiltration membranes for the removal of metal ions, *Journal of Materials Science*, 51 (2015) 2499-2511.
- [19] M. Baneto, A. Enesca, Y. Lare, K. Jondo, K. Napo, A. Duta, Effect of precursor concentration on structural, morphological and opto-electric properties of ZnO thin films prepared by spray pyrolysis, *Ceramics International*, 40 (2014) 8397-8404.
- [20] B.M. Nizar, M. Lajnef, J. Chaste, R. Chtourou, E. Herth, Highly C-oriented (002) plane ZnO nanowires synthesis, *RSC Advances*, 13 (2023) 15077-15085.
- [21] P. Juholin, M.-L. Kääriäinen, M. Riihimäki, R. Sliz, J.L. Aguirre, M. Pirilä, T. Fabritius, D. Cameron, R.L. Keiski, Comparison of ALD coated nanofiltration membranes to unmodified commercial membranes in mine wastewater treatment, *Separation and Purification Technology*, 192 (2018) 69-77.
- [22] J.V. Nicolini, C.P. Borges, H.C. Ferraz, Selective rejection of ions and correlation with surface properties of nanofiltration membranes, *Separation and Purification Technology*, 171 (2016) 238-247.
- [23] M. Rabeel, S. Javed, R. Khan, M.A. Akram, S. Rehman, D.-k. Kim, M.F. Khan, Controlling the Wettability of ZnO Thin Films by Spray Pyrolysis for Photocatalytic Applications, 15 (2022) 3364.

Capítulo V - Modificación de membranas de poliamida mediante la deposición de una película ultra fina de ZnO por *RF Sputtering* para aumentar la eficacia del rechazo de iones monovalentes

- [24] R. Rajakumaran, V. Boddu, M. Kumar, M.S. Shalaby, H. Abdallah, R. Chetty, Effect of ZnO morphology on GO-ZnO modified polyamide reverse osmosis membranes for desalination, *Desalination*, 467 (2019) 245-256.
- [25] M. Rosenberg, H. Vija, A. Kahru, C.W. Keevil, A. Ivask, Rapid in situ assessment of Cu-ion mediated effects and antibacterial efficacy of copper surfaces, *Scientific reports*, 8 (2018) 8172.
- [26] A. Dulmaa, H. Vrielinck, S. Khelifi, D. Depla, Sputter deposition of copper oxide films, *Applied Surface Science*, 492 (2019) 711-717.

Capítulo VI

Conclusiones generales

7.1 Resumen general del trabajo de tesis

El uso de sistemas de membranas y su mercado se ha incrementado bastante durante los últimos años. La necesidad de mejorar su desempeño y avanzar hacia procesos más eficientes es siempre una oportunidad para nuevos desarrollos. La principal condición a mejorar en procesos de filtración por membranas de nanofiltración es su resistencia al ensuciamiento y su aumento en el rechazo de iones monovalentes.

Entre las soluciones para estas problemáticas planteadas se observan la fabricación de membranas comerciales completamente nuevas y la modificación de membranas comerciales incorporando funcionalidades a una matriz ya existentes. La segunda opción es la más atractiva económica y técnicamente.

En este trabajo se abarcó tres distintos métodos de modificación a membranas de nanofiltración comerciales ampliamente utilizadas en el proceso de desalinización de agua de mar. Los dos primeros métodos utilizados corresponden a modificaciones químicas y el tercero a modificación física superficial.

El primer método seleccionado fue la interpenetración de redes poliméricas. Este método permite elegir los grupos funcionales que se quieren incorporar a las membranas de nanofiltración, a través de la selección de los monómeros a interpenetrar en la membrana. Para este método se eligieron tres monómeros de manera de incorporar: grupos funcionales catiónicos (amonio cuaternario, CIAPTA), aniónicos (ácido sulfónico, APSA) y quelantes iónicos (GMA-NMG). La elección de éstos, fue por la hipótesis de que incorporarían una selección iónica más fuerte a las membranas de nanofiltración comercial elegidas.

El segundo método seleccionado fue el denominado *PopTube*, crecimiento *in situ* de nanotubos de carbono en la superficie de las membranas de nanofiltración. Este método permite incorporar nanotubos de carbono utilizando un microondas convencional por pocos minutos. El método seleccionado es más económico, rápido, sencillo y demostró no perjudicar el soporte de crecimiento (en este caso las membranas).

El tercer método seleccionado corresponde un depósito de metales y óxido metálicos a través de *Sputtering*. El *Sputtering* permite incorporar una delgada capa sobre la superficie de la membrana mediante el control de parámetros como presión, flujos, temperaturas, distancia del

target con el blanco y tiempo. Por lo anterior, el método permite un recubrimiento relativamente controlado del *target* que se requiere depositar. Para este método se eligió depósitos de ZnO y cobre, elegidos principalmente por sus propiedades fungicidas y bactericidas que podrían aportar a las membranas comerciales.

Realizadas todas estas modificaciones se realizaron todos los ensayos de permeabilidad de agua pura y soluciones salinas, además de caracterizaciones fisicoquímicas para confirmar y analizar los cambios efectuados a las membranas modificadas.

7.2 Conclusiones

Considerando todas modificaciones efectuadas, se pueden resumir las siguientes conclusiones generales:

- Las membranas comerciales elegidas, NF90 y NF270 de Dow Chemical, resisten tanto las modificaciones químicas como físicas efectuadas no viendo comprometida su integridad.
- Los monómeros elegidos para la modificación mediante la interpenetración de redes poliméricas; APSA, CIAPTA y GMA-NMG logran mejorar la eficacia de permeabilidad de membranas de nanofiltración comerciales, manteniendo alta la retención de iones monovalentes.
- De las 13 modificaciones que corresponden a 13 distintas combinaciones de los monómeros seleccionados para realizar la INPs, se determinó que la modificación que contenía 0,13 M GMA-NMG - 0,07 M APSA, es la que presenta mayor permeabilidad al agua ultrapura. Esto fue validado por el análisis estadístico del diseño experimental realizado para estas modificaciones.
- En la evaluación del desempeño en la filtración de una solución modelo salina se encontró que la modificación que contenía 0,13 M CIAPTA - 0,07 M GMA-NMG presenta un mejor rendimiento consiguiendo un mayor aumento de la permeabilidad y manteniendo estables los rechazos iónicos en comparación con las membranas comerciales.
- Este tipo de modificación proporciona una solución para desarrollar membranas con mayor permeabilidad, reduciendo los costos asociados al consumo eléctrico (menor presión) manteniendo la productividad de la desalación. Asimismo, se reducen los costos

de adquisición y sustitución de membranas dentro de los costos totales relacionados con las plantas desalinizadoras de agua de mar.

- El proceso térmico implicado en la modificación de *Poptube* no daña la superficie de la membrana.
- La incorporación de Ppy y CNTs en membranas comerciales incrementa el ángulo de contacto y la rugosidad.
- El aumento de la rugosidad de NF270-Ppy-CNTs compensa, en área de transferencia, el bloqueo de poros causado por la incorporación de Ppy-CNTs.
- El crecimiento de nanotubos en la membrana NF270 aumenta ligeramente el rendimiento de rechazo del NaCl sin sacrificar excesivamente la permeabilidad de la membrana.
- Es posible ajustar los datos experimentales para ambas membranas con el modelo *Spiegler-Kedem*, determinando de esta manera, el mecanismo de transporte predominante en la filtración. En este caso, los NF270-Ppy-CNT mejoraron ligeramente el transporte de iones por difusión en lugar de por convección en comparación con la membrana comercial NF270.
- La modificación lograda en las membranas NF mediante el crecimiento *in situ* de CNT asistido por MW permite generar membranas PA con propiedades de separación mejoradas de una manera sencilla, rápida y rentable para mejorar las aplicaciones de tratamiento de aguas.
- Estudios futuros deberán centrarse en la técnica de crecimiento para mejorar aún más las propiedades de separación de las membranas y evaluar sus propiedades anti-ensuciamiento.
- Es factible utilizar el método de modificación superficial físico *Sputtering* para depositar metales y óxidos de metales sobre una membrana de nanofiltración de poliamida, sin dañar su superficie.
- La orientación preferente del depósito de ZnO es en el plano (002). El aumento de tiempo del depósito de capas delgadas de ZnO, induce a que se presenten orientaciones en los planos (100), (101) y (103).

- El depósito de ZnO sobre la membrana le puede otorgar un aumento en el rechazo de iones monovalentes hasta del 10%, sin embargo, este aumento es en desmedro de la densidad de flujo de permeado la cual puede caer en un 40%.
- El modelo *Spiegler-Kedem* puede predecir de buena manera los resultados experimentales obtenidos para todas las membranas modificadas. Bajo este concepto el transporte a través de la membrana se podría explicar suficientemente como la difusión y convección de moléculas no cargadas, prefiriéndose el transporte por difusión.
- No es posible decidir entre una de estas modificaciones ya que cada una tiene sus ventajas y limitaciones, por lo que se sugiere en un futuro realizar combinaciones de modificaciones consecutivas con el fin de obtener resultados mejorados.
- Los resultados obtenidos en estas modificaciones permiten avalar la hipótesis planteada en este trabajo doctoral.

7.3 Perspectivas a futuro

Los resultados generados en este trabajo dan lugar a otras interrogantes a ser abarcadas en futuros estudios. A lo largo de este estudio doctoral hubo aristas que no fueron estudiadas debido a que no eran alcance de este estudio, por lo que se dejaron constantes con el fin de no interferir en los resultados de los factores que se modificaron:

- En el caso de los INPs, en este estudio, los agentes reticulantes e iniciadores se mantuvieron constantes, al igual que la concentración de monómeros máxima incorporados a la membrana. Estos parámetros fueron fijados en pruebas exploratorias anteriores a lo plasmado en este estudio. Sin embargo, las modificaciones de todas estas variables pueden ser estudiadas en futuros proyectos.
- En el caso de *PopTube*, los parámetros de concentración de pirrol, tiempos de sumergido de la membrana, potencia de microondas y tiempos, fueron fijadas en pruebas previas al estudio acá presentado. Las variables escritas anteriormente, junto con el estudio de otras membranas comerciales pueden ser estudiadas en el futuro. Se recomienda el uso de esta técnica en membranas menos densas, de manera que la disminución de la densidad de flujo permeado, no sea una limitante para su producción a mayor escala.

- En el caso de *Sputtering*, se fijaron los parámetros de presión de vacío, flujos y distancia del target con el blanco. Estas variables, modificarían la velocidad de depósito del ZnO y así mismo el espesor de la capa depositada. Por lo anterior, estudios futuros podrían modificar las variables antes mencionadas y estudiar el depósito de otros metales y óxidos de metales mediante esta técnica que demostró no dañar la membrana.

La carga superficial de las membranas de nanofiltración se considera igualmente un factor dentro del rechazo de iones. En este trabajo no fue posible realizar estas mediciones con las soluciones salinas modelos utilizadas. Por lo anterior, se sugiere realizar esta medición de manera de contar con este dato y poder analizar si las modificaciones realizadas alteran la carga que presenta la membrana al contactarla con las soluciones utilizadas.

Si bien, la modificación INPs, se escaló hasta una escala sobremesa, se sugiere escalar todas las modificaciones hasta esta escala. Con la escala sobremesa es posible estudiar la transferencia de masa a través de membrana como sería en una escala piloto o industrial, debido a que en este equipo se simula las direcciones de flujo tangenciales que se verían en las escalas mayores.

Las modificaciones presentadas en este estudio podrían ser combinadas entre ellas de manera de intentar obtener los mejores resultados de cada una de estas modificaciones en una sola membrana.

7.4 Productividad científica

El proyecto de doctorado desarrollado permitió la postulación y posterior adjudicación del proyecto FONDEF ID18I10070 “Incremento de la eficiencia y selectividad iónica en el proceso de desalinización de agua de mar empleando nanofiltración”. Estos fondos fueron los que financiaron la mayor parte de la investigación mostrada en esta tesis doctoral. La participación de este proyecto fue a través de coordinación actividades de investigación; diseño, análisis y evaluación de resultados experimentales; actividades de escalamiento del proceso de modificación para su pilotaje.

Posteriormente, se colaboró en las postulaciones de los proyectos Fondef IT19I0021 “Generación y validación de un modelo integrado de abastecimiento de agua potable rural en comunidades costeras empleando desalinización de agua de mar por tecnología de nanofiltración” y Fondef ID21I10017 “Desarrollo de una membrana semipermeable empleando acuaporinas para

incrementar su permeabilidad al agua y la eficiencia de remoción de iones monovalentes”. Ambos proyectos adjudicados.

Este proyecto permitió la publicación de los siguientes artículos científicos:

- C. Vargas-Figueroa, Luis Pino-Soto, Angelo Beratto-Ramos, B. L. Rivas, Y. Tapiero, Daniel A. Palacio, M. F. Melendrez, R. Borquez, Surface Modification of Nanofiltration Membranes by Interpenetrating Polymer Networks and Their Evaluation in Water Desalination, ACS Applied Polymer Materials, (2023) <https://doi.org/10.1021/acscapm.3c00501>.
- Catalina Vargas-Figueroa, Luis Pino-Soto, Angelo Beratto-Ramos, Yesid Tapiero, Bernabé Luis Rivas, María Elizabeth Berrio, Manuel Francisco Melendrez, Rodrigo M. Bórquez, In-Situ Modification of Nanofiltration Membranes Using Carbon Nanotubes for Water Treatment, Membranes, 2023, 13, 616. <https://doi.org/10.3390/membranes13070616>.

Igualmente, se presentó la siguiente solicitud de patente de invención:

- Número de solicitud 202103172: “Método para obtener membranas de nanofiltración de TFC modificadas mediante interpenetración de polímeros de alta densidad para procesos de tratamiento de agua de mar y agua salobre”, presentada el 29 de noviembre del 2021.

La estadía en el programa de doctorado permitió la colaboración dentro del grupo de investigación logrando la publicación de los siguientes artículos científicos:

- L. Pino, C. Vargas, A. Schwarz, R. Borquez, Influence of operating conditions on the removal of metals and sulfate from copper acid mine drainage by nanofiltration, Chemical Engineering Journal, 345 (2018) 114-125.
- C. Vargas, R. Bórquez, Evaluation of the operation a seawater and brackish water desalination system using two-pass nanofiltration, Desalination and Water Treatment, 204 (2020) 50-58.
- L. Pino, A. Schwarz, C. Vargas, F. Saravia, H. Horn, R. Borquez, Influence of multivalent-electrolyte metal solutions on the superficial properties and performance of a polyamide nanofiltration membrane, Separation and Purification Technology, 272 (2021).

La difusión de los conocimientos adquiridos fue realizado a través de los siguientes congresos:

- The 2019 World Congress on Advances in Structural Engineering and Mechanics (ASEM19)/The 2019 World Congress on Advances in Nano, Bio, Robotics and Energy (ANBRE19) (Jeju Island, South Korea, 17-21 September 2019). Oral presentation. “Seawater desalination by nanofiltration. increase of productivity by surface modification of membrane”. Rodrigo Bórquez, Manuel Melendrez, Luis Pino and Catalina Vargas.
- 14th IWA Leading Edge Conference on Water and Wastewater Technologies (IWA LET2017), (Florianópolis, Brasil, 29 mayo- 2 junio 2017). Dos presentaciones en poster. “Operational Characterization of Acid Mine Drainage treatment using nanofiltration membranes” y “Treatment of Acid Mine Drainage AMD by Forward Osmosis”. L. Pino, C. Vargas, A. Schwarz, R. Bórquez.
- 10th World Congress of Chemical Engineering (WCCE10), (Barcelona, España, 1-5 Octubre 2017). Presentación poster. “Operational characterization of Acid Mine Drainage treatment using nanofiltration membrane”. L. Pino, R. Bórquez, A. Schwarz, C. Vargas.

Adicionalmente, permitió generar temas de investigación para memorias de pregrado:

- Memoria de título para optar al título de Ingeniero Civil en Materiales de la Universidad de Concepción titulada “Modificación de membranas de nanofiltración mediante crecimiento asistido por microondas de nanotubos de carbono para el aumento de la eficiencia en la desalinización del agua de mar.” por el Ing. David Rocha Romero presentada el 17 de agosto del 2020.
- Memoria de título para optar al título de Ingeniero Civil Químico de la Universidad de Concepción titulada “Estudio comparativo de la aplicación de membranas modificadas versus membranas sin modificar de nanofiltración en la desalinización de agua de mar.” por la Ing. María Luz Orostica Sepulveda presentada el 2021.

Finalmente, este trabajo permitió el origen de un tema de investigación de postgrado:

- Proyecto de investigación Postdoctoral 3220371: “Modificación superficial de membranas semipermeables recicladas mediante el crecimiento de nanotubos de

carbono mediante deposición química plasma asistida por microondas” por el Doctor Luis Pino Soto.

Capítulo VII

Anexos

Anexo I. Portada artículo "Surface Modification of Nanofiltration Membranes by Interpenetrating Polymer Networks and Their Evaluation in Water Desalination"

ACS APPLIED
POLYMER MATERIALS

pubs.acs.org/acsapm

Article

Surface Modification of Nanofiltration Membranes by Interpenetrating Polymer Networks and Their Evaluation in Water Desalination

C. Vargas-Figueroa, Luis Pino-Soto, Angelo Beratto-Ramos, B. L. Rivas, Y. Tapiero, Daniel A. Palacio, M. F. Melendrez, and R. Borquez*

Cite This: <https://doi.org/10.1021/acsapm.3c00501>

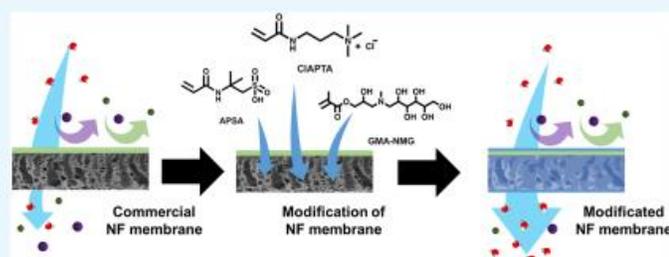
Read Online

ACCESS |

Metrics & More

Article Recommendations

Supporting Information



ABSTRACT: Membrane separation is the most widely used technology in desalination to produce drinking water that requires improved permeability and salt rejection. The objective of the present study is to modify fully aromatic polyamide (NF90) and semiaromatic poly(piperazine-amide) (NF270) nanofiltration membranes via interpenetrating polymer networks of [3-(acryloylamino)propyl]trimethylammonium chloride (CIAPTA), 2-acrylamide-2-methyl-1-propanesulfonic acid (APSA), and glycidyl methacrylate-*N*-methyl-*D*-glucamine (GMA-NMG). The surface topography of the modified NF270 and NF90 membranes was analyzed by SEM and AFM. The modified NF270 membrane showed more significant roughness changes than the original (39%), while the modified NF90 membrane showed slight changes (7%). The FTIR results showed the chemical modifications introduced in the membranes. The best modified NF90 membrane (0.13 M GMA-NMG-0.07 M APSA) showed an 84.3% and 0.6% increase in water flux and chloride rejection for filtration of a model solution, respectively, compared to the commercial membrane. Furthermore, the best membrane modification was achieved with P(CIAPTA-co-GMA-NMG), increasing seawater permeability by 300% without modifying the high rejections of the original membranes. This work provides a guide to improving the permeability of NF membranes without sacrificing a higher species rejection by modification with interpenetrating polymers.

KEYWORDS: desalination, membrane modification, nanofiltration, surface properties, ionic rejection

INTRODUCTION

Nanofiltration (NF) technology has wide applications in different industrial sectors, such as seawater treatment, wastewater, pharmaceutical processes, and the food industry.¹ With properties between ultrafiltration (UF) and reverse osmosis (RO),² NF membranes generate high water permeate flux, high divalent ion rejection compared to lower monovalent salts, low-energy requirement, and low initial capital investment^{3,4} compared to RO. The increasing technological development in the manufacture of polyamide (PA) thin-film composite (TFC) membranes has dominated the NF separation technology, increasing its separation efficiency, chlorine resistance, improved ionic separation, hydrophobicity, and surface charge, among others.^{2,5} Although TFC membranes have performed good responses to different industrial

applications, there is still interest in improving membrane properties, such as the rejection of monovalent species, without sacrificing the separation efficiency of NF membranes and high permeability.^{4,6}

Several methods have been employed to improve the permeability and selectivity of TFC membranes.^{5,7,8} Interpenetrating polymeric networks (IPNs) is a technique that

Received: March 14, 2023

Accepted: May 17, 2023

ACS Publications

© XXXX American Chemical Society

A

<https://doi.org/10.1021/acsapm.3c00501>
ACS Appl. Polym. Mater. XXXX, XXX, XXX–XXX

Anexo II. Portada artículo “In-Situ Modification of Nanofiltration Membrane Using Carbon Nanotubes for Water Treatment”



Article

In-Situ Modification of Nanofiltration Membranes Using Carbon Nanotubes for Water Treatment

Catalina Vargas-Figueroa ¹, Luis Pino-Soto ^{1,*}, Angelo Beratto-Ramos ¹, Yesid Tapiero ², Bernabé Luis Rivas ², María Elizabeth Berrio ³, Manuel Francisco Melendrez ³ and Rodrigo M. Bórquez ^{1,*}

¹ Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Ingeniería, Universidad de Concepción, Edmundo Larenas 219, Concepción 4070409, Chile; catavargas@udec.cl (C.V.-F.); aberatto@udec.cl (A.B.-R.)

² Departamento de Polímeros, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad de Concepción, Edmundo Larenas 129, Concepción 4070371, Chile; yesidtm@gmail.com (Y.T.); brivas@udec.cl (B.L.R.)

³ Advanced Nanocomposites Research Group (GINA), Departamento de Ingeniería en Materiales (DIMAT), Universidad de Concepción, Edmundo Larenas 315, Concepción 4070415, Chile; mariaberrio@udec.cl (M.E.B.); mmelendrez@udec.cl (M.F.M.)

* Correspondence: luispino@udec.cl (L.P.-S.); rborquez@udec.cl (R.M.B.)

Abstract: Modification of thin-film composite (TFC) nanofiltration (NF) membranes to increase permeability and improve separation performance remains a significant challenge for water scarcity. This study aimed to enhance the permeability and selectivity of two commercial polyamide (PA) NF membranes, NF90 and NF270, by modifying them with carbon nanotubes (CNTs) using microwave (MW)-assisted in-situ growth. The conducting polymer, polypyrrole (Ppy), and a ferrocene catalyst were used to facilitate the growth process. Chemical and morphological analyses confirmed that the surface of both membranes was modified. The NF270-Ppy-CNT membrane was selected for ion rejection testing due to its superior permeability compared to the NF90-Ppy-CNT. The modified NF270 membrane showed a 14% increase in ion rejection while maintaining constant water permeability. The results demonstrated that it is feasible to attach CNTs to a polymeric surface without compromising its functional properties. The Spiegler–Kedem model was employed to model the rejection and permeate flux of NF270-Ppy-CNT and NF270 membranes, which indicated that diffusive transport contributes to the modification to increase NaCl rejection. The present study provides a promising approach for modifying membranes by in-situ CNT growth to improve their performance in water treatment applications, such as desalination.

Keywords: membrane filtration; carbon nanotubes; nanofiltration (NF) modification; Spielger-Kedem model; poptube



Citation: Vargas-Figueroa, C.; Pino-Soto, L.; Beratto-Ramos, A.; Tapiero, Y.; Rivas, B.L.; Berrio, M.E.; Melendrez, M.F.; Bórquez, R.M. In-Situ Modification of Nanofiltration Membranes Using Carbon Nanotubes for Water Treatment. *Membranes* 2023, 13, 616. <https://doi.org/10.3390/membranes13070616>

Academic Editors: Adnan Qamar and Ratul Das

Received: 18 May 2023

Revised: 8 June 2023

Accepted: 19 June 2023

Published: 21 June 2023



Copyright: © 2023 by the authors. Licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

1. Introduction

Membrane-based separation technology has become increasingly popular for its use in wastewater treatment and drinking water production in recent years [1,2]. This is because membrane separation, especially polymeric membranes, has demonstrated numerous advantages, such as high separation efficiency, low energy consumption, modularity, easy adaptability, and low environmental impact [3–6]. In particular, nanofiltration (NF) membranes reject multivalent salts and organic molecules (>200 Da) [7], thereby rendering them an ideal technology for cost-effective seawater treatment with high efficiency compared to reverse osmosis (RO) [5,8,9]. The most common NF membrane is the thin-film composite (TFC) polyamide membrane [7,10], which acts as the active layer, and is supported by polysulfone (middle) and polyester (bottom). Although TFC membranes exhibit good separation performance, there is still interest in improving their properties, such as monovalent ion separation, without significantly sacrificing the water production permeability of the membrane.

Anexo III. Ficha Patente presentada INAPI



PRESENTADA POR INTERNET

USO EXCLUSIVO INAPI



3659399

21	Número de Solicitud:	202103172
22	Fecha de Solicitud:	29/11/2021 13:26:04
	Número de Atención:	211129131929855
	Folio de Pago TGR:	834324

12	TIPO DE SOLICITUD
Patente Invención	

54	TÍTULO O MATERIA DE LA SOLICITUD
Método para obtener membranas de nanofiltración de TFC modificadas mediante interpenetración de polímeros de alta densidad para procesos de tratamiento de agua de mar y agua salobre	

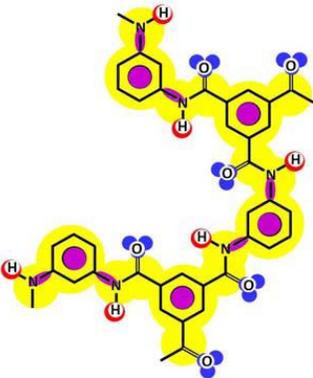
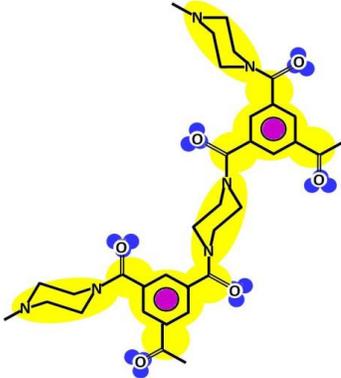
71	SOLICITANTE(S)			
Rut	Nombre	Domicilio	Email	Fono
81.494.400-K	Universidad de Concepción	Víctor Lamas N° 1290, Concepción, CHILE	patents@silva.cl	56224387000

72	INVENTOR(ES)			
Rut	Nombre	Domicilio	Email	Fono
21.788.870-0	Meléndrez Castro, Manuel Francisco	Víctor Lamas #1290, Concepción, CHILE	patents@silva.cl	56224387000
16.406.498-0	Pino Soto, Luis Humberto	Víctor Lamas #1290, Concepción, CHILE	patents@silva.cl	56224387000
18.143.132-6	Vargas Figueroa, Catalina Andriana	Víctor Lamas #1290, Concepción, CHILE	patents@silva.cl	56224387000
6.451.313-3	Rivas Quiroz, Bernabé Luis	Víctor Lamas #1290, Concepción, CHILE	patents@silva.cl	56224387000
23.579.213-3	Tapiero Martínez, Yesid Alirio	Víctor Lamas #1290, Concepción, CHILE	patents@silva.cl	56224387000
25.394.527-3	Palacio Badel, Daniel Andrés	Víctor Lamas #1290, Concepción, CHILE	patents@silva.cl	56224387000
7.242.372-0	Bórquez Yáñez, Rodrigo Manuel	Víctor Lamas #1290, Concepción, CHILE	patents@silva.cl	56224387000

74	REPRESENTANTE(S)			
Rut	Nombre	Domicilio	Email	Fono
78.310.380-K	SILVA Y CIA.	Hendaya N° 60, piso 4, Las Condes	patents@silva.cl	56224387000

Anexo IV. Información complementaria del Capítulo III

Comparación membranas de nanofiltración comerciales, NF90 y NF270 (Fuente: Elaboración propia)

CRITERIO	NF 90	NF 270
Rendimientos	Menor flujo de permeado y mayor % remoción	Mayor flujo de permeado y menor % remoción
Fabricación	Cloruro de Trimesoilo + m-fenilendiamina (aromática)	Cloruro de trimesoilo + piperazina (alifática)
Valor IEP	3.43 [9], 3.9 [10], 4.2 [11]	2.56 [9], 2.7 [12], 2.8 [11]
Ángulo de contacto (°)	47.3 [9], 48.5 [15], 42.2 [14]	28.3 [9], 32.6 [13], 23.4 [14]
Rugosidad promedio (nm)	47.55 [9], 74.9 [15], 40.0 [16]	4.15 [9], 4.1 [12], 4.34 [17]
Diámetro de poro (nm)	0.8 [9], 0.76 [18], 0.68 [14]	1.30 [9], 0.84 [18], 0.88 [19]
Estructura		

[9] J.F. Fernández, et al., Membranes 1 (2011) 162. [10] K.L. Tu, et al., Chem. Eng. J. 168 (2011) 700–706. [11] G. Artug, Cuvillier, 2007. [12] K.L. Tu, et al., Desalination 279 (2011) 269–277. [13] V.T. Do, et al., Environ. Sci. Technol. 46 (2012) 852–859. [14] L.D. Nghiem, et al., Water Res. 42 (2008) 4049–4058. [15] Y.L.G. De Schwarz, et al., Awwa Research Foundation, 2006. [16] A. Subramani, et al., J. Colloid Interface Sci. 336 (2009) 13–20. [17] N. Hilal, et al., Desalination (2005) 187–199. [18] L.D. Nghiem, S. Hawkes, Sep. Purif. Technol. 57 (2007) 176–184. [19] M.J. López-Muñoz, et al., Sep. Purif. Technol. 66 (2009) 194–201.

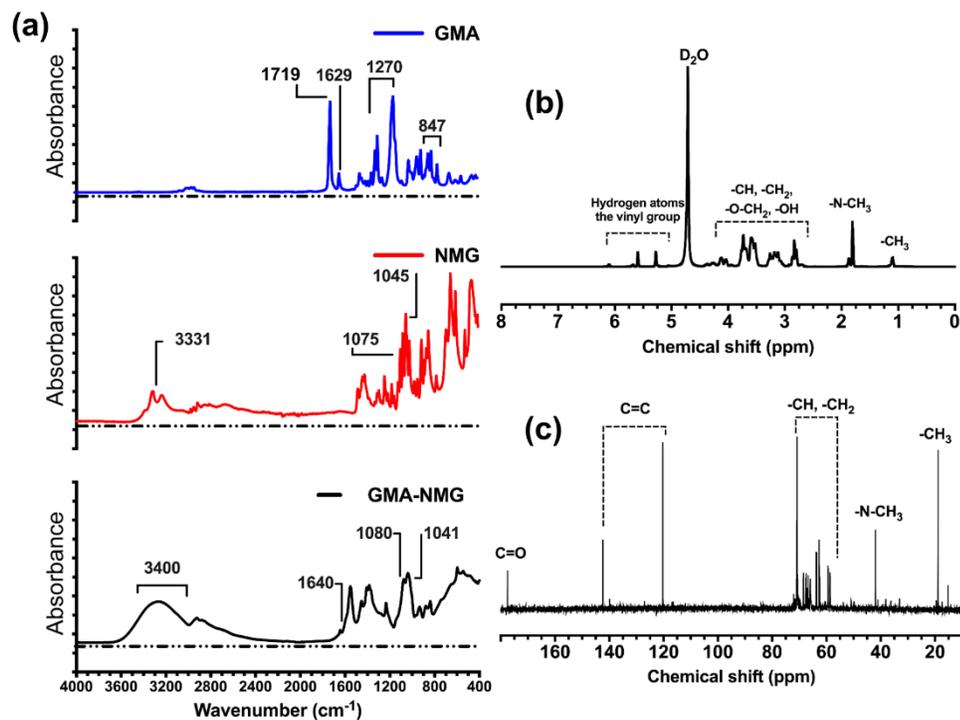
Resultados ATR-FTIR, H-NMR y ^{13}C -NMR

Figura III S- 1 Caracterización espectroscópica. a) Espectro FTIR-ATR, b) Espectro ^1H -NMR, y c) Espectro ^{13}C -NMR del monómero GMA-NMG, respectivamente.

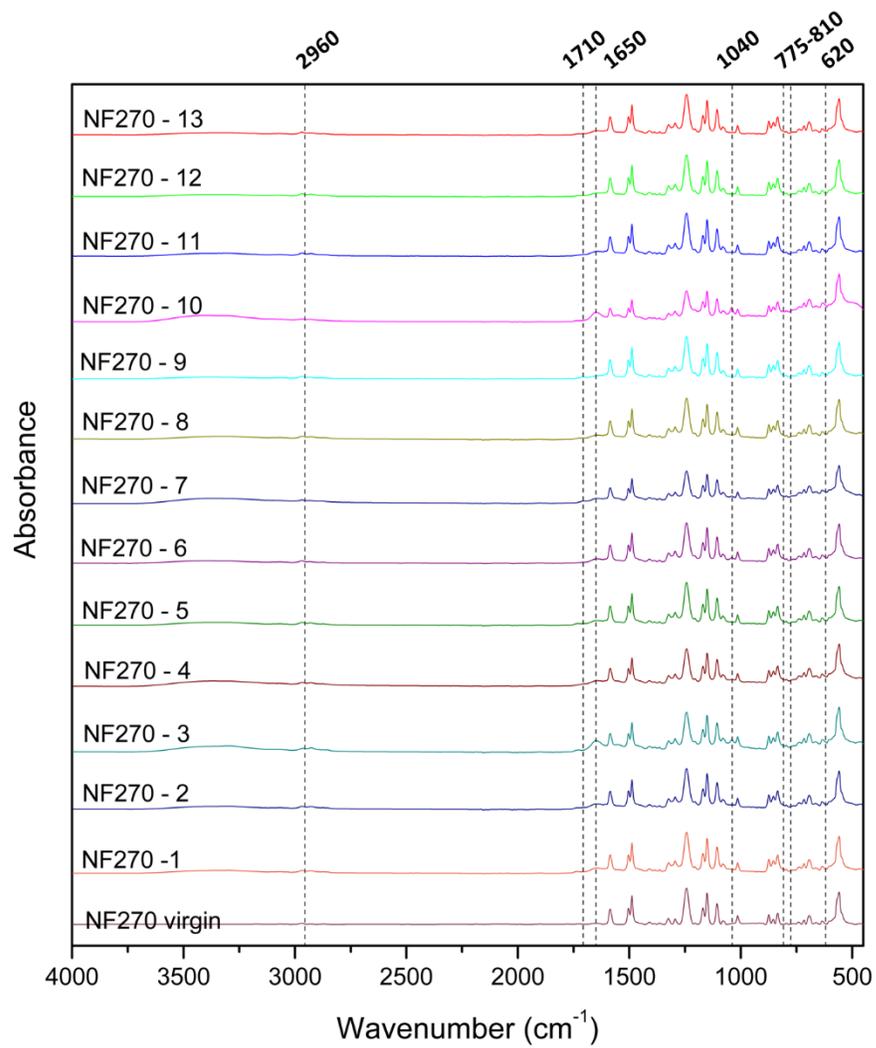


Figura III S- 2 Espectro ATR-FTIR de modificaciones a la membrana desde la membrana comercial NF-270.

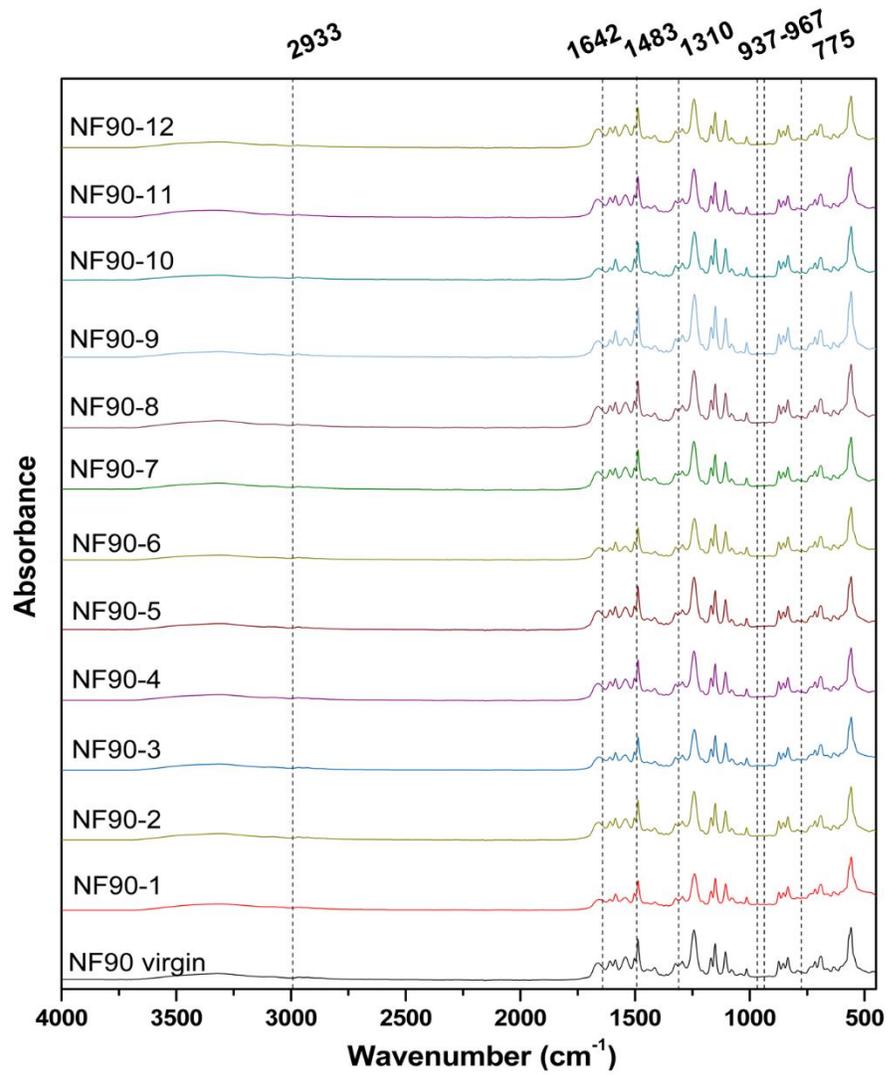


Figura III S- 3 Espectro ATR-FTIR de modificaciones a la membrana desde la membrana comercial NF-90.

Análisis de Rugosidad

Los cambios de rugosidad de las membranas modificadas se analizaron mediante AFM. La técnica se realizó en modo sin contacto para escanear áreas de 1x1, 5x5, y 10x10 μm para no dañar la muestra y determinar si las medidas correlacionan la rugosidad con el aumento del área analizada.

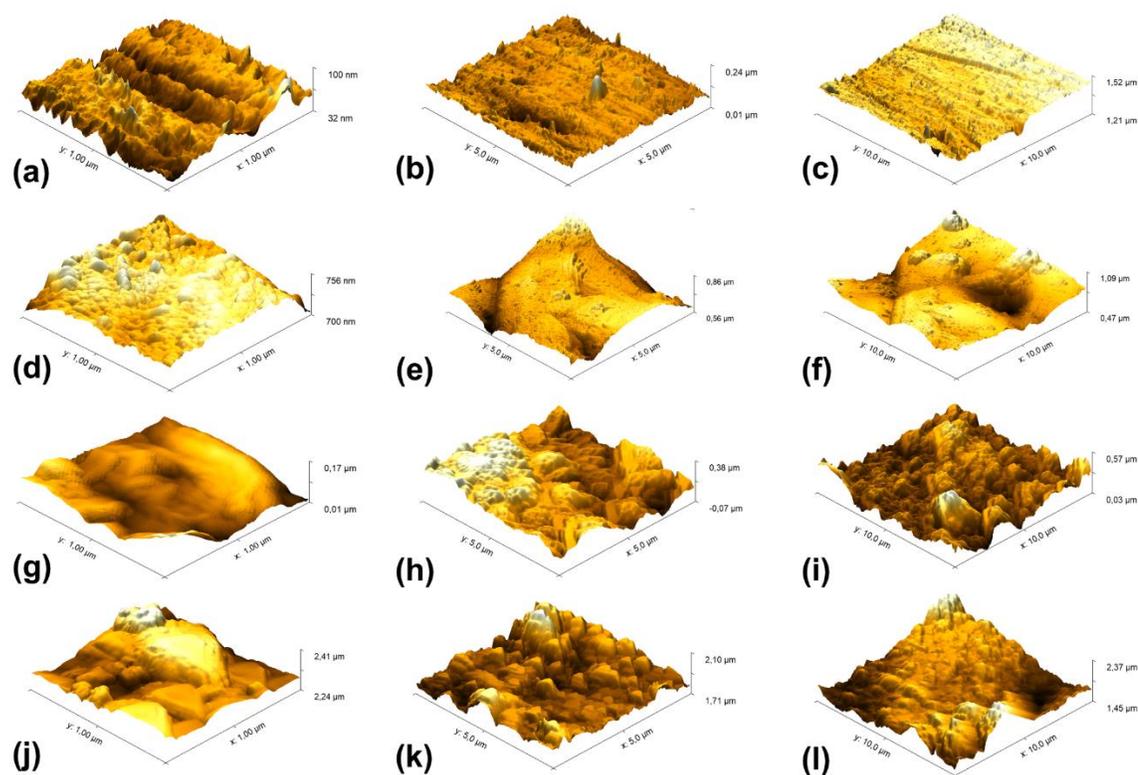


Figura III S- 4 Imágenes AFM para las membranas: NF270 virgen (a) 1 x 1 μm (b) 5 x 5 μm (c) 10 x 10 μm , NF270-8 (d) 1 x 1 μm (e) 5 x 5 μm (f) 10 x 10 μm , NF90 virgen (g) 1 x 1 μm (h) 5 x 5 μm (i) 10 x 10 μm , y NF90-11 (j) 1 x 1 μm (k) 5 x 5 μm (l) 10 x 10 μm .

Análisis estadístico de los resultados de permeabilidad

Las permeabilidades se utilizaron para analizar el diseño experimental propuesto. La Tabla III S-1 presenta las permeabilidades obtenidas para todas las combinaciones del diseño experimental. Estos resultados de permeabilidad se utilizaron como respuesta del diseño experimental para analizar en qué medida afecta la composición de cada monómero a la permeabilidad resultante de cada membrana.

Tabla III S- 1 Permeabilidades de membranas modificadas con redes poliméricas interpenetradas.

Experimento	Composición (mol L ⁻¹)			Permeabilidad (L m ⁻² h ⁻¹ bar ⁻¹)	
	CIAPTA	GMA-NMG	APSA	NF90	NF270
1	0.2	-	-	0.40 ± 0.08	3.53 ± 0.17
2	0.13	0.07	-	2.14 ± 0.34	6.98 ± 0.32
3	0.13	-	0.07	0.29 ± 0.05	2.94 ± 0.24
4	0.07	0.13	-	1.40 ± 0.09	6.06 ± 0.30
5	0.07	0.07	0.07	2.16 ± 0.30	7.00 ± 0.38
6	0.07	-	0.13	0.87 ± 0.08	3.79 ± 0.19
7	-	0.2	-	2.01 ± 0.21	5.94 ± 0.25
8	-	0.13	0.07	1.88 ± 0.33	8.26 ± 0.31
9	-	0.07	0.13	2.02 ± 0.23	4.88 ± 0.24
10	-	-	0.2	1.24 ± 0.05	3.57 ± 0.21
11	0.13	0.03	0.03	1.93 ± 0.10	5.09 ± 0.25
12	0.03	0.13	0.03	1.97 ± 0.12	3.10 ± 0.20
13	0.03	0.03	0.13	2.03 ± 0.11	3.55 ± 0.18

El análisis de la varianza para los resultados de la membrana NF90 modificada indica que es posible ajustar un modelo cúbico con un valor p inferior a 0,05 con una confianza del 95%. Explicando un R² del 92,2% de la variabilidad de la permeabilidad (Tabla III S- 1). En el análisis del ajuste del modelo cúbico para los factores del modelo, se encontró que los parámetros BC, ABC y AB(A-B) (con A: CIAPTA, B: GMA-NMG y C: APSA) tenían un valor p inferior a 0,05, por lo que no se recomienda eliminar ningún factor para los siguientes análisis.

**Tabla III S- 2 Análisis de varianza de la permeabilidad de las membranas NF90 modificadas.
Efectos estimados del modelo completo para la permeabilidad**

Fuente	Suma de cuadrados	GL	Promedio cuadrado	Razón F	Valor P
Mean	68.734	1	68.734		
Blocks	0.0141	1	0.01417	0.04	0.8524
Linear	5.2549	2	2.62746	12.18	0.0002
Quadratic	2.4190	3	0.806534	6.14	0.0036
Cubic special	0.5283	1	0.528398	4.74	0.0417
Cubic	1.4180	3	0.47268	9.89	0.0005
Error	0.8122	17	0.0477811		
Total	79.182	28			

Tabla III S- 3 ANOVA Permeabilidad

Fuente	Suma de cuadrados	GL	Promedio cuadrado	Razón F	Valor P
Cubic model	9.63513	10	0.963513	20.17	0.0000
Total error	0.812281	17	0.0477813		
Total (corr.)	10.4474	27			

$R^2 = 92.225 \%$

Tabla III S- 4 Modelo Cubico. Resultados del ajuste del modelo para la permeabilidad

Parámetro	Estimado	Error estándar	Estadístico T	Valor P
A:CIAPTA	0.436087	0.154185		
B:GMA-NMG	2.00178	0.154185		
C:APSA	1.30312	0.154185		
AB	1.64225	0.689426	2.38206	0.0292
AC	-0.898925	0.689426	-1.30387	0.2097
BC	2.28518	0.689426	3.31461	0.0041
ABC	13.1215	3.94577	3.32545	0.0040
AB(A-B)	7.08893	1.3208	5.36716	0.0001
AC(A-C)	-1.52922	1.3208	-1.1578	0.2630
BC(B-C)	-0.079337	1.3208	-0.0600675	0.9528

El análisis de las respuestas con el ajuste y los valores predichos por el modelo muestra que se obtendría una mayor permeabilidad con una mezcla que contuviera APSA y GMA-NMG y menores concentraciones de CIAPTA (Figura III S- 5). La optimización de la respuesta del modelo cúbico ajustado sugiere que la modificación que maximizaría la permeabilidad sería la combinación 8: APSA 0,07 M y GMA-NMG 0,13 M.

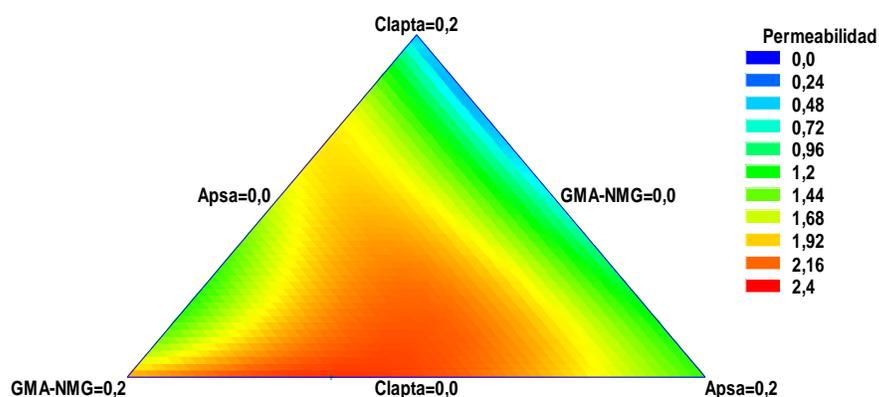


Figura III S- 5 Superficie de respuesta de la membrana NF90 modificada para el modelo resultante del diseño experimental.

Tabla III S- 5 Optimizar la respuesta. Objetivo: maximizar la permeabilidad. Valor óptimo = 2,27174

Factor	Bajo	Alto	Óptimo
CIAPTA	0.0	0.2	0.0
GMA-NMG	0.0	0.2	0.129333
APSA	0.0	0.2	0.070667

En el análisis de varianza del diseño de experimentos para las membranas NF270 modificadas, se observa que sólo el modelo lineal pudo explicar la variabilidad de la permeabilidad con un 95% de confianza ($p < 0,05$) (Tabla III S- 6). Sin embargo, al realizar una prueba ANOVA al modelo lineal, la variabilidad explicada por el ajuste tiene un $R^2 = 25.8\%$.

Tabla III S- 6 Análisis de varianza de la permeabilidad de las membranas NF270 modificadas. Efectos estimados del modelo completo para la permeabilidad

Fuente	Suma de cuadrados	GL	Promedio cuadrado	Razón F	Valor P
Mean	726.343	1	726.343		
Blocks	0.000603571	1	0.000603571	0.00	0.9891
Linear	21.3054	2	10.6527	4.18	0.0277
Quadratic	15.9701	3	5.32336	2.47	0.0897
Cubic special	0.0489762	1	0.0489762	0.02	0.8844
Cubic	14.7407	3	4.91357	2.75	0.0749
Error	30.3946	17	1.78792		
Total	808.804	28			

Tabla III S- 8 Optimizar la respuesta. Objetivo: maximizar la permeabilidad. Valor óptimo = 6,9936

Factor	Bajo	Alto	Óptimo
CIAPTA	0.0	0.2	0.0
GMA-NMG	0.0	0.2	0.2
APSA	0.0	0.2	0.0

El análisis del diseño experimental en el caso de las membranas NF270 modificadas no fue satisfactorio. Resultaron valores R^2 bajos incluso para un modelo de tipo lineal en la predicción de la variabilidad de la permeabilidad con los tres monómeros utilizados. Por lo anterior, sería más apropiado considerar las recomendaciones obtenidas del análisis del diseño experimental de la membrana NF90 modificada para la elección de las mejores membranas para obtener una permeabilidad más elevada.

El análisis de superficie de respuesta del modelo cúbico para las modificaciones de la membrana NF90 sugiere la combinación 8 (0,13 M GMA-NMG - 0,07 M APSA) como la membrana que maximizaría la permeabilidad. Además, se considera analizar más a fondo las combinaciones 2 (0,13 M CIAPTA - 0,07 M GMA-NMG) y 5 (0,07 M CIAPTA - 0,07 M GMA-NMG - 0,07 M APSA) para estudiar los efectos de los tres monómeros sobre la capacidad de retención de iones de las membranas resultantes.

Resultados del comportamiento del pH y del rechazo de H⁺

El pH de la solución modelo de alimentación se aproximó a $5,6 \pm 0,4$ en todos los experimentos realizados. Los resultados de pH en el permeado y rechazo de H⁺ para las membranas modificadas se muestran en la Figura III S- 7.

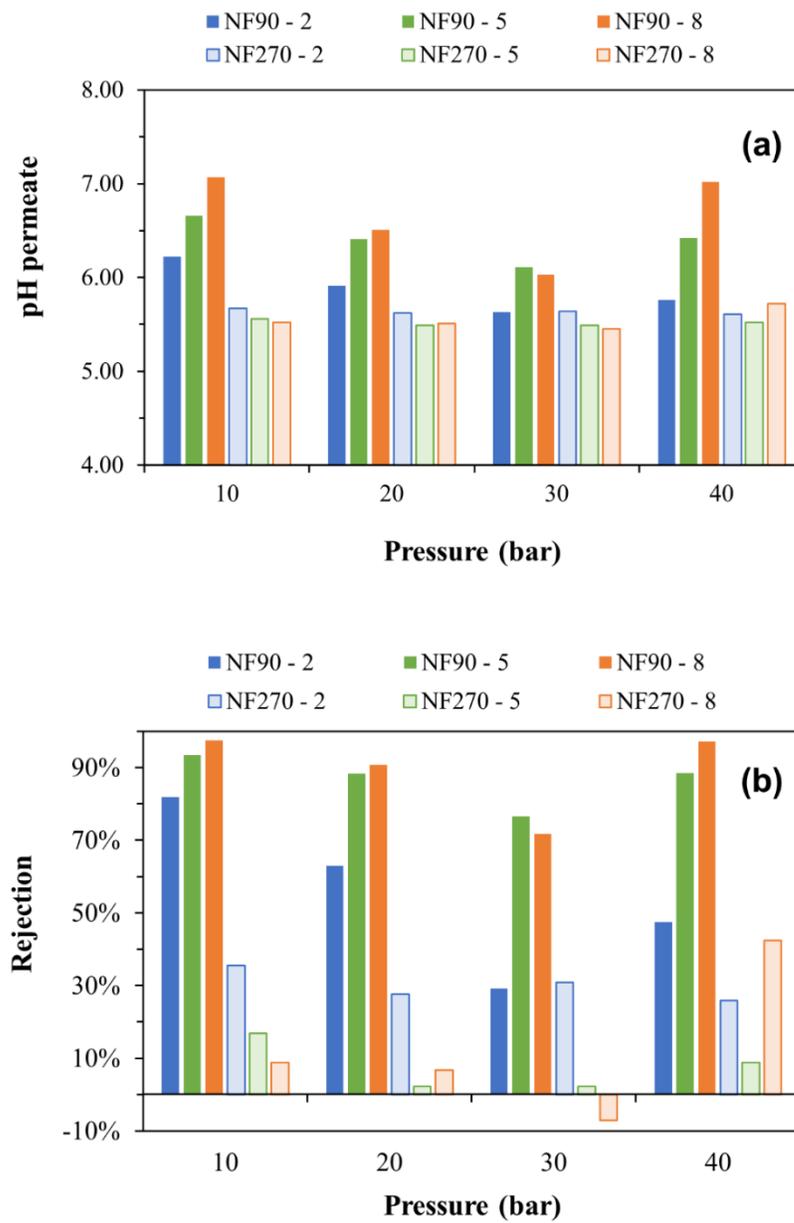


Figura III S- 7 (a) pH del permeado y (b) rechazo de H⁺ de las membranas modificadas en función de la presión de operación.

Anexo V. Información complementaria del Capítulo IV

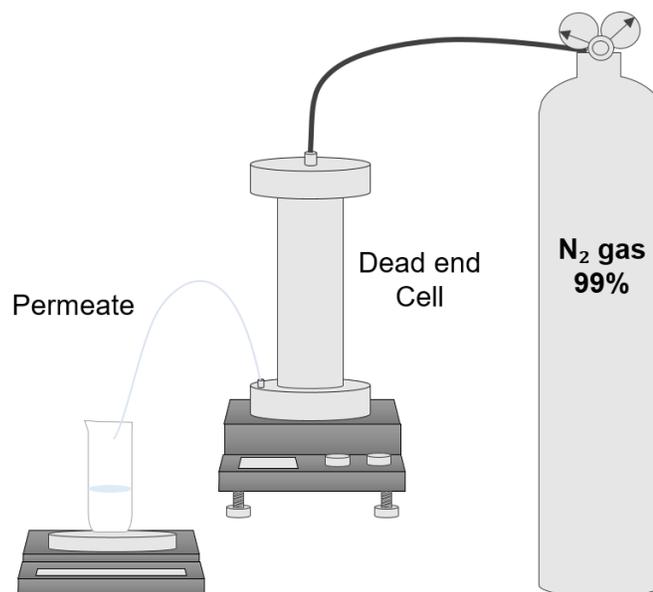


Figura IV S- 1 Sistema de filtración utilizado para las pruebas con membranas modificadas

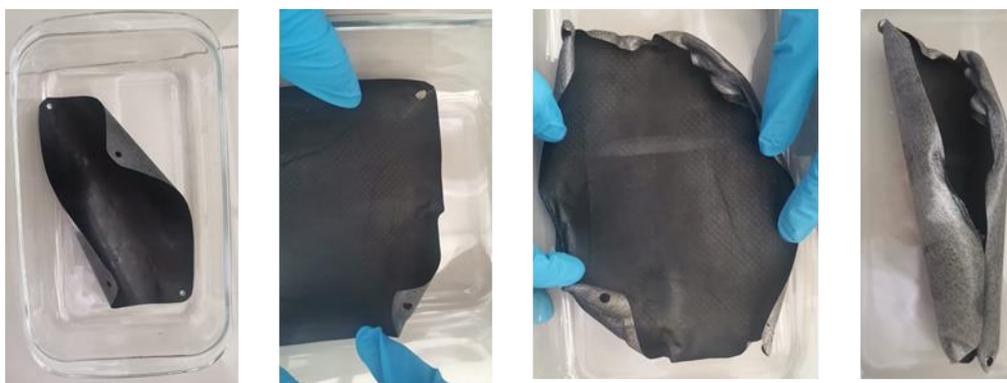


Figura IV S- 2 Imágenes de daños en las membranas por sobre-potencia.

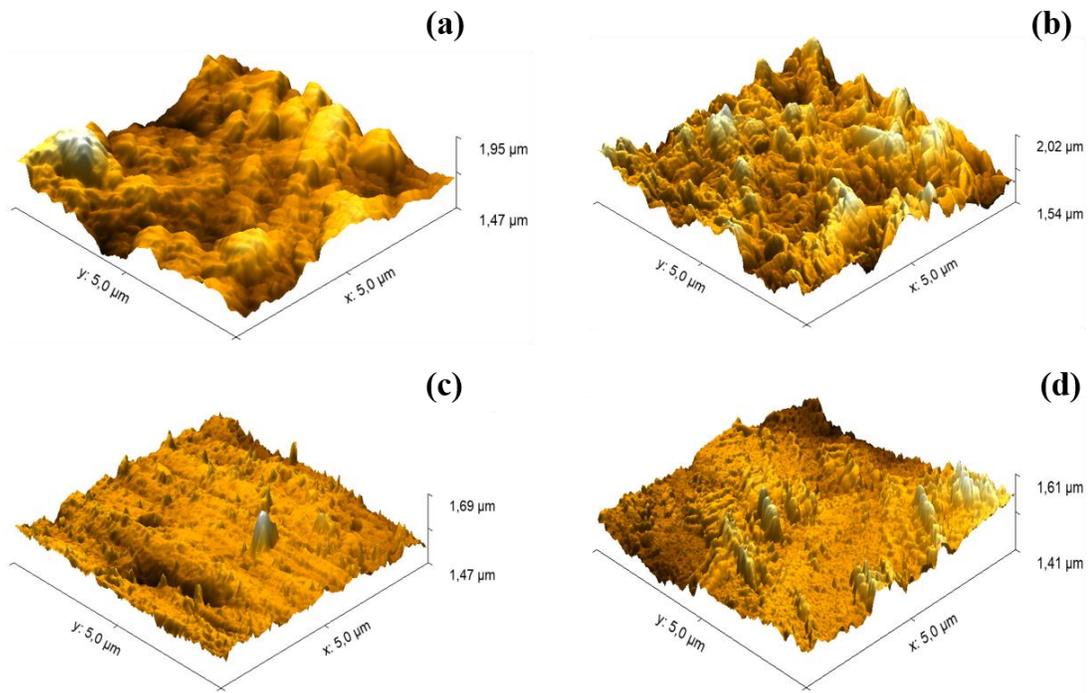


Figura IV S- 3 Imágenes AFM para (a) NF90, (b) NF270, (c) NF90-Ppy-CNTs y (d) NF270-Ppy-CNTs.

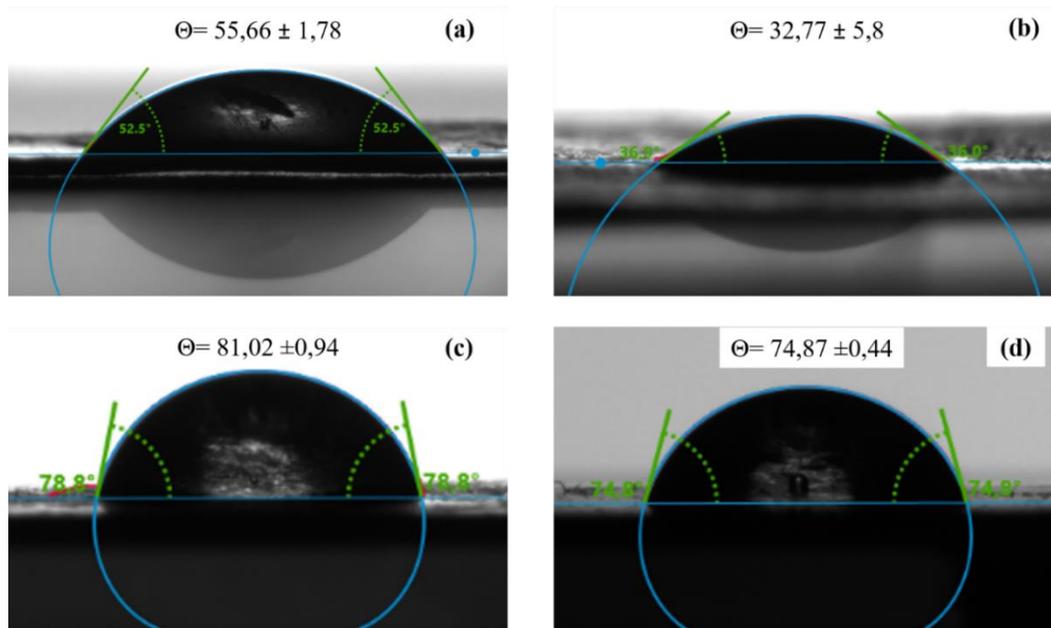


Figura IV S- 4 Imágenes del ángulo de contacto de (a) NF90, (b) NF270, (c) NF90-Ppy-CNTs y (d) NF270-Ppy-CNTs.

Anexo VI. Información complementaria del Capítulo V

***RF Sputtering* de Cu y Cu_xO**

Las superficies basadas en cobre fueron por primera vez registradas como sólidos antimicrobianos por la US EPA en el 2008 luego de ser corroborado por pruebas extensivas de eficacia antimicrobianas [1]. El cobre, a través de su liberación de iones, es capaz de destruir partes vitales de células bacterianas. Por lo cual, con el fin de evitar el ensuciamiento del tipo biológico causado por microorganismos presentes en el agua de mar, la incorporación de cobre sobre la superficie de la membrana de nanofiltración aparece como una alternativa.

Depósitos de Cu y Cu_xO

Posterior a los depósitos de ZnO se realizaron los de cobre con un *target* de cobre de 4 cm de diámetro y 99,9% de pureza. Las distancias del *target* al sustrato fueron de 5 y 10 cm. Primeramente, se realizaron depósitos sobre un sustrato de vidrio debido a su facilidad para realizar posteriores caracterizaciones y determinar parámetros de depósito para la membrana. Para todos los depósitos se utilizó presión de vacío de 5×10^{-5} torr, intensidad de corriente de 100 mA y 200 mA y un flujo máximo de Argón de 50 sccm. En los depósitos de óxido se consideró un flujo de oxígeno de 5 sccm ($3,4 \times 10^{-4}$ torr) y 10 sccm (6×10^{-4} torr) y presión total de trabajo de $6,4 \times 10^{-3}$ torr.

Sobre el sustrato de vidrio se manejaron tiempos de depósito de 3 min, 2 min, 1 min, 45 seg, 30 seg y 15 seg, mientras que, para la membrana de nanofiltración, 1 min y 30, 15, 10, 5 y 3 segundos.



Figura V S- 1 Deposito con *target* de cobre utilizando la técnica de *Sputtering* sobre membrana comercial NF90.

Perfilometría

Las películas depositadas se midieron mediante la técnica de perfilometría utilizando un perfilómetro Bruker Dektak 150 Veeco.

Evaluación previa con sustrato de vidrio

El estudio previo utilizando un sustrato de vidrio es imprescindible para lograr un buen deposito sobre la membrana. La membrana de nanofiltración al ser de un material polimérico es sensible a la temperatura (Temperatura de inicio de degradación 400°C), es altamente porosa y opaca, por lo que con los depósitos en el vidrio se podrá estimar la velocidad de depósito mediante perfilometría, caracterizar la capa depositada mediante XRD y verificar visualmente las películas depositadas (Figura V S- 2). Los resultados de la primera etapa con sustrato de vidrio permiten elegir los mejores parámetros de depósito para el futuro deposito sobre la membrana.

La perfilometría arrojó velocidades de depósito de 78,2 nm/min y 155,1 nm/min para las intensidades de corriente 100 y 200 mA, respectivamente.

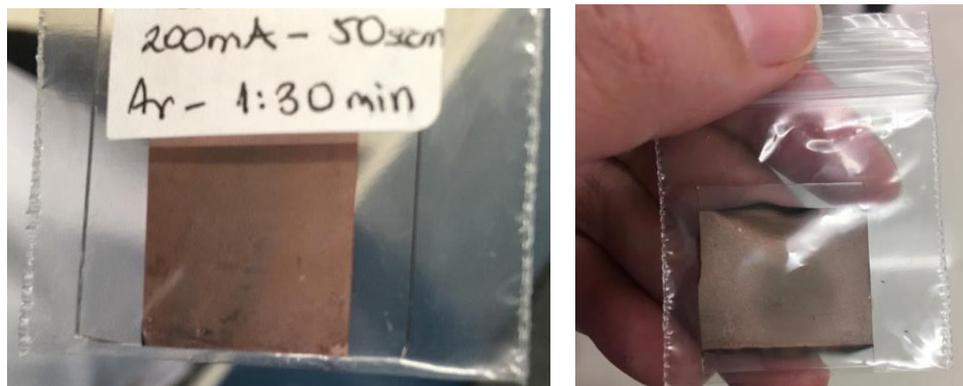


Figura V S- 2 Deposito con *target* de cobre utilizando la técnica de *Sputtering* sobre sustrato de vidrio.

En la Figura V S- 3 se muestra los espectros de difracción de rayos X para depósitos de cobre en ausencia de oxígeno para tiempos de depósitos de 2 minutos e intensidades de corriente de 100 y 200 mA. Se observa que, para ambas intensidades de corriente, se presentan los peaks en 2θ : 43.408, 50.557 y 74.299, característicos de los depósitos de cobre. Como hay ausencia de peaks en 2θ : 36.44 y 61.41 se descarta presencia de óxidos de cobre. Si bien, no hay mayores diferencias entre el espectro de 100 y 200 mA, en los depósitos de 200 mA se presentó presencia de posible re-sputtering e irregularidades en el depósito (Figura V S- 2), lo que sugiere que la mejor alternativa para el depósito en las membranas de nanofiltración es a 100 mA.

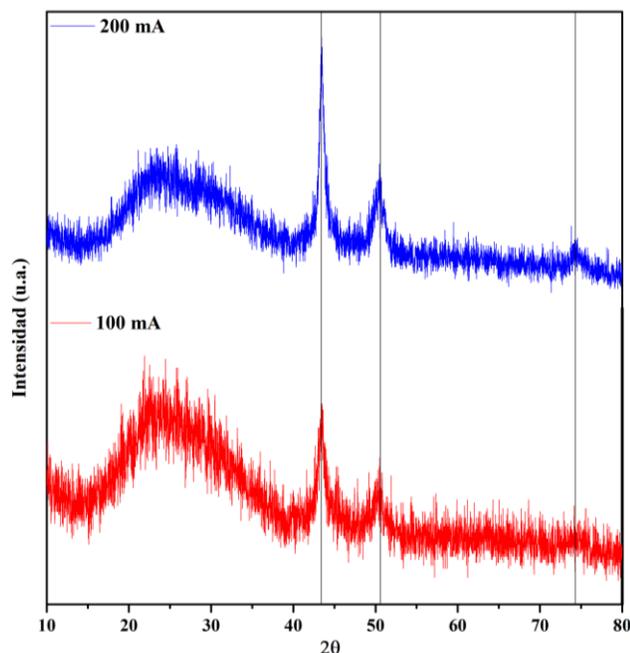


Figura V S- 3 Espectros de Difracción de rayos X obtenidos para los depósitos de cobre de 100 y 200 mA de intensidad de corriente.

Para los depósitos de óxido de cobre se trabajó con una intensidad de corriente de 100 mA, flujo de Argón de 50 sccm y se probaron dos flujos de oxígeno 5 y 10 sccm. Los resultados de XRD y perfilometría de estos depósitos aún no están disponibles. Sin embargo, debido a que Dulmaa, et al. [2] encontraron que a fracciones de oxígeno (relación de presiones) entre 0,19 y 0,16 se tendría un depósito de Cu_2O y menores de 0,13 se encontraría una mezcla entre cobre y Cu_2O . Finalmente, se continuó con el flujo de 5 sccm pues corresponde a un porcentaje de oxígeno de 0.06 formándose posiblemente un depósito de cobre y Cu_2O .

Finalmente, se realizaron los depósitos en las membranas de nanofiltración. Para los depósitos de cobre, puesto que visiblemente su velocidad de depósito es mayor se optó por tiempos menores (3, 5, 10 y 15 s) y la para los depósitos de óxido de cobre tiempos mayores (5 s, 10 s, 15 s, 30 s y 1 min).

Rendimiento de la densidad de flujo de permeado de las membranas modificadas

La densidad de flujo de permeado de la membrana virgen y de las modificaciones con depósito de cobre se muestran en la Figura V S- 4. La permeabilidad con respecto a la membrana original

disminuyó en un 62% y 66% para las modificaciones con Cu 3s y Cu_xO 5s, alcanzando valores de 0,81 L/m² bar y 0,72 L/m² bar.

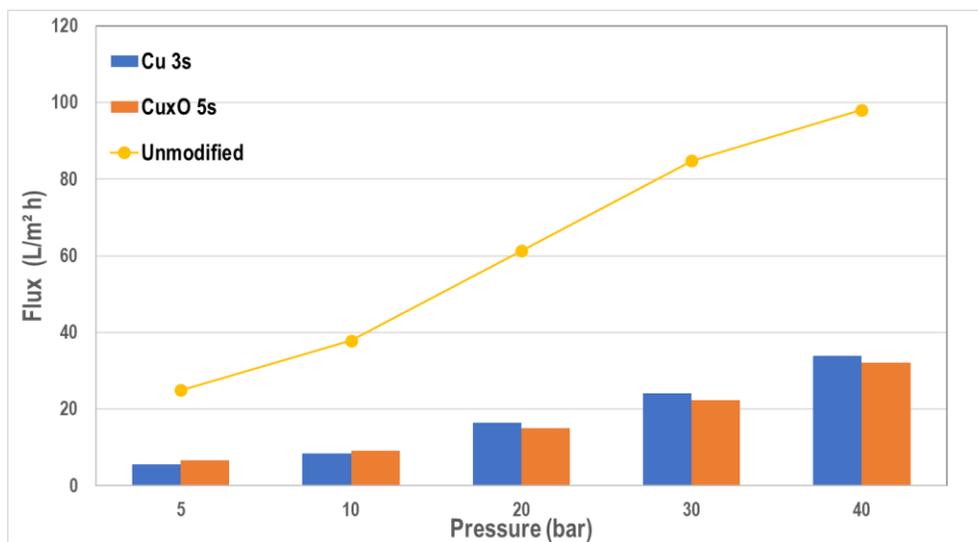


Figura V S- 4 Densidad de flujo de permeado de las membranas modificadas a partir de la membrana comercial NF90 mediante *Sputtering* con Cu 3s y Cu_xO 5s.

A pesar de la disminución del flujo a través de la membrana, lo que podría haber provocado un aumento en el porcentaje de rechazo de iones monovalentes, los porcentajes de rechazo no se vieron claramente incrementados (Figura V S- 5).

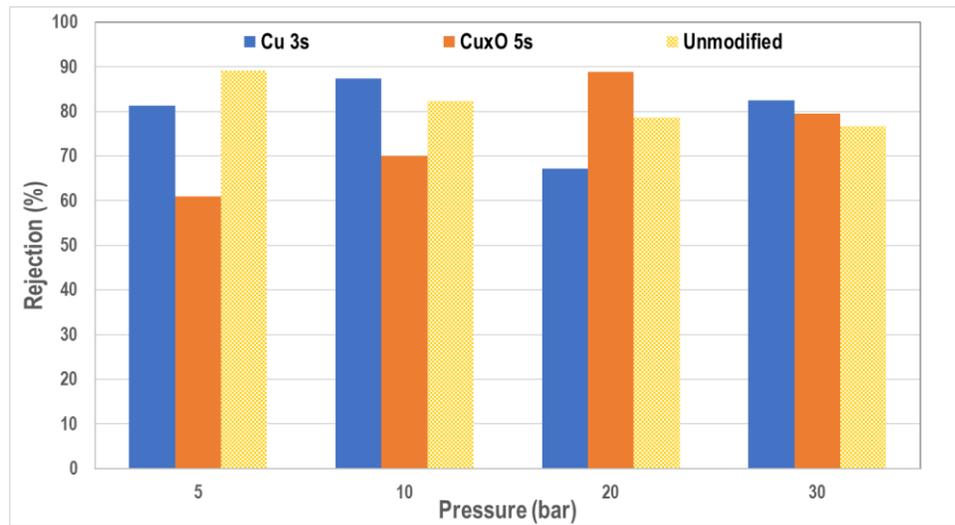


Figura V S- 5 Rechazo de iones observado en función a la presión de operación en el proceso de filtración de una solución de 1 g/L de NaCl en membrana comercial NF90 mediante *Sputtering* con con Cu 3s y Cu_xO 5s.

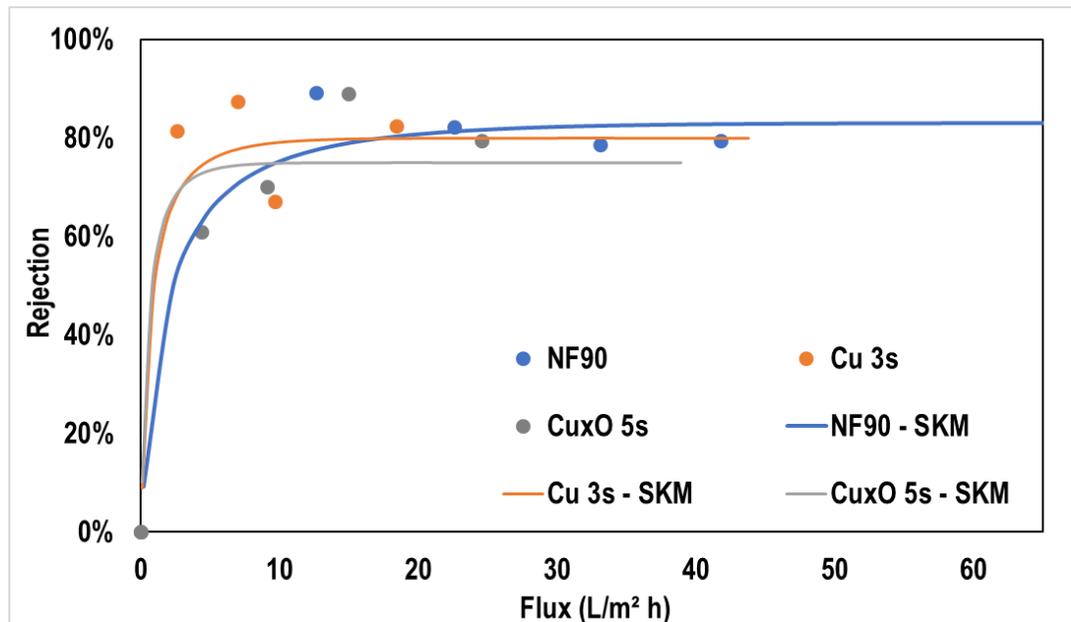


Figura V S- 6 Retención de soluto frente a curva de flujo de permeado a partir de datos experimentales y resultados predichos a partir del modelo *Spielger-Kedem* para NF90 virgen y las modificaciones con Cu 3s y Cu_xO 5s.

La Figura V S- 5 muestra que las membranas modificadas no presentan una clara tendencia del rechazo de iones monovalentes con relación a la presión de operación. De la misma manera, la Figura V S- 6 muestra que los puntos experimentales están alejados de lo predicho por la ecuación *Spielger-Kedem*, por lo que la transferencia de materia a través de la membrana podría ser explicada por ésta.

Tabla V S- 1 Parámetros estimados a partir de los resultados experimentales para NF90 virgen y las modificaciones con Cu 3s y Cu_xO 5s.

Membrana	σ (-)	P (m s ⁻¹)	k (m s ⁻¹)
NF90	0.83	4.86 x10 ⁻⁷	0.011
Cu 3s	0.80	1.86 x10 ⁻⁷	0.011
Cu _x O 5s	0.75	1.36 x10 ⁻⁷	0.011

Conclusiones

Es factible utilizar el método de modificación superficial físico *Sputtering* para depositar sobre una membrana de nanofiltración de poliamida.

La intensidad de corriente de 200 mA es muy alta para depositar cobre, consiguiéndose depósitos heterogéneos y a altas temperaturas.

Utilizando una presión de vacío de 5 x 10⁻⁵ torr y un flujo de argón de 50 sccm es posible obtener sólo cobre como depósito.

Las membranas depositadas con Cu y Cu_xO no muestran un aumento en el desempeño en el tratamiento de soluciones con sales monovalentes.

Referencias

- [1] M. Rosenberg, H. Vija, A. Kahru, C.W. Keevil, A. Ivask, Rapid in situ assessment of Cu-ion mediated effects and antibacterial efficacy of copper surfaces, *Scientific reports*, 8 (2018) 8172.
- [2] A. Dulmaa, H. Vrielinck, S. Khelifi, D. Depla, Sputter deposition of copper oxide films, *Applied Surface Science*, 492 (2019) 711-717.