



**INSTITUTO POTOSINO DE INVESTIGACIÓN CIENTÍFICA Y
TECNOLÓGICA, A.C.**

POSGRADO EN NANOCIENCIAS Y MATERIALES

**“Obtención de membranas mediante electrospinning para
tratamiento de agua con alto contenido de sólidos”**

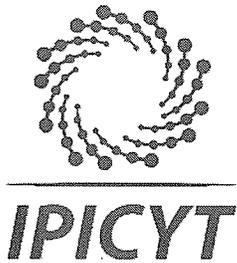
Tesis presentada por:
I.N. Tania Montserrat Girón Nava

Para obtener el grado de:
Maestra en Nanociencias y Materiales

Director de Tesis:
Dr. Vladimir Alonso Escobar Barrios

Sinodales:
**Dra. Mariana Gutiérrez Sánchez
Dr. Cesar Nieto Delgado
Dr. Jorge Roberto Oliva Uc**

San Luis Potosí, S.L.P a 12 de diciembre de 2019



Constancia de aprobación de la tesis

La tesis “**Obtención de membranas mediante electrospinning para tratamiento de agua con alto contenido de sólidos**” presentada para obtener el Grado de Maestra en Nanociencias y Materiales fue elaborada por **Tania Montserrat Girón Nava** y aprobada el **doce de diciembre de dos mil diecinueve** por los suscritos, designados por el Colegio de Profesores de la División de Materiales Avanzados del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C.

Dr. Vladimir Alonso Escobar Barrios
Director de la tesis

Dra. Gladis Judith Labrada Delgado
Miembro del Comité Tutorial

Dr. Cesar Nieto Delgado
Miembro del Comité Tutorial

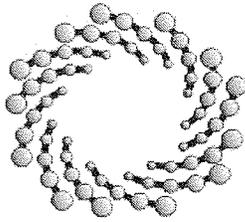
Dra. Mariana Gutiérrez Sánchez
Miembro del Comité Tutorial



Créditos institucionales

Esta tesis fue elaborada en el Laboratorio de Polímeros de la División de materiales Avanzados bajo la dirección del Dr. Vladimir Alonso Escobar Barrios.

Durante la realización de este trabajo se recibió una beca académica del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) y del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A. C.



IPICYT

Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C.

Acta de Examen de Grado

El Secretario Académico del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C., certifica que en el Acta 052 del Libro Primero de Actas de Exámenes de Grado del Programa de Maestría en Nanociencias y Materiales está asentado lo siguiente:

En la ciudad de San Luis Potosí a los 12 días del mes de diciembre del año 2019, se reunió a las 10:00 horas en las instalaciones del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C., el Jurado integrado por:

Dr. Vladimir Alonso Escobar Barrios	Presidente	IPICYT
Dr. Cesar Nieto Delgado	Secretario	IPICYT
Dr. Jorge Roberto Oliva Uc	Sinodal	IPICYT
Dra. Mariana Gutiérrez Sánchez	Sinodal externo	UASLP

a fin de efectuar el examen, que para obtener el Grado de:

MAESTRA EN NANOCIENCIAS Y MATERIALES

sustentó la C.

Tania Montserrat Girón Nava

sobre la Tesis intitulada:

Obtención de membranas mediante electrospinning para tratamiento de agua con alto contenido de sólidos

que se desarrolló bajo la dirección de

Dr. Vladimir Alonso Escobar Barrios

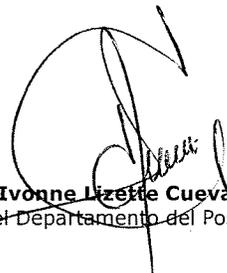
El Jurado, después de deliberar, determinó

APROBARLA

Dándose por terminado el acto a las 12:00 horas, procediendo a la firma del Acta los integrantes del Jurado. Dando fe el Secretario Académico del Instituto.

A petición de la interesada y para los fines que a la misma convengan, se extiende el presente documento en la ciudad de San Luis Potosí, S.L.P., México, a los 12 días del mes de diciembre de 2019.


Dr. Maicjal Bonilla Marín
Secretario Académico


Mtra. Ivonne Lizette Cuevas Vélez
Jefa del Departamento del Posgrado



Dedicatorias

A mi mamá y papá por siempre brindarme su amor, apoyo incondicional, por enseñarme que la palabra no puedo no existe. Darne los mejores consejos y por siempre apoyarme en lo que sueño y en las metas que me propongo.

Ustedes son mi motor que me mueve día a día y créanme que esto no se habría logrado sin ustedes, me motivan a ser una mejor persona y a nunca rendirme incluso cuando las cosas se tornan difíciles.

Los amo mucho y créanme ustedes y mi hermano son mi razón de existir.

A mi único y hermano mayor, por siempre ponerme el ejemplo, brindarme confianza, ser mi mejor amigo, cómplice y sacar siempre lo mejor de mí. Te amo mucho pirilolo y quiero que sepas que eres la pieza clave de este gran paso en mi vida.

A mi abuelita Rosalina por siempre estar ahí y brindarme un amor incondicional.

Y finalmente a mi perrita Colitas por ser mi fiel compañera de viajes, aventuras y de vida. Y por su eterna alegría y energía que la caracteriza.

Agradecimientos

- A mi asesor el Dr. Vladimir Alonso Escobar Barrios primeramente por aceptarme en su grupo de trabajo, además del tiempo, paciencia, y aprendizaje que me dejó durante la dirección en el desarrollo de este trabajo.
- A mis sinodales Mariana Gutiérrez, César Nieto y Jorge Oliva por sus valiosos comentarios y por aceptar ser parte de mi trabajo de tesis.
- Al IPICYT y en especial a la división de materiales avanzados, por brindarme todos los equipos necesarios y ayudarme a formarme mejor profesionalmente.
- A la M. en C. Ana Iris Peña Maldonado por el apoyo y siempre buena actitud en las sesiones de SEM.
- A la M. en C. Beatriz Adriana Rivera Escoto y al Laboratorio Nacional de Investigaciones en Nanociencias y Nanotecnología (LINAN), IPICYT, por el apoyo brindado en las sesiones de DRX.
- A la facultad de ingeniería química de la UASLP por las pruebas de tamaño de partícula.
- Al grupo del Laboratorio de Polímeros: Mariana, Yareni, Mauricio, Dalia, Araceli, Ale, Vicky, Erick, Elzy, Marianita, Juan Carlos, Nayeli, Miriam, no sólo por haberme brindado información acerca del laboratorio y compartirme conocimientos, si no por su amistad y apoyo durante este periodo, ya que gracias a ellos pude sentirme con una nueva familia cuando más lo necesitaba.
- A mis padres por brindarme siempre el apoyo y acompañarme en las aventuras.
- A mi hermano, que siempre me impulsa a dar lo mejor de mí y me enseña a ser y pensar en grande.
- A mi novio Mauricio por la paciencia y por brindarme su apoyo y amor durante este tiempo.
- Al CONACYT por la beca otorgada para estudio de Maestría.

Contenido

Constancia de aprobación de la tesis.....	ii
Créditos institucionales	iii
Dedicatorias.....	iv
Agradecimientos	v
Lista de tablas.....	ix
Lista de figuras.....	x
Abreviaturas.....	xiii
Resumen	xiv
Abstract.....	xv
I. Introducción	1
II. Marco teórico	3
2.1. Métodos de tratamiento de agua	3
2.2. Membranas	4
2.2 Función de la membrana	5
2.3 Tipos de membranas.....	7
2.3.1 Membranas poliméricas	8
2.3.1.1 Membranas simétricas	8
2.3.1.2 Membranas asimétricas	9
2.3.1.3 Membranas de intercambio iónico.....	9
2.3.2 Membranas inorgánicas.....	10
2.4 Ensuciamiento (Fouling).....	10
2.4.1 Mecanismos de ensuciamiento	13
2.5 Fortalezas y debilidades de la filtración por membranas.....	15
2.5 Poliuretano termoplástico (TPU).....	16
2.6.1 Proceso de electrospinning.....	21
2.7 Dióxido de Zirconio.....	23
III. Justificación	25
IV. Hipótesis y Objetivos	26
4.1 Hipótesis.....	26
4.2 Objetivo general	26
4.3 Objetivos específicos.....	26
V. Metodología experimental.....	27
5.1 Elaboración de las membranas	27
5.1.1 Preparación de soluciones poliméricas.....	28

5.1.2 Electrohilado	29
5.2 Caracterización de las membranas.....	31
5.2.1 Morfología	31
5.2.2 Diámetro de fibra.....	31
5.2.3 Retención de sólidos	32
5.2.4 Ensuciamiento de la membrana	33
5.2.5 Porcentaje de agua que pasa por la membrana	33
5.2.6 Desempeño de filtración de la membrana	34
5.2.7 Densidad de fibras	34
5.2.8 Hidrofobicidad	34
5.2.9 Análisis Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR)	35
5.2.10 Calorimetría diferencial de barrido (DSC).....	35
5.2.11 Espectrometría de Dispersión de Energía de Rayos X (EDS)	36
5.3 Caracterización del agua	36
5.3.1 Potencial Z (Z-metro)	36
5.3.2 Potenciómetro (pH-metro).....	37
5.3.3. Termobalanza	37
5.3.4 Preparación de solución a alto contenido de sólidos	37
VI. Resultados y discusión	38
6.1 Caracterización del agua con sólidos	38
6.1.1 Tamaño de partícula	38
6.1.2 Valores de pH	39
6.1.3 Microscopio óptico	40
6.2 Caracterización del ZrO ₂	41
6.3 Efecto de las variables de operación en el proceso de electrohilado	42
6.3.2 Selección de las membranas con mejores condiciones.....	42
6.3.4 Adición de ZrO ₂	47
6.4 Caracterización de las membranas.....	49
6.4.1 Análisis FTIR.....	49
6.4.2 Densidad de fibras	54
6.4.3 Morfología por AFM.	55
6.4.4 Obtención de muestra de TPU con superficie lisa	56
6.4.5 Ángulo de contacto	59
6.4.6 Análisis térmico	61
6.5 Pruebas de filtración	64
6.5.1 Agua al 7% de Sólidos	64

6.5.2 Agua proveniente del lavado de papas	70
CAPÍTULO VII. Conclusiones y perspectivas	73
Referencias.....	75

Lista de tablas

Tabla	Descripción	Página
2.1	<i>Perfil de fortalezas y debilidades del uso de membranas.</i>	16
2.2	<i>Patentes en México que utilizan membranas de TPU.</i>	20
5.1	<i>Reactivos utilizados.</i>	28
5.2	<i>Parámetros de operación en electrospinning para la obtención de las membranas.</i>	30
6.1	<i>Resultados de las mediciones de pH en las aguas muestra</i>	42
6.2	<i>Características de las membranas</i>	45
6.3	<i>Asignación y descripción de bandas en el espectro FTIR (figura 6.1)</i>	52
6.4	<i>Densidad de fibras en la membrana en términos de porcentaje ocupado</i>	56
6.5	<i>Resultado del ángulo de contacto promedio</i>	62
6.6	<i>Resultados de las pruebas de capacidad para soluciones preparadas con sólidos tamizados y sin tamizar.</i>	68

Lista de figuras

Figura	Descripción	Página
2.1	Transporte masivo a través de una membrana. Muestra las fuerzas impulsoras aplicadas en los diversos procesos de separación de membrana donde: P , μ_i , C_i , a_i , P_i , f_i y φ son la presión hidrostática, El potencial químico, la concentración, la actividad, la presión parcial y la fugacidad de un componente i , respectivamente, y φ es el potencial eléctrico.	6
2.2	Procesos de separación por membranas en función al tamaño de partícula.	7
2.3	Factores que influyen en el ensuciamiento de las membranas.	12
2.4	Mecanismos de ensuciamiento a) sellado de poros, b) constricción interna de poros y c) formación de torta	15
2.5	a) Química básica del TPU, donde el bloque blando es construido a partir de un polioliol y un isocianato, brindando flexibilidad y el carácter elastomérico de un TPU, mientras que el bloque duro es construido a partir de un extensor de cadena y un isocianato, otorgando al TPU sus propiedades de resistencia y rendimiento físico, b) estructura de reticulación de un elastómero termoplástico frente a un caucho termoestable y c) ilustración gráfica de la morfología de un TPU. [21]	18
2.6	Etapas fundamentales del proceso de electrohilado	23
2.7	Diagrama esquemático de la configuración del equipo de electrospinning (a) configuración vertical típica y (b) configuración horizontal.	23
2.8	Estructura cristalina del ZrO_2 . a) Celda unitaria, b) Consecutivo de celdas unitarias	25
5.1	Metodología de experimentación	29
5.2	Equipo de electrospinning	31
5.3	Fotografía del sistema de filtración milipore	33
5.4	Imagen del equipo Zetasizer	37
6.1	Tamaño de partículas en solución preparada al 7%	40

6.2	Tamaño de distribución del agua muestra proveniente del lavado de papas	41
6.3	Micrografías de agua muestra a) Agua proveniente del lavado de papas b) Agua preparada al 7% de sólidos en peso	43
6.4	Tamaño de distribución de las nanopartículas de ZrO ₂ utilizadas	43
6.5	Diagramas de Pareto para: a) porosidad y b) diámetro promedio de fibras	46
6.6	Imagen SEM demostrativa de la fusión entre fibras, muestra M 1.4.	47
6.7	Imágenes de SEM e histogramas de distribución del diámetro de fibra, a) y c) Membrana M1.1; b) y d) Membrana M 1.7	48
6.8	Micrografías SEM e histograma de distribución del diámetro de fibra a) y c) Membrana M TPU/ M ZrO ₂ al 1% y b) Membrana M TPU/ ZrO ₂ al 2%	49
6.9	a) Amplificación en imagen SEM de la membrana M TPU/ M ZrO ₂ al 1% b) análisis EDS de la membrana M TPU/ M ZrO ₂ al 1%, c) Amplificación en imagen SEM de la membrana M TPU/ M ZrO ₂ al 2%.	50
6.10	Espectro de infrarrojo de las membranas TPU y TPU/ ZrO ₂ 1%.	52
6.11	Amplificación del espectro infrarrojo de las membranas TPU y TPU/ ZrO ₂ 1%	54
6.12	Espectro infrarrojo de la membrana de TPU sucia, TPU lavada y de los sólidos del agua muestra.	55
6.13	Imágenes SEM de membranas e imagen obtenida con el software imageJ mediante contraste para determinar la densidad de fibras, a) y d) Membrana M 1.1; b) y e) Membrana M 1.7; c) y f) Membrana M TPU/ ZrO ₂ 1%.	56
6.14	Imágenes AFM de membranas de TPU electrohiladas	58
6.15	Imágenes AFM de membranas fundidas en el horno a diferentes temperaturas, a) 100° C, b) 120° C, c) 140° C y d) 150° C.	59
6.16	Imágenes AFM de membranas fundidas en el horno a diferentes temperaturas con peso sobre la membrana durante la fundición, a) 140° C, b) 150° C, c) 170° C y d) 190° C.	60

6.17	Imágenes AFM de membranas fundidas en el horno a diferentes temperaturas, a) 200° C por 15 min, b) 280° C por 10 min, c) 290° C por 15 min y d) 300° C por 15 min.	61
6.18	Imágenes del ángulo de contacto generado en las muestras a) a)M 1.1; b) M 1.7; c) M TPU / ZrO ₂ al 1%, d; TPU fundido; e)TPU / ZrO ₂ al 1% fundido y f) TPU / ZrO ₂ al 2% fundido.	62
6.19	Termograma de enfriamiento desde el estado fundido para TPU, TPU / ZrO ₂ al 1% y TPU / ZrO ₂ al 2%.	64
6.20	Termograma de la Temperatura de transición vítrea (T _g) y Temperatura de fundición (T _m) para TPU, TPU / ZrO ₂ al 1% y TPU / ZrO ₂ al 2%	65
6.21	Gráficas de pruebas de eficiencia por ciclos, respecto a los sólidos filtrados, ensuciamiento de la membrana y tiempo de filtrado a) M 1.1, b) M 1.7 y c) M TPU / ZrO ₂ al 1%.	67
6.22	Fotografía de los ciclos de filtrado de la membrana con ZrO ₂ al 1% durante la prueba de capacidad a) ciclo 1, b) ciclo 2, c) ciclo 3, d) ciclo 4, e) ciclo 5, f) ciclo 6 y g) ciclo 7.	69
6.23	Permeado de las membranas M 1.1, M 1.7 y M ZrO ₂ tras cada ciclo de filtrado durante las pruebas de capacidad.	70
6.24	Pruebas de desempeño de las membranas M 1.1, M 1.7, y M ZrO ₂ a) porcentaje de ensuciamiento b) porcentaje de rechazo	71
6.25	Gráfica de desempeño de la membrana en porcentaje de rechazo y porcentaje de ensuciamiento.	72
6.26	Tamaño de distribución de los sólidos en el agua a) Agua muestra proveniente del lavado de papas b) Agua muestra proveniente del lavado de papas después de haber sido filtrada por la membrana M TPU / ZrO ₂ al 1%.	73

Abreviaturas

DMF	Dimetil formamida
THF	Tetrahidrofurano
ZrO₂	Óxido de Zirconio
BBC	British Broadcasting Corporation
pH	Potencial de Hidrógeno
TPU	Poliuretano termoplástico
MF	Microfiltración
UF	Ultrafiltración
NF	Nanofiltración
OI	Ósmosis inversa
COF	Coefficiente de fricción
MVT	Transmisión del vapor de agua
TPE	Elastómeros termoplásticos
SEM	Microscopio electrónico de barrido
AFM	Microscopio de fuerza atómica
DSC	Calorimetría diferencial de barrido
FTIR	Infrarrojo por transformada de Fourier
EDS	Espectrometría de Dispersión de Energía de Rayos X

Resumen

“Obtención de membranas mediante electrospinning para tratamiento de agua con alto contenido de sólidos”

PALABRAS CLAVE: TPU, ZrO₂, electrospinning, membranas.

Hoy en día, la creciente tasa de población en el mundo ha traído como unas de las principales consecuencias la sobreexplotación de agua para consumo humano. En México, se tienen 471.5 mil millones de metros cúbicos de agua dulce renovable por año, de los cuales sólo el 14% es para abastecimiento público.

La presente tesis considera la importancia de tratar y reciclar agua, a partir de la limpieza de agua proveniente del proceso de lavado de tubérculos.

Para el proceso de filtrado, se generaron membranas poliméricas, mediante electrohilado (electrospinning), usando composites con base en poliuretano termoplástico (TPU) y nano partículas de Óxido de Zirconio, buscando disminuir el ensuciamiento de la membrana después de cada ciclo de filtración.

Los resultados obtenidos muestran que se logró exitosamente la incorporación y distribución homogénea del óxido de zirconio en la matriz polimérica y las membranas nano compuestas generadas con éste, fueron capaces de rechazar hasta el 93 % de sólidos en el caso de una solución acuosa con 7 % de sólidos, con un ensuciamiento 121% menor que la membrana sin el óxido de zirconio, lo cual permitió un adecuado permeado y mayor tiempo y número de ciclos de uso. En el caso de agua proveniente de lavado de papa, cuyo contenido de sólidos fue menor al 1 %, el rechazo de la membrana con óxido de zirconio, es mayor (87%) que el conseguido con la membrana sin dicho óxido (84%), asimismo el porcentaje de ensuciamiento es menor, 10.2% vs 4.6 %.

Abstract

“Polymeric Membranes obtained by electrospinning for water treatment with high solid content”

Keywords: TPU, ZrO₂, electrospinning, membranes.

Today, the increasing population rate in the world has brought as one of the main consequences the overexploitation of water for human consumption. In Mexico, we have 471.5 million renewable cubic meters of freshwater per year, of which only 14% is for public supply.

This thesis considers the importance of treating and recycling water, in water cleaning of the tubercle washing process.

The polymeric membranes were generated, by electro-spinning (electrospinning), using compounds based on thermoplastic polyurethane (TPU) and zirconium oxide nanoparticles, seeking to reduce membrane fouling after each filtration cycle.

The results obtained show that the homogeneous incorporation and distribution of zirconium oxide in the polymer matrix was successfully achieved, and the nanocomposite membranes generated with it were able to reject up to 93% solids in the case of an aqueous solution with 7% of solids, with a fouling 121% lower than the membrane without the zirconium oxide, which allowed an adequate permeate and greater time and number of cycles of use.

In the case of water from potato washing, whose solids content was less than 1%, the rejection of the membrane with zirconium oxide is greater (87%) than that achieved with the membrane without such oxide (84%), also the percentage of fouling was lower, 10.2% vs. 4.6%.

I. Introducción

Según estadísticas reportadas por la CONAGUA, en México se tienen 471.5 mil millones de metros cúbicos de agua dulce renovable por año, de los cuales sólo el 14% es para abastecimiento público. [1]

En la actualidad, el desabasto de agua es consecuencia de la sobrepoblación y del mal uso que se le ha dado. Según la CONAPO, en el año de 1950 la cantidad de agua disponible por habitante era de 18,000 m³, y para el año 2015 decreció 487% dejando un total de 3,692 m³ por habitante, estas cifras alarmantes son aún sin considerar las estimaciones que indican la falta de acceso de agua potable de 9 millones de mexicanos.[2]

El tratamiento de agua, con la finalidad de su reuso, suele llevarse a cabo por sistemas que consideran varias etapas tales como floculación-sedimentación, filtración, tratamiento químico y aeración, principalmente. En el caso de la filtración, hay diversos medios para ellos, siendo principalmente utilizados los filtros granulares, por la rapidez de filtración y en especial para altos contenidos de sólidos, en donde se usan materiales minerales, principalmente, con granulometrías diversas. Aunado a lo anterior, están los sistemas de filtración con membranas, los cuales suelen utilizarse como métodos terciarios de tratamiento de agua, es decir, una vez que se les ha retirado el mayor porcentaje posible de sólidos, para evitar que se ensucien rápidamente dichas membranas.

Los materiales utilizados para generar las membranas de filtración pueden ser, dependiendo de la aplicación, cerámicos, metálicos o poliméricos; siendo los últimos los más ampliamente utilizados en la actualidad, debido a sus propiedades de resistencia mecánica y térmica. Sin embargo, aún hay áreas de oportunidad en las membranas poliméricas, especialmente cuando el contenido de sólidos es relativamente alto (mayor al 5 %) debido al rápido ensuciamiento que puede ocurrir, disminuyéndose la efectividad de dichas membranas. Asimismo, la resistencia química es otra área de oportunidad, ya que, si bien existen polímeros con muy alta resistencia química en un amplio intervalo de pH, en la práctica, no es sencillo la generación de la membrana por cuestiones de facilidad de disolución; ante lo cual, la alternativa de generar membranas delgadas por fundido en cortina, tiene la limitación

del porcentaje de porosidad conseguido, el cual debe ser alto sin comprometer la resistencia mecánica de la membrana.

Por lo anterior, la técnica de electrospinning, en los últimos 5 años ha representado una adecuada alternativa para obtener membranas poliméricas con alto porcentaje de porosidad, adecuadas resistencias térmica y mecánica, así como resistencia química, con espesores de decenas de micras, lo cual lo hace atractivo desde el punto de vista tanto científico como comercial.

La filtración por membranas, se divide en microfiltración, ultrafiltración, nanofiltración y ósmosis inversa. Estos 4 tipos tiene diferencias en el tamaño de partículas a separar y la selectividad, de tal forma que se selecciona la membrana de acuerdo a las características del agua que se desea tratar.

El proceso de filtración por membranas, es ampliamente utilizado en la actualidad debido a sus buenas propiedades, ya que es capaz de rechazar sales, soportar altas presiones y mantener alta permeabilidad durante el proceso de filtrado. El contenido de sólidos es un parámetro importante, ya que, aunque existe membranas con poros de tamaño micrométrico, no suelen utilizarse éstas en soluciones con alto contenido de sólidos (mayor al 5 % en peso) perdiéndose la ventaja de usar sistemas compactos y altamente eficientes como lo son los sistemas con membranas poliméricas.

Por otro lado, cabe señalar que actualmente en la Ciudad de México, no se realiza ningún tratamiento para las aguas provenientes del lavado de tubérculos, y por tanto tampoco se lleva a cabo su reuso. La cantidad de agua utilizada diariamente para tal fin, está entre los 160,000 y 200,000 litros; lo que implica un gasto considerable de dicho recurso.

En este contexto, la presente tesis considera el estudio de membranas electrohiladas, con base en poliuretano termoplástico en combinación con el óxido de zirconio, para evaluar su desempeño en la remoción de sólidos presentes en el agua del lavado de tubérculos, que permita la reutilización del agua en el mismo proceso de lavado y con ello reducir el consumo de agua para este fin.

II. Marco teórico

En este capítulo se describirán los conceptos que ayudarán a entender principalmente, los tipos de filtraciones que existen, el proceso de filtración por membranas, los factores que intervienen durante el filtrado tales como el ensuciamiento, aunado a los aspectos asociados al proceso de electrohilado y las propiedades de los materiales utilizados para la realización de esta tesis.

2.1. Métodos de tratamiento de agua

El tratamiento de agua, es un proceso con operaciones de distintos tipos (físico, químico, o biológico) cuyo objetivo es la eliminación y/o reducción de la contaminación o de las características no deseables de las aguas. La finalidad de este proceso es obtener agua con las características adecuadas al uso que se le quiera dar. Por eso, el proceso de tratamiento de agua varía en función de las propiedades de partida del agua y también de su uso final.

Las plantas de tratamiento de agua rara vez contienen un solo tipo de operación, en su lugar suelen tener una serie de operaciones. Se pueden necesitar múltiples operaciones cuando se tienen diferentes contaminantes, a este conjunto de operaciones se le conoce comúnmente como tren de tratamiento.

Al considerar cada operación unitaria por separado, es posible examinar los principios fundamentales involucrados, en el tratamiento del agua. Algunos de estas operaciones son [3]:

- ◇ Adsorción
- ◇ Aereación
- ◇ Biofiltración
- ◇ Desinfección química
- ◇ Coagulación
- ◇ Destilación
- ◇ Filtración granular

- ◇ Filtración por membranas
- ◇ Floculación
- ◇ Intercambio iónico
- ◇ Osmosis inversa
- ◇ Sedimentación

La floculación, sedimentación y coagulación son tres métodos utilizados en la clarificación, que consiste en eliminar los sólidos suspendidos en el agua . La aplicación generalizada y exitosa de estos procesos hidrodinámicos se basa en la capacidad de aprovechar de una o la combinación de: gravedad y/o flotabilidad. Cabe mencionar que estas operaciones son efectivas para aguas con altos contenidos de sólidos, mayores a 5 %.

Las características de asentamiento dependen de:

1. Peso de la partícula,
2. Forma de la partícula,
3. Tamaño de la partícula
4. Viscosidad y / o resistencia a la fricción del agua, que es función de la temperatura.

Si bien se puede lograr un cierto grado de clarificación, la mayoría de los procesos industriales requieren agua de mejor calidad que la que se puede obtener solo de dicha operación y es aquí donde daría paso a otras tecnologías de filtrado tal como pudiera ser filtración por membranas. La mayor parte de la materia suspendida en el agua se asentaría, con suficiente tiempo, el cual en la mayoría de los casos es prolongado, de varias horas, además de que el espacio que se requiere para este proceso suele ser muy grande, de varias decenas o incluso centenas de metros cuadrados [4].

2.2. Membranas

Durante los últimos 35 años, las membranas han evolucionado de un material de laboratorio a productos industriales con impacto técnico y comercial significativo. Hoy en día, las membranas se utilizan en el tratamiento de efluentes industriales [5,6] o bien, para la desalinización de agua de mar y salobre, entre múltiples aplicaciones;

ya que son medios eficientes para la concentración y purificación de productos alimenticios [7] y farmacéuticos [8,9] y la producción de productos químicos básicos, cosméticos [10], entre otras aplicaciones.

Además, las membranas son componentes claves en órganos artificiales, dispositivos de administración de fármacos y sistemas de conversión de energía. En combinación con técnicas convencionales, las membranas a menudo proporcionan rutas de producción más limpias y con mayor eficiencia energética para productos de alta calidad. Aún, hoy en día, se discuten los aspectos fundamentales de las membranas y los procesos de uso y fabricación de éstas, así como las aplicaciones técnica y económicamente efectivas, evaluando el mercado actual y futuro de las membranas, esto da pauta a la investigación para el desarrollo de membranas con nuevas aplicaciones, así como la mejora continua de las ya existentes [11].

2.2 Función de la membrana

La función de una membrana es llevar a cabo un proceso de separación que está determinado por las propiedades de transporte para los componentes de una mezcla. La velocidad de transporte de un componente a través de la membrana está a su vez determinada por su permeabilidad a través de ésta y por la fuerza motriz o impulsora. Las fuerzas impulsoras en los procesos de membrana son gradientes del potencial químico, del potencial eléctrico o de presión hidrostática, lo que resulta en una difusión de moléculas individuales, una migración de iones y una convección de masa, respectivamente [10].

La función de una membrana se ilustra en la Figura 2.1, en donde se muestra el transporte de un componente A desde una fase (') a través de una membrana en la fase (``) debido a un gradiente de fuerza motriz. Las principales fuerzas impulsoras en los diferentes procesos de membrana también se indican en la Figura 2.1, las cuales pueden ser una diferencia de presión (ΔP), diferencia de concentración (ΔC), diferencia de temperatura (ΔT), diferencia de potencial químico ($\Delta \mu$) o diferencia de potencial eléctrico ($\Delta \phi$).

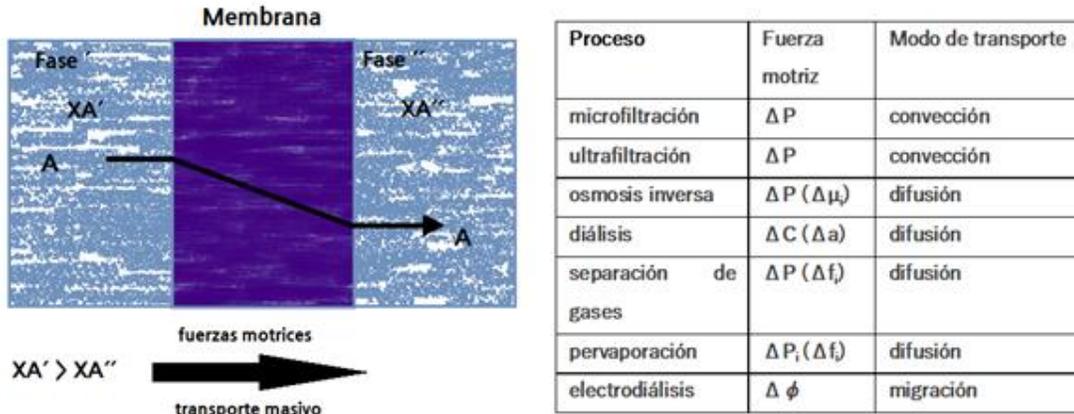


Figura 2.1 Transporte masivo a través de una membrana. Muestra las fuerzas impulsoras aplicadas en los diversos procesos de separación de membrana donde: P , μ_i , C_i , a_i , P_i , f_i y ϕ son la presión hidrostática, potencial químico, concentración, la actividad, la presión parcial y la fugacidad de un componente i , respectivamente, y ϕ es el potencial eléctrico. [11]

Las membranas son barreras selectivas que limitan el transporte en una determinada dirección de algunas de las sustancias y organismos presentes en el medio. El diámetro de poro de la membrana permite retener las moléculas o partículas con un tamaño superior a él, y supone además uno de los criterios para diferenciar los diferentes tipos de procesos que tienen como fuerza impulsora la presión: Microfiltración (MF), ultrafiltración (UF), Nanofiltración (NF) u ósmosis inversa (OI). La figura 2.2 muestra los intervalos típicos de operación de las diferentes membranas de acuerdo al tamaño de poro en éstas.

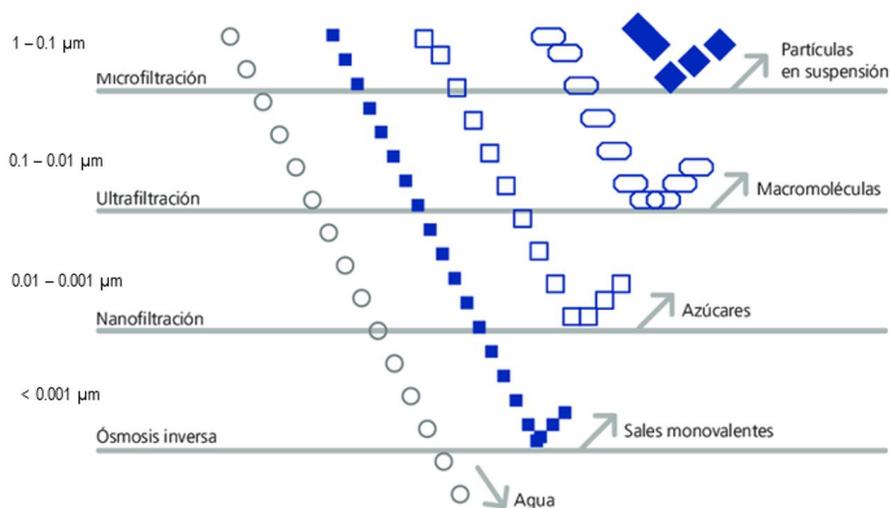


Figura 2.2. Procesos de separación por membranas en función al tamaño de partícula [12].

A continuación, se describe cada uno de los procesos de filtración mencionados anteriormente:

- ◇ Nanofiltración (NF): También llamada OI a baja presión, y está diseñada para eliminar iones polivalentes (Calcio y magnesio) en operaciones de ablandamiento. Más recientemente, la NF ha sido usada para eliminar o separar materia orgánica. En esta técnica los iones monovalentes son rechazados débilmente por la membrana, pues la NF permite contrapresión osmótica mucho más baja que la de OI, la presión de trabajo es de 0.5 a 1.5 MPa [13].
- ◇ Ultrafiltración (UF): en el tratamiento de aguas, la UF puede definirse como una operación de clarificación y desinfección por membrana. Las membranas usadas en la UF son porosas y permiten sólo el rechazo de solutos gruesos (macromoléculas), todo tipo de microorganismos como virus, bacterias y otros tipos de partículas. Debido a que los solutos de bajo peso molecular no son retenidos por UF, la contrapresión osmótica puede ser despreciada y la presión de trabajo se mantiene de 50 a 500 kPa [14].
- ◇ Microfiltración (MF): la diferencia fundamental entre MF y UF es el tamaño del poro de la membrana; ya que en MF, los poros van de 0,1 μm o mayores. La aplicación primaria de este tipo de operación es la remoción de partículas (clarificación). Las presiones son similares a las membranas de UF.[15]

La permeabilidad de cierto componente en una membrana está determinada por su concentración y su movilidad dentro de la estructura de la membrana. En una estructura porosa, la concentración y tamaño de cierto componente determinará el tamaño de la membrana y el tamaño de poro de ésta.

2.3 Tipos de membranas

Las membranas comerciales pueden clasificarse en dos grandes grupos en función del material del que estén constituidas: orgánicas (polímeros) e inorgánicas (metales, cerámica, vidrio etc.).

- ◇ Membranas de cerámica: son de gran importancia debido a que las cerámicas microporosas son la principal barrera en la separación de UF6 (Hexafluoruro de uranio).
- ◇ Membranas líquidas: representan una especialidad, tanto adsorbidas en capilares como emulsionadas, aunque encuentran una aplicación práctica pequeña.
- ◇ Membranas poliméricas: dominan el campo de separación por membranas ya que son muy competitivas desde el punto de vista económico y de desempeño. Su forma usual es la del tipo de fibras con huecos, o capilares o como lámina plana, incorporadas a un módulo grande.

2.3.1 Membranas poliméricas

En un inicio las membranas pensadas para la aplicación industrial se construyeron con polímeros basados en la celulosa, tiempo después surgieron nuevas membranas con base en otros polímeros, tales como poliamidas o poli(acrilonitrilo).

Las membranas poliméricas usualmente presentan permeabilidades altas, pero resistencias a la oxidación muy bajas, así como a otros agentes químicos y microbiológicos, además de presentar dificultades en su limpieza. En función de su estructura, estas membranas se dividen en membranas simétricas, asimétricas y de intercambio iónico.

2.3.1.1 Membranas simétricas

Se clasifican como no porosas o microporosas. Las no porosas son membranas compactas que tienen una utilidad limitada. Su selectividad puede llegar a ser muy alta en función del polímero que se utilice para su fabricación, pero el caudal de permeado suele ser bajo incluso a altas presiones, debido a que no es posible fabricar una película densa de polímero que proporcione una alta selectividad sin que aumente la resistencia al flujo. Las microporosas consisten en una matriz sólida polimérica con poros bien definidos. La separación de especies se efectúa por tamizado de los poros en relación al tamaño de partícula. Funcionan como filtros convencionales, de forma que las sustancias de tamaño superior al tamaño de poro de la membrana se van acumulando sobre la superficie y van cerrando los poros

progresivamente. Por lo tanto, su tiempo de vida es limitado, aunque el caudal del permeado es mayor que las no porosas.

2.3.1.2 Membranas asimétricas

Este tipo de membranas son utilizadas en ultrafiltración y son consideradas como filtros selectivos con altas permeabilidades, consisten de dos partes: la capa superior funge como la capa activa de separación y está formado por una película superficial compacta de aproximadamente 1 micra de grosor, y la segunda capa es la parte inferior encargada del soporte de la membrana, va desde 150 hasta 300 micras de grosor, tiene estructura más abierta y esponjosa.

El espesor de la capa activa es crítico para mantener la permeabilidad elevada, en principio ha de ser tan delgado como sea posible, pero asegurando que no se produzcan perforaciones en la superficie. Dependiendo de los polímeros que constituyan la capa activa y el soporte, estas membranas se clasifican de forma general en asimétricas integrales y asimétricas compuestas.

Las membranas asimétricas integrales se preparan en una sola etapa a partir de un mismo material. La película semipermeable es muy fina y reposa sobre una capa soporte muy porosa y que confiere a la membrana una mayor resistencia mecánica. Son difíciles de preparar por la facilidad con que aparecen defectos en la superficie, como poros muy irregulares. Las membranas asimétricas compuestas presentan una capa polimérica adicional que se deposita como una película más o menos uniforme sobre la cara activa de la membrana. De esta forma, es esta nueva capa, delgada y esencialmente homogénea, es la que cumple las funciones de capa activa con capacidad máxima de separación. La estructura asimétrica actúa exclusivamente como matriz de soporte de la misma.

2.3.1.3 Membranas de intercambio iónico

Las membranas de intercambio iónico corresponden al grupo de membranas semipermeables. En esencia son sistemas cambiadores de iones en forma de película

y se utilizan como cambiadores de cationes cuando las cargas fijadas a la membrana poliméricas son negativas y funcionan como cambiadores de aniones cuando son positivas las cargas de la matriz polimérica. Estas membranas pueden ser de estructura simétrica o asimétrica, y homogénea o microporosa. Su selectividad se basa en que los iones con carga del mismo signo que las cargas de la membrana (co-iones), son rechazados por repulsión electrostática, mientras que los iones de signo contrario (contra-iones), son atrapados por la membrana.

2.3.2 Membranas inorgánicas

Las membranas inorgánicas más habituales se denominan también membranas cerámicas, de óxidos metálicos o simplemente metálicas. Destacan las membranas de alúmina (Al_2O_3), las de óxido de zirconio (ZrO_2) o titanio (TiO_2), las de fibra de vidrio y las de carbón microporoso.

Son más resistentes física y químicamente que las orgánicas y, al ser inertes, no varían sus propiedades con el tiempo. Tienen una resistencia elevada en amplios intervalos de pH, temperatura y presión, tienen menos tendencia al ensuciamiento y son más fáciles de limpiar que las membranas orgánicas; aunque su precio es mucho mayor. Generalmente suelen ser membranas asimétricas compuestas y pueden adoptar diversas configuraciones modulares.

2.4 Ensuciamiento (Fouling)

El ensuciamiento o también conocido como “fouling” es un problema muy común en el proceso de separación por membranas, éste consiste en el taponamiento o recubrimiento de la membrana con sustancias o partículas que hay en el lado activo de la membrana trayendo como consecuencia una reducción de la permeabilidad, disminuyendo el flujo que pasa a través de la membrana o generando un aumento de la presión transmembrana para lograr mantener un determinado flujo. En ambos casos, disminuye el rendimiento en la producción del permeado además de un posible deterioro con el tiempo, lo que incrementa los costes de operación, mantenimiento y reposición.

Dada la diversidad de los tipos de tratamiento de agua con procesos de membrana, tanto por las características propias del agua a tratar como por las características

propias de la membrana, el problema del ensuciamiento presenta características particulares en cada caso.

Los índices o parámetros convencionales de medida del ensuciamiento presentan limitaciones para predecir el ensuciamiento en diferentes tipos de membranas. Esto propicia que se sigan planteando y desarrollando diferentes procedimientos de caracterización y de medida del ensuciamiento en membranas.

En la Figura 2.3, se presentan los principales factores que influyen en el ensuciamiento de las membranas reportados en algunos trabajos recientes para las membranas de OI y NF [16], [17].

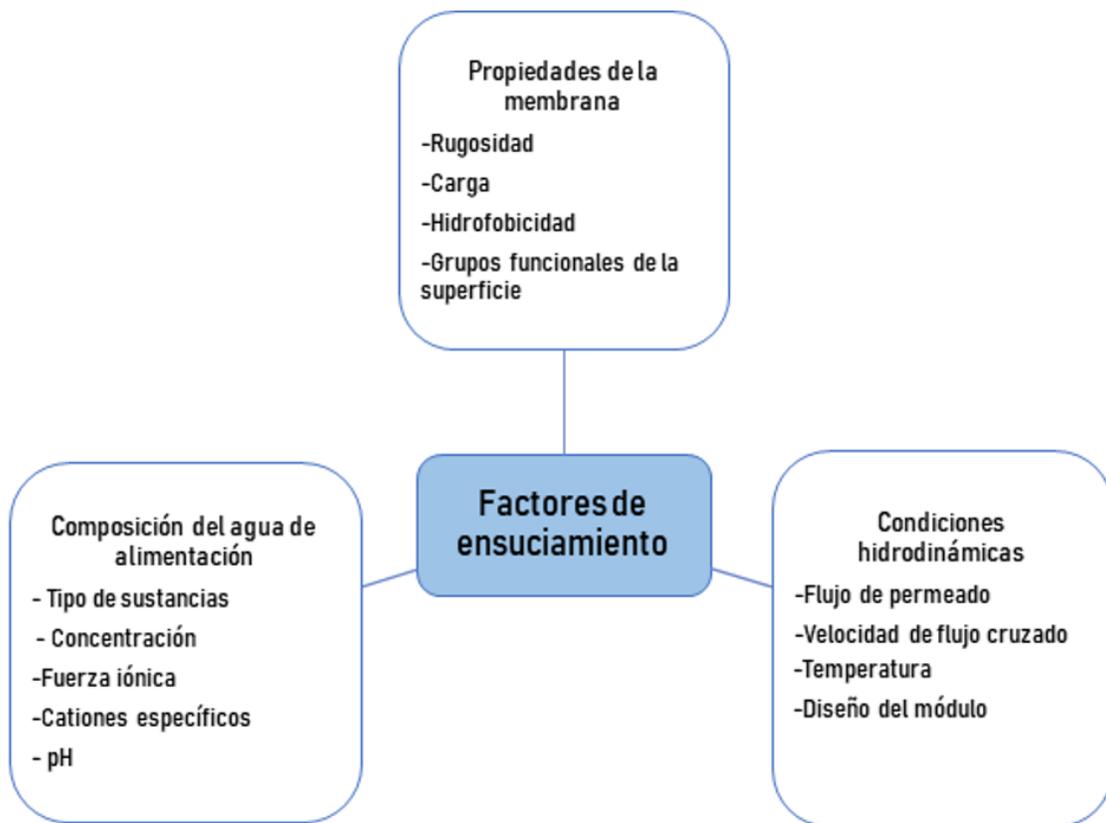


Figura 2.3 Factores que influyen en el ensuciamiento de las membranas [15]

En dicha figura, se señala que dentro de los factores fisicoquímicos que afectan al ensuciamiento, se distinguen tres categorías principales:

- a) Las propiedades de la membrana y su morfología.
- b) Composición del agua de alimentación.
- c) Condiciones hidrodinámicas de la operación.

En este contexto, el ensuciamiento que puede producir un agua en una membrana no depende exclusivamente de las características del agua, sino también de los otros dos factores. Aunque este planteamiento se realiza respecto a la operación con membranas de OI y de NF, se considera igualmente válido y apropiado para las membranas porosas de MF y UF.

Por otro lado, existen factores de ensuciamiento de las membranas que están en función de su origen, en el cual se pueden dividir en:

- ◇ Inorgánico: se produce al precipitar compuestos como CaCO_3 , CaSO_4 , MgCO_3 , Sílice. Suele combatirse controlando el pH de la solución o mediante sustancias que formen complejos con el catión.
- ◇ Particulado: las partículas presentes en la alimentación penetran en la membrana colmatando los poros o formando una película sobre la membrana que añade una resistencia adicional al flujo.
- ◇ Biológico: sobre determinadas superficies y bajo ciertas condiciones, puede desarrollarse una biopelícula sobre la membrana que actuaría como una resistencia adicional al flujo.

La repulsión electrostática es menor cuanto más cercano sea el pH de la disolución al punto isoeléctrico de las sustancias en disolución (valor de pH en el que la carga superficial de dichas sustancias es cero). Además, cuando las membranas presenten la misma carga superficial que la de las moléculas de suciedad, la repulsión electrostática también tendrá lugar entre la superficie de la membrana y dichas moléculas, disminuyendo la adsorción de las mismas sobre la membrana.

Otra manera de clasificar el ensuciamiento es según su naturaleza y se divide de la siguiente manera:

- ◇ Reversible: se trata del ensuciamiento que se produce durante una etapa de filtración y que puede ser eliminado en una etapa posterior de limpieza mecánica (relajación, contra lavado).
- ◇ Irreversible: es el ensuciamiento que no puede eliminarse mediante limpieza mecánica. La manera de eliminarlo es interrumpir la operación y someter a la membrana a un lavado químico.
- ◇ Permanente o irrecuperable: el ensuciamiento es permanente cuando la membrana no recupera sus condiciones aun cuando se lava químicamente.

Todos estos tipos de ensuciamiento mencionados podrían llegarse a presentar a la vez en un mismo sistema y dependerá de la naturaleza del agua de alimentación, ya que cuando la estructura química de los grupos funcionales es similar entre la membrana y las moléculas de suciedad, puede producirse una interacción hidrofóbica/hidrofílica, en función de la naturaleza de dichos grupos.

Por consiguiente, el mayor o menor ensuciamiento producido en las membranas será resultado de un balance de fuerzas entre la repulsión electrostática y las interacciones hidrofóbicas/hidrofílicas.

2.4.1 Mecanismos de ensuciamiento

El ensuciamiento puede ocurrir por tres mecanismos: formación de torta, sellado de poros y constricción interna de poros.

La formación de la denominada torta ocurre como consecuencia de la acumulación de partículas, y/o del crecimiento biológico, en la superficie de la membrana. El sellado de poros ocurre cuando la entrada a un poro está sellada por una partícula, mientras que la constricción interna de poros se define como una reducción del volumen vacío dentro de una membrana debido a la adsorción (es decir, el flujo disminuye porque hay menos área para el flujo de fluido dentro de la membrana).

Se han desarrollado modelos que simulan cada uno de estos mecanismos de incrustación para la filtración bajo condiciones específicas de funcionamiento de

laboratorio; colectivamente, se conocen como las leyes de bloqueo donde se supone que todas las partículas son esféricas (Figura 2.4).

La filtración ocurre bajo condiciones de flujo decreciente y presión constante; la dirección del flujo de alimentación es directamente hacia la superficie de la membrana (filtración sin salida), sin fuerzas laterales o tangenciales.

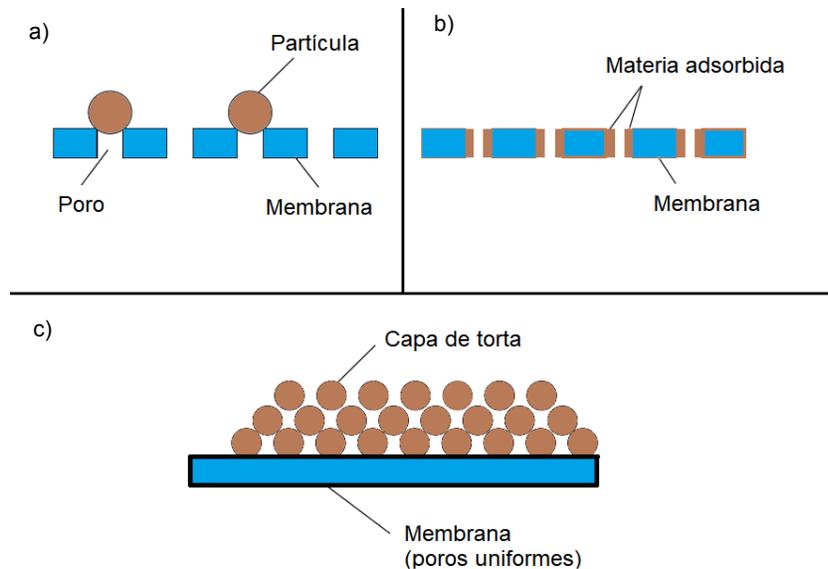


Figura 2.4 Mecanismos de ensuciamiento a) sellado de poros, b) constricción interna de poros y c) formación de torta

Los solutos o partículas que causan incrustaciones se acercan a la membrana debido a las fuerzas convectivas, y no hay retroalimentación de la superficie de la membrana debido a la difusión u otras fuerzas. Los contaminantes se retienen por completo y, una vez depositados, no salen de la superficie de la membrana. Se supone que las membranas son perfectamente planas y uniformemente porosas.

El ensuciamiento ocurre en proporción al número de poros sellados. En la constricción de los poros (Figura 2.4 b), las partículas o la materia disuelta se adsorben en las paredes de los poros, y se produce incrustación debido a la reducción del área de la sección transversal de los poros. En la formación de la capa de torta (Figura 2.4 c), la membrana no se ve afectada por las partículas entrantes. Sin embargo, estas partículas forman una capa separada en la superficie de la membrana. El

ensuciamiento ocurre porque el agua tiene que fluir a través de dos capas (la capa de torta y la membrana), cada una de las cuales ofrece resistencia al flujo.

2.5 Fortalezas y debilidades de la filtración por membranas

Todos los procesos de separación por membranas tienden a ser bajos consumidores de energía en teoría, no así en la práctica. Operan mediante un mecanismo diferente a otros métodos de separación, por lo que tienen un perfil único de fortalezas y debilidades, las cuales se presentan en la Tabla 2.1.

Tabla 2.1 Perfil de fortalezas y debilidades del uso de membranas

Fortalezas	Debilidades
-Elevada eficiencia de separación	-No degrada al contaminante, solo lo concentra
-Proceso que se puede realizar a temperatura ambiente y de forma continua	-Costo relativamente alto y, en general, menor durabilidad que filtros granulares
-Bajo consumo de energía y no requiere el uso de reactivos químicos	-Degradación, ensuciamiento o ruptura de la membrana
-Plantas muy compactas que requieren poco espacio físico	

A pesar de sus debilidades, las membranas en la mayoría de los casos realizan la separación a menor coste global, proporcionan productos más valiosos y conlleva menos efectos secundarios que los métodos de separación convencionales. La membrana interpone una nueva fase entre la alimentación y el producto, y controla la transferencia de masa entre ellos, por lo que se trata de un proceso cinético, no de equilibrio. En una separación, la membrana será más selectiva porque permite el paso de algunos componentes mucho más rápidamente que otros.

2.5 Poliuretano termoplástico (TPU)

El poliuretano termoplástico es un polímero con excelentes propiedades elastoméricas, de tenacidad y durabilidad, por lo que se ha aplicado en procesos de desalinización, filtración de aire, filtración de azúcares, etc. [17] Algunos trabajos han demostrado la viabilidad de preparar nanofibras de TPU mediante electrospinning, y se ha prestado mucha atención en la reducción del diámetro y el diseño de estructuras especiales de TPU mediante el control del proceso de electrospinning, debido a las siguientes características: [18]–[20]

- ◇ Excelente resistencia a la abrasión
- ◇ Excelente resistencia al desgaste
- ◇ Excelente flexibilidad a bajas temperaturas
- ◇ Amplia ventana de procesamiento
- ◇ Claridad óptica
- ◇ Transmisión del vapor de agua (MVT) con propiedades protectoras (permitirá que la humedad en forma de vapor se escape, pero no dejará penetrar el agua líquida)
- ◇ Excelente adhesión a sustratos polares
- ◇ Resistencia microbiana
- ◇ Bajo coeficiente de fricción (COF)
- ◇ Ignífugo
- ◇ Resistente a rayos ultravioletas
- ◇ Sistemas de adhesión
- ◇ Baja a alta elasticidad
- ◇ Dureza de 60A a 85D
- ◇ Resistencia a la hidrólisis
- ◇ Disipador estático

El TPU es un copolímero de bloques multifase que se crea cuando se combinan tres materias primas básicas de una manera específica. Los componentes individuales requeridos para producir un TPU son: (figura 2.5)

- ◇ Un polioliol o dioliol de cadena larga.
- ◇ Un extensor de cadena o dioliol de cadena corta.
- ◇ Un diisocianato

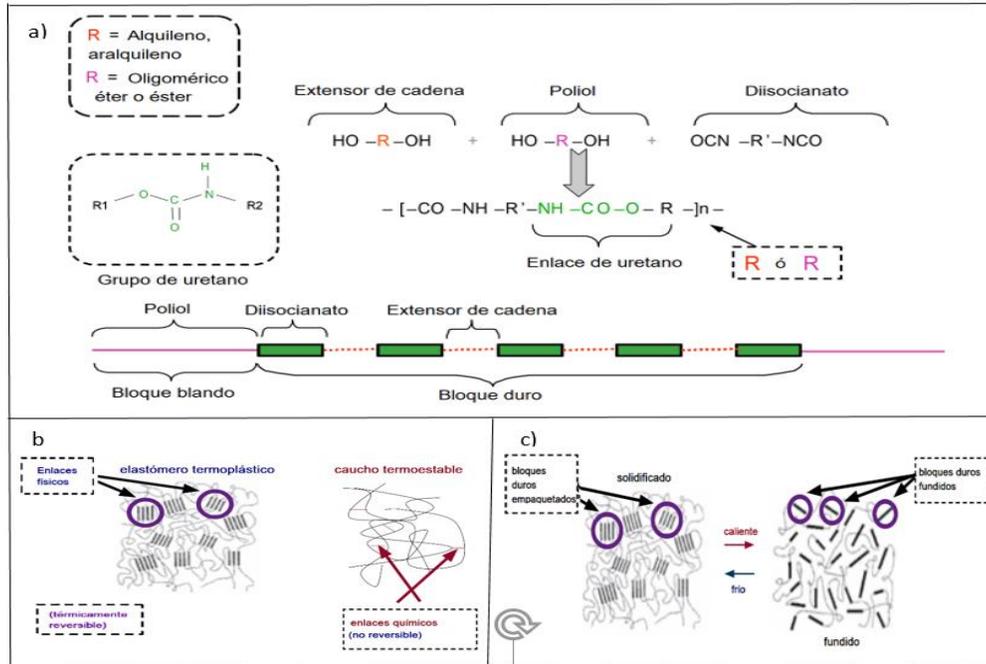


Figura 2.5 a) Química básica del TPU, donde el bloque blando es construido a partir de un polioliol y un isocianato, brindando flexibilidad y el carácter elastomérico de un TPU, mientras que el bloque duro es construido a partir de un extensor de cadena y un isocianato, otorgando al TPU sus propiedades de resistencia y rendimiento físico, b) estructura de reticulación de un elastómero termoplástico frente a un caucho termoestable y c) ilustración gráfica de la morfología de un TPU. [21]

Los elastómeros de poliuretano termoplásticos (TPU), pertenecen a los elastómeros termoplásticos (TPE) que combinan las propiedades mecánicas del caucho vulcanizado con la capacidad de procesamiento de los polímeros termoplásticos. Se pueden fundir y procesar repetidamente debido a la ausencia de las redes químicas que normalmente existen en el caucho vulcanizado [20]. Los TPU fueron los primeros elastómeros termoplásticos y homogéneos procesables. Hoy en día, continúan desempeñando un papel importante dentro de la familia de elastómeros termoplásticos en rápido crecimiento y su aplicación se puede encontrar en casi todas las ramas industriales [21].

Se sabe que los TPU son copolímeros de bloques segmentados lineales que tienen segmentos duros (HS) y segmentos blandos (SS). Los HS están hechos de diisocianatos, por ejemplo: diisocianato de difenilmetano-4.4 (MDI), mediante la adición de un extensor de cadena, como el butanodiol. Los SS consisten en cadenas largas flexibles de poliéter o poliéster que interconectan dos segmentos duros. Los segmentos duros actúan como puntos de enlace multifuncionales que promueven entrelazamientos físicos y puntos reforzantes, mientras que los segmentos blandos forman una matriz de elastómero que explica las propiedades plásticas del TPU. A temperatura ambiente, los SS de bajo punto de fusión son incompatibles con el HS de alto punto de fusión, lo que conduce a una separación de micro fase y, por consiguiente, una estructura de dominio. Una razón para la separación de fases se debe al desarrollo de cristalitas de HS [22]. El HS amorfo se disuelve en los dominios SS al aumentar la temperatura. Se entiende por HS amorfo el HS residual que existe en los dominios SS y al calentarse por encima de la temperatura de fusión del HS, el polímero forma una masa fundida viscosa homogénea, que puede procesarse mediante moldeo por inyección, por ejemplo.

El enfriamiento posterior de nuevo resulta en la separación de SS y HS. Dado que la movilidad de las cadenas de polímero se reduce con la disminución de la temperatura, la separación de fase depende de la velocidad de enfriamiento y las condiciones de recocido. Por lo tanto, la estructura del dominio o la morfología de los cristalitas se puede variar por diferentes fases de separación.

La síntesis de TPU se puede llevar a cabo por lotes o de manera continua en una cámara de mezcla o en un extrusor de reacción. En la producción por lotes, la composición química de una producción podría desviarse de la receta estándar. Esta falta de homogeneidad de los materiales da como resultado una estructura diferente (separación de fases, organización de la estructura) y propiedades (mecánicas y reológicas) [23].

¿Quién ha usado membranas de TPU en México?

En un estudio del estado del arte en el ámbito nacional acerca de membranas poliméricas como sistema filtración, se obtuvieron 15 productos patentados tal como se muestran en la Tabla 2.2. Pese a su similitud con el material aquí expuesto,

ninguna de las 15 patentes se enfoca al área de aplicación de interés de la presente tesis, destacando la importancia del desarrollo de esta tesis, pensando llevar en un futuro a su potencial aplicación.

Tabla 2.2 Patentes en México que utilizan membranas de TPU

Nombre/ patente	Número de patente	Año/ publicación	Autor	Aplicación
Granular Filtration Media Mixture And Uses In Water Purification. [24]	PCT/US2003/042390	2015	Halosource Inc	Se utiliza en membranas transpirables, sintéticos, fluidos hidráulicos, corte, aceites, aceites de motor, surfactantes, acabados de hilado, recubrimientos a base de agua, laminados, adhesivos, envases, películas y espumas, fibras y tejidos.
Formation of Composite Materials With Expandable Matter. [25]	MX PA02010285 A	2004	Watervisions Int Inc	Filtración, purificación y procesamiento de fluidos, agua u otras soluciones que contengan contaminantes microbiológicos o químicos, como fluidos que contienen quistes, bacterias y / o virus y sustancias inorgánicas
Method for Producing Bioethanol From The Extraction Of Fermentable Sugars From Water Lilies (eichhornia Crassipes). [26]	MX 2016005014 A	2017	José Alberto Espejel Pérez	Filtración de azúcares obtenidas de fermentación de lirios.
Integral Method And System Useful For Treating Cooling Tower Water And Processes For Removing Silica From Water.[27]	WO 2007/148954	2007	Juan Jorge Diaz Gonzalez	Sistema integral para tratar el agua de torres de enfriamiento y otros procesos que involucran el rechazo de ósmosis inversa, la regeneración de sistemas desmineralizadores en unidades aniónicas, aguas residuales de aeronaves y aguas residuales en general, donde contaminantes como la sílice, el magnesio y la dureza de calcio.
Integral System For Treating, Purifying And Re-using Water From The Dairy Industry. [28]	MX 2013012453 A	2015	Ibe Business Entpr Ag	Purificación de aguas residuales que resultan de la limpieza y el uso normal en la industria láctea.

System And Process For Treating Wastewater Generated In Slaughterhouses And The Like.[29]	MX 2014001695 A	2015	CIDETEQ	Sistema y proceso para tratar las aguas residuales generadas en mataderos y similares.
Poly(trimethylene-ethylene Ether) Glycols. [30]	MX PA05001501 A	2005	Du Pont	La composición se usa preferiblemente en membranas transpirables, lubricantes sintéticos, fluidos hidráulicos, aceites de corte, aceites de motor, tensoactivos, acabados de hilado, recubrimientos a base de agua, laminados, adhesivos, envases, películas y espumas, fibras y tejidos.
Chemical-resistant Breathable Textile Laminate. [31]	MX PA06009633 A	2007	Brookwood Companies Inc	Tejido que puede ser utilizado en varias aplicaciones, que es transpirable, a prueba de agua y resistente a los químicos comunes.
Roofing Membrane Without Auxiliary Facers And Related Methods.[32]	MX 9706736 A	1998	Bridgestone Firestone Inc	Panel de aislamiento para cubrir tejados.
Polyurethane Based Membranes And/or Separators For Electrochemical Cells.[33]	MX 2014004819 A	2014	Lubrizol Advanced Mat Inc	Membrana que comprende una composición de poliuretano termoplástico poli (éster de dialquileo) separadora de electrodos en la celda electroquímica.
Membranes And Uses Thereof.[34]	MX 2017003314 A	2017	Nike Innovate Cv	Membranas y los métodos para producirlos.
Membranes Of Polyurethane Based Materials Including Polyester Polyols.[35]	MX 9709668 A	1998	Nike International Ltd, Tetra Plastics	Membranas que incluyen un poliuretano conformado por un poliéster, en el que la membrana presenta una tasa de transmisión de gas de 15,0 o menos para nitrógeno gaseoso en la que la membrana tiene un grosor promedio de aproximadamente 20,0 milipulgadas.
Polyurethane Adhesives For Reverse Osmosis Modules.[36]	MX 2017013000 A	2018	Elantas Pdg Inc	Adhesivo de poliuretano usado en membranas semipermeables y módulos de ósmosis inversa.
Polyurethane Block Copolymer Containing One Or More Polysiloxane Blocks For Membranes.[37]	MX 2012009295 A	2012	Polymers Crc Ltd	Compuestos de oligo o poliuretano como aditivos antiadhesivos.

Otro aspecto importante es el hecho de que las patentes encontradas y revisadas de la Tabla anterior tampoco reportan el uso de óxido de zirconio en su composición.

2.6 Electrohilado (electrospinning)

El electrohilado es una tecnología que durante la última década ha experimentado un enorme aumento en la investigación y atención comercial, no solo por su versatilidad en el hilado de una amplia variedad de fibras poliméricas, sino también por su capacidad para producir consistentemente fibras en la gama de submicras. Esta técnica es ampliamente utilizada para la formación de fibras poliméricas con diámetros que van desde los 2 nm hasta varios micrómetros, utilizando soluciones de polímeros naturales o sintéticos. Las nanofibras no-tejidas ofrecen varias ventajas, como una relación superficie-volumen extremadamente alta, porosidad ajustable, maleabilidad para adaptarse a una amplia variedad de tamaños y formas y la capacidad de controlar la composición de nanofibras para lograr los resultados deseados de sus propiedades y funcionalidad [38]. Esta técnica ofrece capacidades únicas para la producción de membranas con una estructura de poro controlable [39].

Gracias a sus poros más pequeños y mayor área de superficie que las fibras regulares, las fibras electrohiladas se han aplicado con éxito en diversos campos, tales como, nanocatálisis, andamios de ingeniería de tejidos, ropa protectora, filtración, biomédica, farmacéutica, electrónica óptica, salud, biotecnología, defensa, seguridad e ingeniería ambiental [40].

2.6.1 Proceso de electrospinning

Los elementos requeridos para el electrospinning incluyen una solución de polímero, un suministro de alto voltaje y un colector [41].

Y es generado cuando es aplicado un potencial eléctrico entre la solución de polímero y el colector, la carga es acumulada en la punta de la aguja metálica, forzando a la

superficie de la gota del polímero emergente en el extremo de la aguja, a romperse y formar el conocido cono de Taylor. Esto sucede, cuando la fuerza del campo eléctrico supera la fuerza cohesiva de la solución polimérica, que a menudo es dominada por la tensión superficial, cargado eléctricamente.

Seguido del Cono de Taylor se crea un hilo, el cual se conoce como jet. Este jet cargado consta de dos etapas: una etapa estable y una inestable (Figura 2.6).

La etapa estable es la que se forma seguida del cono de Taylor debido a un proceso de estiramiento y la etapa inestable, conocida como zona de latigazo, es donde el jet se desestabiliza debido a que la solución se comienza a evaporar, lo que provoca que se reduzca el diámetro de los hilos que se depositarán en el colector.

Al final, después de la zona inestable los hilos comienzan a depositarse en el colector de manera desordenada provocando la creación de andamios de nanofibras [42].

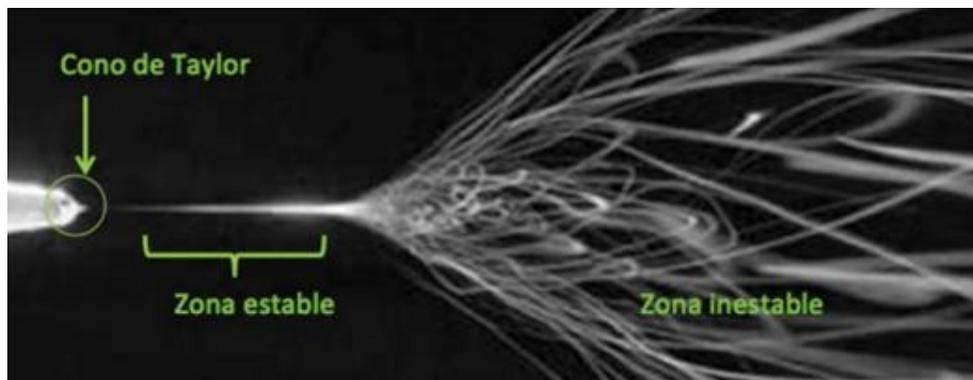


Figura 2.6 Etapas fundamentales del proceso de electrohilado

Esta técnica se realiza a temperatura ambiente en condiciones atmosféricas y las configuraciones típicas del aparato de electrospinning se muestran en la Figura 2.7 [43].

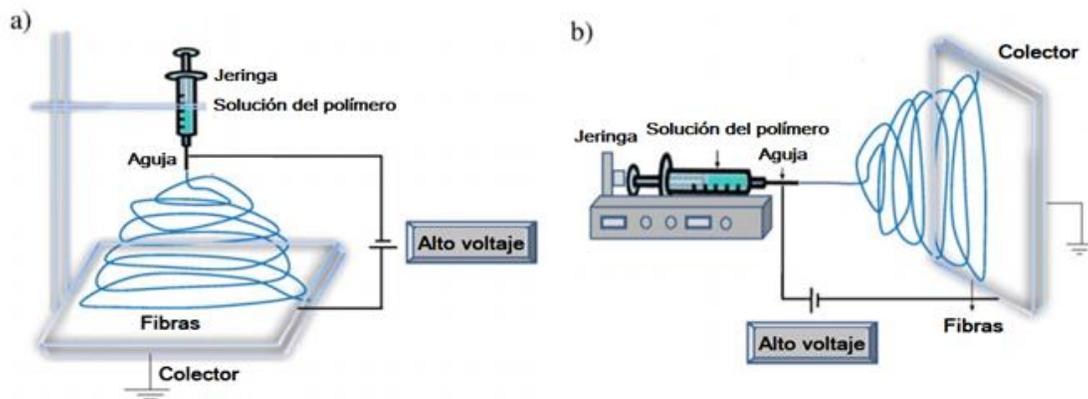


Figura 2.7 Diagrama esquemático de la configuración del equipo de electrospinning (a) configuración vertical típica y (b) configuración horizontal [41]

Dentro de las variables que intervienen en el proceso de electrohilado son las siguientes: la concentración, naturaleza de la solución polimérica, variación del voltaje, distancia entre el colector y la aguja, velocidad del colector, temperatura y humedad. Las condiciones ambientales, el tiempo de duración del proceso, la velocidad de flujo, el diámetro interno de la jeringa y las condiciones de procesamiento, al ser modificadas afectan considerablemente los andamios resultantes, esos cambios se pueden clasificar por forma, tamaño, alineación, entre otros.

2.7 Dióxido de Zirconio

Se encuentra naturalmente en la tierra como baddeleyita, es un polvo blanco muy resistente a los ácidos y bases, tiene un peso molecular de 123.22 g/mol, una densidad de 5.68 g/cm³, se funde a la temperatura de 2715 °C y su dureza es de 8 – 8.5 en la escala de Mohs.

Sus propiedades físicas son las siguientes:

- ◇ Elevada dureza
- ◇ Módulo elástico similar al del acero
- ◇ Bajo coeficiente de fricción
- ◇ Alta temperatura de fusión
- ◇ Tenacidad relativamente alta comparada con otros materiales cerámicos

- ◇ Estable en medios químicamente agresivos, presenta buena resistencia al desgaste y corrosión
- ◇ Resistente a altas temperaturas y a la abrasión
- ◇ Coeficiente expansión térmico similar al Fe
- ◇ Baja conductividad térmica
- ◇ Aislante térmico
- ◇ Superplasticidad (propiedad que tiene un material de presentar una gran elongación sin fracturarse o aptitud de un material para deformarse permanentemente sin romperse).

El dióxido de zirconio (ZrO_2) es un material cerámico utilizado comúnmente para recubrimiento de sartenes o utensilios de cocina, teniendo casi el mismo rechazo que el Teflón a la adherencia de materia orgánica [44]. En la Figura 2.8 a) se presenta la estructura cristalina del ZrO_2 con los correspondientes enlaces.

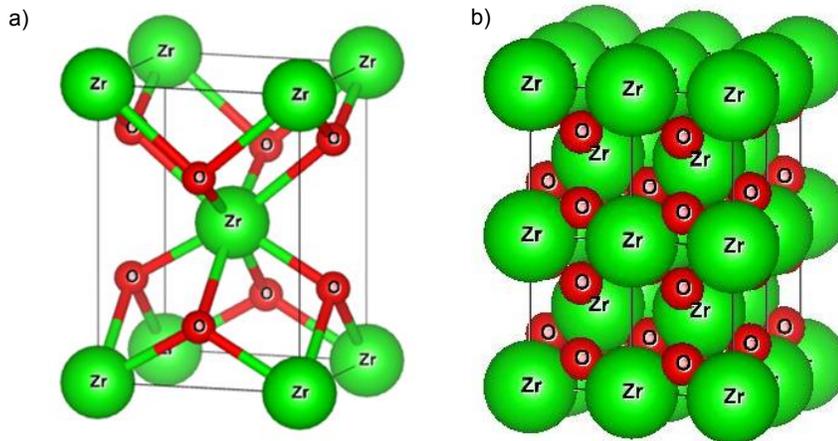


Figura 2.8 Estructura cristalina del ZrO_2 . a) Celda unitaria, b) Consecutivo de celdas unitarias

La estructura cristalina de la zirconia presenta una fase tetragonal con grupo espacial 137. El acomodo atómico de varias celdas unitarias, es compacto tal como se logra observar en la Figura 2.8 b), este acomodo le confiere las propiedades antiadherencia, ya que el ZrO_2 difícilmente logrará interactuar con la materia orgánica, mediante retención mecánica. Por lo anterior, es atractivo estudiar su potencial uso en membranas con la hipótesis de que sería un material que promovería la reducción del ensuciamiento de la membrana por la materia orgánica.

III. Justificación

Hoy en día uno de los principales problemas a lo que nos enfrentamos es la escasez de agua, por tal motivo, esta tesis aborda la filtración de aguas provenientes del lavado de tubérculos, con alto contenido de sólidos, con la finalidad de tratar dicha agua para su posterior reusó, y generar un gran ahorro en el consumo de agua usada en esta actividad.

Actualmente, los métodos convencionales de tratamiento de aguas, requieren de gran cantidad de espacio y tiempo. Es por ello que la filtración mediante membranas es muy atractiva, debido a su alta eficiencia en la separación de partículas contaminantes del agua a temperatura ambiente y reducido espacio para el tratamiento de aguas con una relación coste / eficiencia bastante baja.

Sin embargo, la filtración por membranas en la actualidad está restringida a aguas con reducido contenido de sólidos, preferentemente menor al 3 %, dado al grave problema de ensuciamiento de éstas, cuando se tratan aguas con mayor porcentaje de sólidos.

En este sentido, en la presente tesis se busca estudiar y obtener membranas con base en un Poliuretano Termoplástico (TPU) y dióxido de zirconio, mediante la técnica de Electrospinning, con la finalidad de reducir la adherencia de materia orgánica en la membrana. Esto permitirá retener la mayor cantidad de sólidos presentes en estas aguas con adecuado flux de permeado (cantidad de agua que una membrana produce por área transversal activa) para su potencial reutilización en el mismo proceso o algún otro uso, tal como sanitario.

IV. Hipótesis y Objetivos

4.1 Hipótesis

La presencia de nanopartículas de dióxido de zirconio (ZrO_2) embebidas en una matriz polimérica de poliuretano será capaz de reducir el ensuciamiento de la membrana, manteniendo el flujo de permeado; debido a la estructura cristalina del ZrO_2 que le imparte propiedades antiadherentes.

4.2 Objetivo general

Desarrollar membranas de compositos poliméricos con base en TPU y dióxido de zirconio, para evaluar su desempeño en la filtración de aguas con alto contenido de sólidos y provenientes del lavado de tubérculos.

4.3 Objetivos específicos

- ◇ Obtener membranas de TPU, por el método de electrohilado, capaces de retener sólidos de aguas contaminadas, mediante el proceso de filtración.
- ◇ Incorporación nanopartículas de Óxido de Zirconio en TPU y obtener películas mediante el electrohilado, para evaluar su capacidad de filtración de aguas con alto contenido de sólidos (hasta un 7%).

V. Metodología experimental

En este capítulo se describen los materiales y métodos utilizados para la elaboración de las membranas, así como las diferentes técnicas que se usaron para la caracterización de las mismas, además de llevar a cabo su evaluación en términos de su potencial de filtración.

5.1 Elaboración de las membranas

Para la elaboración de las membranas, se utilizaron los reactivos presentados en la Tabla 5.1 sin realizarles algún tratamiento, se utilizaron tal cual los proporciona la marca.

Tabla 5.1 Reactivos utilizados

Reactivo	Marca	Características
Poliuretano termoplástico (TPU)	Huntsman	Pellets blandos transparentes, base poliéter, densidad 1.1g/cm ³
N,N-dimetil-formamida (DMF)	Sigma Aldrich	Grado ACS*, anhidro 99.8%
Tetrahidrofurano (THF)	Fermont	Grado ACS*, anhidro 99.9%
NP's ZrO ₂ < 100nm	Aldrich	NP's en dispersión 10%wt en H ₂ O

*Grado ACS, que cumplen las normas de la American Chemical Society.

La metodología de experimentación, se presenta en la figura 5.1 y a continuación se describe cada una de las etapas realizadas, desde la preparación de la solución,

proceso de electrohilado, evaluación de desempeño y caracterización de las membranas.

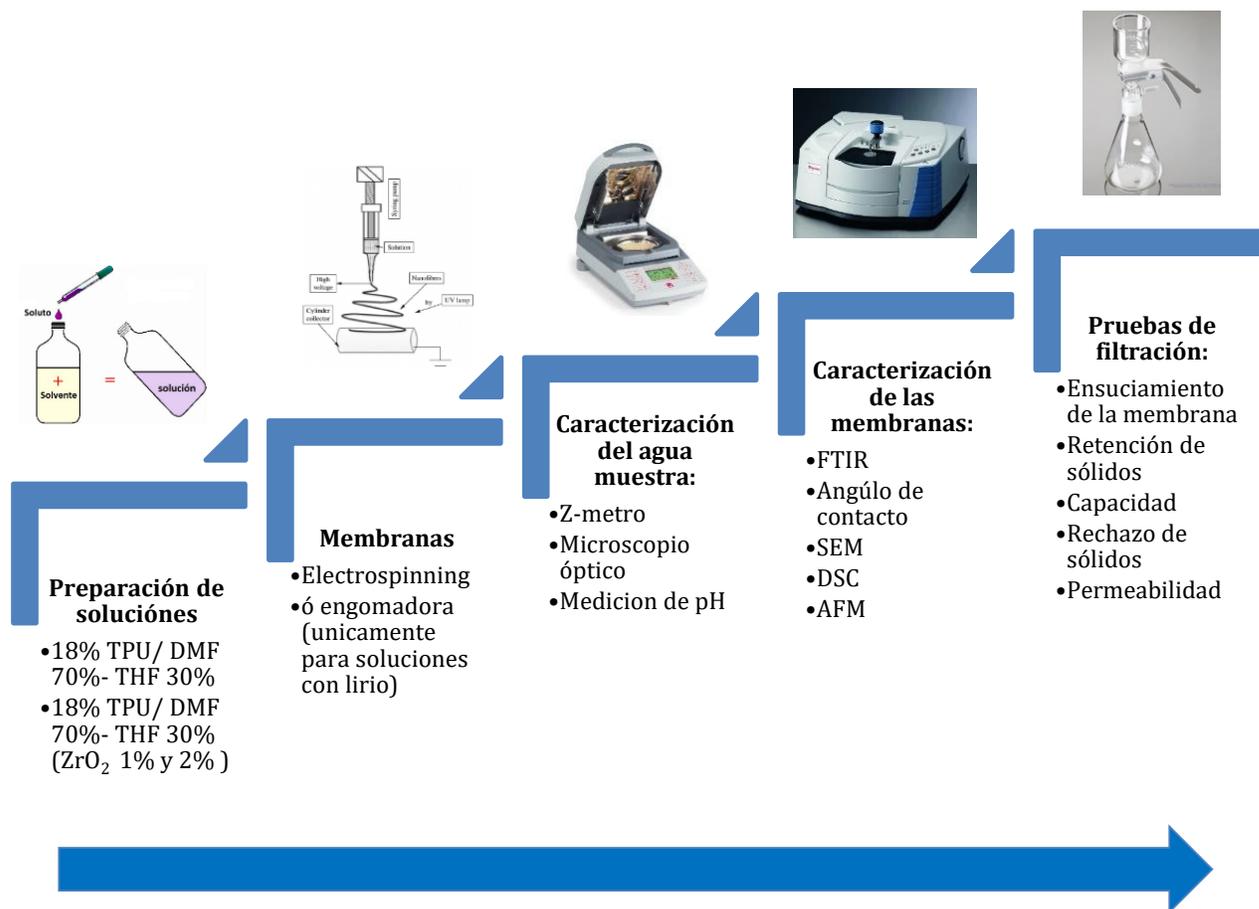


Figura 5.1 Metodología de experimentación

5.1.1 Preparación de soluciones poliméricas.

Para la preparación de la solución de TPU @18%, se adicionaron 8.76 g en 44.6 mL de una solución de DMF @ 70% en peso y THF @ 30% en peso, y fue puesto en agitación durante 24 horas, hasta lograr la completa disolución del TPU, obteniendo una solución viscosa.

Adicionalmente, se prepararon otras dos disoluciones de TPU, con la misma relación de TPU, THF y DMF, pero adicionando 1% y 2% en peso de ZrO₂.

5.1.2 Electrohilado

Las membranas con base en zirconia y TPU se obtuvieron por la técnica de electrohilado a partir de las soluciones obtenidas en el punto 5.1.1, usando las condiciones mostradas en la Tabla 5.2, a fin de identificar la influencia de los parámetros de operación del electrospinning en el diámetro y entrelazamiento de hilos. Cabe señalar que el flujo de la solución polimérica se fijó en 3 mL/h, así como la distancia entre sensores de deslizamiento que se fijó en 15 cm, con base en estudios previos dentro del grupo de polímeros, y dado que se buscaba generar membranas con anchos lo más cercanos a 15 cm.

Tabla 5.2 Parámetros de operación en electrospinning para obtención de membranas

Muestra	Voltaje (KeV)	Vel. desliza aguja (rps)	Vel. del colector (rps)	Distancia colector-aguja (cm)	Tiempo (horas)
Referencia	7	4.5	300	10	4
M 2	8	4.5	300	7	4
M 3	9	4.5	450	15	4
M 4	8	4.5	150	7	4
M 5	6	6.75	300	15	4
M 6	8	2.5	300	7	4
M 7	6	6.75	450	15	4
M 1.1	7	5.625	225	11	4
M 1.2	7	5.625	225	11	6
M 1.3	8	3.5	300	7	4
M 1.4	8	3.5	300	7	6
M 1.6	7.5	4.5	150	15	6

M 1.7	7.5	6.75	300	7	4
M 1.8	7.5	6.75	300	7	6
ZrO ₂ 1%	7	5.625	225	11	4
ZrO ₂ 2%	7	5.625	225	11	4

Las membranas con ZrO₂ fueron obtenidas con el equipo de electrohilado modelo TONGLI- TL-01 (TONG LI TECH, China), mostrado en la figura 5.2.



Figura 5.2 Equipo de electrospinning

Cada solución, se colocó en una jeringa de 20mL con una aguja metálica # 22 de diámetro nominal, utilizando una bomba de inyección con flujo de 3mL x hora.

Se realizaron las diferentes membranas presentadas en la tabla 5.2, y después de realizar el análisis de las características de entrecruzamiento, homogeneidad en el diámetro de fibra y densidad de fibra por unidad de área, explicado más a detalle en la sección de resultados, se determinó que las condiciones de la membrana M1.1 tuvieron mejor desempeño durante la filtración y homogeneidad en las fibras, incluso

con la solución de TPU y ZrO_2 . Por lo que los parámetros de operación de esta membrana fueron los más utilizados durante el proceso de esta tesis.

5.2 Caracterización de las membranas

La caracterización de las membranas fue realizada por diferentes técnicas, primeramente, se buscó seleccionar mediante análisis morfológico y pruebas de filtración las membranas con mejor homogeneidad en el diámetro de fibra, y mayor flux de permeado, seleccionando las 2 mejores membranas con base en TPU únicamente y una con ZrO_2 , para posteriormente realizarles análisis de hidrofobicidad, composición de los grupos funcionales mediante FTIR, pruebas de retención de sólidos, densidad de fibras por unidad de área, análisis térmico por Calorimetría diferencial de Barrido (DSC) y difracción de rayos X (DRX) .

5.2.1 Morfología

La morfología de la membrana se analizó por Microscopía Electrónica de Barrido en un SEM QUANTA 200 ESEM FEI a 10 keV con un spot de 5.5, con presión de 150 Pa con bajo vacío.

Las muestras se cargaban por electrostática al realizar el análisis afectando a la medición, por lo que las muestras se recubrieron con una capa fina de oro en la evaporadora por un tiempo de 25 s con una corriente de 40 mA a fin de aumentar la conductividad de las muestras y permitir el análisis sin afectar los detalles de la morfología.

También se realizaron mediciones con el microscopio de fuerza atómica (AFM, Naio), con barridos de 40 μm , obteniendo vistas en 3D para observar la morfología, superficie de la membrana y el entrelazamiento de los hilos.

5.2.2 Diámetro de fibra

El diámetro de fibras se obtuvo a partir de las micrografías obtenidas mediante el Microscopio Electrónico de Barrido, analizadas con el Software ImageJ, para lo cual

se tomaron 3 imágenes a 1500x de aumento por cada muestra, y se analizó la distribución de los diámetros de las fibras realizando histogramas para cada una de las membranas obteniendo el promedio estándar de diámetro y la desviación estándar de cada muestra.

5.2.3 Retención de sólidos

Las pruebas para conocer la cantidad de sólidos retenidas por las membranas se realizaron con el sistema de filtración milipore ilustrado en la Figura 5.3 con ayuda de una bomba de vacío mecánica para agilizar el paso del agua a través de la membrana, con un vacío de 350 mmHg.

Primero se recortó la membrana al tamaño adecuado (aproximadamente 5 cm x 5 cm) y se pesó en la balanza analítica, posteriormente se fue colocando cada una de las membranas como membrana de filtración.

Para realizar la filtración se hicieron pasar 50 mL de agua proveniente del lavado de papas, a través de la membrana. Una vez finalizado el filtrado se secó la membrana a 50° C por 30 min registrando nuevamente el peso, pero ahora con los sólidos retenidos en la superficie de la membrana, a fin de conocer la cantidad de residuos de materia orgánica embebidos en la membrana.



Figura 5.3 Fotografía del sistema de filtración milipore

Después de la filtración se enjuagó la membrana, sumergiéndola en agua limpia y agitando vigorosamente por 1 min, se retiró la membrana del agua y se colocó nuevamente al horno a 50°C por 30 min para el secado de la membrana y se registró el peso obteniendo el ensuciamiento de la membrana después de la filtración.

5.2.4 Ensuciamiento de la membrana

El ensuciamiento de la membrana o fouling es un factor importante en el desempeño de la membrana, ya que si este es muy elevado puede ocasionar taponamientos evitando el correcto flujo de agua, aumentando la presión en el sistema de filtración. Para calcular esto, se pesó la membrana seca antes de realizarse la filtración, posteriormente se efectuó la filtración. Una vez terminada la filtración, se retiraron los sólidos retenidos por la membrana durante el filtrado, se enjuagó la membrana vigorosamente, se secó en el horno a 50°C por 15 min y posteriormente se pesó la membrana seca.

Para obtener el ensuciamiento de la membrana, se restó al peso final el peso inicial de la membrana y este procedimiento se repitió durante varios ciclos considerando como peso inicial el peso de la membrana antes de realizarse el filtrado.

Este procedimiento se realizó con la finalidad de conocer el ensuciamiento que sufrió la membrana tras cada ciclo de filtración y si es que la presencia del óxido de Zirconio beneficiaba en un menor ensuciamiento de la membrana con sus propiedades de anti adherencia.

5.2.5 Porcentaje de agua que pasa por la membrana

Para evaluar cual o cuales de las membranas realizadas bajo diferentes condiciones de electrohilado, tenían las mejores propiedades, se realizaron diferentes pruebas, una de ellas fue el porcentaje de agua que logro pasar a través de la membrana. Para realizar esta medición se midieron 50 mL de agua muestra, una vez ya montado el sistema milipore de filtración se encendió la bomba de vacío, se registró el tiempo que el agua tardaba en pasar, si es que lo hacía y posteriormente se midió el volumen del agua filtrada.

5.2.6 Desempeño de filtración de la membrana

El desempeño de filtración de la membrana se evaluó usando el sistema de la Figura 5.3. Se colocó la membrana como filtro y se le hizo pasar 50 ml de las aguas muestra (agua proveniente del lavado de papas y agua preparada al 7% de sólidos), registrando el tiempo que tarda en filtrar dicha cantidad de agua, posteriormente se adicionaron otros 50 ml de agua muestra, registrando nuevamente el tiempo necesario para filtrar esa cantidad de agua. Se repitió este procedimiento hasta que el permeado de la membrana fuera casi nulo.

Una vez saturada la membrana, se retiró la membrana con los sólidos retenidos, se secó a 90°C en un horno, y se pesó la cantidad de sólidos que retuvo la membrana.

5.2.7 Densidad de fibras

La densidad de fibras por unidad de área, se obtuvo por medio de las micrografías SEM analizadas con el software ImageJ, donde se analizaron 3 imágenes por cada muestra realizando el conteo de la cantidad de fibras totales observadas en la micrografía.

Se usó la herramienta que permite determinar la cantidad de área ocupada mediante el programa ImageJ. Este conteo se realiza mediante el cambio de contrastes en la imagen, resaltando el área ocupada por las fibras, que posteriormente mediante el mismo software se calcula, determinando el área total de la imagen y restando el área ocupada por las fibras, para así poder obtener el porcentaje de área ocupado, por tanto, de alguna manera la porosidad promedio de la membrana.

5.2.8 Hidrofobicidad

La naturaleza hidrofóbica de la superficie de las membranas se determinó por la medición del ángulo de contacto con agua desionizada de las membranas fundidas, usando un Goniómetro (Theta Lite). El ángulo de contacto promedio fue generado por el software del equipo, ya que se hicieron 15 mediciones en diferentes puntos de la membrana y en cada punto se hicieron 5 repeticiones de medición.

También se realizaron mediciones del polímero (TPU) fundido en pellets y de la membrana, ya que se observó que la membrana electrohilado modificaba los datos de hidrofobicidad, para lo que se realizaron diversas pruebas para la fundición del , horno a diferentes temperaturas, horno con un peso sobre la membrana y en la prensa de calentamiento a fin de obtener la superficie del polímero lo más lisa posible y obtener un mejor resultado de la hidrofobicidad del material. Con ayuda del Microscopio de Fuerza Atómica (AFM) se determinó cuál de las superficies era más lisa, obteniendo una vista 3D de la imagen que nos permite observar la rugosidad de la muestra (Sección 6.4.4).

Esto, con la finalidad de evaluar si el entrecruzamiento de las fibras que conforman la membrana interfería para tener una correcta medición de ángulo de contacto, al evitar la correcta expansión de la gota sobre la superficie de la membrana. Por lo que sobre la superficie más lisa de TPU obtenida se realizaron las mediciones de hidrofobicidad.

5.2.9 Análisis Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR)

La identificación de grupos funcionales, se realizó con ayuda del equipo FTIR Nicolet iS20 de la marca ThermoFisher Scientific, las muestras fueron analizadas en el intervalo que va de 500 a 4000 cm^{-1} en el modo de transmitancia ATR (Reflectancia Total Atenuada) con 32 barridos.

5.2.10 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

Utilizando el equipo DSC Thermo Q2000 (TA Instruments), se determinó la temperatura de transición vítrea (T_g). Las muestras se calentaron en un intervalo de $-80\text{ }^\circ\text{C}$ a $90\text{ }^\circ\text{C}$ en un primer ciclo y de $-80\text{ }^\circ\text{C}$ a $250\text{ }^\circ\text{C}$ en el segundo ciclo, con una velocidad de $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ y finalmente, se enfrió hasta alcanzar la temperatura ambiente. Se utilizó nitrógeno como gas de purga y análisis con una velocidad de flujo de $50\text{ ml}/\text{min}$.

5.2.11 Espectrometría de Dispersión de Energía de Rayos X (EDS)

La composición elemental de las membranas se analizó por Microscopía Electrónica de Barrido en el equipo, SEM QUANTA 200 ESEM FEI a 10 keV con un spot de 5.5, con presión de 150 Pa con bajo vacío.

5.3 Caracterización del agua

Se determinó el tamaño de las partículas, el pH y la cantidad de sólidos presentes en el agua proveniente del lavado de papas, mediante el Z- metro, potenciómetro y termobalanza, respectivamente.

5.3.1 Potencial Z (Z-metro)

La obtención del tamaño de partículas en el agua muestra, se determinó con ayuda del Z- metro Zetasizer-nano series (MALVERN) mostrado en la figura 5.4, que fue facilitado por el Laboratorio de biopolímeros alimentarios de la Facultad de Química de la UASLP.

Este equipo obtiene los tamaños de partícula por difracción de luz, y los resultados obtenidos son el promedio de 3 mediciones, y en cada medición el equipo realiza 100 escaneos.



Figura 5 .4 Imagen del equipo Zetasizer

Se realizó el análisis para el agua muestra de 3 puntos diferentes en el proceso de lavado a fin de identificar el tamaño máximo y mínimo de las partículas de materia

orgánica en el agua. También se analizaron las mismas aguas, pero después de haber sido filtradas con la membrana de TPU, realizando comparaciones entre sí.

Además, se analizó la suspensión de ZrO_2 para comprobar si el tamaño de partícula estaba en el intervalo especificado por el proveedor.

Cabe mencionar que la intensidad del pico dependerá de que tanto rebote la luz en las partículas suspendidas en la solución y el área bajo la curva de esto, determina el tamaño de la población

5.3.2 Potenciómetro (pH-metro)

Los valores de pH se obtuvieron con el equipo OrionStar A211 (Thermo Scientific), utilizando el electrodo previamente calibrado con una solución de referencia. Lo anterior con la finalidad de conocer si el pH del agua muestra podría o no causar algún efecto en las membranas al realizarse la filtración.

5.3.3. Termobalanza

El porcentaje de sólidos contenidos en las aguas muestra obtuvo mediante una termobalanza OHAUS MB27 con una rampa de $5^{\circ}C$ por minuto hasta $120^{\circ}C$, a fin de comparar la cantidad de sólidos que se logró remover de las aguas después del proceso de filtrado.

Este equipo consiste en una balanza electrónica y un módulo calefactor, la balanza se encarga de medir el peso de la muestra orgánica mientras se le aplica calor para evaporar el agua que contiene.

5.3.4 Preparación de solución a alto contenido de sólidos

Con la finalidad de evaluar las membranas con aguas muestra a diferentes concentraciones de sólidos, se preparó una solución acuosa con tierra al 7% de sólidos, siendo este el valor más alto de sólidos evaluado; y con el que se realizaron pruebas de filtración, ensuciamiento y permeado.

Esta agua fue analizada en el microscopio óptico a fin de observar si existían microorganismos presentes en la solución que pudieran ocasionar algún crecimiento bacteriano en la membrana y afectar a la larga el desempeño de la membrana generando taponamientos, o llegar a corroerla provocando rupturas.

VI. Resultados y discusión

A continuación, se presentan y discuten los resultados obtenidos a lo largo de la investigación realizada. En primera instancia, se presentan los resultados obtenidos en la caracterización del agua muestra utilizada, que incluye la determinación del tamaño de partícula, porcentaje de sólidos y pH .

Posteriormente, se presenta la caracterización de las membranas, morfología, diámetro, densidad de fibras, análisis FTIR, análisis DSC e hidrofobicidad.

Finalmente se abordan las pruebas de desempeño de filtración de las membranas en cada una de las aplicaciones propuestas.

6.1 Caracterización del agua con sólidos

6.1.1 Tamaño de partícula

El tamaño de partícula de los sólidos contenidos en el agua, preparada en el laboratorio con 7% de sólidos (tierra sin tratamiento alguno), se determinó por medio de tamizaciones y diferencia de peso. Los resultados obtenidos son presentados en la figura 6.1.

La distribución del tamaño de partículas, se encuentra en el intervalo 4000 a $>125 \mu\text{m}$ con el mayor porcentaje (53%) en tamaños de partícula menor o igual a $125 \mu\text{m}$.

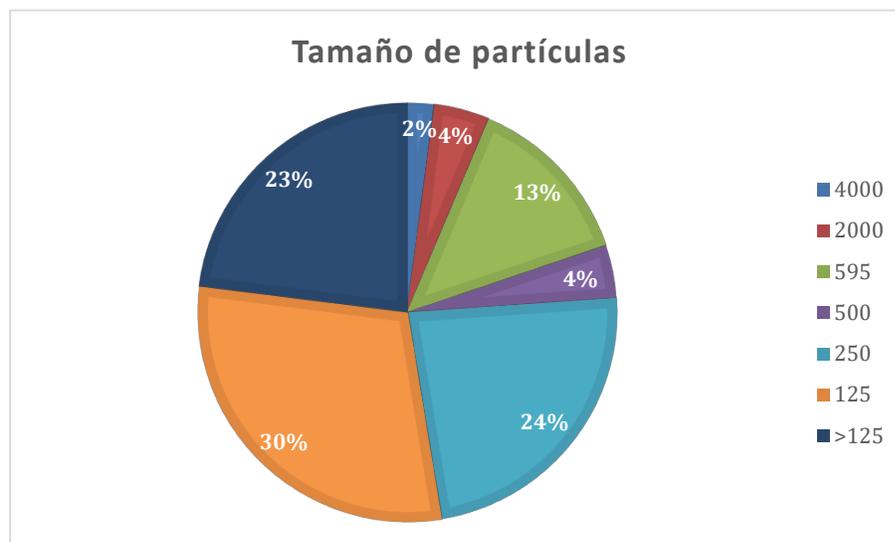


Figura 6.1 Tamaño de partículas en solución acuosa preparada al 7%

Por otro lado, el tamaño de partícula del agua muestra obtenida del proceso de lavado de papas se determinó con el Z-metro nanoseris (figura 6.2), en donde se obtuvieron claramente 2 dominios de tamaño de partícula, uno pequeño en ~90 nm y el más grande centrado alrededor de los 750 nm.

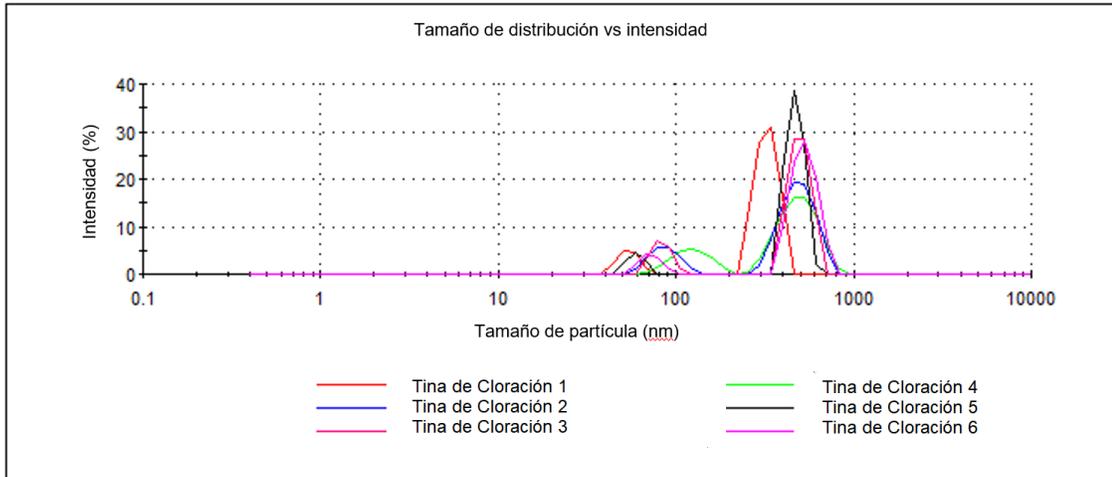


Figura 6 .2 Tamaño de distribución del agua muestra proveniente del lavado de papas

La comparación de los tamaños de partícula para las 2 aguas utilizadas (la generada en laboratorio @ 7% en peso y la muestra proveniente de tinas de lavado de papas), permite establecer que el agua proveniente del lavado de papas contiene partículas de casi la mitad del tamaño de las partículas utilizadas en el agua con mayor contenido de sólidos (7 % en peso). Esto, para términos comparativos, permitirá ver claramente la eficiencia de filtración de las membranas obtenidas para diferentes tamaños y contenidos de sólidos.

6.1.2 Valores de pH

Los valores del pH obtenido para las aguas utilizadas, se presentan en la tabla 6.1.

Tabla 6.1 Resultados de las mediciones de pH en las aguas muestra

Muestra	pH			Promedio
Agua lavado de papas	6.97	7.03	7.27	7.09±0.16
Agua preparada al 7%	6.51	6.49	6.53	6.51±0.02

Como se puede apreciar de la tabla 6.1, a pesar de que el pH del agua preparada en el laboratorio se encuentra ligeramente desplazada hacia el dominio ácido, aún se considera dentro del intervalo de pH neutro que abarca desde 6.5 a 7.5 en la escala de medida de pH.

Se prevé que valores de pH neutro no tengan efecto sobre la membrana polimérica durante la filtración. En especial porque el TPU tiene un intervalo de trabajo en el intervalo de valores de pH de 3 a 11.

Por otro lado, estos valores de pH también indican que los potenciales aditivos químicos presentes en el agua del lavado de papas tal como el hipoclorito de sodio, no se encuentra en cantidades tales que modifiquen sustancialmente el valor de pH convencional para el agua potable (6-8).

6.1.3 Microscopio óptico

Se observaron el agua muestra proveniente del lavado de papas y el agua preparada al 7% de sólidos, en el microscopio óptico, para establecer si existían algunos microorganismos que pudiesen comprometer el desempeño de la membrana, por bioensuciamiento.

La Figura 6.3, muestra que, para los dos tipos de agua utilizadas durante este trabajo de tesis, no se encontró, aparentemente, ningún microorganismo presente.

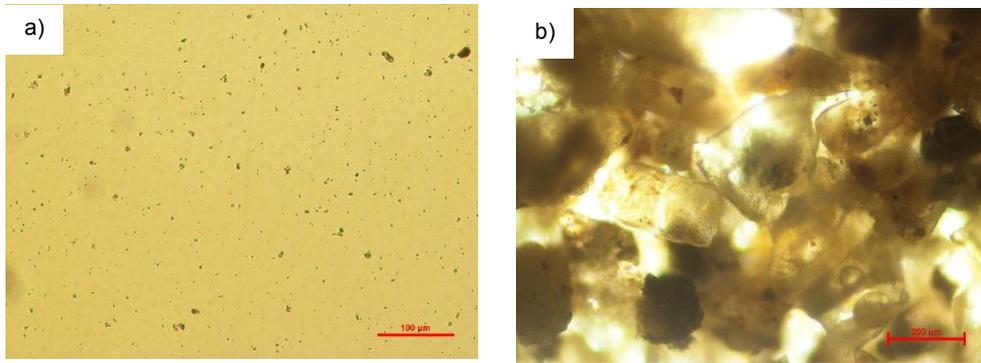


Figura 6.3 Micrografías de agua muestra a) Agua proveniente del lavado de papas b) Agua preparada al 7% de sólidos en peso.

6.2 Caracterización del ZrO₂

Las nanopartículas de ZrO₂ utilizadas fueron compradas en Sigma Aldrich, y para comprobar el tamaño de partícula prometido, se analizó la suspensión en el Z-metro. Los resultados obtenidos se presentan en la Figura 6.4, a continuación.

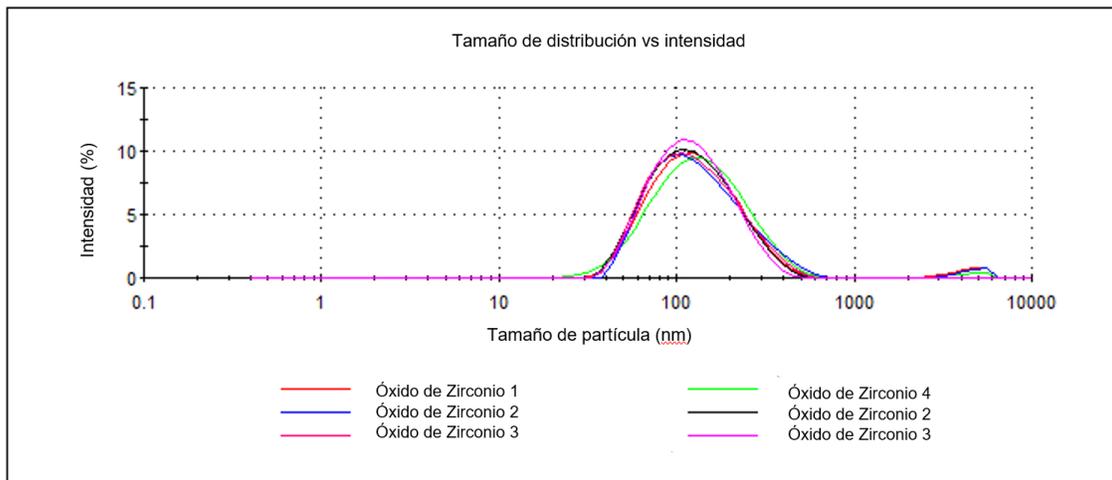


Figura 6.4 Tamaño de distribución de las nanopartículas de ZrO₂ utilizadas

El tamaño promedio de partícula obtenido es de 112 nm, con una desviación estándar de 4.75 nm. Estos valores están ligeramente por encima de los especificados por el proveedor, ya que indica un tamaño menor a 100 nm; sin embargo, se considera que ello no influyó en los resultados que se obtuvieron.

Dicha variación en el tamaño, no implica necesariamente que las partículas estén aglomeradas, lo cual es adecuado para que exhiban sus cualidades una vez embebidas en la matriz polimérica.

6.3 Efecto de las variables de operación en el proceso de electrohilado

Las variables de operación en el proceso de electrohilado determinan las características físicas de la membrana obtenida. En esta sección se presenta, analiza y discute la influencia del voltaje, distancia colector-aguja, velocidad del colector, velocidad de la aguja entre sensores de deslizamiento y el contenido de ZrO_2 adicionado a la solución de TPU, sobre las características físicas obtenidas en la membrana, tales como diámetro de fibra y su homogeneidad, así como densidad de fibras por unidad de área.

En este análisis, además de considerar las propiedades físicas ya mencionadas, se evaluó el desempeño de la membrana durante el filtrado, su ensuciamiento y la porosidad de la membrana generada.

Cabe mencionar que los resultados que se presentan y discuten a continuación tienen como base el análisis estadístico obtenido mediante el software Minitab, a partir del cual se lograron seleccionar las 2 membranas de TPU y la membrana con ZrO_2 con mejores características físicas y mejor desempeño durante la filtración.

6.3.2 Selección de las membranas con mejores condiciones

En la tabla 6.2, se presentan los resultados obtenidos a partir del diseño de experimentos mostrado en la Tabla 5.2 de la sección experimental, y a partir de los cuales se hizo la selección de las membranas con mejor desempeño.

Tabla 6.2 Características de las membranas

Muestra	Diámetro promedio de fibra (μm)	σ del diámetro de fibra (μm)	Ensuciamiento (mg)	% de agua que pasa por membrana	% porosidad
Ref	2.5	0.98	13	100	32
M 2	5.2	0.78	14	100	5
M 3	4.7	0.38	7	100	44
M 4	5.3	1.04	23	70	6.3
M 5	4.6	0.31	8	100	15
M 6	5.5	1.03	23	40	3.8
M 7	4.6	0.29	5	100	31
M 1.1	3.6	0.31	3.7	100	56.2
M 1.2	3.6	0.41	4	100	25
M 1.3	4	0.62	4	46	21
M 1.4	4.3	0.51	1	0	11
M 1.6	2.8	0.54	2	100	32.7
M 1.7	3.4	0.62	3.7	100	57.5
M 1.8	3.6	0.36	2	50	7.6
ZrO ₂ 1%	3.7	0.63	3	100	58
ZrO ₂ 2%	-	-	-	-	-

En la Figura 6.5 se muestran las gráficas de Pareto obtenidas por el programa Minitab, a partir de los resultados mostrados en la Tabla anterior, donde se aprecian los efectos que tiene los diferentes parámetros de operación durante el electrohilado sobre el porcentaje de porosidad alcanzado y el diámetro promedio de las fibras.

Se encontró que, en el caso de la porosidad, no existe una influencia significativa de las variables evaluadas (voltaje, distancia colector-aguja y velocidad del colector); aunque la combinación de estas tres variables son las que mayor efecto tienen sobre dicha característica, y como variable única es la velocidad del colector la que mayor influencia tendría.

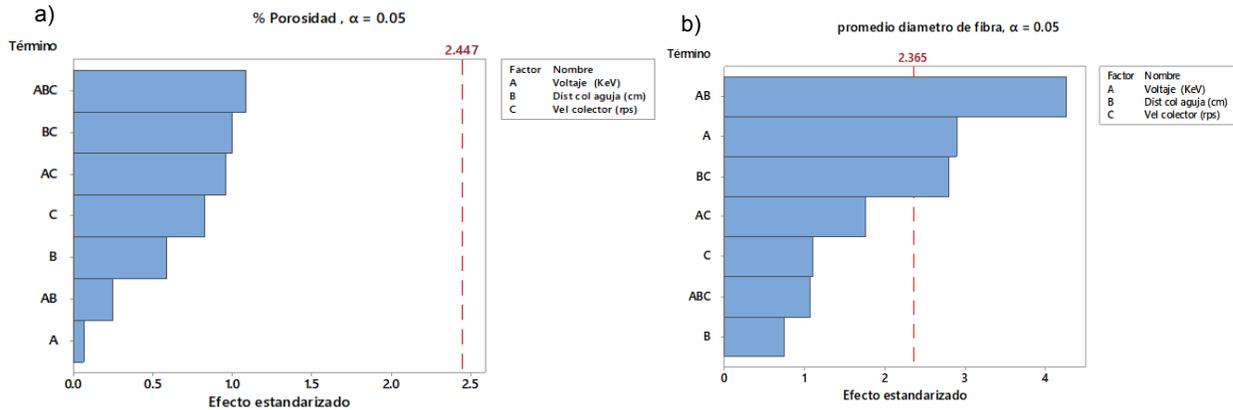


Figura 6.5 Diagramas de Pareto para: a) porosidad y b) diámetro promedio de fibras

En el caso del diámetro promedio de las fibras, la combinación del voltaje y la distancia del colector-aguja es la que mayor influencia tiene sobre dicha característica, seguido de únicamente el voltaje y posteriormente la combinación de la distancia colector-aguja y velocidad del colector, es la que también es significativa para el diámetro de la fibra obtenido, lo cual tiene sentido ya que es el voltaje y la distancia las variables que inciden en la facilidad y tiempo disponible para la evaporación del disolvente y por tanto, en el diámetro de las fibras consolidadas que se depositan en el colector. La velocidad del colector parece ser significativa, aunque como la viscosidad de la solución es relativamente alta, y durante el viaje de la fibra de la punta de la aguja al colector, la mayoría del disolvente se habrá evaporado, entonces el diámetro obtenido se modificaría ligeramente como efecto de la fuerza centrífuga que estaría experimentando por el giro del colector.

Sin embargo, al momento de analizar la morfología de las membranas, pareciera que la distancia entre aguja y colector es muy significativa ya que, al parecer, entre menor sea dicha distancia, los solventes no alcanzan a evaporarse generando fusiones entre fibras, tal como es el caso de la membrana M 1.4 mostrada en la figura 6.6.

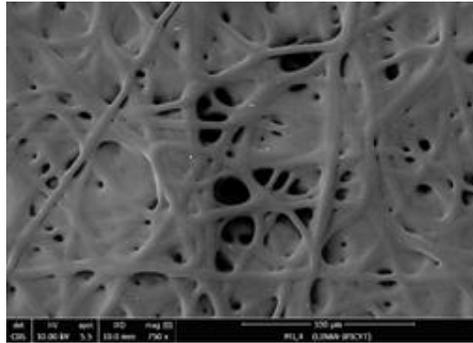


Figura 6.6 Imagen SEM demostrativa de la fusión entre fibras, muestra M 1.4.

En este análisis fue de suma importancia evaluar la morfología y el desempeño de la membrana, al mismo tiempo, para seleccionar las membranas con mejores condiciones. Por ejemplo, siguiendo con el caso de la membrana M 1.4 presentada en la figura 6.6, si únicamente se hubiera considerado que fue la membrana con menor ensuciamiento dentro de las 14 membranas evaluadas con base en la solución de TPU, no se habría considerado que, durante el proceso de filtración, la fusión de fibras impedía el paso de agua a través de la membrana generando taponamientos.

Para las respuestas de la membrana, se realizaron pruebas de filtración para determinar el ensuciamiento de la membrana, pesándola antes y después de la filtración. La porosidad se obtuvo por el método de Arquímedes, saturando con agua la membrana y calculándola por diferencia de peso. Finalmente, para la obtención del diámetro promedio de fibra, se recurrió al programa imageJ para realizar al menos 50 mediciones de fibras por muestra y con ayuda de una hoja de cálculo en Excel se obtuvieron histogramas de distribución.

Tomando en cuenta estas consideraciones se seleccionaron 2 membranas con base en TPU, las membranas M 1.1 y M 1.7, cuya morfología y distribución de diámetros de fibra se pueden observar en la Figura 6.7. A pesar de que las membranas M 1.2 y M 1.8 tienen los mismos parámetros de síntesis que las membranas elegidas, no fueron seleccionadas debido a que el tiempo de electrohilado fue de 6 horas y el desempeño de la membrana no era significativamente mejor.

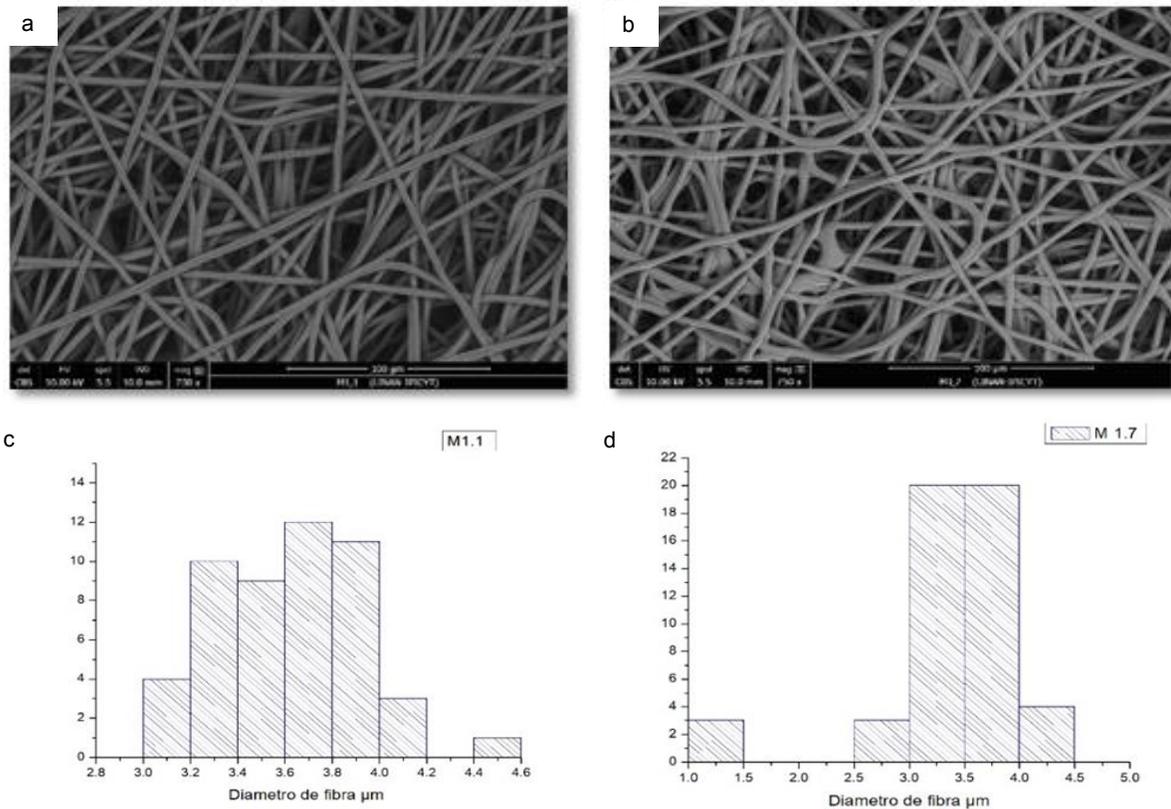


Figura 6.7. Imágenes de SEM e histogramas de distribución del diámetro de fibra, a) y c) Membrana M1.1; b) y d) Membrana M 1.7

Los histogramas de distribución de diámetro de fibra dan valores de 3.6 y 3.4 μm para M 1.1 y M 1.7, respectivamente.

Como se puede observar a simple vista en las imágenes de SEM, el diámetro de fibra se mantuvo muy cerca del promedio, esto es gracias a parámetros de electrohilado utilizados que permitieron mantener la estabilidad durante el proceso de expansión del polímero que se tiene en el trayecto de la aguja al colector.

6.3.4 Adición de ZrO₂

La selección de membrana con la solución de TPU / ZrO₂ fue más sencilla de llevar a cabo. Para ello, las condiciones de electrohilado fueron las mismas que las de la membrana M 1.1, debido a la alta homogeneidad en el diámetro de fibras y la buena respuesta de filtrado.

La membrana M ZrO₂ al 2% en peso del óxido de Zirconio, presentó muchos problemas durante el electrohilado, ya que la cantidad de ZrO₂ adicionada disminuyó la viscosidad de la muestra generando goteos durante el proceso. Las imágenes SEM presentadas en la figura 6.8, muestran la gran diferencia que existe entre una membrana y otra, al variar la cantidad de ZrO₂.

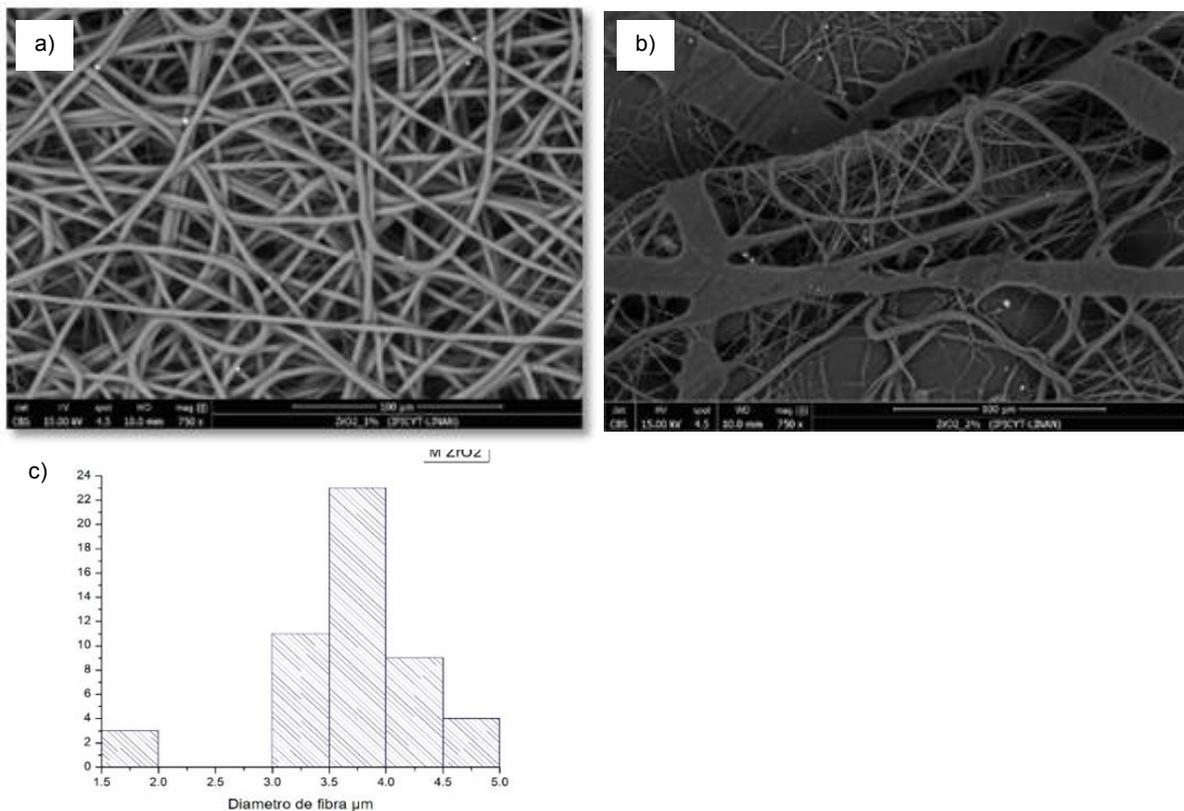


Figura 6.8 Micrografías SEM e histograma de distribución del diámetro de fibra a) y c) Membrana M TPU/ M ZrO₂ al 1% y b) Membrana M TPU/ ZrO₂ al 2%.

En cambio, la membrana con ZrO_2 al 1%, no tuvo problemas durante el proceso de electrohilado, aunado a la buena homogeneidad en el diámetro de fibra ($\sim 3.7 \mu m$), buen permeado y poco ensuciamiento.

Otro de los factores importantes por determinar, fue la distribución del ZrO_2 dentro de las fibras, por lo que se obtuvieron imágenes SEM y análisis EDS en los puntos donde se sospechaba la presencia del ZrO_2 . (figura 6.9)

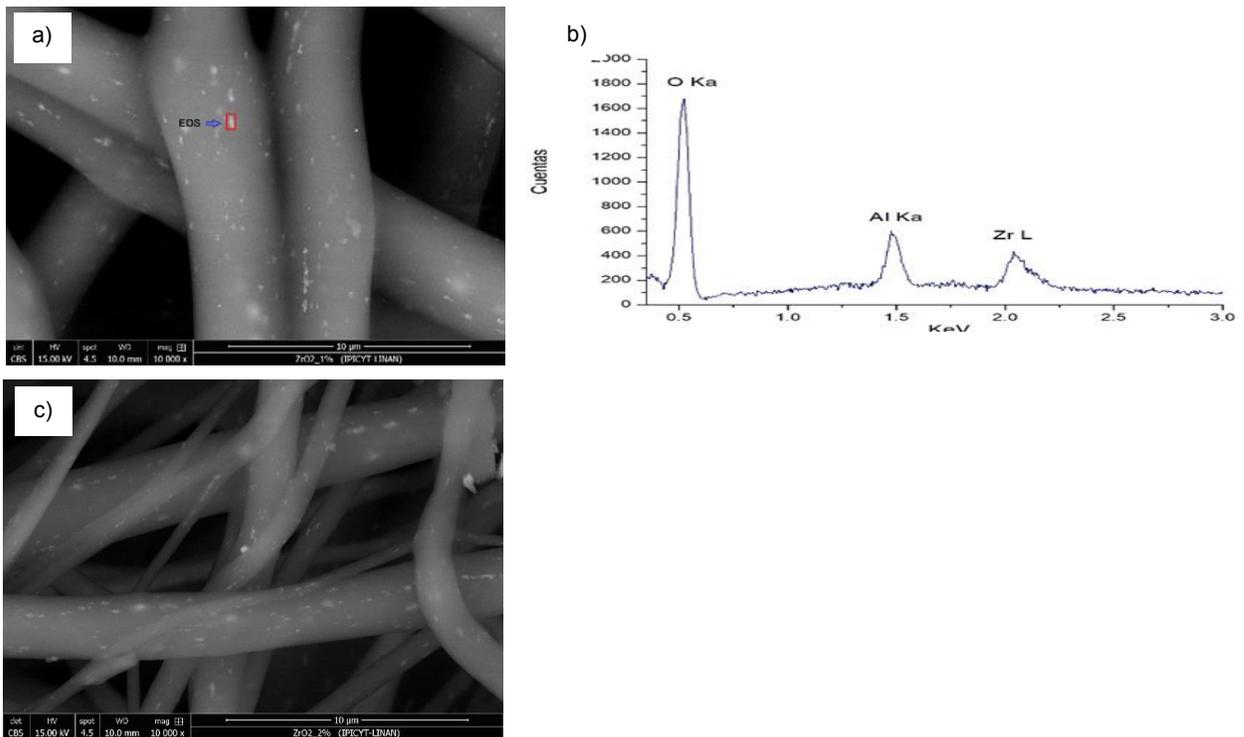


Figura 6.9 a) Amplificación en imagen SEM de la membrana M TPU/ M ZrO_2 al 1% b) análisis EDS de la membrana M TPU/ M ZrO_2 al 1%, c) Amplificación en imagen SEM de la membrana M TPU/ M ZrO_2 al 2%.

El espectro EDS sobre una pequeña zona brillante, comprobó la presencia de ZrO_2 en la muestra, que cómo se logra observar en la imagen SEM se distribuyó dentro de la membrana a lo largo de todas las fibras.

En el inciso c) de la figura 6.9 se logra apreciar que al introducir 2% en peso de Óxido de Zirconio en la matriz de TPU, aún se logró dispersar homogéneamente, aunque se aprecian puntos brillantes más grandes, lo que significa una posible aglomeración de las nanopartículas, que más adelante se corrobora mediante análisis DSC. Este factor

de aglomeración de las nanopartículas, fue otro de los motivos por los que se optó por la utilización del ZrO_2 únicamente al 1 % en peso.

6.4 Caracterización de las membranas

A partir de esta sección, únicamente se presentan y discuten las pruebas realizadas en las 3 membranas seleccionadas: M 1.1, M 1.7 y M ZrO_2 @ 1%.

6.4.1 Análisis FTIR

La identificación de la presencia de los grupos funcionales característicos del TPU, y la comparación entre membranas de TPU y membranas nano compuestas, se realizó con la técnica ATR-FTIR, y se presentan a continuación los resultados obtenidos con ayuda del software OMNIC y Origin.

En la figura 6.10, se muestran los espectros de comparación entre las membranas hechas con base en TPU (color azul) y las membranas de nanocompositos de TPU con ZrO_2 (color rojo).

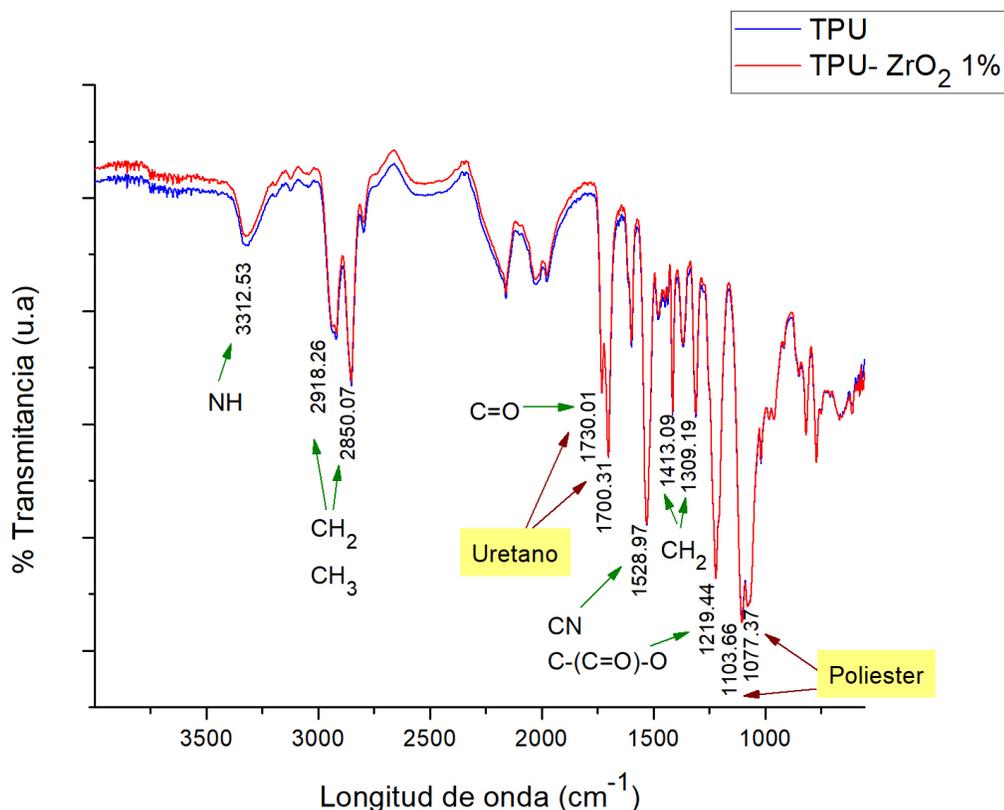


Figura 6.10 Espectro de infrarrojo de las membranas TPU y TPU/ ZrO₂ 1%.

En la Figura anterior, se logra observar que los espectros son prácticamente iguales en sus señales características, y que corresponden al TPU, según el análisis presentado en el libro “Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies Contents” [45], de donde se obtiene la tabla 6.1 que presenta la descripción de las bandas de los grupos funcionales en función de la longitud de onda.

Tabla 6.3 Asignación y descripción de bandas en el espectro FTIR (figura 6.1)

Longitud de onda (cm ⁻¹)	Banda	Descripción
3312 A	NH	Estiramiento de grupos NH.
2918, 2850 A	CH ₂ , CH ₃	Estiramiento de grupos CH ₂ asimétricos y simétricos alifáticos

1730, 1700 T	C=O	Estiramiento de C = O en grupos éster
1528 T	C-N	Estiramiento de C – N en las vibraciones
1413, 1309 A	CH ₂	Deformación del grupo uretano de grupos CH alifáticos
1219 T	C-(C=O)- O	Estiramiento en las vibraciones de –C–(C = O) –O– (grupo éster), sin enlaces de hidrógeno
A (aleteo), T (tijereteo)		

Principalmente se logró identificar el grupo carbonilo (>C=O) que atribuye al segmento hidrófilo del TPU, explicado más a detalle en las pruebas de ángulo de contacto.

El comportamiento hidrófilo juega un papel muy importante en el desempeño de la membrana, al tener mayor hidrofobicidad disminuye la adherencia de la materia orgánica que pasa a través de la membrana durante la filtración, disminuyendo el ensuciamiento de la membrana y aumentando la durabilidad.

En cuanto al óxido de zirconio, no se logró identificar en el espectro debido a que es un óxido metálico, y éstos se expresan en valores por debajo del límite confiable del equipo, que se encuentra en el rango del infrarrojo medio. En este caso, se sabe que el Zr se manifiesta entre los 450 y 460 cm⁻¹ (infrarrojo cercano).

Con base en la estructura química del TPU y en las cargas parciales que se pudiesen generar por la presencia del óxido de zirconio, se hizo un acercamiento al espectro por regiones donde hay grupos funcionales característicos, para apreciar si existe algún desplazamiento o deformación de la señal. (Figura 6.11)

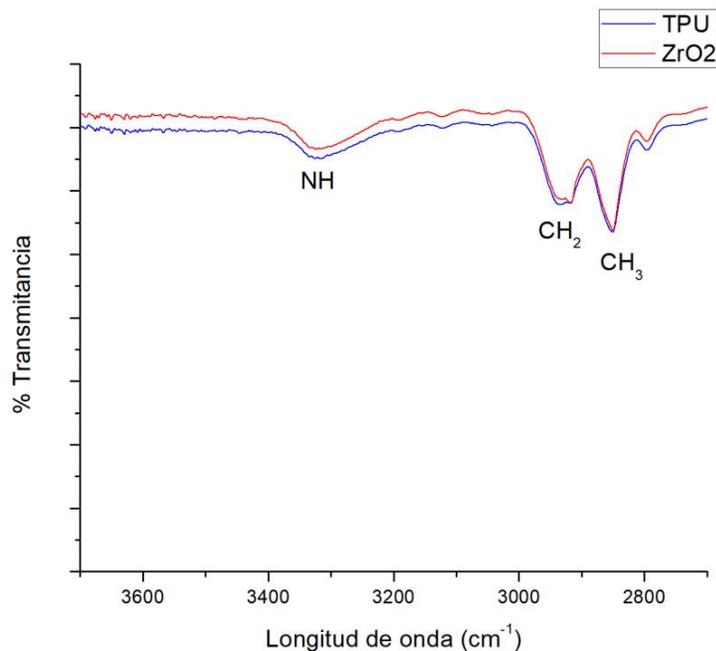


Figura 6.11 Amplificación del espectro infrarrojo de las membranas TPU y TPU/ ZrO₂ 1%

Con ayuda del acercamiento en el análisis FTIR en el intervalo de 3600 a 3000 cm^{-1} , se logró observar un ligero corrimiento del grupo amino donde es posible que esté ocurriendo una interacción entre el nitrógeno con carga parcial negativa y el Zirconio con carga parcial positiva. Pero si los planos se encontraran con mayor contenido de átomos de oxígeno, la interacción sería entre el protón (hidrógeno) del grupo amina con carga parcial positiva y el oxígeno del dióxido de zirconio con carga parcial negativa. Estas interacciones son débiles y por consecuencia el zirconio se sitúa dentro de la matriz polimérica, pero de manera superficial, brindando repulsión de materia orgánica correspondiente al carácter cerámico del material, beneficiando el proceso de filtrado reduciendo el ensuciamiento de la membrana.

También se realizó el análisis FTIR de las membranas post-filtración lavadas y sin lavar, cuyos resultados se presentan en la Figura 6.12.

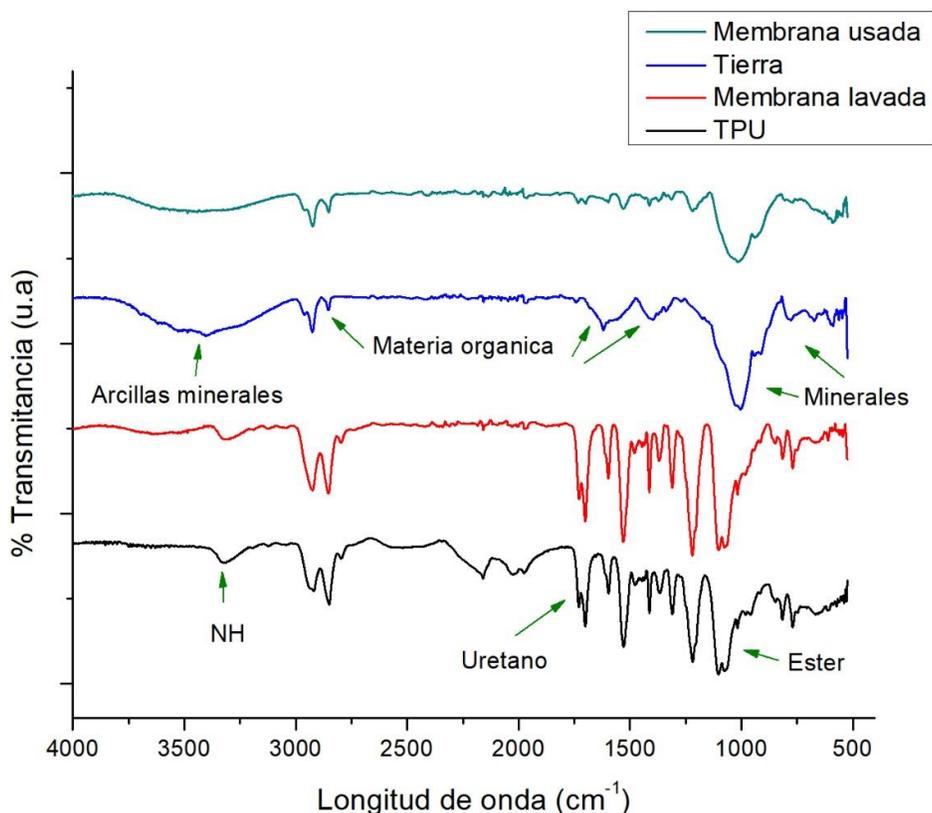


Figura 6.12 Espectro infrarrojo de la membrana de TPU, TPU sucia, TPU lavada y de los sólidos del agua muestra.

En color azul se observa el espectro de los sólidos, donde se identifica la presencia de arcillas minerales, materia orgánica y minerales. Para el caso de la membrana usada en color verde, es prácticamente el mismo espectro obtenido para los sólidos solos, esto debido a que esta técnica, no logra penetrar en la medición hasta la membrana, dando información únicamente de lo que se encuentra en la superficie, que en este caso son los sólidos que retuvo la membrana durante la filtración.

Cuando la membrana se lavaba después del proceso de filtrado, las bandas presentadas en los sólidos desaparecieron casi a su totalidad, haciéndose notar ahora las bandas características del TPU. Aunque en el intervalo de ~ 2800 a ~ 2000 cm^{-1} , se mantienen los grupos funcionales de materia orgánica, que se relaciona con el ensuciamiento que sufre la membrana tras cada filtración.

6.4.2 Densidad de fibras

La densidad de fibras, se define como la cantidad de fibras presentes por unidad de área, y es en gran medida influenciada por los parámetros de operación en el proceso de electrohilado, tales como el voltaje y la distancia entre colector y aguja.

Para el cálculo de la densidad de fibras se recurrió al programa imageJ, donde por medio de contrastes se calculó el área ocupada por las fibras. En las imágenes de la Figura 6.13 se realizó la comparación entre la imagen sin editar y la imagen editada resaltando el área blanca, a partir de la cual fue calculada el área que ocupa.

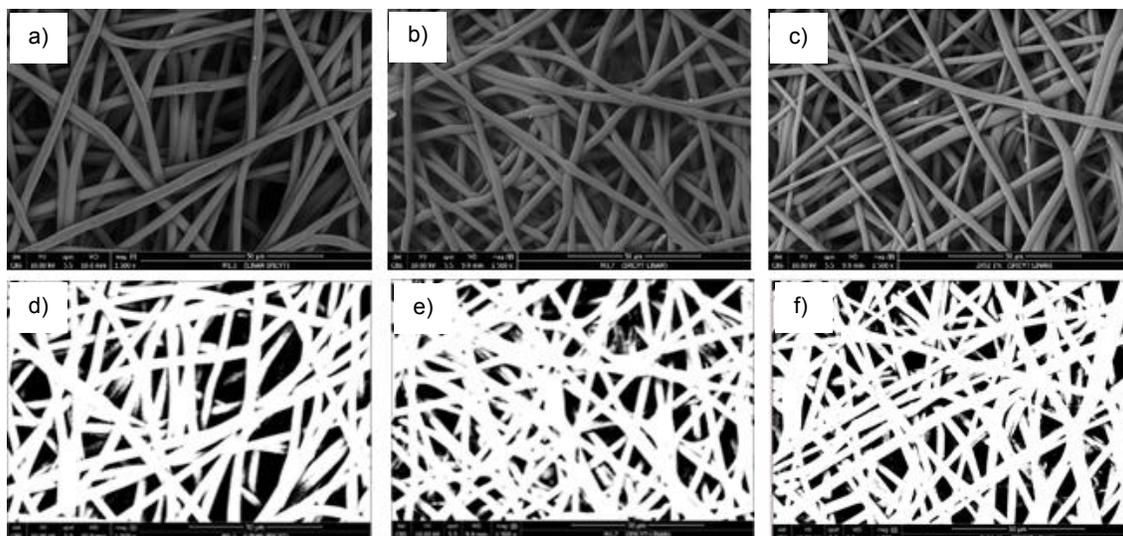


Figura 6.13 Imágenes SEM de membranas e imagen obtenida con el software imageJ mediante contraste para determinar la densidad de fibras, a) y d) Membrana M 1.1; b) y e) Membrana M 1.7; c) y f) Membrana M TPU/ ZrO₂ 1%.

Cada muestra se analizó por triplicado y los resultados se presentan en la tabla 6.4, el porcentaje ocupado en este caso sería la densidad de fibras que se tiene por unidad de área.

Tabla 6.4 Densidad de fibras en la membrana en términos de porcentaje ocupado

Muestra	Promedio μm	Suma μm	% Ocupado
M1.1	43.03	4303.4	33.89
M1.1	34.59	3631.54	28.6
M1.1	33.39	3205.06	25.22
Promedio	37	3713.3	29.2 \pm 4.36
M1.7	34.72	3715.26	29.26
M1.7	37.79	3892.24	30.66
M1.7	34.16	3860.57	30.41
Promedio	35.56	3822.7	30.11 \pm 0.74
ZrO ₂ 1%	26.93	3393.23	26.73
ZrO ₂ 1%	29.99	3752.49	29.56
ZrO ₂ 1%	28.76	3795.91	29.9
Promedio	28.56	3647.21	28.73 \pm 1.74

El área total considerada para cada una de las imágenes es de 12,696 μm^2 y en promedio se tiene ocupado 3,713.23 μm^2 , 3,822.69 μm^2 y 3,647.21 μm^2 para M 1.1, M 1.7 y M ZrO₂ al 1%, respectivamente, y a partir de dichos datos se generaron los correspondientes al porcentaje ocupado, es decir a la densidad promedio de fibra de cada una de las muestras. Lo que se puede decir sobre los datos obtenidos es que la presencia de dióxido de zirconio no tiene influencia sobre la porosidad de la membrana obtenida, lo que implicaría que efectivamente se encuentra embebido en la matriz polimérica, pero ello no abulta las fibras y no modifica sustancialmente la densidad promedio de las membranas.

6.4.3 Morfología por AFM.

La morfología de las membranas se obtuvo mediante el microscopio electrónico de barrido (SEM), y permitió observar el entrecruzamiento que hay entre las fibras y obtener medidas del ancho de fibras, densidad, etc., como se ha explicado en puntos anteriores.

También se evaluó la morfología de la membrana con el microscopio de fuerza atómica (AFM), que además de observar el entrelazamiento, nos da detalles sobre la superficie de la muestra Figura 6.14.

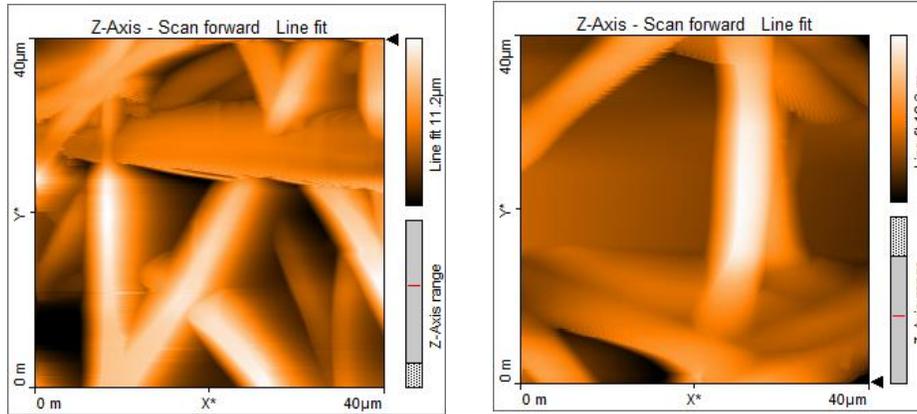


Figura 6.14 Imágenes AFM de membranas de TPU electrohiladas.

Mediante AFM, se aprecia que las fibras no presentan alguna rugosidad notable o poros superficiales en las fibras, lo que beneficiaría a la membrana, ya que genera menor ensuciamiento, debido a no se quedan atrapados sólidos en la superficie de la fibra. Estas imágenes corroboran las obtenidas mediante SEM.

6.4.4 Obtención de muestra de TPU con superficie lisa

La configuración de las fibras (no tejidas) en la membrana muestran su entrelazamiento y consecuente porosidad de las membranas, lo que modifica notablemente la interacción superficie-gota, arrojando una medición errónea de hidrofobicidad. Por lo anterior, se evaluaron 3 métodos diferentes para la fundición de las membranas y generar una muestra lisa para poder evaluar adecuadamente la interacción superficie-gota:

1.- Horno de calentamiento variando la temperatura

En las imágenes AFM de la Figura 6.15, se logra apreciar que a 100°C no se logra la fusión de la membrana y que a 150°C ya es evidente la fusión del polímero, aunque la superficie sigue siendo muy rugosa por lo que, en lugar de continuar con el mismo

método aumentando la temperatura, se optó por poner un peso encima de la membrana durante la fundición, explicado en el punto 2.

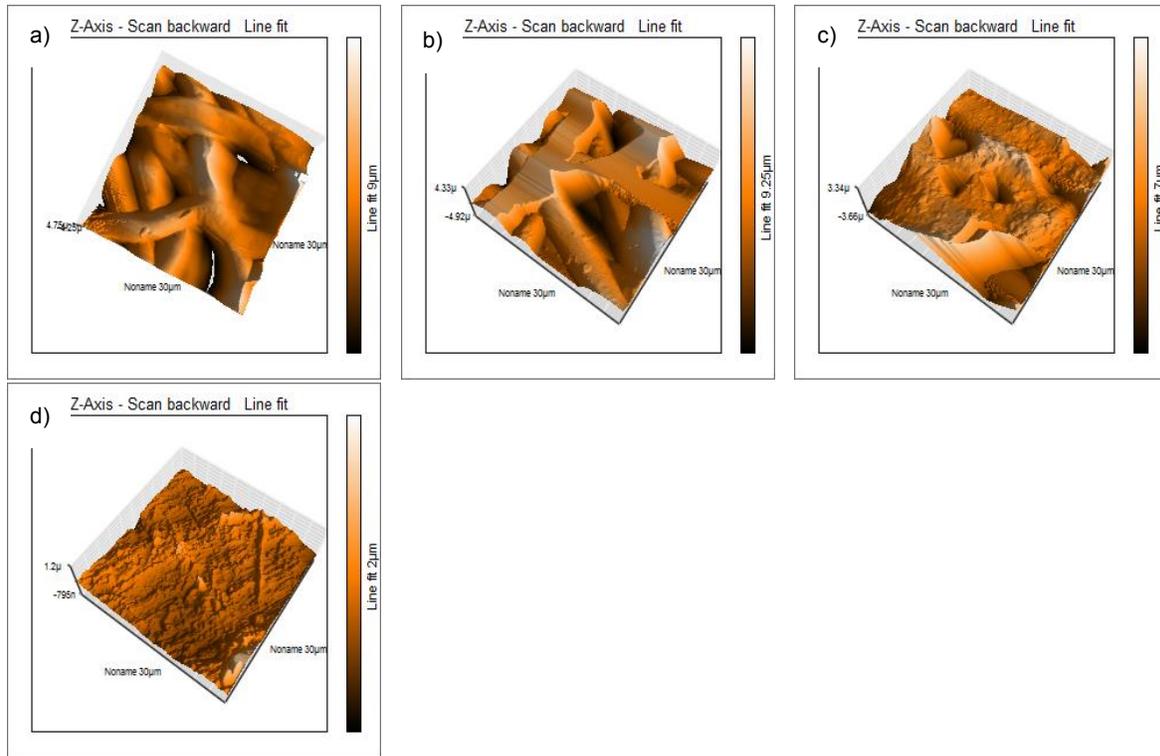


Figura 6.15 Imágenes AFM de membranas fundidas en el horno a diferentes temperaturas, a) 100° C, b) 120° C , c) 140° C y d) 150° C.

2.- Horno de calentamiento variando la temperatura y con peso sobre la membrana o pellets.

Usando esta metodología de adicionar peso sobre la membrana, se obtuvieron mejores resultados (Figura 6.16). Se logró tener una superficie más lisa desde los 150°C, y el mejor resultado a los 190°C. Aunque la rugosidad de la membrana se redujo aproximadamente a los 500nm (Figura 6.15 inciso b)), se intentó probar la fusión en la prensa de calentamiento, ya que las líneas que se logran apreciar, se atribuían a las placas de teflón en donde se hacía la fusión y se buscaba probar si era posible eliminarlas.

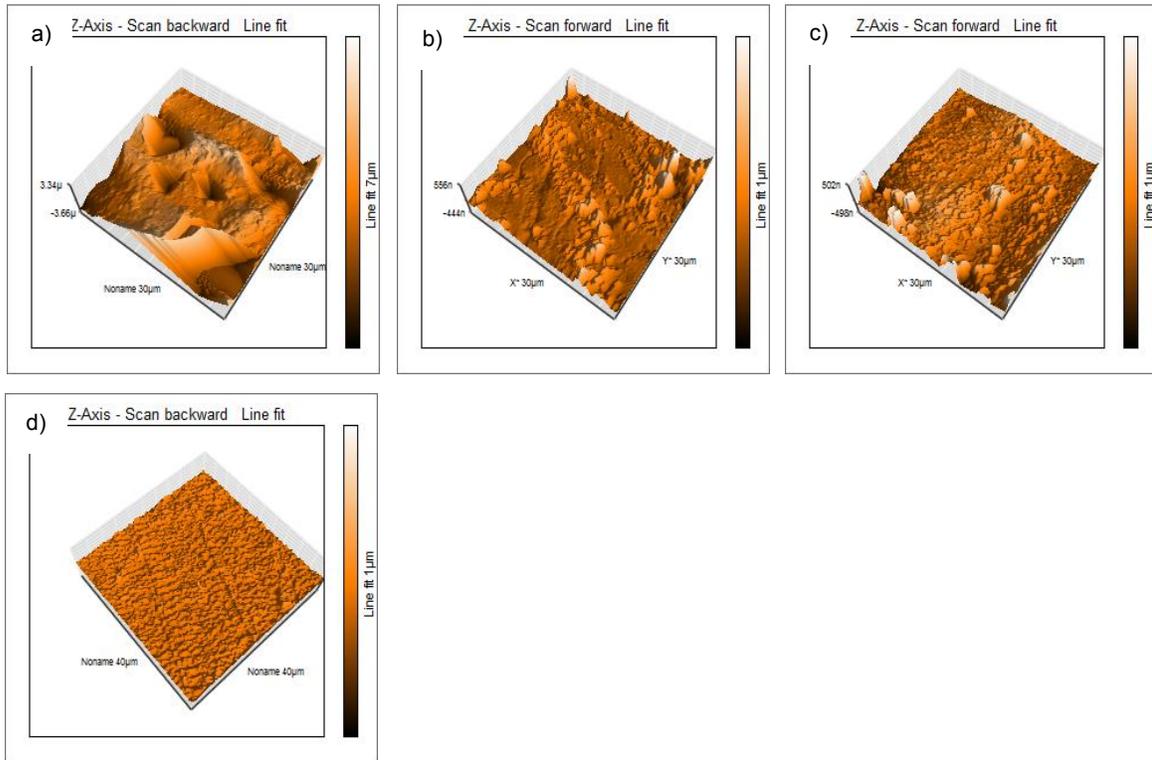


Figura 6.16 Imágenes AFM de membranas fundidas en el horno a diferentes temperaturas con peso sobre la membrana durante la fundición, a) 140° C, b) 150° C, c) 170° C y d) 190° C.

3.- Prensa de calentamiento

La Figura 6.17 muestra las imágenes AFM de las membranas fundidas en la prensa de calentamiento, donde se varió la temperatura y el tiempo de prensado.

Para realizar la comparación de la superficie, todas las imágenes están a 1 micra de altura, en la escala de colores y se logra apreciar cómo es que conforme se fue aumentando la temperatura y el tiempo de prensado, la superficie se hacía cada vez más lisa.

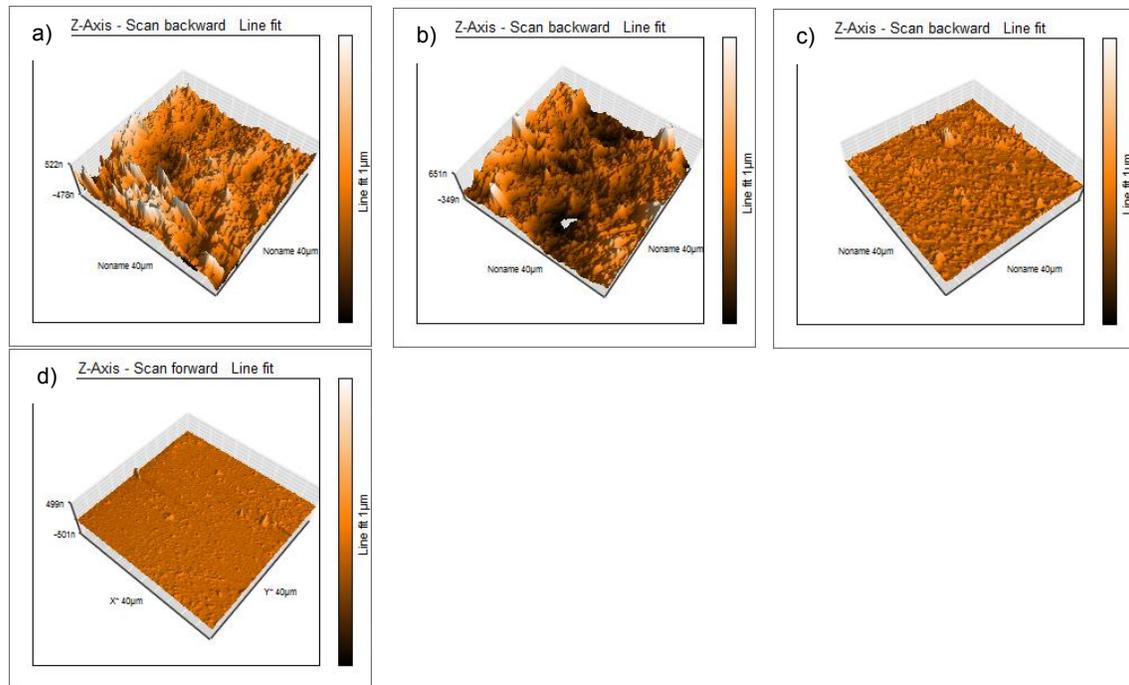


Figura 6.17 Imágenes AFM de membranas fundidas en el horno a diferentes temperaturas, a) 200° C por 15 min, b) 280° C por 10 min, c) 290° C por 15 min y d) 300° C por 15 min.

Finalmente, después de todas las pruebas realizadas, se seleccionó a la membrana d) de la Figura 6.17, ya que fue la que menor rugosidad presentó.

6.4.5 Ángulo de contacto

Las mediciones del ángulo de contacto se llevaron a cabo, a fin de realizar la comparación entre las membranas obtenidas por electrospinning, fundidas y sin fundir, además del polímero TPU fundido sin haber sido electrohilado.

Las fusiones que se realizaron se mencionan en el punto anterior. Para el caso de la solución de TPU con ZrO_2 , se vertió un poco de la solución usada en electrospinning sobre una caja Petri y fue puesta en el horno hasta la total evaporación de los solventes.

La figura 6.18 presenta las imágenes de los ángulos de contactos obtenidos y la tabla 6.5 los promedios de los datos obtenidos al cabo de 15 mediciones por muestra.

Tabla 6.5 Resultado del ángulo de contacto promedio

Muestra	Ángulo promedio (°)
M1.1	142.4 ± 7.4
M1.7	135.0 ± 7.7
M TPU/ ZrO ₂ 1%	143.5 ± 8.7
TPU	76.7 ± 1.5
TPU/ ZrO ₂ 1%	88.4 ± 2.7
TPU/ ZrO ₂ 2%	94.8 ± 5.5

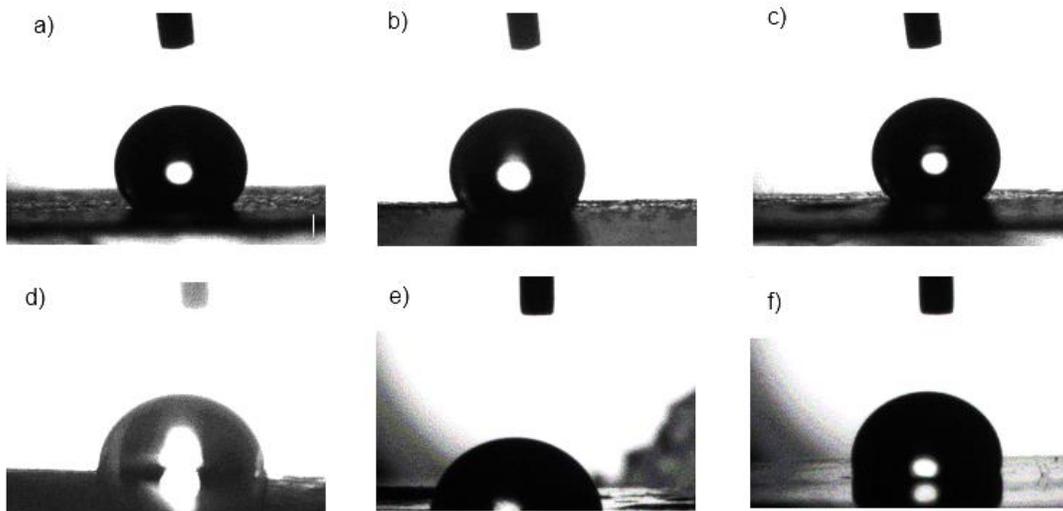


Figura 6.18 Imágenes del ángulo de contacto generado en las muestras a) M 1.1; b) M 1.7; c) M TPU / ZrO₂ al 1%, d) TPU fundido; e) TPU / ZrO₂ al 1% fundido; f) TPU / ZrO₂ al 2% fundido

Realizando la comparación entre las membranas de TPU y TPU con ZrO₂, con las del material fundido y prensado, se nota una diferencia significativa en el ángulo de contacto, obteniéndose menores valores en las muestras fundidas.

Esto se atribuye a que el entrelazamiento de los hilos en la membrana, le confieren cierta rugosidad superficial a la membrana, con huecos que influyen

determinantemente en la distribución de la gota aumentando el ángulo de contacto, dicho comportamiento evita determinar adecuadamente el ángulo de contacto, ya que la hidrofobicidad depende de las interacciones más de tipo químico entre el material y el agua y no por la morfología superficial de la muestra.

Además, se debe considerar que, al momento de realizarse la filtración la presión que se ejerce sobrepasará la tensión superficial de la membrana, permitiendo el paso del agua a través de ella, y la hidrofobicidad que se tendrá, será únicamente la que se genera en la interacción interfacial de gota- fibra de TPU, no con la membrana como un todo.

Por otro lado, se aprecia de la Tabla 6.18 que la presencia de óxido de zirconio en el TPU incrementa el ángulo de contacto, es decir, la fibra es más hidrofóbica. Esto último tiene sentido dado que el óxido de zirconio es hidrofóbico, y su presencia, aun en pequeñas cantidades (1% en peso) imparte dicha cualidad a la matriz polimérica.

6.4.6 Análisis térmico

El análisis realizado por calorimetría diferencial de barrido permitió obtener las transiciones térmicas del material, específicamente la temperatura cristalización (T_c), temperatura de transición vítrea (T_g) y temperatura de fusión (T_m) del TPU y entender el efecto que genera la adición de zirconio con diferentes concentraciones.

Tal como se mencionó en la metodología, el ciclo de análisis consistió en disminuir la temperatura desde 250°C hasta los -80 °C lentamente y posteriormente calentar desde -80°C hasta los 250°C con una rampa de 5 °C/min.

Durante el proceso de enfriamiento, se logra apreciar el pico de cristalización mostrado en la figura 6.19. En el caso del TPU, dicha transición se asocia con los segmentos duros generado por el diisocianato y extensor de cadena (usualmente butanodiol).

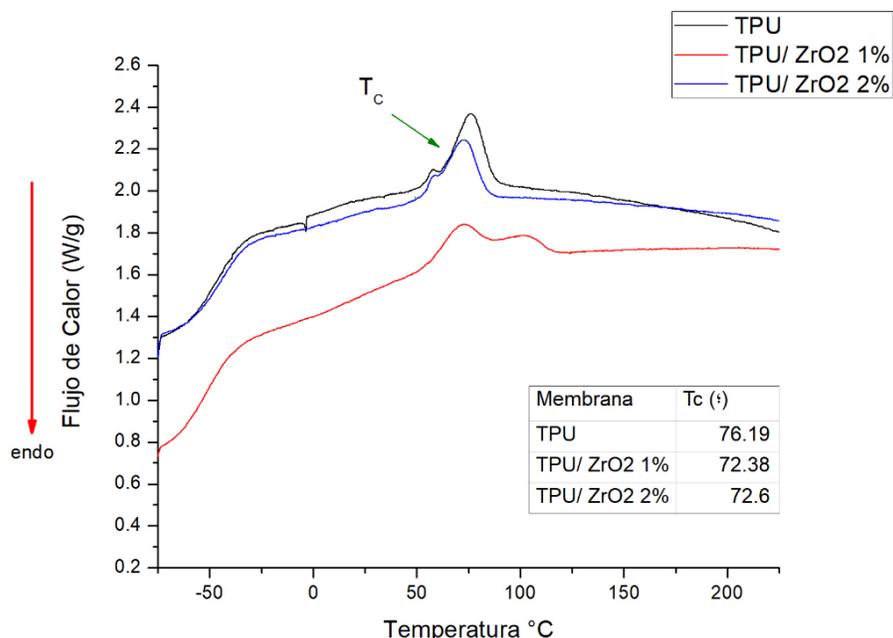


Figura 6.19 Termograma de enfriamiento desde el estado fundido para TPU, TPU / ZrO₂ al 1% y TPU / ZrO₂ al 2%.

En el termograma de la figura 6.19, se logra apreciar el pico de cristalización del TPU a una temperatura de 76.19 °C con una entalpía de 4.657 J/g, con lo que se constata la existencia de la región dura en el material encargada de inducir el arreglo regular dentro de la matriz polimérica.

Al adicionarse ZrO₂ al 1% en la matriz polimérica del TPU, se obtuvo una disminución de 3.81 °C en la T_c, en comparación con la T_c del TPU puro; en tanto que al adicionar ZrO₂ al 2% la T_c también se redujo en 3.59 °C, pero con menor entalpía asociada, lo que podría asociarse con menor energía requerida para llevar a cabo el proceso de cristalización, como consecuencia de menor cristalinidad del material, probablemente debido a la inhibición por parte del dióxido de zirconio que podría estar aglomerado y con ello interferiría en el proceso de cristalización. Además, con el 2 % de dióxido de zirconio se aprecia una población que cristaliza a mayor temperatura, respecto al comportamiento exhibido por el TPU con 1 % de ZrO₂ y al material solo, es decir que este óxido metálico modifica el comportamiento térmico del material, especialmente

su proceso de cristalización, lo cual implica que la interacción íntima entre los materiales existe.

Durante el proceso de calentamiento fue posible identificar la T_g y T_m de los materiales (Figura 6.20), obteniendo en ambos casos la temperatura más baja para el ZrO_2 al 1% y la más alta para ZrO_2 al 2%.

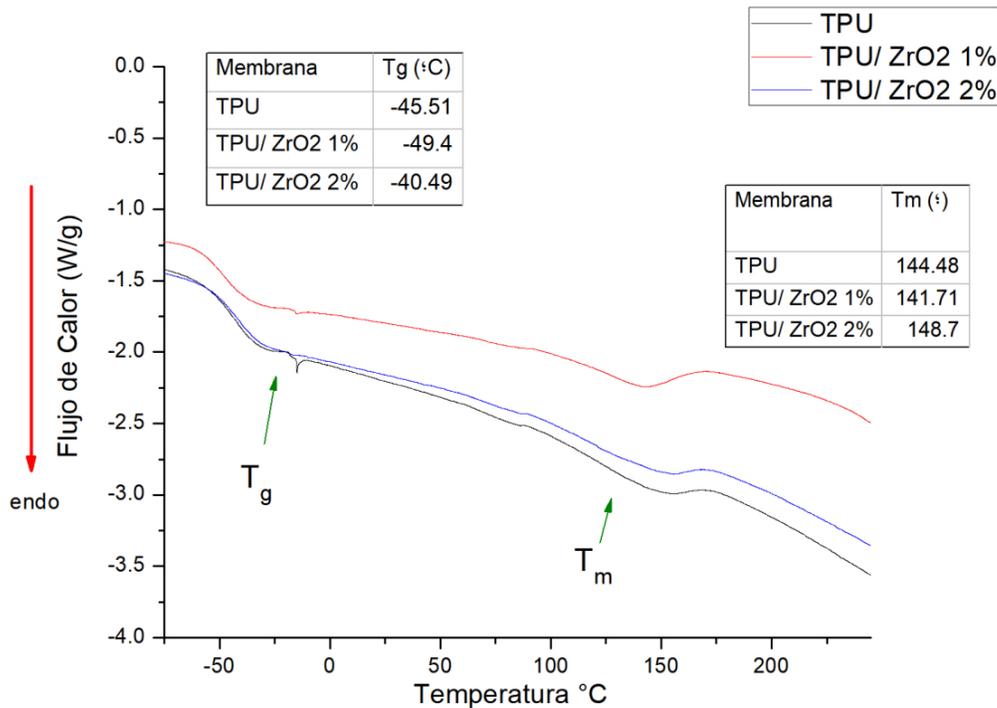


Figura 6.20 Termograma de la Temperatura de transición vítrea (T_g) y Temperatura de fundición (T_m) para TPU, TPU / ZrO_2 al 1% y TPU / ZrO_2 al 2%.

En este caso, se aprecia una clara influencia de la presencia del dióxido de zirconio y de su contenido. Así, en el caso del ZrO_2 al 1%, la T_g del TPU se redujo casi 5 °C, lo que implicaría que el material tendría un comportamiento más amorfo, aunque al verificar el calor de fusión, es evidente que ello no es así. Por lo que entonces dicha disminución de la T_g podría asociarse a un efecto de cadena terminal, que provoca que los extremos de las cadenas tiendan a alinearse hacia la interfase y con ello se disminuye la T_g , o bien que el ZrO_2 se estaría asociando con el polioliol de manera homogénea, mediante puentes de hidrógeno, y con ello la energía necesaria para el movimiento coordinado de las cadenas poliméricas ocurre a menor temperatura.

En tanto con el 2 % de ZrO_2 pareciera existir un efecto por parte de las nanopartículas dificultando el libre movimiento de las cadenas poliméricas y por ello se requiere de mayor energía para alcanzar la T_g . Esto último es congruente con el comportamiento de este material durante el electrospinning, donde fue notoria la modificación de la viscosidad y con ello la difícil conformación de la membrana.

6.5 Pruebas de filtración

En esta sección se presentan los resultados obtenidos en las pruebas de capacidad máxima de filtración en la membrana y las pruebas de desempeño de la membrana considerado el ensuciamiento y el tiempo, como factores principales.

Al realizarse este análisis, se determinó que el agua generada en laboratorio al 7%, supera las condiciones de operación de una membrana comercial de microfiltración, y es por ello que se consideró como un caso extremo en el que se sometió a la membrana para demostrar su eficiencia durante el filtrado, aunque en el caso real de aplicación del agua proveniente del lavado de papas el porcentaje de sólidos es menor, por lo que en esta sección se presentan ambos resultados evaluando el desempeño de la membrana.

6.5.1 Agua al 7% de Sólidos

El agua preparada al 7% de sólidos se evaluó de 2 maneras diferentes, obteniendo la capacidad de filtración de la membrana, y la eficiencia.

Se prepararon 2 soluciones al 7% de sólidos en peso, una con los sólidos tamizados y otra sin tamizarlos. Para evaluar la capacidad de la membrana, se fueron añadiendo de 50 mL en 50 mL de solución sin retirar la membrana, registrando el tiempo que tardaba para cada uno de los filtrados.

Los resultados se presentan en la Figura 6.21 y se realiza una comparación entre la solución tamizada y la no tamizada. Para todos los casos, M 1.1; M 1.7 y M ZrO_2 al 1%, el tiempo de filtrado incrementó considerablemente en cada una de las filtraciones.

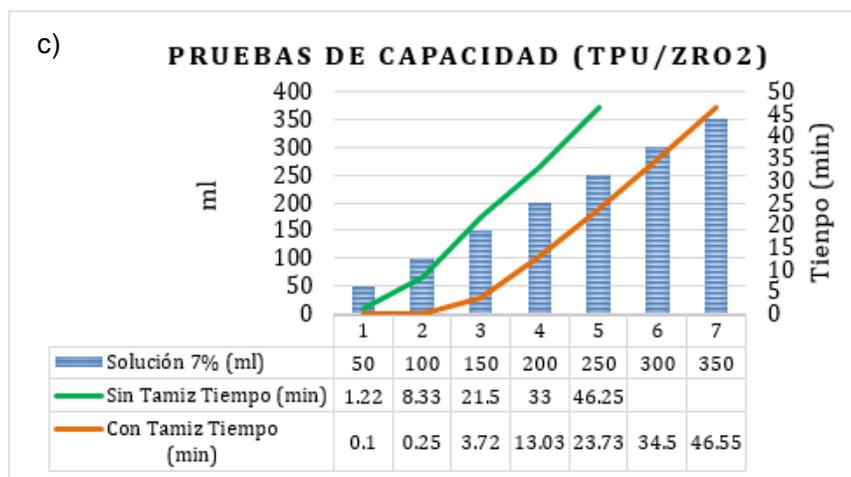
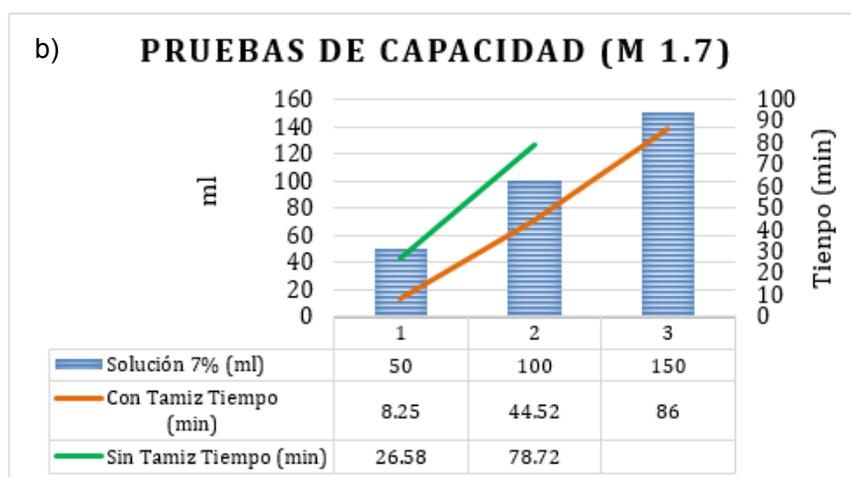
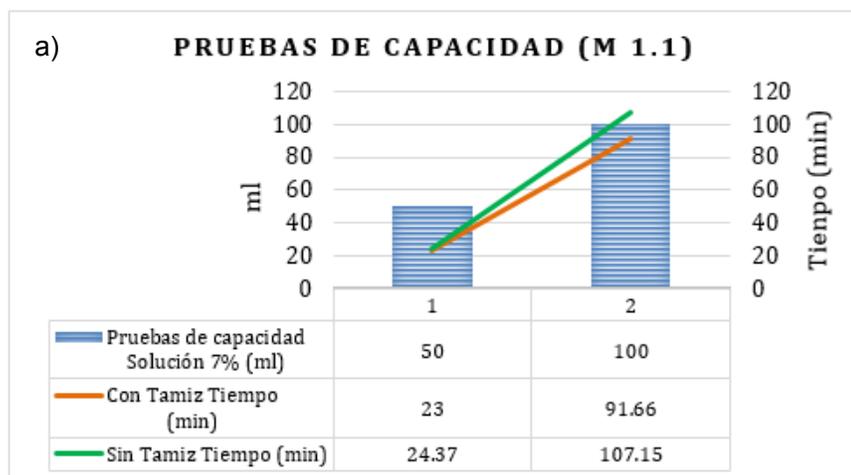


Figura 6.21 Gráficas de tiempos de filtración por ciclos con 50 mL de solución, a) M 1.1, b) M 1.7 y c) M TPU / ZrO₂ al 1%.

Siendo M ZrO₂ al 1% c), la membrana con mejor respuesta, ya que al cabo de 7 adiciones de agua tamizada y 5 sin tamizar, seguía realizando la filtración en un tiempo menor a 50 min, mientras que M 1.1 a) no pasó de la segunda adición cuando el tiempo de filtrado ya excedía de hora y media, y para el caso de M 1.7 b) tuvo mejor respuesta al agua sin tamizar, aunque no se iguala al desempeño de la membrana M ZrO₂ al 1%.

Al finalizar la prueba de capacidad se determinó la cantidad de sólidos retenidos por la membrana y el ensuciamiento durante el proceso, los resultados se presentan en la Tabla 6.6.

Tabla 6.6 Resultados de las pruebas de desempeño de las membranas preparadas, con sólidos tamizados y sin tamizar.

Membrana	Sin Tamiz		Con tamiz	
	Sólidos retenidos (g)	Ensuciamiento (g)	Sólidos retenidos (g)	Ensuciamiento (g)
M 1.1	2.028	0.012	4.752	0.009
M 1.7	2.240	0.013	2.333	0.010
M ZrO ₂ 1%	4.152	0.015	5.25	0.013

Como era de esperarse M ZrO₂ 1% fue la que más sólidos logró retener durante el filtrado y por lo mismo fue la que presentó mayor ensuciamiento en ambos casos, aunque el incremento fue muy pequeño si se considera la cantidad de agua filtrada. En cambio, M1.1 a) desde la primera filtración mostró más resistencia al paso del agua y en el ciclo 2, el tiempo de filtrado ya excedía de 1 hora, además de presentar la menor cantidad de sólidos retenidos durante el filtrado.

Como ya se mencionó anteriormente, el ensuciamiento de la membrana con Zirconio al 1% fue progresivo, y la Figura 6.22 muestra cómo se fue observando éste. Las imágenes fueron tomadas después de la filtración una vez lavada y secada la membrana, donde a) es del ciclo 1 y g) del ciclo 7 de filtrado.

Se notó un incremento considerable en la coloración de la membrana desde el primer ciclo, aunque este fue cambiando y volviéndose más marcado conforme se acumulaba el ensuciamiento de la membrana.

Otro de los puntos por remarcar en esta imagen, es que a pesar de que la membrana ya llevaba 7 ciclos de uso, esta no presentó quiebre o fractura. Lo que significa que el fallo de la membrana es más probable que suceda por taponamientos que por ruptura.

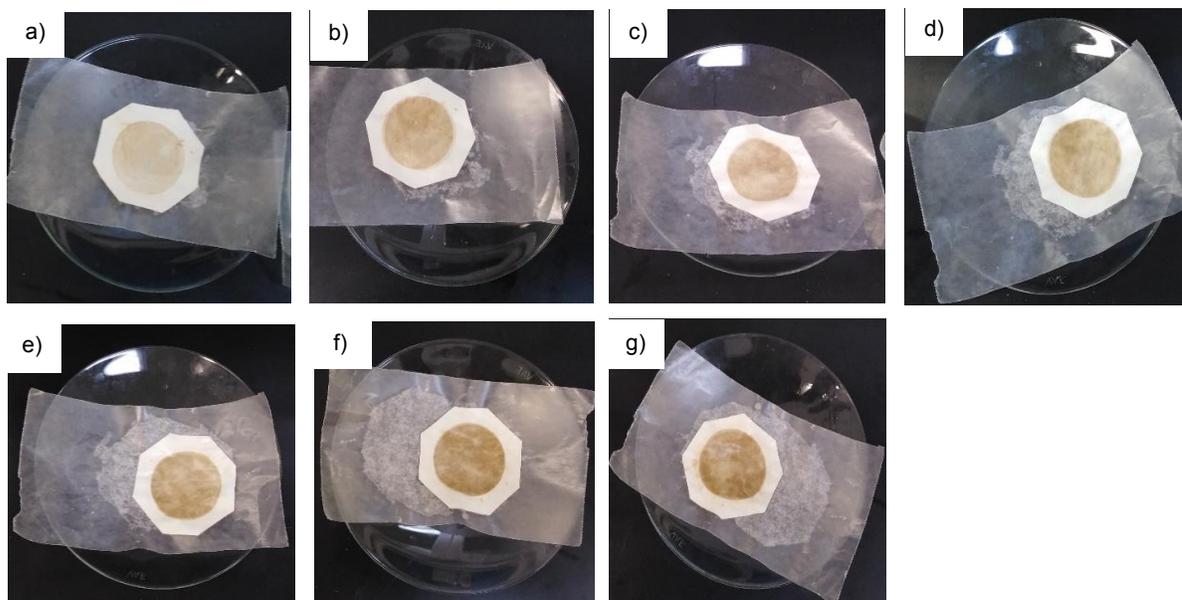


Figura 6.22 Fotografía de los ciclos de filtrado de la membrana con ZrO₂ al 1% durante la prueba de capacidad a) ciclo 1, b) ciclo 2, c) ciclo 3, d) ciclo 4, e) ciclo 5, f) ciclo 6 y g) ciclo 7.

La figura 6.23 presenta el permeado de la membrana con la solución al 7% durante las pruebas de capacidad, es importante señalar que el electrohilado, al ser una técnica donde las fibras se depositan aleatoriamente, no genera una membrana homogénea, por lo que los resultados pueden variar ligeramente entre una filtración y otra

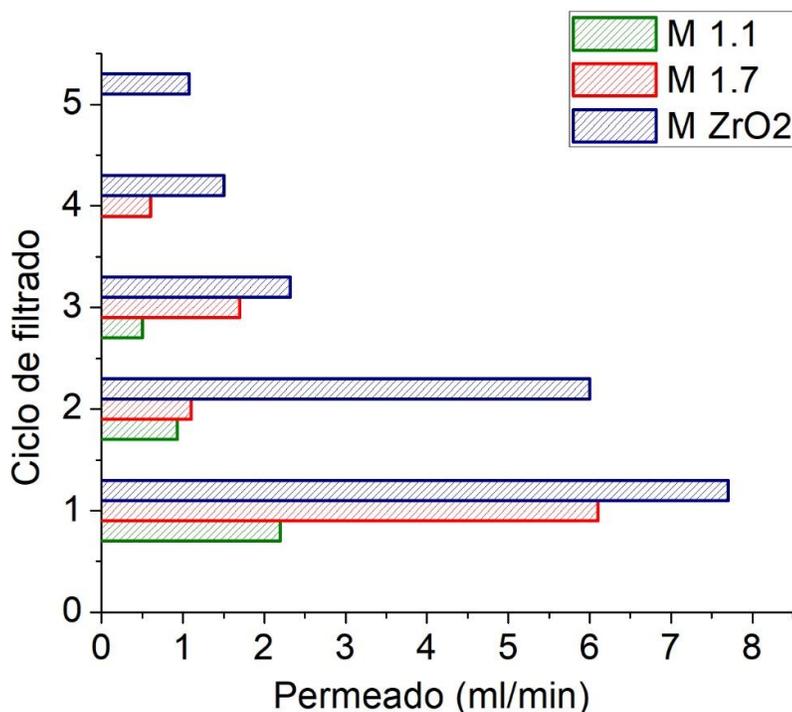


Figura 6.23 Permeado de las membranas M 1.1, M 1.7 y M ZrO₂ tras cada ciclo de filtrado durante las pruebas de capacidad.

La membrana con mejor permeado fue la membrana con Zirconio, y la disminución fue siendo progresiva al paso de los ciclos; en cambio la membrana M 1.7 aunque presentó muy buen permeado en el primer ciclo, éste disminuyó drásticamente para el segundo y solo fue posible tener un resultado de permeado hasta el 4º. ciclo. En el caso de la membrana M 1.1 desde el primer ciclo tuvo muy bajo permeado y a partir del ciclo 3 ya había un ensuciamiento notable en la membrana que evitaba el paso del agua a través de ella.

En la Figura 6.24 se presentan las pruebas de eficiencia de la membrana, que consistían en evaluar el tiempo que tardaban en filtrarse 50ml de agua al 7% de sólidos, con a un vacío de 21.5 in Hg generado por una bomba mecánica, considerando, además, los sólidos filtrados y el ensuciamiento de la membrana, en cada uno de los ciclos de filtración.

Se midió el peso inicial de la membrana y se fue registrando el peso de los sólidos retenidos por la membrana, así como el peso de la membrana lavada después de

cada filtración. Cabe mencionar que la cantidad de ciclos de cada membrana se determinó a cuando la membrana sufría taponamientos y el tiempo de filtrado excedía a más de 1 hora por 50ml de solución.

En todos los casos y tal como se esperaba, el ensuciamiento fue siendo progresivo al paso de los ciclos de filtrado, la Figura 6.24 a) muestra como las membranas M 1.7 y M ZrO₂ lograron filtrar durante 4 ciclos, pero la membrana con presencia de Zirconio presentó 7% menos ensuciamiento en comparación con M 1.7 debido a sus propiedades de anti adherencia; en cambio M 1.1 únicamente filtro durante 2 ciclos antes del taponamiento de la membrana, teniendo un ensuciamiento superior al de las otras dos membranas.

El rechazo de la membrana también representa un factor muy importante al evaluar el desempeño, ya que nos indica la capacidad de separación de sólidos de la membrana. Los resultados presentados en la Figura 6.24 b) exhiben la cantidad de ciclos de filtrado que soportó la membrana antes del taponamiento y el porcentaje de rechazo. Como ya se había mencionado M 1.7 y M ZrO₂ lograron 4 ciclos, y nuevamente la membrana con Zirconio fue la que mejor desempeño presentó con 93% de rechazo.

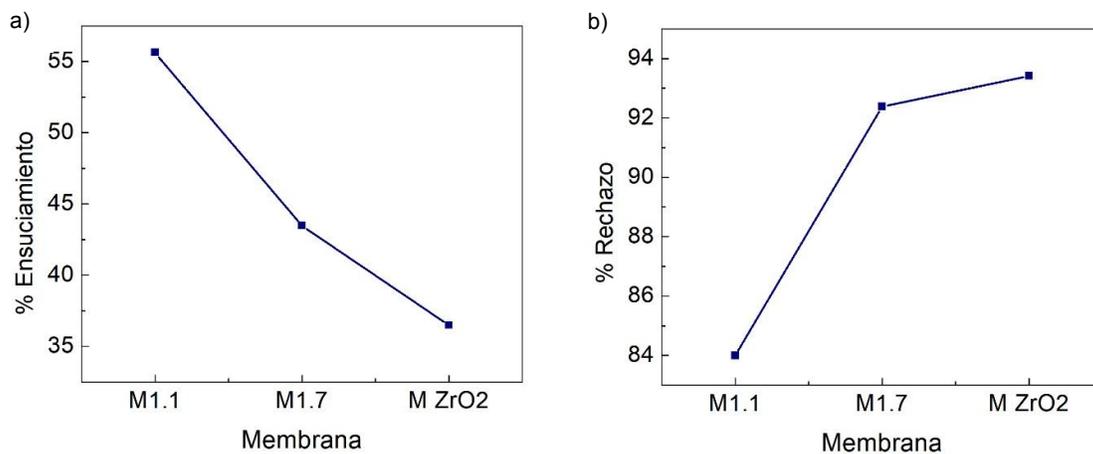


Figura 6.24 Pruebas de desempeño de las membranas M 1.1, M 1.7, y M ZrO₂ a) porcentaje de ensuciamiento, b) porcentaje de rechazo

Con base a los resultados de eficiencia y capacidad, se corroboró que la presencia de Zirconio mejora las características de filtrado, presentando menor taponamiento, disminuyendo el tiempo de filtrado, mejorando el permeado y aumentando la cantidad de filtrados previos a la saturación de la membrana.

6.5.2 Agua proveniente del lavado de papas

Para el caso de las pruebas de filtración con el agua proveniente del lavado de papas, se realizaron ciertas modificaciones. El tiempo de filtrado, y por lo tanto el permeado de las membranas, no se presentan en esta sección, ya que la cantidad de sólidos presente en el agua es poca y el filtrado transcurría muy rápido para todas las membranas. Se obtuvieron pruebas de desempeño y al final, se analizó el agua filtrada mediante el Z-metro, a fin de determinar hasta qué punto la filtración con nuestras membranas, lograba llegar.

Al igual que en la sección anterior, se realizaron los filtrados de 50 en 50 ml, y se fue pesando la cantidad de sólidos retenidos y el ensuciamiento de la membrana. Los valores manejados, fueron muy pequeños y la saturación de la membrana no era una limitante, por lo que se acotó a 5 ciclos por membrana y los resultados se presentan en la figura 6.25.

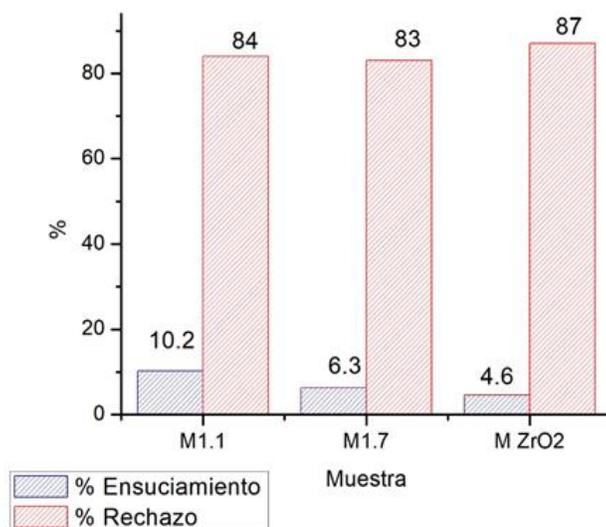


Figura 6.25 Gráfica de desempeño de la membrana en porcentaje de rechazo y porcentaje de ensuciamiento

La membrana con mayor porcentaje de rechazo de sólidos y con menor porcentaje de ensuciamiento, fue la membrana M TPU / ZrO₂ al 1%.

La Figura 6.26 muestra una comparación entre el tamaño de partícula en el agua antes y después de la filtración, el acceso al Z-metro fue limitada, por lo que únicamente se realizó el análisis del agua filtrada por la membrana M TPU / ZrO₂ al 1% quién fue la que tuvo el mejor desempeño.

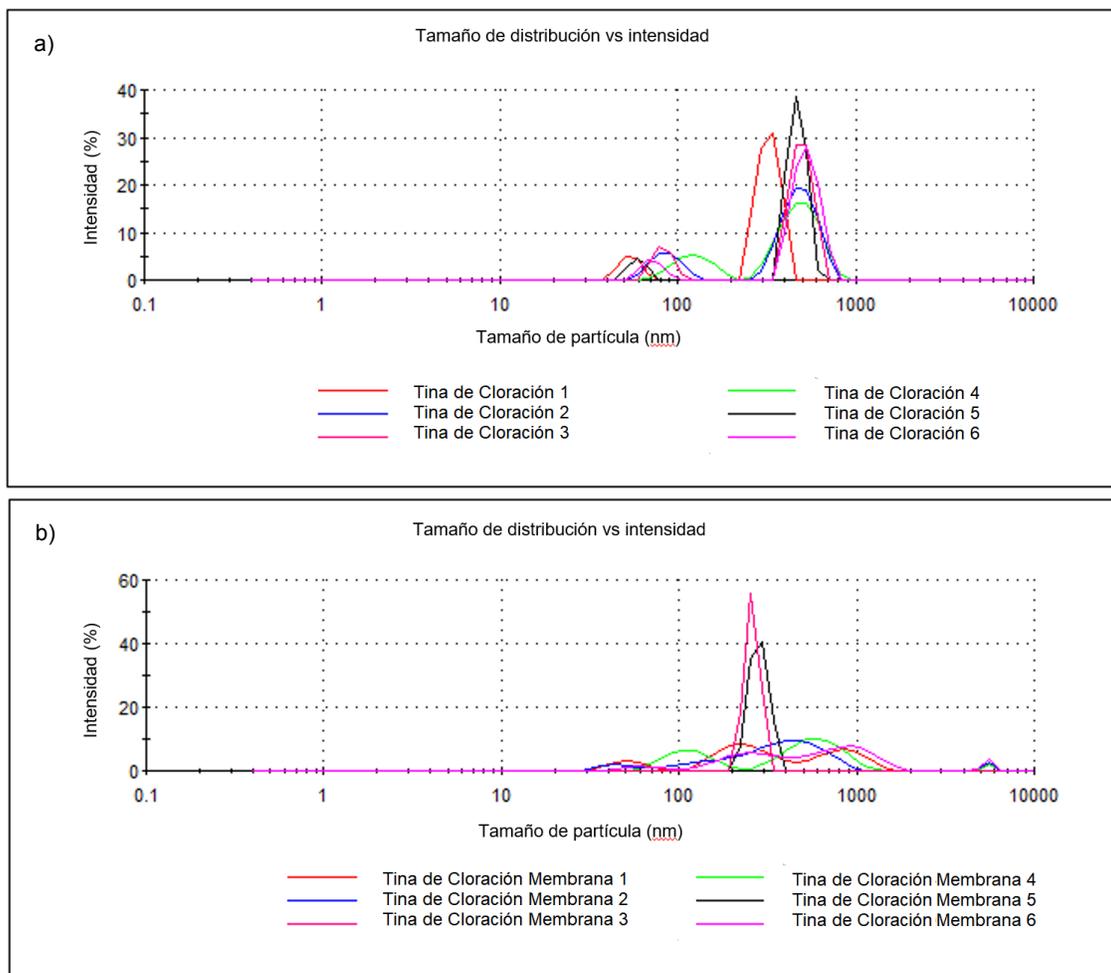


Figura 6.26 Tamaño de distribución de los sólidos en el agua a) Agua muestra proveniente del lavado de papas b) Agua muestra proveniente del lavado de papas después de haber sido filtrada por la membrana M TPU / ZrO₂ al 1%.

Se observa claramente, que el pico principal disminuye en el tamaño de partícula, pasando de ~500 nm a ~300 nm además, de disminuir la incidencia al solo tener 2 picos, y en el caso del dominio más pequeño que se observaba en ~90 nm, no es posible ya identificarlo, ahora se presentan mini dominios.

Esto significa que, al realizar la filtración, se disminuye la cantidad de partículas grandes y muy probablemente, el proceso de filtrado fragmente algunas partículas en diferentes tamaños. Es decir, las membranas generadas tienen capacidad de quitar partículas con tamaños igual o mayores a los 300 nm.

Cabe resaltar que, en ninguna de las pruebas realizadas, alguna de las 3 membranas presentó alguna ruptura, las limitaciones de la membrana únicamente fueron determinadas por taponamientos y no por ruptura.

La membrana con mejor desempeño en general, fue la membrana hecha a base de nanocompositos de Zirconio, que además de demostrar poca adherencia de materia orgánica, logró mantener flujo de permeado en condiciones extremas que las otras 2 membranas no soportaron. Esto se atribuye a que la presencia del ZrO_2 aumenta el ángulo de contacto de la membrana es decir aumenta la hidrofobicidad, evitando la saturación y disminuyendo el ensuciamiento durante el proceso de filtrado.

CAPÍTULO VII. Conclusiones y perspectivas

El objetivo fundamental de esta tesis fue desarrollar membranas con base en TPU y TPU con Zirconio, con buena resistencia al desgaste y al ensuciamiento, para la filtración de aguas con alto contenido de sólidos provenientes del lavado de tubérculos.

Las conclusiones que se derivan del presente trabajo de investigación se obtuvieron a partir del análisis y discusión de los resultados obtenidos.

- Mediante el diseño de experimentos en minitab se obtuvo que el voltaje es la condición de operación más significativa en el proceso de electrospinning, y que éste se relaciona directamente con la distancia que existe entre el colector y aguja.
- Se comprobó que el método de electrohilado, es apto para la generación de membranas con posible aplicación en el proceso de tratamiento de agua.
- Durante el proceso de electrospinning, cuando la distancia entre el colector y aguja, o la velocidad del colector es muy poca, los solventes de la solución polimérica no alcanzan a evaporarse, generando fusión entre fibras, que evitan el paso del agua durante el filtrado, generando taponamientos.
- Se logró la generación de membranas con base en compositos de TPU con, ZrO_2 al 1% sin alterar la morfología u homogeneidad de las fibras entrecruzadas.
- Las membranas M1.1, M1.7 y M TPU / ZrO_2 1%, demostraron mejor desempeño durante la filtración debido a la homogeneidad en el diámetro de fibra y a la presencia del ZrO_2 que le dio un carácter hidrofóbico a la membrana.
- La presencia ZrO_2 al 1% en la matriz polimérica de TPU, aumenta el ángulo de contacto, e incrementa la velocidad de filtrado debido a que disminuye el ensuciamiento de la membrana ayudando a evitar saturaciones.
- Las membranas seleccionadas presentaron buenas propiedades de resistencia al desgaste y eficiencia durante la filtración aún a condiciones de concentración de sólidos superiores a lo convencional para filtración por membranas.

- El análisis por DSC, logró mostrar el segmento corto arreglado o cristalino de la estructura del TPU, que se incrementa al adicionar ZrO_2 al 1%, ya que el zirconio funge como agente nucleante aumentando la cristalinidad de la membrana.
- Al adicionar el ZrO_2 al 2%, la cristalinidad de la muestra decrece en comparación a cuando se adiciona ZrO_2 al 1%, debido a que las cadenas cortas cristalinas del TPU, no logran entrelazarse debido a que el ZrO_2 le imparte un efecto plastificante al sistema.

Como perspectivas de trabajo futuro, se propone cubrir los siguientes aspectos:

- Modificación en los parámetros de electrospinning, para lograr tener una membrana aún más cerrada, que reduzca en mayor proporción el tamaño de los sólidos que se logran retener en el agua proveniente del lavado de tubérculos.
- Realización de pruebas de la membrana en mayor escala y a condiciones reales, evaluando el desempeño y durabilidad de la membrana.
- Evaluar si fuera posible y viable, diseñar una metodología capaz de retirar el ensuciamiento de la membrana, sin generar daños a la misma, para prolongar el tiempo de vida útil.

Referencias

- [1] SEMARNAT, "Día Mundial del Agua 2015, 22 de marzo Guía de promoción," p. 8, 2015.
- [2] E. J. Park, P. M. Gray, S. W. Oh, J. Kronenberg, and D. H. Kang, "Efficacy of FIT produce wash and chlorine dioxide on pathogen control in fresh potatoes," *J. Food Sci.*, vol. 73, no. 6, pp. 1–5, 2008.
- [3] R. R. T. D. W. H. K. J. H. G. T. John C. Crittenden, "Chapter 4," in *MWH's Water Treatment: Principles and Design*, 2012, p. 900.
- [4] N. P. Cheremisinoff, *Handbook of water and wastewater treatment technologies*. 2002.
- [5] J. Yin and B. Deng, "Polymer-matrix nanocomposite membranes for water treatment," *J. Memb. Sci.*, vol. 479, pp. 256–275, 2015.
- [6] H. M. Hegab and L. Zou, "Graphene oxide-assisted membranes: Fabrication and potential applications in desalination and water purification," *J. Memb. Sci.*, vol. 484, pp. 95–106, 2015.
- [7] L. A. Terry, S. F. White, and L. J. Tigwell, "The application of biosensors to fresh produce and the wider food industry," *J. Agric. Food Chem.*, vol. 53, no. 5, pp. 1309–1316, 2005.
- [8] L. D. Nghiem, A. I. Schäfer, and M. Elimelech, "Pharmaceutical retention mechanisms by nanofiltration membranes," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 39, no. 19, pp. 7698–7705, 2005.
- [9] L. M. F. dos S. A.G. Livingston, "Detoxidation of industrial wastewaters in an extractive membrane bioreactor," *Pergamon*, vol. 33, p. 8, 1996.
- [10] I. M. Martins, M. F. Barreiro, M. Coelho, and A. E. Rodrigues, "Microencapsulation of essential oils with biodegradable polymeric carriers for cosmetic applications," *Chem. Eng. J.*, vol. 245, pp. 191–200, 2014.
- [11] H. Strathmann, "Membrane separation processes: Current relevance and future opportunities," *AIChE J.*, vol. 47, no. 5, pp. 1077–1087, 2001.
- [12] B. Willaarts and A. Garrido, *Retos medioambientales de la industria alimentaria*, no. May. 2016.
- [13] E. M. Vrijenhoek, S. Hong, and M. Elimelech, "Influence of membrane surface properties on initial rate of colloidal fouling of reverse osmosis and nanofiltration membranes," *J. Memb. Sci.*, vol. 188, no. 1, pp. 115–128, 2001.

- [14] A. Mehta and A. L. Zydney, "Permeability and selectivity analysis for ultrafiltration membranes," *J. Memb. Sci.*, vol. 249, no. 1–2, pp. 245–249, 2005.
- [15] L. Fan, J. Harris, F. Roddick, and N. Booker, "Fouling of microfiltration membranes by the fractional components of natural organic matter in surface water," *Water Sci. Technol. Water Supply*, vol. 2, no. 5–6, pp. 313–320, 2002.
- [16] C. Y. Tang, T. H. Chong, and A. G. Fane, "Colloidal interactions and fouling of NF and RO membranes: A review," *Adv. Colloid Interface Sci.*, vol. 164, no. 1–2, pp. 126–143, 2011.
- [17] N. A. M. Barakat, M. A. Kanjwal, F. A. Sheikh, and H. Y. Kim, "Liquid-applied Waterproofing Membrane For Roofs.," MX 2017000282 A, 2009.
- [18] J. Ju, Z. Shi, L. Fan, Y. Liang, W. Kang, and B. Cheng, "Preparation of elastomeric tree-like nanofiber membranes using thermoplastic polyurethane by one-step electrospinning," *Mater. Lett.*, vol. 205, pp. 190–193, 2017.
- [19] N. Z. A. Al-Hazeem, "Nanofibers and Electrospinning Method," *Nov. Nanomater. - Synth. Appl.*, 2018.
- [20] HUNTSMAN Ltd., "A guide to thermoplastic polyurethanes (TPU)," *Huntsman Annu. J.*, p. 26, 2010.
- [21] A. Frick and A. Rochman, "Characterization of TPU-elastomers by thermal analysis (DSC)," *Polym. Test.*, vol. 23, no. 4, pp. 413–417, 2004.
- [22] A. Boubakri, N. Haddar, K. Elleuch, and Y. Bienvenu, "Impact of aging conditions on mechanical properties of thermoplastic polyurethane," *Mater. Des.*, vol. 31, no. 9, pp. 4194–4201, 2010.
- [23] S. Oprea and S. Vlad, "Evaluation of physico-mechanical properties of precipitated polyurethane films in medium of free radical agents," *Eur. Polym. J.*, vol. 38, no. 7, pp. 1465–1470, 2002.
- [24] H. Fritze Court, "1.pdf," PCT/US2003/042390.
- [25] A. W. Johnston, "Formation of composites materials with expandable matter.pdf," MX PA02010285 A.
- [26] S. Rezanian *et al.*, "Ethanol Production from Water Hyacinth (*Eichhornia crassipes*) Using Various Types of Enhancers Based on the Consumable Sugars," *Waste and Biomass Valorization*, vol. 9, no. 6, pp. 939–946, 2018.
- [27] E. P. Application, "** Ep002050723a1 * Method and Integral System for Treating Water for Cooling Towers and," WO 2007/148954, 2009.

- [28] A. Anna *et al.*, “REWAGEN : Electrochemical water treatment system in the dairy industry with hydrogen recovery and electricity production,” *Congr. Nac. Del Medio Ambient.*, no. July 2016, 2014.
- [29] C. K. Chen and S. L. Lo, “Treatment of slaughterhouse wastewater using an activated sludge/contact aeration process,” *Water Sci. Technol.*, vol. 47, no. 12, pp. 285–292, 2003.
- [30] E. P. Specification, “Ep 2 014 554 b1 (12),” MX PA05001501 A, 2010.
- [31] A. . Fallis, “European Patent Application,” MX PA06009633 A, 2013.
- [32] “Roofing Members Without Auxiliary Facers And Related Methods.pdf,” MX 9706736 A.
- [33] “Polyurethane Based Membranes Andor Separators For Electrochemical Cells..pdf,” MX 2014004819 A.
- [34] T. Tepzz, “Membranes And Uses Thereof.,” MX 2017003314 A, 2018.
- [35] E. P. Specification, “Membranes Of Polyurethane Based Materials Including Polyester Polyols.,” MX 9709668 A, 2004.
- [36] “Polyurethane Adhesives For Reverse Osmosis Modules.pdf,” MX 2017013000 A.
- [37] T. Tepzz, “Polyurethane Block Copolymer Containing One Or More Polysiloxane Blocks For Membranes,” MX 2012009295 A, 2016.
- [38] J. Lannutti, D. Reneker, T. Ma, D. Tomasko, and D. Farson, “Electrospinning for tissue engineering scaffolds,” *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 27, no. 3, pp. 504–509, 2007.
- [39] X. Wang, B. Ding, and B. Li, “Biomimetic electrospun nanofibrous structures for tissue engineering,” *Mater. Today*, vol. 16, no. 6, pp. 229–241, 2013.
- [40] R. Nayak, R. Padhye, and L. Arnold, “Melt-electrospinning of nanofibers,” *Electrospun Nanofibers*, pp. 11–40, 2016.
- [41] H. Fong, I. Chun, and D. H. Reneker, “Beaded nanofibers formed during electrospinning.pdf,” *Polymer (Guildf.)*, vol. 40, no. 16, pp. 4585–4592, 1999.
- [42] D. C. M. Alvarez, “Efectos de la corriente sobre el cono de Taylor durante el electrohilado,” Universidad Nacional Autónoma de México, 2016.
- [43] N. Bhardwaj and S. C. Kundu, “Electrospinning: A fascinating fiber fabrication technique,” *Biotechnol. Adv.*, vol. 28, no. 3, pp. 325–347, 2010.
- [44] S. Ashokkumar and J. Adler-Nissen, “Evaluating non-stick properties of different surface materials for contact frying,” *J. Food Eng.*, vol. 105, no. 3, pp.

537–544, 2011.

- [45] G. Socrates, *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies Contents*, Third edit. 2001.