



**CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN MATERIALES AVANZADOS
S.C.**

Departamento de Posgrado

**Tesis Doctoral
Doctorado en Ciencia y Tecnología Ambiental**

**“Preparación e implementación de membranas compuestas de tri-
acetato de celulosa y partículas de carbón activado para la remoción
de arsénico en agua”**

Alumno:

M.C. Luisa Piroshka Terrazas Bandala

Directores de Tesis:

Dr. Guillermo González Sánchez

Dra. Maria de Lourdes Ballinas Casarrubias (Externo UACH)

Comité de Evaluación:

Dra. Maria Teresa Alarcón Herrera

Dr. Sergio Flores Gallardo

Dr. Armando Zaragoza Contreras

2008

CONTENIDO

	Página
Índice de Figuras	iii
Índice de Tablas	v
Glosario	vi
RESUMEN	ix
ABSTRACT	ix
I. INTRODUCCIÓN.....	13
1.1 Contaminación de Agua por Arsénico	13
1.2 Procesos de Membranas para la Remoción de Arsénico	15
1.3 Membranas compuestas	20
1.4 Carbón Activo	22
1.5 Caracterización de nanomateriales	25
1.6 Caracterización de membranas	27
1.6.1 Termoporometría	28
1.6.2 Transporte de solutos	29
II. OBJETIVO.....	30
2.1 Objetivos Particulares	30
2.2 Hipótesis	31
2.3 Justificación de la pertinencia	31
2.4 Contribuciones y aportaciones científicas	31
III. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....	32
3.1 Preparación de nanopartículas de carbón activo	33
3.2 Caracterización de Partículas de Carbón Activo	33
3.2.1 Área superficial y tamaño de poro.	33
3.2.2 Determinación de tamaño de partícula por TEM	33
3.2.3 Determinación de tamaño de partícula por dispersión de luz.	33
3.2.4 Preparación de mini-emulsión.	34
3.3 Preparación de Membranas compuestas	34
3.4 Análisis de la superficie de Membranas	35
3.4.1 Imágenes de SEM	35
3.4.2 Determinación del ángulo de contacto	35
3.4.3 Análisis de Imágenes del AFM	35
3.5 Análisis de Esfuerzo / Deformación y Cedencia	36
3.6 Caracterización Calorimétrica y Mecánico-Dinámica de las Membranas	36
3.6.1 Calorimetría de barrido Diferencial con temperatura modulada	36
3.6.2 Análisis Mecánico Dinámico con Barrido de Temperatura	37
3.7 Caracterización de porosidad de las membranas	37
3.7.1 Termoporometría	37
3.7.2 Transporte de Solutos	38
3.7.2.1 Determinación de PEG/PEO por espectrometría UV-Visible	38

	Página
3.7.3 <i>Análisis de Imágenes del AFM</i>	38
3.8 Aumento de peso al 98% de Humedad Relativa.	39
3.9 Propiedades Hidrodinámicas	39
3.10 Muestreo de pozos y caracterización del agua	39
3.11 Permeabilidad al arsénico	41
3.12 Preparación y caracterización de una membrana optimizada	41
IV. RESULTADOS Y DISCUSIONES.....	42
4.1 Tamaño de poro y área superficial de partículas de carbón	42
4.2 Determinación de tamaño de partícula por análisis de imágenes de TEM	42
4.3 Determinación de tamaño de partícula por dispersión de luz.	43
4.4 Preparación de un látex por Mini-emulsión.	44
4.5 Imágenes de SEM.	46
4.6 Determinación de ángulo de contacto	49
4.7 Análisis de imágenes del Microscopio de Fuerza Atómica	50
4.8 Análisis de Esfuerzo / Deformación y Cedencia	55
4.9 Caracterización Calorimétrica y Mecánico-Dinámica de las Membranas	58
4.9.1 Análisis de MDSC	58
4.9.2 Análisis Mecánico Dinámico con Barrido de Temperatura	61
4.10 Termoporometría	65
4.10.1 Efecto de la velocidad de enfriamiento en las mediciones de DSC	65
4.10.2 Distribución de tamaño de poro por Termoporometría	68
4.11 Transporte de Solutos	73
4.12 Determinación de tamaño de poro superficial por análisis de Imágenes de AFM	76
4.13 Isotermas de adsorción de vapor de agua	81
4.14 Propiedades Hidrodinámicas	82
4.15 Análisis de pozos de la región de Meoqui	84
4.16 Permeabilidad al arsénico	86
4.17 Membrana Optimizada	88
V. CONCLUSIONES.....	95
<i>Trabajos presentados en congresos</i>	97
<i>Trabajos publicados</i>	98
VI. REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS.....	99
APENDICE A	108
a) MICROSCOPIO DE FUERZA ATOMICA	
b) DETERMINACIÓN DE TAMAÑO DE PORO SUPERFICIAL POR AFM	110
APENDICE B	112
TERMOPOROMETRÍA	
APENDICE C	113
TRANSPORTE DE SOLUTOS	

Índice de Figuras

		Página
Figura 1	Esquema de un sistema de separación por filtración a través de una membrana semipermeable.	15
Figura 2	Diagrama de Eh-pH para el arsénico a 25 °C y 1 atm, arsénico total de 10^{-5} mol/L. Eh = potencial de oxido-reducción estándar (Ferguson,1972; Schnoor, 1996).	18
Figura 3	Diagrama de Flujo de la metodología.	32
Figura 4	Imagen de TEM de partículas de carbón activado, obtenidas a 96 h de solvatación en THF. 2,000 X.	42
Figura 5	Imagen de TEM, partículas de carbón activado. 11,500 X.	43
Figura 6	Imágenes de MEB de partículas de carbón activado después del proceso de solvatación en THF, dispersas en estireno y surfactantes.	44
Figura 7	Imagen de MEB de partículas de látex de poliestireno.	45
Figura 8	Imagen de TEM de partículas de látex de poliestireno.	45
Figura 9	Imágenes de SEM 300 X. Superficies de membranas sin carbón activado.	47
Figura 10	Imágenes de SEM 300 X. Superficies de membranas con 1% de CC.	47
Figura 11	Imágenes de SEM 300 X. Superficies de membranas con 3% de CC.	48
Figura 12	Imágenes de AFM. Membrana preparada a 55 °C, 10% Hr y 0% CC. (a) Imagen de altura, escala en Z = 20.00 nm. (b) Imagen de contraste de fase, escala en Z = 20.00°.	51
Figura 13	Imágenes de AFM. Membrana preparada a 35 °C, 70% Hr y 0% CC. (a) Imagen de altura, escala en Z = 20.00 nm. (b) Imagen de contraste de fase, escala en Z = 50.00°.	51
Figura 14	Imágenes de AFM. Membrana preparada a 35 °C, 70% Hr y 1% CC. (a) Imagen de altura, escala en Z = 20.00 nm. (b) Imagen de contraste de fase, escala en Z = 50.00°.	54
Figura 15	Imágenes de AFM. Membrana preparada a 35 °C, 40% Hr y 1% CC. (a) Imagen de altura, escala en Z = 20.00 nm. (b) Imagen de contraste de fase, escala en Z = 50.00°.	54
Figura 16	Curvas de esfuerzo Vs. Deformación.	57
Figura 17	MDSC de 28 a 265 °C, 5 °C/min y modulado de 1 °C/80 s, en atmósfera de aire. Gráfica de flujo de calor (Hf) ●, flujo de calor reversible (Rev Hf) □, y flujo de calor irreversible (Nonrev Hf) +. Membrana preparada a 45 °C, 40 % Hr y 0% CC.	58
Figura 18	MDSC de 28 a 265 °C, 5 °C/min y modulado de 1 °C/80 s, en atmósfera de aire. Gráficas de flujo no-reversible (Nonrev Hf).	59
Figura 19	MDSC de 100 a 310 °C, 5 °C/min y modulado de 1 °C/60 s. Atmósfera de argón. Gráfica de flujo de calor (Hf) ●, flujo de calor reversible (Rev Hf) □, y flujo de calor irreversible (Nonrev Hf) +. Membrana preparada a 35 °C, 70 % Hr y 0% CC.	60
Figura 20	Módulo de Almacenamiento E', Módulo de pérdida E" y tan δ obtenidos del DMA de la membrana preparada a 35 °C, 70% Hr y 1% CC (351), en función del tiempo.	62
Figura 21	Distribución de tamaño de poro para las muestras (a) 350 y (b) 450. Calculadas a partir de las mediciones d DSC a diferentes velocidades de calentamiento-enfriamiento.	66
Figura 22	Distribución de tamaño de poro acumulada para las muestras (a) 350 y (b) 450. Calculadas a partir de las mediciones d DSC a diferentes velocidades de calentamiento-enfriamiento.	67
Figura 23	Distribución de tamaño de poros para las muestra 350, 351, 450 y 451. Calculadas a partir de las mediciones de DSC, velocidad de enfriamiento a 5 °C/min.	69
Figura 24	Distribución acumulativa de tamaño de poros para las muestra 350, 351, 450 y 451. Calculadas a partir de las mediciones de DSC, velocidad de enfriamiento a 5 °C/min.	70

Figura 25	Curva de separación de solutos (diámetro de soluto versus su separación) graficados en escala log-normal, para las muestras 350, 351, 450.	73
Figura 26	Curva de la función de densidad de probabilidad para las muestras 350, 351, 450. Calculadas a partir de los experimentos de transporte de soluto.	74
Figura 27	Distribución acumulada de tamaño de poro para las muestras 350, 351, 450. Calculadas a partir de los experimentos de transporte de soluto.	74
Figura 28	Imagen de AFM ($2\mu\text{m}^2$), membrana de triacetato de celulosa preparada a 45°C y 70% de humedad relativa. Señal de salida correspondiente a altura, escala en $z = 10 \text{ nm}$. (a) Imagen directa, (b) imagen invertida.	76
Figura 29	Distribución log-normal de tamaño de poro obtenida de las imágenes de AFM. Membranas 350.	77
Figura 30	Distribución log-normal de tamaño de poro obtenida de las imágenes de AFM. Membrana 351.	77
Figura 31	Distribución log-normal de tamaño de poro obtenida de las imágenes de AFM. Membrana 450.	78
Figura 32	Distribución log-normal de tamaño de poro obtenida de las imágenes de AFM. Membrana 451.	78
Figura 33	Distribuciones acumulativas de tamaño de poro obtenidas del análisis de las imágenes de AFM.	79
Figura 34	Curvas de la función de probabilidad de densidad de tamaño de poro obtenidas del análisis de las imágenes de AFM.	79
Figura 35	Máximo aumento de peso a 98% de humedad relativa para las membranas 350, 351, 450 y 451, antes y después del proceso de filtración a altas presiones.	81
Figura 36	Flujo de agua destilada ($\text{m}^3\text{m}^{-2} \text{ s}^{-1}$) para las membranas 350, 351, 450 y 451 después de 2 horas de estabilización utilizando el pretratamiento No.2	84
Figura 37	Distribución de tamaño de poros para las muestra 350, 351 y 35Sd. Calculadas a partir de las mediciones de DSC, velocidad de enfriamiento a $5^\circ\text{C}/\text{min}$.	88
Figura 38	Distribución acumulativa de tamaño de poros para las muestra 350, 351 y 35Sd. Calculadas a partir de las mediciones de DSC, velocidad de enfriamiento a $5^\circ\text{C}/\text{min}$	89
Figura 39	Curva de la función de densidad de probabilidad para las muestras 350, 351 y 35Sd. Calculadas a partir de los experimentos de transporte de soluto.	90
Figura 40	Distribución acumulada de tamaño de poro para las muestras 350, 351 y 35Sd. Calculadas a partir de los experimentos de transporte de soluto.	90
Figura 41	Máximo aumento de peso a 98% de humedad relativa para las membranas 350, 351 y 35Sd, antes y después del proceso de filtración a altas presiones.	93
Figura 42	Esquema del funcionamiento del AFM para la obtención de imágenes de contraste de fase.	109
Figura 43	Ejemplo de análisis de sección de una imagen de altura del AFM.	110

Índice de Tablas

		Página
TABLA 1	PROCESOS DE FILTRACIÓN POR MEMBRANAS	16
TABLA 2	PARAMETROS DE CALIDAD DE AGUA	40
TABLA 3	DISTRIBUCIÓN DE TAMAÑO DE PARTÍCULAS, OBTENIDOS POR DISPERSIÓN DE LUZ.	43
TABLA 4	VALORES DE ÁNGULO DE CONTACTO PROMEDIO DE MEMBRANAS PREPARADAS A DISTINTAS CONDICIONES.	50
TABLA 5	VALORES NANOMÉTRICOS DE RMS Y RMAX, OBTENIDOS DE IMÁGENES DE ALTURA DE AFM DE LAS MEMBRANAS DE TRIACETATO DE CELULOSA SIN CARGA DE CARBÓN.	52
TABLA 6	VALORES NANOMÉTRICOS DE RMS Y RMAX, OBTENIDOS DE IMÁGENES DE ALTURA DE AFM DE LAS MEMBRANAS CON 1 % DE CARGA DE CARBÓN.	53
TABLA 7	MUESTRAS ANALIZADAS PARA PROPIEDADES MECANICAS.	56
TABLA 8	CONDICIONES DE PREPARACIÓN DE LAS MEMBRANAS ANALIZADAS POR MDSC Y DMA.	62
TABLA 9	RESULTADOS DE LOS ANÁLISIS DE MDSC, DMA Y PRUEBA DE ESFUERZO DE TENSIÓN. SE MUESTRAN LOS VALORES PROMEDIO.	64
TABLA 10	TAMAÑOS DE PORO PROMEDIO PARA LAS MUESTRAS 350 Y 450 OBTENIDAS POR TERMOPOROMETRIA A DIFERENTES VELOCIDADES DE ENFRIAMIENTO. DIAMETRO [nm].	68
TABLA 11	DIAMETRO DE PORO PROMEDIO Y PESO MOLECULAR DE CORTE (MWCO), PARA LAS MUESTRAS 350, 351, 450 y 451, OBTENIDOS POR TERMOPOROMETRÍA.	70
TABLA 12	DIAMETRO DE PORO (μ .) Y PESO MOLECULAR DE CORTE (MWCO), PARA LAS MUESTRAS 350, 351, 450 y 451, OBTENIDOS POR TERMOPOROMETRÍA MEMBRANAS ANTES Y DESPUES DEL PROCESO DE FILTRACIÓN.	72
TABLA 13	TAMAÑO DE PORO MEDIO (μ_p), DESVIACIÓN ESTÁNDAR (σ_p), PESO MOLECULAR DE CORTE (MWCO), DENSIDAD DE POROS (N) Y POROSIDAD SUPERFICIAL (S_p) DE LAS MUESTRAS 350, 351, 450 Y 451. OBTENIDOS DE LOS EXPERIMENTOS DE TRANSPORTE DE SOLUTO.	75
TABLA 14	DIÁMETRO DE PORO PROMEDIO (μ), DESVIACIÓN ESTANDAR (σ), PESO MOLECULAR DE CORTE (MWCO). OBTENIDOS A PARTIR DEL ANALISIS DE IMÁGENES DE AFM. MEMBRANAS 350, 351, 450 Y 451.	80
TABLA 15	FLUJO DE AGUA DESTILADA ($LM^{-2} H^{-1} BAR^{-1}$) PARA LAS MEMBRANAS 350 (35°C- 0%CC), 351 (35°C- 1%CC), 450 (45°C- 0%CC) Y 451 (45°C- 1%CC), SEGÚN PRETRATAMIENTO UTILIZADO.	83
TABLA 16	RESULTADOS OBTENIDOS DE LOS ANALISIS DE CALIDAD DE AGUA EN LOS DISTINTOS POZOS.	85
TABLA 17	CONCENTRACIONES DE ARSÉNICO (μGL^{-1})	85
TABLA 18	PORCENTAJE DE REMOCION DE ARSENICO. SOLUCIONES SINTÉTICAS DE 100, 300 Y 500 PPM EN LAS MEMBRANAS 350, 351 450 Y 451.	86
TABLA 19	COMPARACION DE RESULTADOS OBTENIDOS PARA DISTINTAS PRUEBAS DE LAS MEMBRANAS 350, 351 Y LA MEMBRNANA OPTIMIZADA NOMBRADA 35S D.	91
TABLA 20.	PORCENTAJE DE REMOCION DE ARSENICO. SOLUCIONES SINTÉTICAS DE 100, 300 Y 500 PPM EN LAS MEMBRANAS 35s d, 350 Y 351.	94

Glosario

Å	Angstrom
AFM	Microscopio de Fuerza Atómica
atm	Atmosfera de Presión
AWWARF	American Water Works Association Research Foundation
bar	Bares
BET	Brunauer Emmett y Teller
°C	Grados Celsius
CA	Carbón activo
CC	Carga de Carbón
cm ³ min ⁻¹	Centímetros por minuto
CNA	Comisión Nacional de Agua
%Cr	Porcentaje de cristalización
DMA	Análisis Mecánico Dinámico
DSC	Calorimetría de Barrido Diferencial
E'	Módulo de almacenamiento
E''	Módulo de pérdida
EDTA	Ácido etilendiaminotetraacético
Eh	Potencial de oxido-reducción
ESr	Radio Einsten-Stokes
F	Valor de Fisher
g	gramos
g mL ⁻¹	gramos por mililitro
h	Horas
HDOC	Alto nivel de Carbón Orgánico Disuelto
Hf	Flujo de calor
Hr	Humedad relativa
Hz	Hertz
ΔHc	Entalpía de cristalización
ΔHm	Entalpía de fusión
ΔHm _{CT}	Entalpía de fusión de un cristal de triacetato de celulosa perfecto
INEGI	Instituto Nacional de Estadística y Geografía
JCAS	Junta Central de Agua y Saneamiento

kHz	Kilo Hertz
kV	Kilo volts
L	Litros
LDOC	Bajo nivel de Carbón Orgánico Disuelto
$\text{Lm}^{-2}\text{h}^{-1}\text{bar}^{-1}$	Litros por metro cuadrado por hora por bar
MDSC	Calorimetría de Barrido Diferencial con Temperatura Modulada
MF	Microfiltración
mg L^{-1}	Miligramos por litro
m^2/g	Metro cuadrado por gramo
$\text{m}^3\text{m}^{-2}\text{s}^{-1}$	Metros cúbicos por metro cuadrado por segundo
mmol/g	Milimoles por gramo
mm	Milímetros
mm s^{-1}	Milímetros por segundo
mL	Mililitros
MPa	Mega pascales
MWCO	Peso molecular de corte
μg	Microgramos
μL	Microlitros
μm	Micrómetros
N	Densidad de poros
min	Minutos
NF	Nanofiltración
nm	Nanómetros
Nonrev Hf	Flujo de calor Irreversible
NOM	Materia orgánica natural
OI	Ósmosis inversa
PEG	Polietilenglicol
PEO	Óxido de polietileno
pH	Potencial de Hidrógeno
POM	Polioxometalatos
ppb	Partes por billón ($\mu\text{g/L}$)
p/p	Peso en peso
psi	Libras por pulgada cuadrada
p/v	Peso en volumen

rad s ⁻¹	Radianes por segundo (Hz)
Rev Hf	Flujo de calor reversible
s	Segundos
SEM	Microscopía Electrónica de Barrido
STS	Sólidos totales suspendidos
STD	Sólidos totales disueltos
Sp	Porosidad superficial
TAC	Triacetato de celulosa
tan δ	Pérdida de tangente
TEM	Microscopía Electrónica de Transmisión
THF	Tetrahidrofurano
Tg	Temperatura de transición vítrea
UF	Ultrafiltración
USEPA	Agencia de Protección del Ambiente de Estados Unidos
UV	Ultravioleta
V	Volts
VIPS	Separación de fase por inducción de vapor

RESUMEN

En las zonas acuíferas de Delicias-Meoqui y Jiménez-Camargo en el estado de Chihuahua, se han reportado concentraciones de arsénico de hasta $0.5 \mu\text{g L}^{-1}$ (500 ppb). Muchos de los compuestos del arsénico resultan tóxicos para el ser humano incluso en cantidades micro molares. Las tendencias mundiales en las normativas con respecto a los límites permisibles de arsénico han creado la demanda para el desarrollo de nuevos métodos más eficientes y rentables para la remoción de arsénico en agua. Los procesos de membranas se encuentran en la vanguardia de la tecnología de separación, los parámetros más importantes a considerar son el material de fabricación de las membranas así como las resistencias mecánica e hidráulica que ofrecen. El objetivo de este trabajo es la preparación de una membrana compuesta para la remoción de arsénico, obtenida a partir de triacetato de celulosa y partículas de carbón activo.

Se obtuvieron partículas de carbón activo del menor tamaño posible, a partir de carbón activo granular comercial, por medio de molienda mecánica y una posterior disminución de tamaño utilizando THF como solvente, se caracterizaron las partículas obtenidas por medio de técnicas microscópicas (SEM, TEM y AFM), adsorción de nitrógeno y dispersión de luz, determinándose tamaño promedio, tamaño de poro y área superficial. Así mismo se preparó un látex por medio de polimerización por miniemulsión para la estabilización de las partículas y su posterior análisis por microscopía electrónica (SEM y TEM).

Utilizando las partículas obtenidas, se prepararon membranas siguiendo un diseño de experimentos de 3 factores, donde la humedad relativa (Hr), la temperatura y la carga de carbón se variaron en 3 niveles: 10, 40 y 70% Hr, 35, 45 y 55 °C y 0, 1 y 3% p/p de carga de carbón. Las partículas y el polímero fueron disueltos por separado en el mismo solvente y posteriormente se mezclaron ambas soluciones. De esta manera se obtuvieron distribuciones homogéneas macroscópicas en las membranas preparadas. Las membranas producidas fueron observadas en el microscopio electrónico de barrido (SEM), las imágenes mostraron que existen efectos significativos a razón de la carga de carbón y de la interacción de la humedad relativa y la temperatura. En este diseño fue posible obtener membranas microscópicamente homogéneas con 1% p/p de carga de carbón a 70% Hr en 2 temperaturas: 35 y 45 °C.

Las membranas obtenidas se analizaron por diferentes técnicas (SEM, AFM, Angulo de contacto, Termoporometría, Transporte de solutos, DSC y DMA), para obtener parámetros de estructura, morfología, módulos de resistencia mecánica y características hidrodinámicas. Se seleccionaron las membranas con mejores propiedades para las pruebas de permeabilidad al arsénico en aguas sintéticas.

Con el fin de evaluar la problemática real de contaminación por arsénico de los pozos de la región de Meoqui Chihuahua, se analizaron muestras de pozos reportados por la Junta Central de Agua y Saneamiento como de alto riesgo por su concentración de arsénico. Se tomaron muestras de 8 pozos en los meses de Abril, Julio y Septiembre del 2005. Los análisis de la calidad del agua se encontraron por debajo de los valores máximos recomendados en la NOM-127-SSA1-1994. Las medias de la concentración de arsénico en los pozos que se utilizan para consumo humano se encontraron por debajo del límite máximo permitido (< 25 ppb). Sin embargo algunos pozos para irrigación se encontraron muy por encima de estos límites (hasta 263 ppb). El análisis estadístico indicó que no existe variación significativa en los niveles de arsénico como función del tiempo ($F= 0.36$, $p>0.05$).

Tomando en cuenta los resultados obtenidos en la caracterización de las membranas, se preparó una membrana de menor espesor por inducción de vapor (VIPS), a una temperatura de 35 °C y 70% de humedad relativa. Utilizando esta membrana en una celda de flujo continuo, se obtuvo una remoción de arsénico, de 58% en soluciones sintéticas de 500 ppb, con un flujo de $10.62 \text{ Lm}^{-2} \text{ h}^{-1} \text{ bar}^{-1}$, utilizando una presión de 9 bar.

ABSTRACT

In the state of Chihuahua, the regions of Delicias-Meoqui and Jiménez-Camargo have reported arsenic levels of up to 500 $\mu\text{g L}^{-1}$. Most arsenic compounds are toxic for human intake, even on micromole quantities. World trends on law enforcement over the maximum contaminant level for arsenic in drinking water have created demand for more efficient arsenic removal methods. Membrane processes are considered a State of the art separation technology, their most important parameters are materials and mechanical and hydraulic resistance. This study object is triacetate cellulose and activated carbon particles composite membranes preparation for arsenic removal.

Smallest possible size active carbon particles were obtained from commercial granular active carbon by mechanical mill and posterior size diminution on THF solvation. Particles were characterized by microscopic techniques (SEM, TEM and AFM), nitrogen adsorption and light dispersion to determine mean particle size, pore size and superficial area. Mimiemulsion polymerization was used to stabilize particles in to latex to be analyzed by SEM and TEM.

Membranes were prepared following a 3 factors experiment design were temperature (T) relative humidity (Rh) and carbon Loading (CL) in 3 levels were used: 10, 40 y 70% Rh, 35, 45 y 55 $^{\circ}\text{C}$ and 0, 1 and 3% w/w CL. Polymer and activated carbon particles were dissolved separately and mixed afterwards to obtain macroscopic homogeneous membranes. Surface images form scanning electronic microscope (SEM) indicated a significant effect by relative humidity and temperature interaction and carbon loading. Microscopic homogenous composite membranes were obtained at 70% Rh with 1% CL at 35 y 45 $^{\circ}\text{C}$

Membranes were analyzed by different techniques (SEM, AFM, Contact angle, Termopometry, Solute transport, DSC and DMA), to obtain structure, morphology, mechanical resistance modulus, and hydrodynamic characteristics. The membranes with the best qualities were chosen to be tested for arsenic removal on synthetic water.

To evaluate de arsenic contamination problem in Chihuahuas Meoqui area, eight wells were analyzed over 2005 April, July and September. Water parameters analyzed are below the recommended limits stated in NOM-127-SSA1-1994. Wells used for human water consume were found to be under the Maximum contaminant level (MCL <25 ppb) for potable wells.

Nevertheless some irrigate wells were over the MCL (263 ppb). Arsenic levels in this area proved to be relatively stable over the period of time tested ($F=0.36$, $p>0.05$),

Considering all the previous results on membrane characterization, a thinner membrane was produce by vapor induce face separation (VIPS), at 35°C and 70% Rh. 58% Arsenic removal was obtained on 500 ppb synthetic solution, with a $10.62 \text{ Lm}^{-2} \text{ h}^{-1} \text{ bar}^{-1}$ flux, at 9 bar.

I. INTRODUCCIÓN

1.1 Contaminación de Agua por Arsénico

El agua subterránea constituye la mayor reserva de agua potable en el mundo por ello es primordial conservarla y mantenerla libre de contaminación antropogénica, sin embargo, la composición geoquímica en diferentes regiones del planeta determina la presencia en los mantos freáticos de varios elementos y compuestos inorgánicos potencialmente nocivos para el humano como es el caso del arsénico.

Existen regiones de la República Mexicana en donde, por las características geológicas inherentes, sus acuíferos contienen una gran variedad de elementos disueltos en el agua, entre ellos el arsénico (Armienta, 2001; Vega, 2001). Estos elementos constituyen parte de una gran cantidad de minerales que naturalmente, a través de procesos geoquímicos, se disuelven en los acuíferos. En el año de 1994 la Comisión Nacional del Agua realizó un estudio hidrológico de la incidencia de arsénico, flúor y hierro en las zonas acuíferas de Delicias-Meoqui y Jiménez-Camargo en el Estado de Chihuahua, y reportó que la concentración de arsénico en el agua de la gran mayoría de los pozos varía entre 0.05 y 0.5 mg/L (CNA, 1996).

El arsénico se encuentra presente de forma natural en aire, suelo y agua. Sin embargo, muchos de sus compuestos resultan tóxicos para el ser humano incluso en cantidades micro molares. La concentración y especiación química del arsénico en el agua depende tanto de factores geológicos como antropológicos. En la historia de la humanidad millones de personas han sido expuestas a concentraciones excesivas de arsénico disuelto en agua potable. Esto se ha convertido en una preocupación mundial dado los efectos nocivos que se presentan (Bates, 1992; Dipankar, 1996; Wauson 2002).

El arsénico es un elemento tóxico con actividad cancerígena; entre los efectos nocivos no carcinogénicos de este metaloide los más comunes asociados a su ingestión son los que se presentan en piel: hiperpigmentación, hipopigmentación e hiperqueratosis; daños al sistema cardiovascular, alteraciones renales y hepáticas, desarrollo de neuropatías periféricas y encefalopatías, y su capacidad de disruptor endócrino relacionado con el desarrollo de diabetes. Por otro lado, existe suficiente información epidemiológica para relacionar la exposición aérea ocupacional al arsénico y el desarrollo de cáncer broncogénico. También

dichos estudios indican la asociación entre la ingestión de arsénico inorgánico y el desarrollo de carcinomas de la piel. Posteriormente se ha reconocido la relación entre la presencia de arsénico en el agua de varias regiones y el aumento en la presencia y mortandad por cánceres de vejiga, pulmón, riñón y cáncer hepático en la población potencialmente expuesta (Kargas, 2000; Steinmaus, 2003; Bates, 2004)

Basada en extensos estudios epidemiológicos la World Health Organization (WHO) disminuyó su valor de referencia para la concentración máxima de arsénico en agua potable de 50 a 10 ppb, y a partir de entonces varios países han tomado las mismas medidas en sus normativas. En enero del 2001 la Agencia de Protección del Ambiente de Estados Unidos (USEPA) promulgó su dictamen final sobre la regulación del arsénico en agua potable, en donde se establece como límite máximo permisible 10 ppb, para hacerse efectivo en enero del 2006. En México la Secretaría de Salud estableció en la Norma Oficial Mexicana NOM-127-SSA1-1994 el valor de 25 ppb como límite máximo desde el 2005. Estas nuevas leyes han creado la demanda para el desarrollo de nuevos métodos más eficientes y rentables para la remoción de arsénico en agua (USEPA 2001, SSA 1994).

Los métodos convencionales para la remoción de arsénico incluyen la oxidación/precipitación, coagulación /filtración, columnas de sorción, intercambio iónico y membranas, cada uno de estos con sus ventajas y desventajas particulares. Los tratamientos de coagulación/precipitación son generalmente utilizados para remover materia suspendida y/o ablandamiento del agua. Su implementación para remover arsénico requiere de una optimización de los procesos ya establecidos, por lo que la operación de estos sistemas sólo para la remoción de arsénico resultaría incosteable.

Las columnas de sorción y de intercambio iónico se han convertido en una alternativa eficiente para la remoción de arsénico, los factores más importantes a considerar son la presencia de otros contaminantes que pudieran obstruir el proceso y el tratamiento de regeneración de los materiales. Además estos sistemas requieren de personal calificado para su manejo, ya que algunos de los productos de desecho pueden llegar a considerarse como materiales peligrosos (USEPA 2000 a,b,c,d, USEPA 2002a, USEPA 2003).

1.2 Procesos de Membranas para la Remoción de Arsénico

En la vanguardia de la tecnología de separación se encuentran los procesos de membranas. Las membranas han permitido superar muchas de las deficiencias de los procesos convencionales tales como, facilidad de operación, ventajas energéticas, de selectividad y bajos costos de operación (Drioli, 2001).

La membrana es claramente la parte más importante del sistema de separación, la Figura 1, muestra un esquema simplificado de estos sistemas, donde la membrana es una fase permeable o semipermeable, que divide dos fases fluidas: una de alimentación (A) y otra de recuperación o permeado (P). Es esencialmente una barrera que permite el paso selectivo de las especies químicas, controlando las velocidades relativas de transporte, lo cual produce idealmente una fase (P) sin los componentes rechazados y una fase (C) enriquecida en ellos. El funcionamiento de una membrana, por tanto, dependerá de su estructura, determinando en gran medida el mecanismo de separación y su aplicación. Por ésta razón, la ciencia de las membranas claramente se ha enfocado al desarrollo de materiales con diferentes propiedades; polímeros sintéticos, productos naturales modificados, membranas inorgánicas, cerámicas, metálicas y líquidas, que incrementen la eficiencia de estos procesos de separación (Bilstad, 1997, Uragami, 1992).

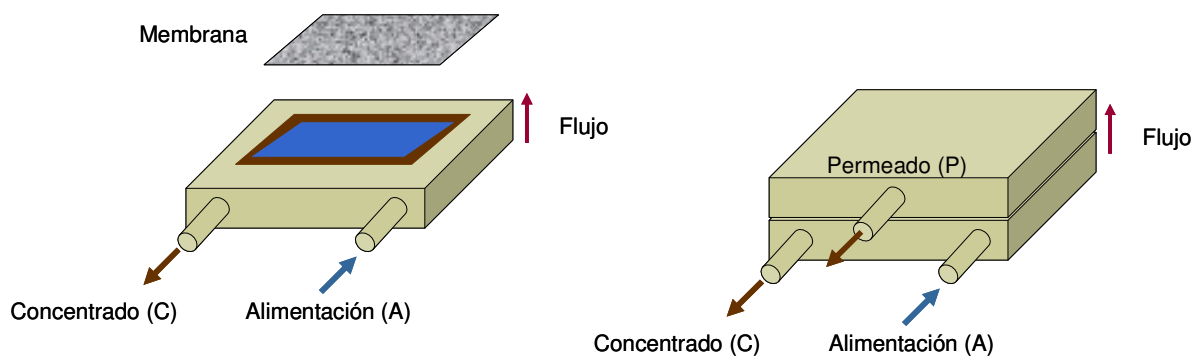


Figura 1. Esquema de un sistema de separación por filtración a través de una membrana semipermeable.

Los procesos de separación mediante filtración a presión en membranas, se pueden dividir en cuatro categorías de acuerdo a los criterios señalados en la Tabla 1 (Cheryan, 1998).

TABLA 1. PROCESOS DE FILTRACIÓN POR MEMBRANAS

Proceso	Partículas rechazadas	Presiones de Trabajo
Microfiltración (MF)	>0.1 μm	< 5 psi
Ultrafiltración (UF)	0.001 - 0.1 μm	5 - 50 psi
Nanofiltración (NF)	0.5 - 5 nm	50-150 psi
Ósmosis inversa (OI)	< 1 nm	100-350 psi

Debe hacerse notar que en general, al aumentar la presión se aumenta la selectividad. Claramente es deseable lograr el grado requerido de separación (rechazo) al máximo flujo específico (flujo a través de la membrana/ presión).

En general la separación se logra en la MF y UF por tamizado mecánico, mientras que el flujo capilar o la difusión/solución son responsables de la separación en los procesos de NF y OI. Sin embargo la composición de las membranas combinada con las características del soluto y el solvente pueden tener influencia sobre el rechazo por factores tales como las interacciones electrostáticas de doble capa o por otros factores (Mulder, 1996).

Cuando una solución que contiene iones se pone en contacto con una membrana que posee una carga superficial fija, el paso de los iones que tengan la misma carga que la membrana (co-ion) se puede inhibir. Esta condición se nombra la Exclusión Donnan (Urase 1998). Más específicamente cuando una solución de arsenato aniónico se pone en contacto con una membrana que tiene una carga negativa fija, el rechazo del arsenato puede ser mayor que si la membrana estuviese neutra. Por lo tanto la selección de una membrana que posee una pequeña carga negativa puede ser una ventaja para su uso en la remoción de arsénico de agua potable. Este es un conjunto muy afortunado de circunstancias, ya que la mayoría de las membranas de NF y UF poseen una pequeña carga negativa en sus superficies, y la especiación del arsénico en aguas naturales es principalmente en la forma de arsenato aniónico.

El mecanismo de remoción de arsénico de las membranas de nanofiltración combina el rechazo de componentes no cargados en una escala nanométrica con los efectos de carga entre la solución (co-ion) y la membrana; por tanto la separación de especies por las membranas de nanofiltración depende fuertemente de las propiedades de la membrana (Oh, 2000; Szymczyk, 2006).

Por ejemplo, Vrijenhoek y colaboradores estudiaron en procesos de remoción de arsénico en agua, una membrana comercial compuesta de poliamida (NF-45) de FilmTec (Minnetonka, MN). Los resultados de las pruebas indicaron que la membrana de NF tiene una eficiencia de remoción desde 45% hasta 90% acompañadas del incremento de la concentración de arsénico en el agua de alimentación. Sin embargo la eficiencia de remoción de arsenito es mucho menor que la de arsenato ya que la remoción de arsénico disminuyó desde 20% hasta menos de 10% con el aumento de arsénico en la alimentación. Esto se debe a que el arsénico (III) en las condiciones de pH y potencial químico está presente como especie sin carga (ácido arsenioso H_2AsO_3), (Vrijenhoek 2000).

El potencial de oxido-reducción (Eh) y el pH son los factores más importantes que controlan la especiación del arsénico disuelto en agua. La Figura 2 describe la relación entre Eh, pH y las especies acuosas de arsénico. Bajo condiciones de oxidación, HAsO_4^{2-} es dominante a mayores valores de pH, H_3AsO_4 predominara en condiciones extremadamente acidas, y H_2AsO_4^- predominara en valores de pH menores de 6.9 (Ferguson,1972; Schnoor, 1996).

El efecto del pH en las soluciones de alimentación ha sido extensamente estudiado en los procesos de nanofiltración. La eficiencia de remoción del arsenato aumenta significativamente con el aumento de pH (Urase, 1998; Kang 2000; Vrijenhoek, 2000). La razón de este efecto es que la especiación del As V cambia al aumentar el pH ($\text{H}_3\text{AsO}_4 \rightarrow \text{H}_2\text{AsO}_4^- \rightarrow \text{HAsO}_4^{2-} \rightarrow \text{AsO}_4^{3-}$), lo que provoca por efecto de doble capa, que el potencial zeta de las membranas se vuelva más negativo y aumente la exclusión de cargas en la retención (Ming, 2005).

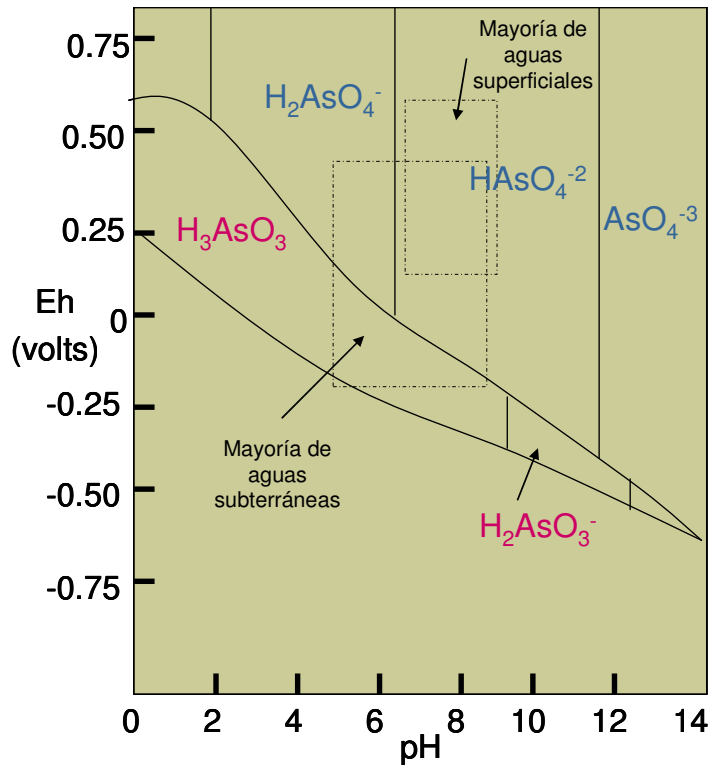


Figura 2. Diagrama de Eh-pH para el arsénico a 25°C y 1 atm, arsénico total de 10^{-5} mol/L. Eh = potencial de oxidación-reducción estándar (Ferguson, 1972; Schnoor, 1996).

Los procesos de ultrafiltración se consideran tecnologías de baja presión y remueven principalmente constituyentes a través de tamizado físico. La UF y la MF pudieran no ser técnicas viables para la remoción de arsénico debido al gran tamaño de poro de las membranas y al bajo porcentaje de arsénico particulado en el agua. Sin embargo algunos investigadores han encontrado que la UF con repulsión eléctrica puede tener mayores eficiencias de remoción de arsénico comparadas con la UF que sólo depende del tamaño de poro de las membranas (Brandhuber, 2001).

La American Water Works Association Research Foundation (AWWARF) realizó una serie de experimentos a mediana escala para investigar el efecto de la carga de las membranas en la eficiencia de remoción de arsénico. Se utilizaron la membrana de UF con carga negativa llamada GM2540F y la membrana de UF sin carga FV2450F para la investigación. Los resultados muestran que la remoción de As V utilizando la membrana GM2540F es de alrededor del 63% a pH neutro, pero muy baja en pH ácidos. Se obtuvo un rechazo muy bajo al utilizar la membrana FV2450F. Estos resultados demostraron que las membranas de UF con carga negativa son en realidad mucho más eficientes para remover arsénico y se puede asumir que este aumento en la remoción es debido a las interacciones electrostáticas entre los iones de arsénico y las superficies cargadas de las membranas (Amy, 1998).

AWWARF también realizó pruebas a nivel planta piloto utilizando dos fuentes de agua subterránea, una con bajo nivel de carbón orgánico disuelto (LDOC por sus siglas en inglés) de $1 \mu\text{gL}^{-1}$ y una con alto nivel (HDOC) de $11 \mu\text{gL}^{-1}$, para investigar el efecto de las fuerzas electrostáticas en la eficiencia de remoción de arsénico. Los resultados de AWWARF muestran que la eficiencia de remoción de arsénico varía con los niveles de DOC utilizando la técnica de UF. La remoción en aguas con HDOC fue de alrededor del 70% siendo muy superior a la remoción del 30% que se consiguió en aguas con LDOC. Se postula que esta diferencia es causada por la fuerza electrostática de la adsorción de materia orgánica natural (NOM) a la superficie de la membrana. La adsorción de NOM reduce la carga de la superficie de la membrana y aumenta la repulsión hacia arsénico cargado negativamente (Amy, 1998).

1.3 Membranas compuestas

Con el fin de mejorar las propiedades mecánicas y químicas de las membranas inertes y reactivas, se han desarrollado las membranas compuestas para diferentes aplicaciones. En estas membranas se tiene la combinación de dos materiales que pueden identificarse como entidades de diferente composición química y estructural. Las membranas compuestas se pueden obtener por precipitación-inmersión o precipitación- evaporación e incorporación del segundo sustrato a partir de matrices mixtas de materiales orgánicos e inorgánicos. Como ejemplo están las membranas formadas por partículas de zeolitas, cobalto, silica y níquel insertadas en matrices de polímeros orgánicos (Vankelekom, 1999; Yoshikawa 2000; Huang 2001; Park 2004; Yoon 2005).

Por efecto de la adición del agente modificador, la afinidad de la membrana se incrementa ya sea por la variación estructural promovida por el cambio en los fenómenos de transferencia de masa durante el proceso de síntesis o bien, por el incremento del efecto de solubilidad-difusión de los analitos a través del material. Las propiedades mecánicas también pueden ser modificadas, incrementando la resistencia del material a los cambios de presión del sistema.

En 2004, Anson y colaboradores prepararon membranas compuestas para la separación de gases (CO_2 y CH_4) a partir del copolímero acrilonitrilo–butadieno–estireno (ABS) y carbón activado en polvo por el método de evaporación y las probaron en un amplio intervalo de temperaturas y presiones. Se reportó un aumento simultáneo en la permeabilidad del CO_2 (40 – 600%) y la selectividad CO_2/CH_4 (40% - 100%) al aumentar la carga del carbón activado en las membranas. (Anson, 2004)

En el estado del arte de la nanotecnología se encuentra el desarrollo de nanoestructuras disponibles en macro superficies para crear materiales que combinen funcionalidad, alta selectividad y estabilidad; cuyas propiedades difieran apreciablemente respecto de las del material en el bulto. A este tipo de materiales se les considera bajo el término de nanocompuestos (Esteves, 2005; Kear, 1998; Min 2003).

Estrictamente las dimensiones del mismo no se encuentran dentro de la nanoescala (por debajo de los 100 nm); pero están formados por nanopartículas dentro de su estructura. Las características de los materiales en bulto pueden verse dramáticamente modificadas al incluir dentro de su estructura nanopartículas. Estas afectan propiedades como la rigidez del material, propiedades de adsorción, propiedades eléctricas, de conductividad, de quimiosorción etc. Del mismo modo, las nanoestructuras presentan áreas superficiales mayores que los materiales convencionales. (Schmidt, 2003)

Las nanopartículas como componentes dentro de soportes de materiales poliméricos en películas o en fibras, dan lugar a membranas nanocompuestas o nanocomposites con propiedades particulares y de amplio espectro de aplicación. En la última década se han desarrollado materiales membranales de estas características, introduciendo matrices poliméricas de diferentes naturaleza orgánica con nanopartículas de alumina, silicio, carbón, polímeros orgánicos funcionalizados y biomoléculas. (Pechar 2002; Pei, 2002, García 2004; Park 2004; Ballinas, 2004; Yoon 2005).

García y colaboradores reportan un aumento en la permeabilidad de membranas densas para la separación de gases (N_2 y CO_2) al utilizar membranas nanocompuestas preparadas a partir de Nylon-6 y nanopartículas de silica. En este trabajo se propone que el aumento en la permeabilidad es debido al volumen libre obtenido durante la incorporación de las nanopartículas, ya que estas alteran el empaquetamiento de las cadenas del polímero. Los patrones de difracción de rayos-X revelaron que la incorporación de las partículas de silica provocó modificaciones en la estructura de las cadenas poliméricas alterando el grado de cristalinidad en comparación con la del polímero puro (García,2004).

Uno de los materiales más utilizados para la generación de nanopartículas es el carbón. La obtención de nanotubos de carbón y nanopartículas carbonosas ha impactado en el desarrollo de dichos materiales, modificando exitosamente las propiedades del bulto (Frogly, 2003); Por ejemplo, los nanotubos de carbón presentan propiedades semiconductoras superiores al comportamiento como macro material, por lo que han sido empleados como modificadores adicionados a materiales plásticos específicos (Dresselhaus, 1998).

1.4 Carbón Activo

El término carbón activo designa un amplio espectro de materiales carbonáceos producidos comúnmente a partir de carbón mineral, lignito, cáscara de coco y madera, y que se diferencian fundamentalmente en su estructura interna (distribución de poros y superficie específica) así como en la presencia de ciertos grupos funcionales en su estructura. El carbón activo se produce específicamente para alcanzar una superficie interna muy grande (entre 500 - 1500 m²/g). Esta superficie hace que el carbón tenga una adsorción muy amplia e ideal. Las moléculas que se encuentran en una fase líquida se adsorben gracias a la interacción física que tienen con la superficie del carbón activo (Hassler, 1951).

La distribución de tamaño de poros y las características químicas de la superficie del carbón son los factores más importantes que afectan la capacidad de adsorción del mismo. Se considera que un tamaño de microporo promedio de 1.3 a 1.8 veces el diámetro del sorbato favorece la adsorción del mismo. Un tamaño menor provoca el rechazo por exclusión de tamaño. La presencia de oxígeno en la superficie en forma de grupos carboxílicos, hidroxifenoles y carbonilo-quinonas también tiene un efecto considerable en las propiedades del sorbente, se considera que el contenido de oxígeno y nitrógeno no debe exceder de 2 a 3 mmol/g (Lei, 2002).

La capacidad de adsorción de As en concentraciones elevadas del carbón activo ha sido ampliamente estudiada y comparada con otros sorbentes (Pokonova, 1998; USEPA 2000a; Daus, 2004). Algunos estudios muestran que el carbón activo por si solo no es un buen sorbente de As comparado con otros materiales como la alúmina, óxido de hierro e hidróxido de hierro granulado; sin embargo, al modificar el carbón activo con soluciones de cobre, zirconio, aluminio o hierro, las capacidades de adsorción varían en gran medida, convirtiéndolo en un material muy eficiente para la remoción del contaminante (Lorenzen 1995; Manju, 1998; Daus, 2004; Vaughan 2005). El carbón activado resulta altamente eficiente al remover arsénico en concentraciones de trazas.

La tendencia más pronunciada en la producción y estudio del carbón activo va dirigida al uso de materiales biológicos de desecho, como son la cascarilla de avena, las cenizas producidas en la combustión de aceite, las cortezas de coco, las cáscaras de cacahuates, las cascarilla de arroz, el bagazo de caña, etc. (Manju, 1998; Ahmedna, 2000; Pattnayak 2000;

Chuang 2005) como materia prima. Se ha encontrado que los carbones obtenidos a partir de estos materiales presentan características particulares de sorción, siendo en algunos casos muy superiores a aquellos de los carbones activos convencionales. Chuang y colaboradores (2005) evaluaron la capacidad de adsorción de un carbón activo preparado a partir de cascarillas de avena, encontrando capacidades de sorción de hasta 3.09 mg As /g.

La ventaja principal del carbón activo sobre otros sorbentes es el bajo costo de producción, y la posibilidad de modificación de sus características estructurales para mejorar su poder adsorptivo.

El interés de disponer de nanopartículas de carbón activo dentro de un material polimérico permite alcanzar los siguientes fines:

- a. Incremento en las propiedades mecánicas de la membrana con el uso de un material de bajo costo como modificador.
- b. Incremento en el área superficial disponible del carbón con el consiguiente aumento de sus propiedades adsorbentes. Es decir, aumento de su capacidad por unidad de volumen y de peso por efecto del tamaño de la partícula.

Por tanto, en la punta tecnológica de obtención de materiales nanocompuestos se encuentra el estudio de membranas nanocompuestas a partir de carbón activo para su utilización en procesos de separación de especies químicas de matrices complejas. (Ballinas 2004; Zhu 2000).

En la producción de las membranas nanocompuestas deben de regularse no sólo las variables de síntesis del polímero que conformará la macroestructura sino también controlar la síntesis y obtención de las nanopartículas. La reproducibilidad en la obtención de los nanomateriales es de gran importancia. La parte más importante a desarrollar estriba en el control de las dimensiones de las partículas y la estabilización química de las estructuras.

Existen básicamente dos métodos generales para la obtención de nanopartículas. El primero considera la formación del material mediante el auto ensamblaje de bloques del

material. Las nanopartículas son obtenidas por métodos de sol-gel (Murray, 1993) o técnicas de evaporación-condensación en atmósferas inertes subatmosféricas (Siegel, 1997). La segunda es mediante la formación de las nanopartículas a partir del material en bulto, utilizando métodos físicos (moliendas controladas) para obtener las características de las nanopartículas deseadas (Koch, 1989).

Los puntos críticos en la obtención de los nanomateriales son:

- a. Control del tamaño y composición de los nanomateriales
- b. Control de las interfases y de la distribución de los nanocomponentes dentro del material en bulto.

En el presente proyecto se utilizaron nanopartículas carbonosas provenientes de carbón activado granular, el cual fue sometido a un tratamiento de solvatación. Este método no es convencional en obtención de nanopartículas, por lo que es un desarrollo de conocimiento totalmente novedoso (Ballinas, 2004).

1.5 Caracterización de nanomateriales

Uno de los aspectos más importantes en la obtención de nanopartículas y nanomateriales es contar con los métodos de análisis que permitan elucidar sus características estructurales. Por tanto, los métodos de análisis de las superficies y de la distribución del tamaño de partícula son trascendentes en la síntesis y caracterización de los nanomateriales. Dentro de los equipos y técnicas más utilizadas se encuentran la dispersión de luz y difracción láser, el microscopio electrónico de transmisión (TEM, por sus siglas en inglés), el microscopio electrónico de barrido (SEM, por sus siglas en inglés) y el microscopio de fuerza atómica (AFM, por sus siglas en Inglés).

El microscopio de fuerza atómica desarrollado por Binning y colaboradores, permite la obtención de imágenes de muestras no conductoras, hasta escalas nanométricas (Binning, 1986). La mayor ventaja sobre el microscopio electrónico de transmisión es que no se requiere tratamiento previo, ni preparación de las muestras (Park, 2004). El apéndice A explica con mayor detalle las características principales del AFM y las técnicas de análisis utilizadas en el presente trabajo.

En la actualidad el estudio de materiales de dimensiones nanométricas se encuentra en pleno desarrollo, por lo que existen numerosas publicaciones donde se mencionan los problemas para la caracterización precisa de estos materiales. (Liu, 2004; Du, 2004; Garrigue, 2004; Bandyopadhyaya, 2004).

Dependiendo de su composición, del solvente en que se estabilicen o de la matriz en donde se dispersen, estos materiales pueden aglomerarse en diferentes proporciones. Du y colaboradores sintetizaron p-aminofenol a partir de p-nitrofenol sobre catalizadores de níquel de dimensiones nano. La caracterización de los catalizadores de níquel se llevó a cabo por dispersión de luz y análisis de imágenes del microscopio de barrido electrónico (SEM). Ellos observaron en las micrográficas de SEM aglomerados de las partículas de níquel, y reportan que los datos obtenidos del equipo de dispersión de luz corresponden al tamaño de los aglomerados y no al tamaño de las partículas nanométricas (Du, 2004).

En el intento de conseguir nanopartículas de carbón coloidales, se ha propuesto un método basado en la espontánea y fuerte quimisorción de polioxometalatos (POM) en las

superficies de carbón, utilizando un baño de ultrasonido para disminuir el tamaño de los agregados (Garrigue, 2004). En este trabajo lograron obtener partículas del rango nanométrico en una solución estable después de varias horas en ultrasonido. Los resultados de difracción de luz y análisis de imágenes de SEM fueron concordantes, sin embargo el uso de POM modificó la superficie de las partículas de carbón.

La polimerización por miniemulsión ha sido utilizada exitosamente para la estabilización de diferentes tipos de nanopartículas, como nanotubos de carbón (Barraza, 2002), cerámicos (Erdem, 2000a; Erdem, 2000b), partículas magnéticas (Xu ,2004; Liu,2004; Willert, 2001), y negro de carbón (Bechthold, 2000; Tiaras, 2000). Esta técnica permite la distribución de pequeñas concentraciones de nanopartículas dentro de matrices independientes en la escala nanométrica. López-Martínez y colaboradores proponen la polimerización por miniemulsión, en la presencia de nanopartículas como un procedimiento adecuado para la producción de un látex nanométrico estable, con las partículas de carbón activado fina y homogéneamente distribuidos en partículas de poliestireno. (López, 2006)

La obtención de este látex estable es prueba indirecta de la presencia de partículas de carbón de orden nanométrico.

1.6 Caracterización de membranas

Es fundamental conocer la relación entre la estructura y el desempeño de las membranas para lograr cualquier progreso en el uso de la tecnología de membranas. En la última década se han investigado un gran número de técnicas de caracterización para membranas, pero ninguna provee de suficiente información cuando se utilizan individualmente. Los mejores resultados se obtienen utilizando varias técnicas simultáneamente y comparando sus resultados (Gumi,2003). Entre las características más importantes a considerar se encuentran aquellas relacionadas con la superficie activa y todas aquellas que se relacionen con la morfología y resistencia mecánica. Estas propiedades serán determinantes en la eficiencia del proceso de separación y en la vida útil de las mismas, teniendo un impacto directo en el costo del proceso en general.

Dentro de los métodos recientemente desarrollados para la caracterización de membranas, especialmente para la morfología superficial, el microscopio de fuerza atómica ha ganado especial atención por su capacidad de obtener grandes cantidades de información de las muestras en un simple escaneo (Stamatialis, 1999; Kulbe, 2000, 2004). Datos de rugosidad, tamaño de poro, tamaño de nódulo, materiales compuestos y morfología en general que se obtienen mediante esta técnica son de importancia en la caracterización de membranas.

El flujo y la retención característica de las membranas de UF y NF son determinadas en buena medida por la morfología interna. El flujo depende de la densidad de poros y el espesor, mientras que la selectividad depende del tamaño de poros. Para lograr predecir la selectividad de una membrana con confianza significativa, es necesario saber también la distribución de tamaños de poros, además del tamaño de poro promedio. Por si solo, el peso de corte molecular (MWCO por sus siglas en inglés; Molecular weight cut-off), que es el peso molecular de un soluto en el cual se puede obtener un 90% de separación y el tamaño de poro promedio no es suficientes para predecir la selectividad de una membrana.

Existen varias técnicas bien reconocidas para la determinación de la distribución de tamaño y el tamaño de poro promedio, entre las que se encuentran, la técnica de punto de burbuja, la porosimetría de mercurio, el transporte de solutos, la permoporimetría, y la termoporimetría. La mayoría de ellas han sido explicadas con detalle en un artículo de revisión reciente (Nakao, 1994).

1.6.1 Termoporometría

La termoporometría es una técnica para obtener la distribución de tamaño de poros, basado en la depresión de la temperatura de fusión de materiales dentro de pequeños poros (Brun, 1977). El Apéndice B describe los detalles del método de análisis, el cual es especialmente adecuado para el estudio de muestras hinchadas, a pesar de que la precisión de los valores absolutos de tamaño de poros obtenidos por esta técnica es alta para películas de celulosa, esta distribución ha estado en debate (Hay, 2000).

Es posible obtener valores confiables para la distribución de tamaño de poros, y los resultados de distintas muestras pueden relacionarse con las condiciones de preparación de las membranas. El mérito principal de esta técnica es que la estructura de los poros puede ser medida en un ambiente húmedo en el cual son usadas las membranas, y el cambio de estructura durante la preparación y la observación es mínima (Zhao, 2000).

Durante las últimas dos décadas, la termoporometría se ha utilizado para la caracterización de varios sólidos porosos de estructura desordenada (Beurroies, 2004; Salle 2007), y en diferentes tipos de membranas porosas (Zeman, 1987; Cuperus, 1992; Ishikiriyama, 1995).

En la caracterización de membranas asimétricas, se encontró que la termoporometría detectaba los macroporos en las capas inferiores a la superficie activa, por tanto, se reportan valores un orden de magnitud mayores que aquellos estimados previamente para el radio de los poros funcionales en la superficie activa (Zeman, 1987).

Ishikiriyama y colaboradores trabajaron con membranas simétricas de diferentes materiales en forma de fibras huecas para riñones artificiales y sus resultados estuvieron de acuerdo con resultados obtenidos a partir de permeabilidad al agua (Ishikiriyama, 1995a y 1995b).

1.6.2 Transporte de solutos

En un número considerable de estudios se ha examinado la relación entre la separación de diferentes solutos y su tamaño, en un intento de obtener información sobre la distribución del tamaño de poros de membranas. En varios de estos estudios se encontró que la distribución de tamaño de poro correspondía a una distribución log-normal (Mireles, 1995; Sing, 1998; Gumi, 2003; Ameri, 2004).

Estudios dirigidos por Kulbe y Matsuura para caracterizar membranas de ultrafiltración han utilizado polietilenglicol (PEG) y óxido de polietileno (PEO) de diferentes pesos moleculares, como solutos para las pruebas de retención. Sus resultados de peso molecular de corte, tamaño de poro medio y porosidad de superficie han sido corroborados por otras pruebas como el análisis de imágenes de AFM (Sing, 1998; Gumi, 2003). En el Apéndice C se explican los principios utilizados para el análisis de los datos en estos experimentos.

Estudios realizados por Ameri y colaboradores (2004), en membranas de fibras huecas para el tratamiento de aguas, donde se utilizaron PEG y POE para los experimentos de transporte de solutos, muestran la tendencia de estas membranas a presentar tamaño de poro que corresponden a distribuciones log-normal, con coeficientes de correlación $r^2 \geq 0.90$. Sin embargo la importancia de utilizar estos solutos para los experimentos de transporte de soluto en ausencia total de iones ha sido discutida y estudiada por otros autores (Bouranene, 2007), ya que la presencia de iones en la solución de alimentación provoca una deshidratación parcial en las moléculas de PEG lo que decrece sus coeficientes de retención, resultando en el cálculo de tamaño de poros más pequeños que los reales.

II. OBJETIVO

Desarrollar membranas compuestas para filtración a partir de triacetato de celulosa y partículas de carbón activo para su valoración en la remoción de arsénico en agua potable.

2.1 Objetivos Particulares

- Sintetizar y caracterizar nanopartículas de carbón activo por medio de solvatación química.
- Preparar membranas compuestas utilizando diferentes condiciones de temperatura y humedad.
- Evaluar de los cambios en la morfología y en las propiedades mecánicas de las membranas obtenidas, así como determinar la distribución de tamaño de poro mediante técnicas analíticas de vanguardia.
- Muestreo de pozos de la región de Meoqui con alto contenido de arsénico.
- Caracterizar la calidad del agua para el establecimiento de los intervalos de concentraciones a manejar en el agua sintética.
- Determinar las variables hidrodinámicas óptimas para la puesta a punto del proceso de remoción de arsénico en continuo.
- Evaluar del efecto de las variables de síntesis en la permeabilidad de las membranas en el proceso.

2.2 Hipótesis

Las membranas compuestas obtenidas serán capaces de rechazar concentraciones trazas de arsénico en agua potable, siendo la remoción efecto de un proceso híbrido de exclusión de tamaño y adsorción del arsénico en las partículas de carbón activado.

2.3 Justificación de la pertinencia

La problemática en la región sur del Estado de Chihuahua debido a la presencia de arsénico en los pozos en concentraciones traza, se ha pretendido resolver mediante la instalación de unidades de tratamiento de agua por ósmosis inversa. Sin embargo el alto costo de las membranas comercialmente disponibles resulta casi prohibitivo para su uso constante en poblaciones rurales de bajo nivel económico. El desarrollo de membranas a partir de materias primas económicas que igualen o mejoren la eficiencia de remoción de las membranas de ósmosis inversa, permitirá que este tipo de tratamiento se aplique en regiones con la necesidad de potabilización de agua a bajo costo.

2.4 Contribuciones y aportaciones científicas

La obtención de nanopartículas de carbón activado por medio de solvatación química.

La incorporación de nanopartículas de carbón activado de forma homogénea en una matriz polimérica, preparadas por evaporación de solvente.

La obtención de materiales novedosos, compuestos con propiedades mecánicas superiores y de bajo costo para procesos de filtración en membrana.

La caracterización de cada uno de los materiales por medio de técnicas instrumentales de vanguardia.

La evaluación de dichas membranas en procesos de filtración.

III. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

Se obtuvieron partículas de carbón activo del menor tamaño posible, a partir de carbón activo granular comercial y se caracterizaron por medio de técnicas microscópicas (SEM, TEM y AFM), adsorción de nitrógeno y dispersión de luz. Se preparó un látex por medio de polimerización por miniemulsión y se analizó por microscopia electrónica (SEM y TEM) para corroborar la presencia de nanopartículas de carbón.

Utilizando las partículas obtenidas, se prepararon membranas compuestas siguiendo un diseño de experimentos de 3 factores. Las membranas se analizaron por diferentes técnicas (SEM, AFM, Angulo de contacto, Termoporometría, Transporte de solutos, DSC, DMA, e isothermas de adsorción de vapor de agua a 98% de Hr), para obtener parámetros de estructura, morfología, módulos de resistencia mecánica y características hidrodinámicas. Se seleccionaron las membranas con mejores propiedades para las pruebas de permeabilidad al arsénico en aguas sintéticas.

Se analizaron muestras de pozos reportados por la JCAS como de alto riesgo por su concentración de arsénico. Se tomaron muestras de 8 pozos en los meses de Abril, Julio y Septiembre del 2005. La Figura 3 muestra el diagrama de flujo propuesto para el desarrollo experimental.

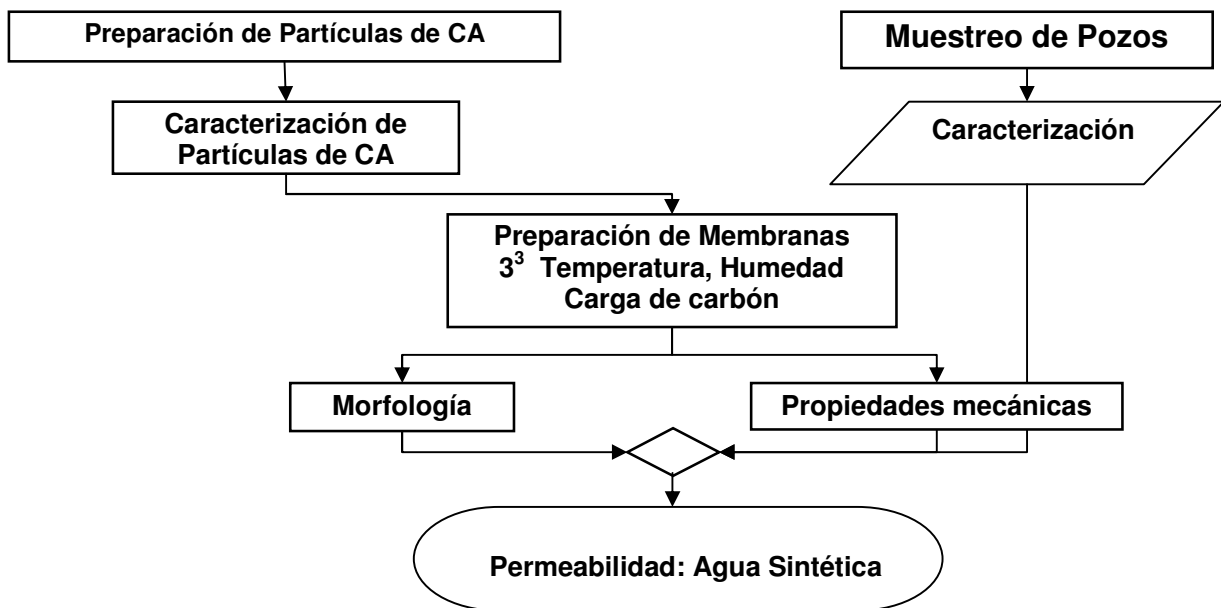


Figura 3. Diagrama de Flujo de la metodología.

3.1 Preparación de nanopartículas de carbón activo

Se trituró carbón activado granular Carbochem LQ 1000 en molino de bolas de acero por 10 minutos. Las partículas obtenidas (de menos de 5 μm) fueron suspendidas en tetrahidrofurano (THF) en una relación de 0.1 g por 50 mL, durante 96 horas, manteniendo en agitación constante bajo campana de extracción. Las partículas fueron lavadas con etanol y secadas en horno a 50 °C durante 12 h.

3.2 Caracterización de Partículas de Carbón Activo

3.2.1 Área superficial y tamaño de poro.

Se colocó una muestra de partículas de carbón en una celda de vidrio y se sometió a vacío durante 12 horas. La determinación de las isothermas de adsorción de N_2 a 77K se llevó a cabo en el equipo AutoSorb-1, QuantaChrome. El volumen total de poros se determinó a partir del volumen adsorbido a la máxima presión relativa, alcanzada por la isoterma de adsorción (de 0.05 – 0.99). El área superficial específica se calculó por la técnica de Brunauer Emmett y Teller (BET).

3.2.2 Determinación de tamaño de partícula por TEM

Se suspendieron partículas de carbón activado en una solución de hexametáfosfato de sodio al 1.5 % y se colocaron en una rejilla par obtener imágenes en el microscopio electrónico de transmisión (TEM). La obtención de la distribución del tamaño de partícula se realizó con el análisis de imágenes obtenidas, por el software IFME® Torras C., Registered software 02/2003/3395, España.

3.2.3 Determinación de tamaño de partícula por dispersión de luz.

La distribución del tamaño de partícula se realizó en el equipo de Dispersión de luz “Master Sizer MS2000” (Malvern Instruments). Se utilizaron etanol y una solución de hexametáfosfato de sodio al 1.5 %, en una relación de 0.01 g mL^{-1} de solución como dispersantes. Los índices de difracción utilizados fueron: 1.33 para el agua, 0.78 para el etanol, y 1.42 para el carbón activado. Las partículas se introdujeron al equipo dispersas en los distintos solventes después de lavar las mangueras del equipo con el solvente a utilizar.

3.2.4 Preparación de mini-emulsión.

Se mezclaron 0.05 g de partículas de carbón con 0.18 g de lauril sulfato de sodio como surfactante, 0.83 g de hexadecano como co-surfactante y 0.2 g de AIBN como iniciador de la polimerización en 20 mL de estireno. Esta mezcla se dispersó en ultrasonido por 15 minutos, manteniendo siempre una temperatura entre 5 y 10 °C con hielo. Se tomaron algunas gotas de esta dispersión para ser observadas en el microscopio electrónico de barrido.

Las partículas dispersas en el monómero se mezclaron con 80 mL de agua y se agitaron en ultrasonido durante 45 minutos, los primeros 15 minutos con flujo directo de argón para desplazar el oxígeno y el resto del tiempo manteniendo una atmósfera inerte. La polimerización se llevó a cabo a 60°C en agitación constante durante 3 horas. Del látex obtenido se tomaron imágenes en el microscopio electrónico de transmisión y en el microscopio electrónico de barrido.

3.3 Preparación de Membranas compuestas

Utilizando las partículas de carbón activo obtenidas en la solvatación, se prepararon membranas siguiendo un diseño de experimentos de 3 factores, donde la humedad relativa, la temperatura y la carga de carbón se variaron en 3 niveles: 10, 40 y 70 %HR, 35, 45 y 55°C y 0, 1 y 3 % p/p de carga de carbón con respecto al triacetato de celulosa, utilizando una cámara de temperatura y humedad controlada (Shell Lab). El triacetato de celulosa se disolvió en cloruro de metileno (3.3 % p/v). El carbón activo se mantuvo en constante agitación en cloruro de metileno a 25 °C durante 24 h. Las soluciones se mezclaron para obtener las concentraciones deseadas y se vaciaron en moldes de vidrio, hasta alcanzar una altura de 4mm, para llevar a cabo la evaporación en las diferentes condiciones

Se prepararon un mínimo de 9 membranas para cada condición de Temperatura y Humedad, para la realización de todos los experimentos de filtración y los diferentes análisis de estructura y morfología.

3.4 Análisis de la superficie de Membranas

3.4.1 Imágenes de SEM

Las membranas producidas fueron fracturadas en nitrógeno líquido para su posterior tratamiento en el sistema de recubrimiento de oro (Denton Desk-II Gatan), esto como pretratamiento para ser observadas en el microscopio de barrido electrónico (SEM, JEOL JSM 5800-LV). El análisis microscopio se realizó a 10 kV. Las imágenes obtenidas por la señal de electrones secundarios fueron analizadas por el software IFME® para la obtención de datos numéricos.

3.4.2 Determinación del ángulo de contacto

La medición de ángulo de contacto se llevó a cabo en un analizador de ángulo de contacto dinámico y tensión superficial (First Ten Angstroms FTA 200), a temperatura ambiente. Este equipo utiliza la técnica de “forma de gota” para el cálculo del ángulo de contacto. Las mediciones se realizaron en 10 zonas diferentes de cada membrana, se reportan valores medios de las repeticiones.

3.4.3 Análisis de Imágenes del AFM

Las imágenes en AFM se obtuvieron utilizando un microscopio de fuerza atómica Nanoscope IV de Digital Instruments® (Santa Bárbara, CA). Las muestras se montaron en un disco de acero inoxidable con cinta adhesiva y se colocaron en un porta-muestras.

Se obtuvieron imágenes en el modo de tapping utilizando puntas suaves de fósforo recubiertas de sílice modelo RTESP (Veeco®), las cuales tienen un rango de frecuencia de oscilación óptima entre 276 y 316 kHz. Se utilizaron velocidades de barrido en el intervalo de 2-3 Hz. Los parámetros, especialmente la altura de partida, la amplitud y la retroalimentación se ajustaron para obtener las mejores resoluciones. Para cada muestra, se tomaron imágenes en diferentes puntos para obtener datos confiables. Se tomaron las señales de salida correspondientes a la altura y al contraste de fases. Los análisis de rugosidad de las imágenes se realizaron con el software Nanoscope 5.30r3sr3®.

3.5 Análisis de Esfuerzo / Deformación y Cedencia

Las propiedades mecánicas de algunas de las membranas, fueron estudiadas en el equipo para Análisis Dinámico Mecánico DMA-RSIII (TA Instrument®), aplicando esfuerzo de tensión. Se midió la máxima deformación a la ruptura y se obtuvieron resultados como función del esfuerzo aplicado (25 °C y velocidad de extensión de 0.005 mm s⁻¹). Las dimensiones de las muestras (n=3) fueron de 8 mm de largo y 0.384 mm² de área transversal.

Para la medición de cedencia-recuperación se aplicó una fuerza constante equivalente para obtener un esfuerzo de tensión de 1.5x10⁸ dinas cm⁻² durante 15 minutos ($F = \sigma * A$), con un tiempo para la recuperación de 30 minutos, en esta prueba se obtuvieron los porcentajes de deformación inicial de las muestras.

3.6 Caracterización Calorimétrica y Mecánico-Dinámica de las Membranas

3.6.1 Calorimetría de barrido Diferencial con temperatura modulada (MDSC)

Se realizaron mediciones de MDSC utilizando un equipo 2920 TA Instruments®. Se tomaron muestras de aproximadamente 5 mg. Todas las muestras se sellaron en platos de aluminio. Las muestras fueron sometidas a un proceso de “borrado de memoria térmica” previo al análisis por MDSC, el cual consistió en un calentamiento de la muestra desde la temperatura ambiente hasta 150 °C (temperatura inferior a la temperatura de transición vítrea) con una rampa de 10 °C /min. El MDSC se llevó a cabo en un rango de temperatura de 50 a 310 °C con una rampa de velocidad de 5 °C/min y una variación en el modulado de 1 °C/60 s. Las mediciones se realizaron en atmósfera de argón con un flujo de 150 cm³min⁻¹.

Todos los datos obtenidos de los análisis por MDSC se procesaron con el software Universal Analysis 2000 V3.0G de TA Instruments®, para la obtención de valores de entalpía, así como las temperaturas de transición.

3.6.2 Análisis Mecánico Dinámico con Barrido de Temperatura

Se realizaron pruebas de barrido de temperatura en el equipo para análisis mecánico dinámico RSA III (TA Instruments®). El equipo se calibró de acuerdo a los procedimientos especificados por el fabricante. Los módulos de almacenamiento (E'), pérdida (E'') y pérdida de tangente ($\tan \delta$) fueron registrados con la herramienta tensión para películas, lo cual se considera apropiado para la configuración de las muestras. Estos parámetros se midieron a 6.28 rad s^{-1} (Hz), en el rango de temperatura de 90 a 260 °C con una rampa de calentamiento de 5 °C min^{-1} . La deformación inicial se ajustó a 0.1%, la fuerza estática inicial a 38 g y la distancia entre sensores a 8 mm. Todos los datos obtenidos se analizaron en el software, TA Orchestrator V.7.0.8.23 de TA Instruments®.

3.7 Caracterización de porosidad de las membranas

3.7.1 Termoporometría

Las mediciones se realizaron utilizando un calorímetro de barrido diferencial (DSC) 92-Steram, con un accesorio de enfriamiento controlado para enfriar la celda a -80°C. Las películas humectadas de la muestra (de 5 a 10 mg) se sellaron en celdas de aluminio. La temperatura se disminuyó rápidamente a -80 °C, y se mantuvo así por varios minutos para congelar completamente el agua, esto fue evidenciado por la presencia de un pico exotérmico. A continuación las muestras fueron calentadas (a una velocidad de 5 °C min^{-1}) hasta -0.15 °C y esta temperatura se mantuvo por 1200 segundos (tiempo suficiente para que el agua congelada dentro de los poros se fundiera). Las muestras se enfriaron a la misma velocidad hasta -80 °C, y como paso final se calentaron a una velocidad de 10 °C min^{-1} para registrar la fusión del total del agua.

Se realizaron corridas con diferentes velocidades de enfriamiento/calentamiento y agua en exceso en la celda. La línea base del instrumento se revisó utilizando dos celdas vacías, la temperatura y el flujo de calor se calibró con agua destilada. Al completar las mediciones en el DSC, las muestras fueron pesadas para comprobar que no se hubiese perdido agua durante el experimento. Las celdas fueron perforadas y las muestras se secaron en estufa hasta peso constante. Para obtener las gráficas de distribución de tamaño de poro los valores obtenidos en los termogramas fueron analizados según se explica en el Apéndice B.

3.7.2 Transporte de Solutos

Los experimentos se realizaron en la celda de flujo en continuo (SEPA GE-Osmonics®) la cual operó a presión y temperatura constante. El área activa de las membranas fue de 0.0266 m². En todos los experimentos se mantuvo una temperatura de 25 - 26 °C y 1.4 MPa (14 bares).

Se utilizaron polietilenglicol (PEG) con pesos moleculares de 200, 1,000, 8,000, 20,000 y 35,000 g/mol y óxido de polietileno (PEO), con pesos moleculares de 100,000 y 200,000 g/mol, como solutos en las soluciones de alimentación. La concentración inicial fue de 200 ppm. Los experimentos de separación de PEG/PEO se realizaron empezando con el soluto de menor peso molecular. El sistema fue totalmente lavado con agua destilada entre cada corrida. Para determinar el espesor de las membranas se tomaron imágenes del corte transversal de las membranas en el microscopio electrónico de barrido. El contenido de PEG/PEO en las soluciones de alimentación y permeado fueron determinados utilizando un método analítico por espectrometría UV-Visible, el cual se detalla a continuación.

3.7.2.1 Determinación de PEG/PEO por espectrometría UV-Visible

Se prepararon dos soluciones: la primera de BaCl₂ al 5% (p/v) en 100 mL de HCl 1 N. la segunda disolviendo 1.27 g de I₂ en 100 mL de solución de KI (p/v) al 2%, la cual se diluyó posteriormente 10 veces. Se añadió 1 mL de cada una de las dos soluciones a 4 mL de la solución muestra. Se dejó reaccionar durante 15 minutos a temperatura ambiente para desarrollar el color y la absorbancia se leyó utilizando un espectrómetro a una longitud de onda de 535 nm.

3.7.3 Análisis de Imágenes del AFM

Para el análisis de las imágenes y la obtención de datos de distribución de tamaño de poro se tomo la señal de salida correspondientes a la altura, la cual fue invertida con una herramienta del software Nanoscope 5.30r3sr3® y posteriormente analizada para la obtención de gránulos. Los datos obtenidos de tamaño de poros fueron analizados de acuerdo al método descrito en el Apéndice A.

3.8 Aumento de peso al 98% de Humedad Relativa.

Las isotermas de adsorción de vapor de agua se obtuvieron en un equipo de termogravimetría TGA Q-5000 (TA Instruments). Muestras de las membranas de aproximadamente 5 mg se secaron a 35 °C y 0% de humedad relativa hasta que la variación de peso fuera menor del 0.001% por 10 minutos. La isoterma de adsorción se registró a 25 °C y 98% de humedad relativa, con los mismos criterios de estabilización de peso.

3.9 Propiedades Hidrodinámicas

Los flujos de permeado (F) de agua se midieron en una celda de flujo en continuo (SEPA GE-Osmonics®) la cual operó a presión constante y temperatura de 25°C ± 1.5°C. El área de las membranas fue de 0.0266 m², y se utilizaron presiones de 1.0, 1.2 y 1.4 MPa (10,12 y 14 bar).

Se utilizaron 2 tipos de pre-tratamiento, el primero con agua destilada durante 2 horas, y el segundo poniendo la membrana con la superficie activa hacia la entrada de flujo durante 1 hora y después volteando la membranas para que la superficie activa sirviera de salida del flujo. El tiempo de operación fue de un mínimo de 8 horas para cada membrana.

3.10 Muestreo de pozos y caracterización del agua

Se tomaron muestras de 9 pozos de la región de Meoqui Chihuahua, los cuales fueron señalados por la Junta Municipal de Agua y Saneamiento como de alta concentración de metales.

Las muestras de agua se tomaron directamente de los pozos siguiendo los procedimientos oficiales marcados en la norma NOM-127-SSA1-1994. La determinación de parámetros de calidad, como alcalinidad, cloro, color, dureza, nitratos, sólidos totales suspendidos (STS), sólidos totales disueltos (STD), pH, turbidez, contenido de sulfatos y conductividad fueron realizados siguiendo la metodología descrita en la normativa.

La Tabla 2 muestra los parámetros analizados, los límites de acuerdo a la norma NOM-127-SSA1-1994 y las referencias de los métodos utilizados.

TABLA 2. PARAMETROS DE CALIDAD DE AGUA

Parámetro	Unidad	Limite *	Método	Referencia
pH		6.5-8.5	Electrométrico	NMX-AA-008-SCFI-2000
Alcalinidad	mgL ⁻¹ CaCO ₃	N.E.	Potenciométrico	NMX-AA-007-SCFI-2000
Cloro	mgL ⁻¹ Cl	250	Argentométrico	NMX-AA-073-SCFI-2001
Color	UC	20	Colorimétrico	NMX-AA-045-SCFI-2001
Conductividad	µScm ⁻¹	N.E.	Electrométrico	NMX-AA-093-SCFI-2001
Dureza total	mgL ⁻¹ CaCO ₃	500	Volumétrico	NMX-AA-072-SCFI-2001
Dureza del Ca	mgL ⁻¹ CaCO ₃	N.E.	Volumétrico	SM-3500 CA b 1998
STD	mgL ⁻¹	1000	Gravimétrico	SM-2540 C-1998
STS	mgL ⁻¹	N.E.	Gravimétrico	NMX-AA-034-SCFI-2001
Turbidez	NTU	5	Nefelométrico	NMX-AA-038-SCFI-2001

*NOM-127-SSA1-1994.

N.E.= No específico; SM= Método estándar; NMX=Norma Mexicana.

Para la determinación de alcalinidad se utilizó un potenciómetro calibrado. Se preparó una solución estándar de ácido sulfúrico para el análisis volumétrico, la alcalinidad se reporta como mg L⁻¹ de CaCO₃. El cloro se analizó por titulación con una solución estándar de nitrato de plata, y se reporta como mg L⁻¹.

El color se midió utilizando un colorímetro (Hellige), con un tubo de Nessler, es una medida relativa al contraste con agua destilada y se reporta como UC (unidades de color). La dureza se determinó por titulación de EDTA, y se reporta como mg L⁻¹. Los nitratos se calcularon por análisis espectrométrico a λ 220 nm. Los sólidos totales solubles (STS) se determinaron por análisis gravimétrico de las muestras previamente filtradas en un filtro 934-AH.

Los sólidos totales disueltos (STD) se determinaron por análisis gravimétrico en las soluciones filtradas. Los sulfatos y la turbidez se determinaron utilizando un nefelómetro (Hellige). La conductividad se midió con un conductímetro (Corning 316). Todos los reactivos que se utilizaron fueron de grado analítico.

La concentración de arsénico se determinó independientemente en dos laboratorios. El Laboratorio de Ingeniería Sanitaria de la Facultad de Ingeniería y el Laboratorio de Química Analítica III de la Facultad de Químicas de la Universidad Autónoma de Chihuahua. En ambos casos el análisis se realizó por medio de un generador de hidruros acoplado a un espectrómetro de absorción atómica, a una longitud de onda de 193.7 nm, apertura de 0.7, flujo de argón de 50 mL min⁻¹. La velocidad de la bomba se estableció en 120 rpm.

3.11 Permeabilidad al arsénico

Se utilizó la celda de flujo continuo en las mismas condiciones que los experimentos de filtración de solutos. Se prepararon soluciones de arsénico sintéticas de 100, 300 y 500 ppb. La concentración de arsénico se determinó en el flujo de permeado y retenido para el balance de materia, por medio de un generador de hidruros acoplado a un espectrómetro de absorción atómica AAnalyst 800, Perkin Elmer.

3.12 Preparación y caracterización de una membrana optimizada

Tomando en cuenta todos los resultados obtenidos, se preparó una membrana compuesta de triacetato de celulosa y 1% de carga de partículas de carbón, a 35 °C y 70% de humedad relativa. En esta ocasión, tanto el triacetato de celulosa como las partículas de carbón se disolvieron en cloruro de metileno (3.3 % p/v), y se mantuvieron en constante agitación en un baño de ultrasonido a 25 °C durante 3 horas. La solución completamente homogenizada se vació en un molde de vidrio, hasta alcanzar una altura de 2mm, (50% menos volumen que en las primeras membranas) para llevar a cabo la evaporación.

Se prepararon 6 membranas en las mismas condiciones y se nombraron 35Sd. La caracterización de estas membranas se realizó de la misma manera que se explicó previamente, en las técnicas de DMA, MDSC, termoporometría, transporte de soluto, propiedades hidrodinámicas, aumento de peso al 98% de humedad relativa y remoción de arsénico.

IV. RESULTADOS y DISCUSIONES

4.1 Tamaño de poro y área superficial de partículas de carbón

Del análisis matemático de los datos registrados durante la isoterma de adsorción de nitrógeno se obtuvo un valor de $1058 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ para el área superficial y un tamaño de poro promedio de 5.75 \AA . El área superficial obtenida es consistente con el valor indicado por la casa comercial de $1,000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Un tamaño de microporo promedio de 1.3 a 1.8 veces el diámetro del sorbato favorece la adsorción del mismo (Lei, 2002); el valor del tamaño de poro promedio obtenido es adecuado para la adsorción del ion arsenato, el cual tiene un diámetro de 4.2 \AA (Dean, 1999).

4.2 Determinación de tamaño de partícula por análisis de imágenes de TEM

Se tomaron 4 imágenes de partículas de carbón activo en una resolución de 2,000 X, la Figura 4 muestra una de estas imágenes. Mediante el análisis con el programa IFME[®], se calculó en 1.6 \mu m el tamaño promedio de partícula. Sin embargo en imágenes con mayor resolución, no es claro si las partículas son del orden de micrómetros o en realidad se trata de aglomerados de partículas más pequeñas. La Figura 5 (imagen de TEM a 11,500 X) muestra una partícula de aproximadamente 200 nm obtenida en la solvatación.

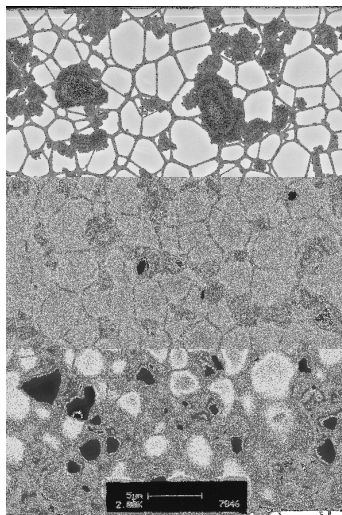


Figura 4. Imagen de TEM de partículas de carbón activo, obtenidas a 96 h de solvatación en THF. 2,000 X.

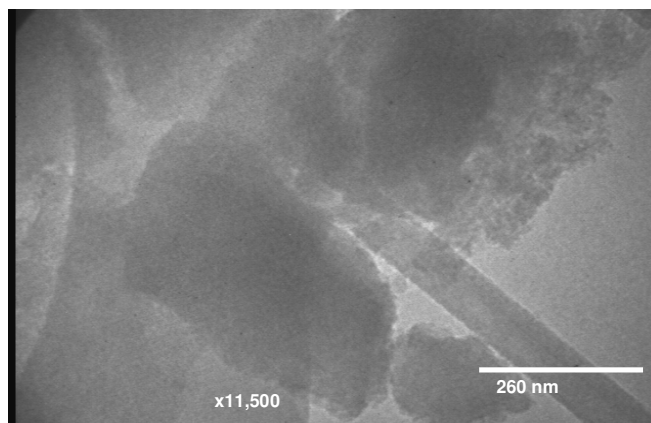


Figura 5 . Imagen de TEM, partículas de carbón activado. 11,500 X.

4.3 Determinación de tamaño de partícula por dispersión de luz.

El tamaño de partícula de carbón activado según los datos obtenidos en el equipo Mastersizer se muestra en la Tabla 3. El tamaño promedio de partícula sufrió una significativa disminución en las muestras que fueron sometidas al proceso de solvatación con THF. El valor obtenido al utilizar hexametáfosfato de sodio como dispersante, concuerda con los resultados de los análisis de las imágenes de TEM. Pero de nueva cuenta estos resultados no se encuentran dentro de la estricta escala “nano” (por debajo de 100 nm).

El uso de etanol provocó un mayor aglomeramiento de las partículas. Este efecto de un aparente aumento en el tamaño de las partículas al utilizar diferentes solventes ha sido frecuentemente reportado (Liu, 2004; Du, 2004; Garrigue, 2004; Bandyopadhyaya, 2004). Es por esta razón que se recomienda utilizar métodos alternos para la caracterización del tamaño de partículas en la escala nanométrica.

TABLA 3. DISTRIBUCIÓN DE TAMAÑO DE PARTÍCULAS, OBTENIDOS POR DISPERSIÓN DE LUZ.

Suspensión	Distribución de tamaño de partícula (80%) μm	Tamaño promedio [μm]
Antes de THF	Dispersante 1.89 - 33.58	8.52
Después de THF	Dispersante 0.6 - 25.48	1.6
	Etanol 33.35- 89.76	42.6
	Agua 45.8 - 220	98.4

4.4 Preparación de un látex por Mini-emulsión.

Las partículas de carbón solvatadas en THF fueron exitosamente dispersadas en la mezcla de estireno y surfactantes al aplicar ultrasonido por 15 minutos. En el microscopio electrónico de barrido fue posible observar algunas de estas partículas, la Figura 6 muestra imágenes obtenidas por SEM de algunas partículas. Se puede observar que se encuentran presentes partículas de dimensiones nanométricas, así como partículas en la escala micrométrica.

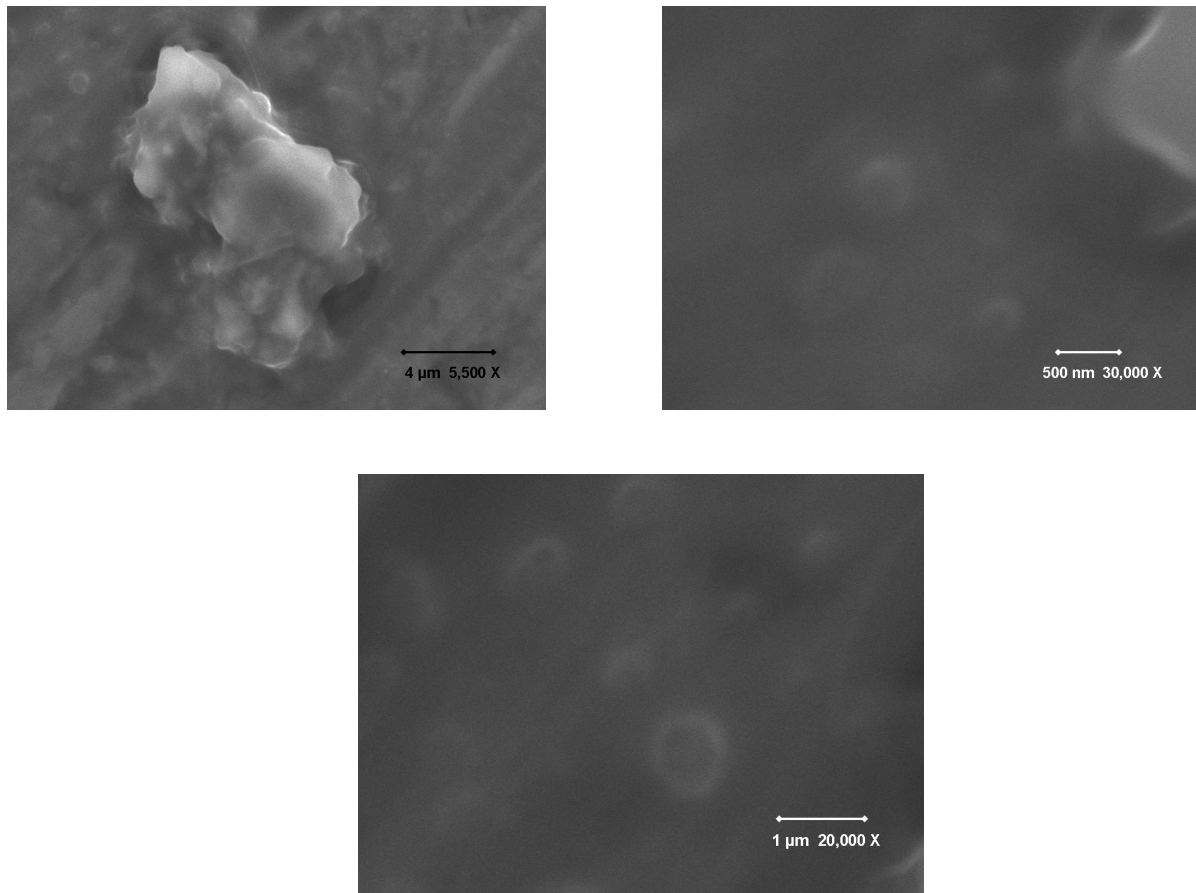


Figura 6. Imágenes de MEB de partículas de carbón activado después del proceso de solvatación en THF, dispersas en estireno y surfactantes.

Seguendo la metodología descrita fue posible obtener un látex estable con partículas de poliestireno de menos de 100 nm de diámetro. La Figura 7 muestra una micrografía del SEM donde se aprecian estas esferas de poliestireno. Es importante hacer notar que algunas de las partículas de carbón no se integraron en la miniemulsión, y se precipitaron durante el proceso de polimerización, lo cual indica que estas partículas de CA son de tamaño mayor de 100 nm.

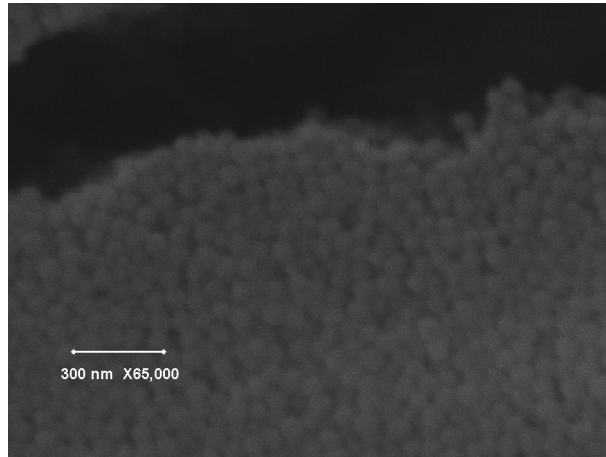


Figura 7. Imagen de MEB de partículas de látex de poliestireno.

La Figura 8 muestra una micrografía del microscopio de transmisión electrónico donde se puede distinguir el encapsulamiento de nanopartículas de CA en las esferas de poliestireno. Lo cual sirve como prueba adicional de que se lograron obtener partículas del orden nanométrico durante la solvatación del carbón activado en THF.

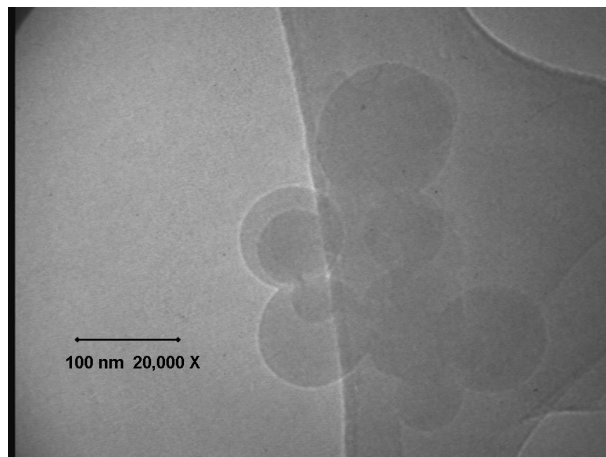


Figura 8. Imagen de TEM de partículas de látex de poliestireno.

4.5 Imágenes de SEM.

Las Figuras 9, 10 y 11 muestran imágenes representativas de SEM de la superficie de las membranas obtenidas en las distintas condiciones de síntesis. Se observa que todas las membranas sintetizadas con 0% de carbón muestran una superficie densa y homogénea. Sin embargo las membranas con 1 y 3 % de carga de carbón muestran patrones variados de aglomeración en las distintas condiciones de síntesis.

En la síntesis de materiales compuestos, uno de los principales problemas reportados es la adhesión entre la fase polimérica y la superficie externa de las partículas y su ulterior distribución homogénea (Anson, 2004). Se ha conjeturado que una débil interacción entre el polímero y el relleno promueve la formación de huecos en la interfase entre el polímero y la partícula, lo que incide en malas propiedades de resistencia mecánica. Para solucionar este problema se han propuesto varios métodos para mejorar la estructura interna de las membranas, como la modificación de la superficie externa de las partículas (Duval, 1994), y la utilización de diferentes solventes en la preparación (Strawhecker, 2001). Para lograr una distribución homogénea, otros autores utilizan la sonicación o la filtración previa al proceso de evaporación, y la variación de la carga de las partículas inorgánicas (Jean, 1990; Anson, 2004).

En este trabajo, las partículas submicrónicas obtenidas fueron añadidas en el solvente del polímero previo a su incorporación a la solución polimérica. De esta manera se obtuvieron distribuciones homogéneas macroscópicas en las membranas preparadas. Esto se podría explicar principalmente en términos de la velocidad de evaporación del solvente que ocurre desde la estructura del carbón y del polímero, y probablemente por una inhibición de las cargas electrostáticas de las partículas de carbón al verse rodeadas por el solvente.

La estructura de las películas de polímero dependen de las condiciones de preparación (Anson, 2004). Los procesos físico-químicos que ocurren durante la formación de membranas de celulosa han sido estudiados desde algunos años atrás (Vinit, 1975). En el proceso de moldeado por evaporación, el polímero puede disolverse en un solvente semi-volátil. Durante la pérdida de solvente, la solubilidad del polímero disminuye en la solución, y entonces toma lugar la separación de fases, por lo que la temperatura afecta la cinética de evaporación del solvente.

Wang y colaboradores (2002) reportaron cambios dramáticos en la porosidad de membranas en el sistema TAC- PEG, cuando la temperatura se aumenta de 22°C a 40°C. El

efecto del solvento durante la preparación de películas de polímeros ha sido analizada en muchos procesos de evaporación (Inoue, 1985; Ikeda, 1995; Bragança, 2003; Meier, 2004). En general las condiciones fisicoquímicas que modifican la velocidad de evaporación muestran un efecto inmediato en la estructura de las películas.

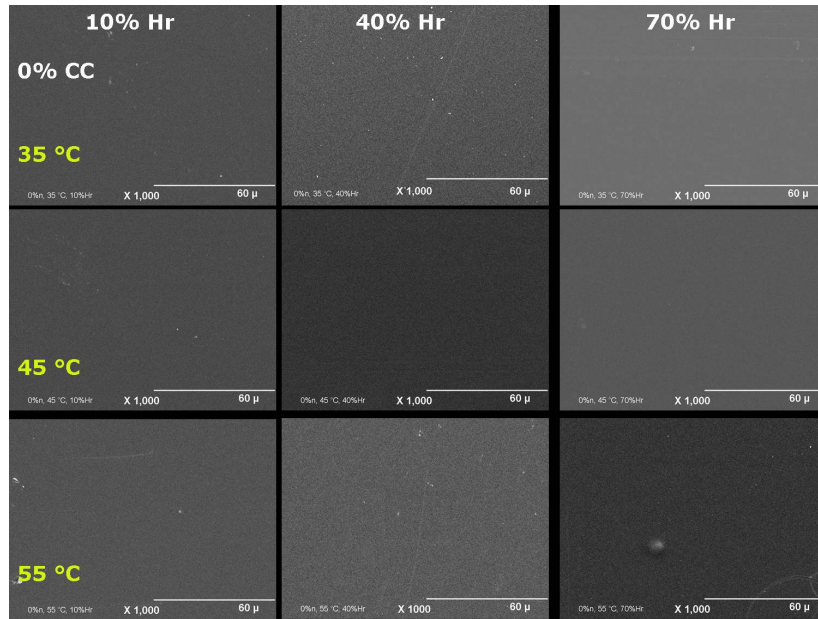


Figura 9. Imágenes de SEM 300 X. Superficies de membranas sin carbón activado.

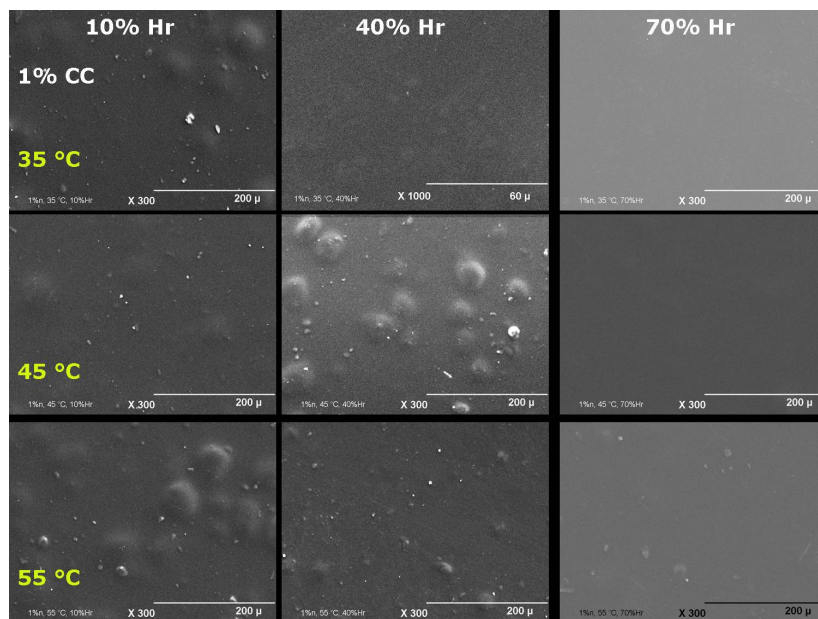


Figura 10. Imágenes de SEM 300 X. Superficies de membranas con 1% de CC.

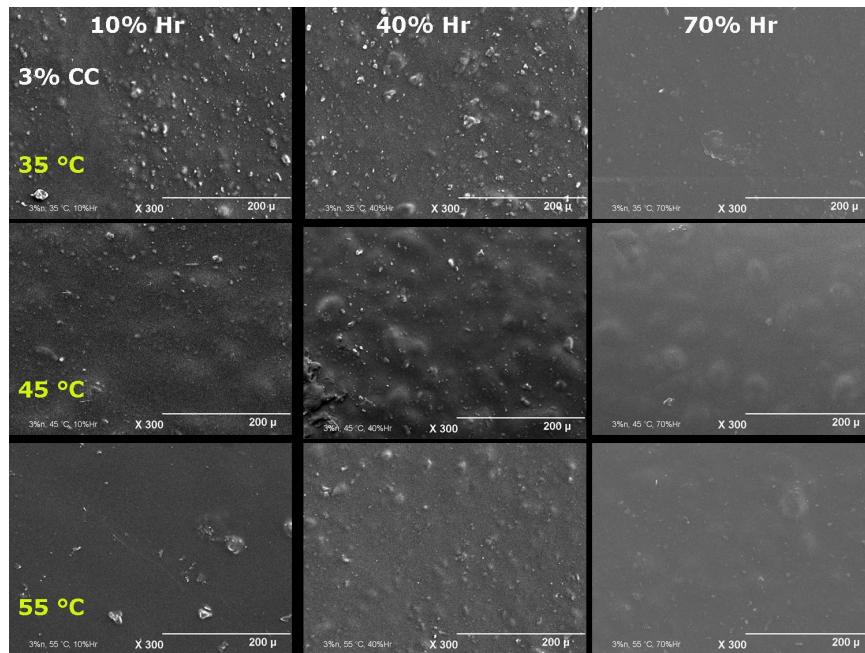


Figura 11. Imágenes de SEM 300 X. Superficies de membranas con 3% de CC.

Al analizar las imágenes obtenidas en SEM, el software IFME® calculó valores de número y diámetro promedio de cúmulos. Estos valores fueron sometidos a un análisis de variancia (Minitab®), los resultados indican que existen efectos significativos a razón de la carga de carbón ($F= 28.35, p<0.01$) y de la interacción de la humedad relativa y la temperatura ($F= 4.30, p<0.05$).

Las partículas de carbón activado modificaron la morfología, al irrumpir en el acomodo molecular del volumen libre del polímero (Odegard, 2005); de un material simétrico y homogéneo sin carga de carbón, presentando una morfología superficial densa (Figura 9), a un material asimétrico y aglomerado con 1 y 3% de carga de carbón (Figuras 10 y 11).

Según los valores obtenidos por el software IFME® de las membranas con carga de carbón, las superficies mas homogéneas fueron aquellas obtenidas a 35°C y 70% de humedad relativa. El efecto que la interacción de estos dos parámetros fisicoquímico tuvo en la morfología de las membranas, sólo puede ser explicado al incorporar resultados de otras técnicas de análisis morfológico, como la termoporometría o el transporte de soluto.

4.6 Determinación de ángulo de contacto

El ángulo de contacto en las superficies poliméricas no sólo es influenciado por la tensión interfacial de acuerdo a la ecuación de Young, sino también por otros fenómenos, como la rugosidad de la superficie, la heterogeneidad química, las capas de sorción, la orientación molecular, la hinchazón y la solución parcial del polímero o a los constituyentes de bajo peso molecular del material polimérico. Todos estos efectos deben ser considerados cuando se utilizan mediciones de ángulo de contacto.

La relación de Wenzel, se desarrolló considerando el efecto de la rugosidad en los datos calculados:

$$\cos \theta^* \equiv r \cos \theta \quad (1)$$

donde θ^* es el ángulo de contacto aparente, θ es el ángulo de Young, el cual determina en una superficie plana de la misma composición química, y r es la rugosidad, para una superficie plana $r=1$. Según esta relación el ángulo de contacto decrece con la rugosidad de la superficie. Sin embargo se ha reportado un efecto inverso cuando se trata de materiales altamente hidrofílicos que son capaces de absorber una parte del líquido (Bico, 2002).

En la Tabla 4 se muestran los valores de ángulo de contacto promedio de las membranas preparadas a distintas condiciones. Se puede observar que todos los ángulos de contacto que se determinaron se encuentran en el rango de 45 a 60°, indicando humectación y comportamiento hidrofílico (Shibuichi, 1996). En las membranas con 1 y 3 % de carga de carbón, los valores más altos corresponden a membranas más homogéneas, según fueron observadas en micrografías obtenidas por SEM. La membrana con el mayor ángulo de contacto, se obtuvo a 35 °C, 70% Hr y 1% de carga de carbón.

Los valores obtenidos de ángulo de contacto para las membranas preparadas sin carga de carbón no presentan una relación directa con la rugosidad. Al ser estas membranas las más homogéneas conforme a lo observado en las micrografías de SEM, se hubiera esperado que el valor del ángulo de contacto fuera mayor. Esto puede explicarse si se toma en cuenta la naturaleza hidrofílica/ hidrofóbica de los materiales.

TABLA 4. VALORES DE ÁNGULO DE CONTACTO PROMEDIO DE MEMBRANAS PREPARADAS A DISTINTAS CONDICIONES.

% Carga de Carbón	Temperatura °C	% Humedad Relativa	Angulo de Contacto
0	35	70	53.217
	55		52.372
1	35	10	55.729
		40	57.721
		70	59.230
	45	10	55.684
		40	52.405
		70	58.305
	55	10	55.011
		40	56.983
		70	55.903
3	35	70	53.193
	55	70	47.178

El triacetato de celulosa es un material altamente hidrofílico, por lo que es posible que presente el fenómeno en el cual se adsorbe una parte del líquido y por tanto se presentan valores inferiores de ángulo de contacto (Bico, 2002). El carbón activado le confiere cierto grado de hidrofobicidad a las membranas, por lo que las membranas compuestas aún siendo de naturaleza hidrofílica tenderán a adsorber menor cantidad de líquido y por tanto presentan valores de ángulo de contacto ligeramente mayores

4.7 Análisis de imágenes del Microscopio de Fuerza Atómica

La resolución que se puede alcanzar utilizando el microscopio de fuerza atómica depende tanto del equipo utilizado como de la muestra que será analizada. En cuanto al equipo, el alcance de la resolución está determinado principalmente por el rango de voltaje del escáner y por las dimensiones de la punta que se utilice en la medición. La rugosidad de la muestra limita la velocidad del barrido y esta a su vez restringe el área del análisis (Khulbe, 2000). Existen otros factores externos que pueden limitar la resolución del equipo, como el ruido ambiental y las vibraciones del suelo. Considerando estos parámetros se lograron realizar barridos de las membranas del orden de 2 μm^2 .

Para las membranas de triacetato de celulosa sin carga de carbón se realizaron mediciones en áreas tomadas al azar. Las figuras 12 y 13 muestran imágenes de altura y contraste de fases de membranas preparadas a 55 °C, 10% Hr, 0% CC y 35 °C, 70% Hr, 0% CC respectivamente. En la Figuras 12(a) y 13(a) imágenes de altura, se observan cúmulos de hasta 20 nm de altura, que sobresalen de la superficie de las membranas. Sin embargo en las imágenes de contraste de fase, Figuras 12(b) y 13 (b) no se observan diferencias en el ángulo de difracción, lo que indica que los cúmulos observados en las imágenes de altura corresponden a nódulos formados por el mismo material polimérico.

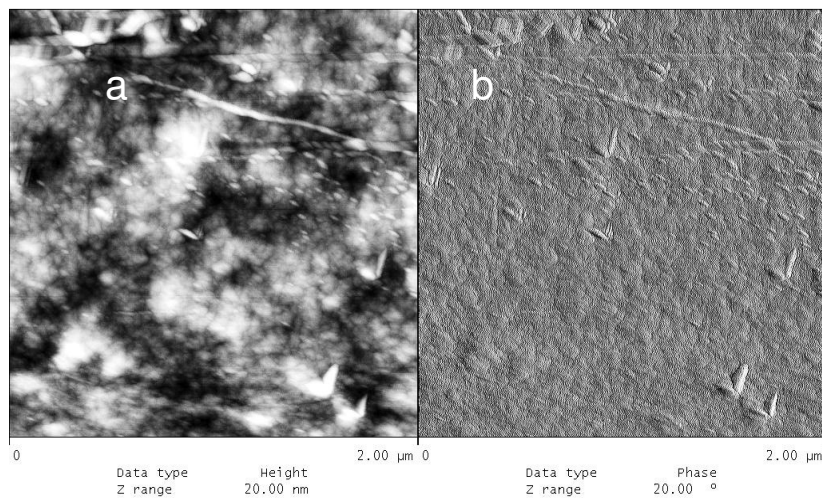


Figura 12. Imágenes de AFM. Membrana preparada a 55 °C, 10% Hr y 0% CC. (a) Imagen de altura, escala en Z = 20.00 nm. (b) Imagen de contraste de fase, escala en Z = 20.00°.

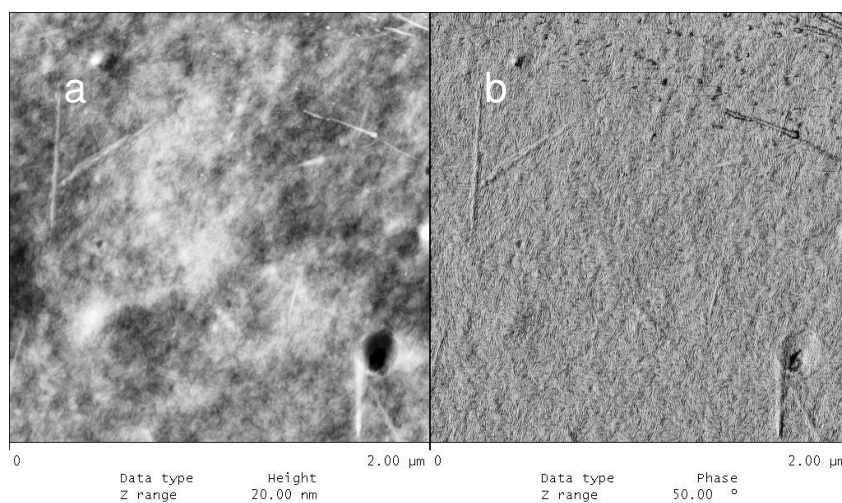


Figura 13. Imágenes de AFM. Membrana preparada a 35 °C, 70% Hr y 0% CC. (a) Imagen de altura, escala en Z = 20.00 nm. (b) Imagen de contraste de fase, escala en Z = 50.00°.

Las imágenes de altura se analizaron con el software Nanoscope 5.30r3sr3 para obtener parámetros de rugosidad. Los valores obtenidos nos brindan información adicional sobre la superficie de las membranas. Tomando en consideración que el área de análisis es extremadamente pequeña con respecto al total, se realizaron numerosos barridos en la superficie de la membrana.

La Tabla 5 muestra los valores de desviación estándar media en el eje z (Rms) y los valores de desviación estándar máxima (rmax) para las membranas de triacetato de celulosa sin carga de carbón. En estas membranas se observa un efecto por la interacción de temperatura y humedad. En general las membranas más homogéneas (valores menores de Rms y rmax) se obtuvieron a menores temperaturas y mayor humedad. Esto concuerda con los análisis realizados en las imágenes obtenidas por SEM y con los resultados de ángulo de contacto

TABLA 5. VALORES NANOMÉTRICOS DE RMS Y RMAX, OBTENIDOS DE IMÁGENES DE ALTURA DE AFM DE LAS MEMBRANAS DE TRIACETATO DE CELULOSA SIN CARGA DE CARBÓN.

	10% Hr	40% Hr	70% Hr
35 °C	Rms - 1.519 rmax - 20.619	Rms - 1.418 rmax - 20.028	Rms - 1.395 rmax - 19.801
45 °C	Rms - 1.349 rmax - 22.995	Rms - 1.180 rmax - 20.752	Rms - 1.493 rmax - 14.177
55 °C	Rms - 2.236 rmax - 22.798	Rms - 2.462 rmax - 27.592	Rms - 1.551 rmax - 25.767

Existen a la fecha varios estudios efectuados con el AFM que relacionan propiedades de permeabilidad y estructura interna de las membranas con resultados de rugosidad, tamaño de poro, tamaño y distribución de nódulos y morfología general del material (Khulbe 1997, 2000, 2004; Khayet, 2004; Singh, 1998). En particular, existen estudios en los que se ha determinado la influencia de diferentes condiciones de preparación de membranas asimétricas de acetato de celulosa y de butirato-acetato de celulosa, utilizadas en procesos de nanofiltración y ósmosis inversa, en la rugosidad del material (Stamatialis, 1999). Para las membranas de acetato de celulosa con menor rugosidad, la retención aumentó y los flujos disminuyeron al incrementar los tiempos de evaporación.

Otros estudios superficiales realizados en películas de poli(etilen-tereftalato) (PET) por AFM han mostrado que se puede distinguir entre las regiones cristalinas y amorfas del material. También se ha sugerido que las irregularidades de la superficie pueden afectar las propiedades fisicoquímicas de la película (Gould, 1997; Elimelch, 1997; Hamza, 1997).

Para las membranas compuestas preparadas con 1 % de carga de carbón las imágenes se obtuvieron específicamente en las áreas donde no se observaron acumulaciones de carbón mayores de 100 nm (observado con el microcopio óptico acoplado al AFM). Los valores de Rms y rmax para estas membranas, los cuales se muestran en la Tabla 6, no presentan diferencias significativas entre sí, sin embargo son consistentemente mayores a los obtenidos en las membranas sin carbón. La obtención de imágenes de las membranas con carga de carbón, presentó grandes dificultades ya que constantemente se perdía contacto entre la superficie de la muestra y la punta debido a la rugosidad causada por los cúmulos de carbón. Por esta razón no fue posible obtener imágenes de las membranas preparadas con 3 % de carga de carbón.

TABLA 6. VALORES NANOMÉTRICOS DE RMS Y RMAX, OBTENIDOS DE IMÁGENES DE ALTURA DE AFM DE LAS MEMBRANAS CON 1 % DE CARGA DE CARBÓN.

	10% Hr	40% Hr	70% Hr
35°C	Rms - 1.662 rmax - 31.426	Rms - 2.337 rmax - 31.432	Rms - 2.151 rmax - 36.648
45°C	Rms - NR rmax -	Rms - 1.662 rmax - 25.854	Rms - 1.418 rmax - 12.330
55°C	Rms - 2.856 rmax - 39.007	Rms - NR rmax -	Rms NR rmax -

NR: No reportado

De todas las membranas analizadas las que se prepararon a 35°C, 70% HR y 1% de CC, fueron las únicas que presentaron patrones de rugosidad, fácilmente observados en las imágenes de altura, Figura 14(a), los cuales no se observan en las membrana obtenidas sin carga de carbón Figura 13(a). Esto puede ser resultado de un acomodo más ordenado de las moléculas del polímero, derivado de la interacción de las partículas de carbón más homogéneamente distribuidas en el proceso de precipitación (Schmidt, 2003; Estévez, 2006).

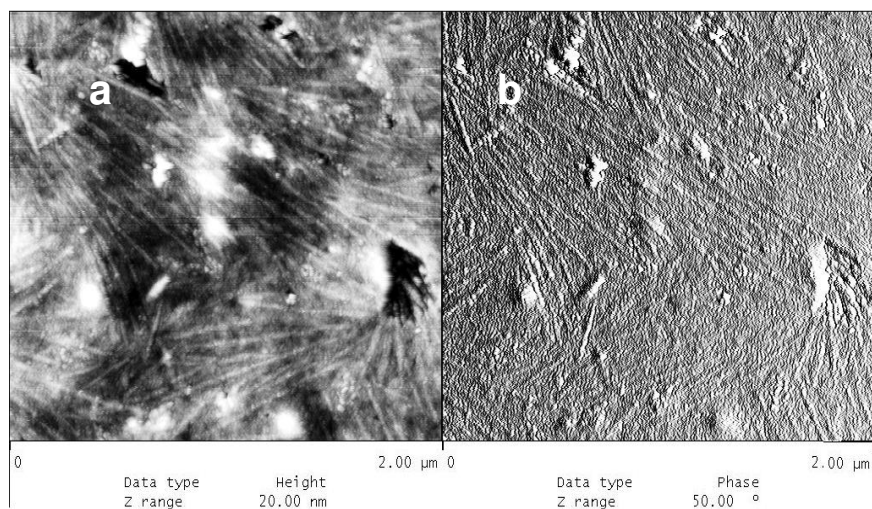


Figura 14. Imágenes de AFM. Membrana preparada a 35 °C, 70% Hr y 1% CC. (a) Imagen de altura, escala en Z = 20.00 nm. (b) Imagen de contraste de fase, escala en Z = 50.00°.

La Figura 15 muestra imágenes de AFM obtenidas de una membrana preparada con 1 % de carga de carbón a 35 °C y 40% Hr. En estas imágenes se observan cúmulos que sobresalen en la imagen de altura, Figura 15(a), y en la imagen de contraste de fase, Figura 15(b) se observan claras diferencias en el ángulo de difracción, lo que indica una diferencia de material.

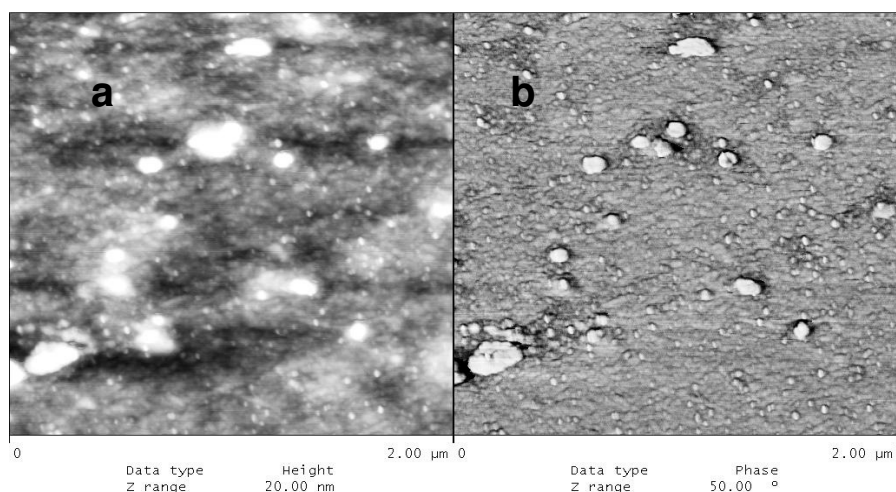


Figura 15. Imágenes de AFM. Membrana preparada a 35 °C, 40% Hr y 1% CC. (a) Imagen de altura, escala en Z = 20.00 nm. (b) Imagen de contraste de fase, escala en Z = 50.00°.

Este análisis muestra, que los cúmulos sobresalientes son partículas de carbón de orden nanométrico que se encuentran dispersas o en pequeños aglomerados. Se obtuvieron imágenes donde se aprecian estas partículas dispersas en las membranas con 1% de carga de carbón preparadas a menores temperaturas (35 y 45 °C) y mayores humedades relativas (40 y 70% Hr).

Tomando en cuenta los resultados obtenidos por las distintas técnicas de análisis, tanto de las partículas de carbón como de la superficie de las membranas, es posible suponer que el proceso de solvatación del carbón en THF, fracturó de manera heterogénea los conglomerados, produciendo partículas de tamaños variados, que van desde los 10 nanómetros hasta 2 o 3 micrómetros. Así mismo se observa que las partículas más pequeñas (las de orden nanométrico) tienden a formar aglomerados con mucha facilidad, lo que dificulta su dispersión homogénea en la matriz polimérica.

Las condiciones de temperatura y humedad relativa en que se prepararon las membranas, afectaron directamente el acomodo de las cadenas del polímero, la distribución de las partículas de carbón y la formación de aglomerados dentro de la membrana.

4.8 Análisis de Esfuerzo / Deformación y Cedencia

La resistencia mecánica, la elasticidad o fragilidad de una membrana son características importantes a considerar para el funcionamiento y la vida útil en los procesos de separación por filtración. Aunado a esto, el comportamiento mecánico nos puede brindar información importante sobre la estructura interna; la cual es dependiente de las condiciones de preparación y de los materiales relleno (Filho, 2000; Wang 2002; Chen 2005).

La Tabla 7 muestra las condiciones de preparación de las membranas utilizadas para las pruebas de esfuerzo de tensión/deformación y las pruebas de cedencia/recuperación.

TABLA 7. MUESTRAS ANALIZADAS PARA PROPIEDADES MECANICAS.

No. muestra	% Carga de carbon	%Humedad Relativa	Temperatura °C
1	0	10	35
2			55
3		70	35
4			55
5	1	10	35
6			55
7		70	35
8			55
9	3	10	35
10			55
11		70	35
12			55

En la Figura 16 se muestran las curvas promedio de Esfuerzo Vs. Deformación, obtenidas con estas muestras. Al inicio de la curva, donde el comportamiento es lineal, la relación del esfuerzo/deformación es el modulo (E), El cual es una medida de la rigidez del material o la resistencia a la deformación. Se puede observar que las membranas con carga de carbón, obtenidas a 70% de humedad relativa y 35°C, presentaron los mayores valores de módulo (muestras No. 7 y 11).

El análisis de varianza de los esfuerzos medios a la ruptura, indican que la interacción de la humedad relativa y la temperatura presenta un efecto significativo ($F= 15.19$, $p < 0.05$). En este sentido, las condiciones de preparación afectaron la cinética de agregación de los compuestos.

Los valores tanto del esfuerzo a la ruptura como del modulo de Young se incrementaron al disminuir la temperatura de preparación. Es decir las membranas preparadas a menor temperatura presentan estructuras con más resistencia. Se presentó un efecto significativo en la interacción de la carga de carbón y la temperatura de preparación ($F=7.09$, $p < 0.05$). A 35°C la carga de carbón ayudó al reforzamiento de las membranas, pero a 45 °C y 55 °C las partículas de carbón debilitaron la estructura de las membranas. Los resultados obtenidos son comparables para el esfuerzo a la ruptura, de 5.9×10^8 dinas/cm², reportados para membranas de celulosa regeneradas de soluciones de Cuoxam (Yang, 1996).

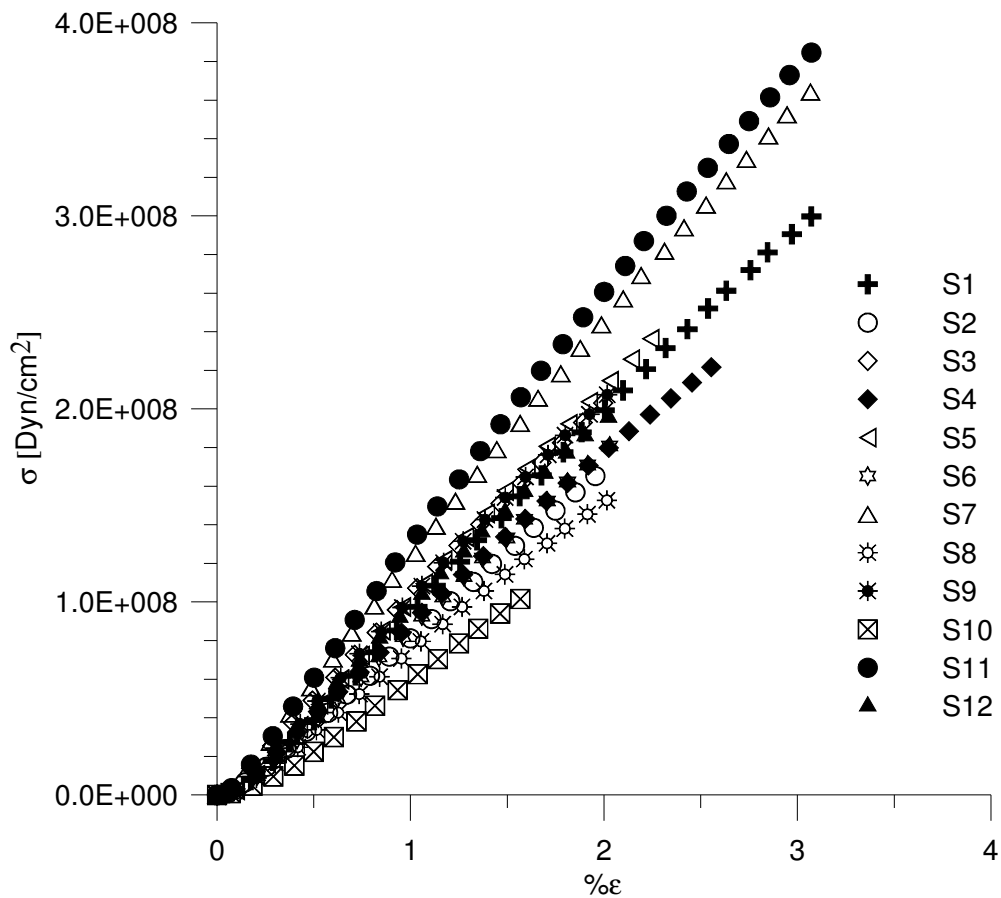


Figura 16. Curvas de esfuerzo Vs. Deformación.

Los resultados de las pruebas de cedencia/recuperación fueron consistentes con los resultados obtenidos en las pruebas de esfuerzo/deformación. Las membranas preparadas con 1 y 3 % p/p de carga de carbón, a 70% de humedad relativa y 35 °C, presentaron la mayor resistencia a la deformación, y el menor tiempo de recuperación.

Según los datos obtenidos las membranas preparadas en condiciones de alta humedad relativa son generalmente más elásticas, lo cual puede ser explicado por un efecto de plastificación, ocasionado por una mayor cantidad de agua atrapada en la estructura interna de las membranas.

4.9 Caracterización Calorimétrica y Mecánico-Dinámica de las Membranas

4.9.1 Análisis de MDSC

Con el fin obtener mayor información sobre la estructura interna de las membranas, se llevó a cabo una calorimetría de barrido diferencial con temperatura modulada (MDSC). Este análisis ha sido utilizado ampliamente para el estudio de las transiciones térmicas de distintos materiales poliméricos que presentan traslapes en algunas transiciones térmicas (Tomasi, 1996; Thomas 2001). La calorimetría de barrido diferencial ha probado ser una herramienta valiosa para el estudio del efecto de rellenos en matrices poliméricas sobre estas transiciones (Esteves, 2005; Chiu, 2005, 2006; Chen 2005, Perrin- Sarazain 2005; Jain, 2005).

La Figura 17 muestra las gráficas de flujo de calor (Hf), flujo de calor reversible (Rev Hf), y flujo de calor Irreversible (Nonrev Hf) obtenidas en el primer análisis de MDSC para la membrana preparada a 45°C, 40% Hr y 0% CC. En esta gráfica se observa una transición endotérmica no reversible entre 60 y 100°C, la cual corresponde principalmente a la evaporación de las moléculas de agua atrapadas en la estructura de las membranas (Puleo, 1989).

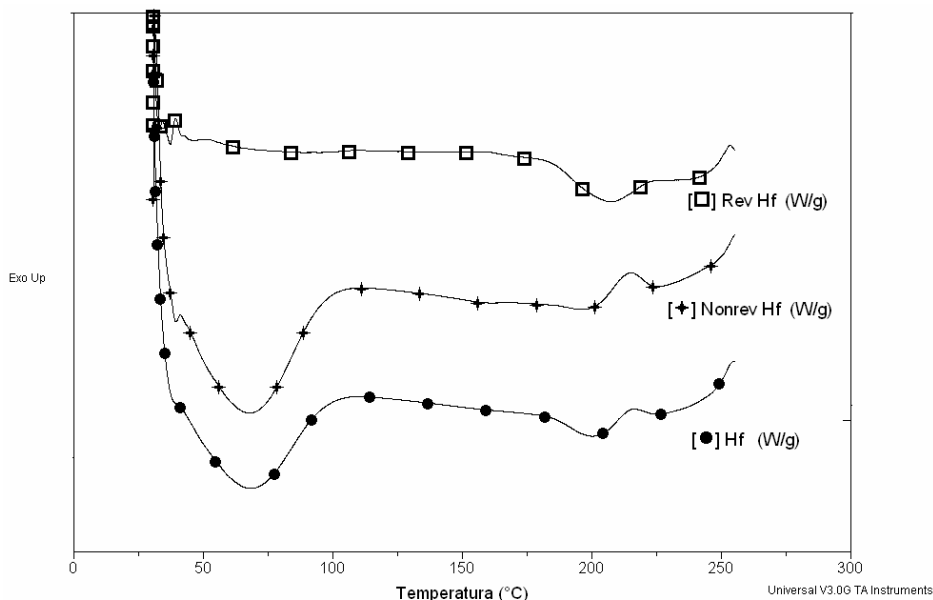


Figura 17. MDSC de 28 a 265 °C, 5 °C/min y modulado de 1 °C/80 s, en atmósfera de aire. Gráfica de flujo de calor (Hf) ●, flujo de calor reversible (Rev Hf) □, y flujo de calor irreversible (Nonrev Hf) +. Membrana preparada a 45 °C, 40 % Hr y 0% CC.

La Figura 18 muestra las gráficas de flujo de calor no reversible de algunas de las membranas. La transición endotérmica de evaporación de agua se observó a temperaturas más elevadas y con más intensidad en las membranas preparadas a mayor humedad relativa y a menor temperatura. Se debe tomar en cuenta que esta primera transición incluye la evaporación de agua adsorbida por las membranas entre la preparación y su análisis.

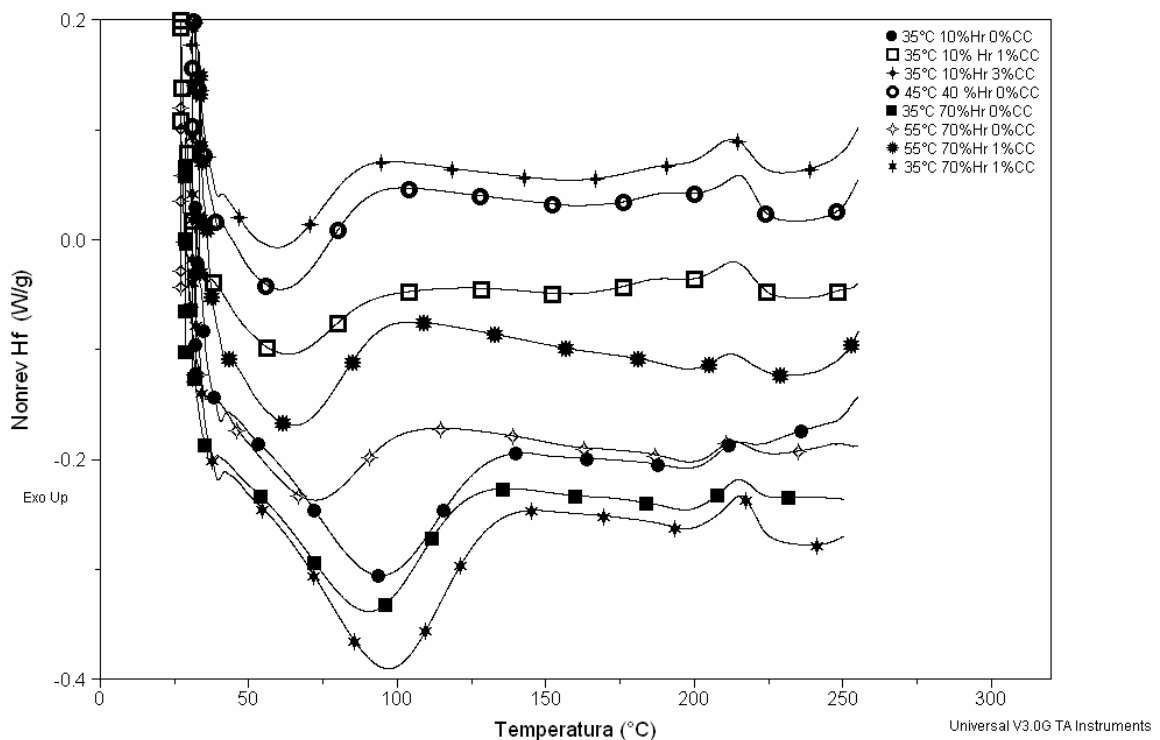


Figura 18. MDSC de 28 a 265 °C, 5°C/min y modulado de 1°C/80 s, en atmósfera de aire. Gráficas de flujo no-reversible (Nonrev Hf).

Para el análisis del resto de las transiciones térmicas se incluyó un primer paso de calentamiento, en el que se borró el historial térmico hasta 150°C. Esto con el fin de eliminar la transición correspondiente a la evaporación del agua y obtener con mayor precisión la temperatura de transición vítrea. La Figura 19 muestra las gráficas obtenidas en este análisis para la membrana preparada a 35 °C, 70% Hr y 0% de CC.

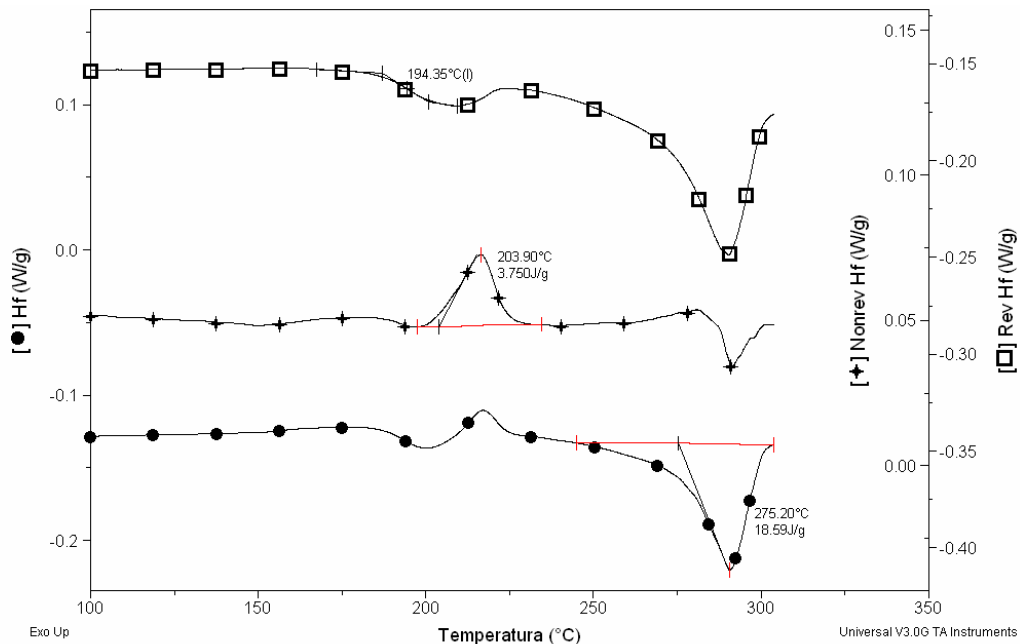


Figura 19. MDSC de 100 a 310 °C, 5°C/min y modulado de 1°C/60 s. Atmósfera de argón. Gráfica de flujo de calor (Hf) ●, flujo de calor reversible (Rev Hf) □, y flujo de calor irreversible (Nonrev Hf) +. Membrana preparada a 35°C, 70 % Hr y 0% CC.

Con la modulación de temperatura fue posible separar las transiciones que se observan en la curva de flujo de calor. El primer evento que ocurre entre 174 y 195°C corresponde a la transición vítrea, T_g (reacción endotérmica reversible) del triacetato de celulosa. Alrededor de la temperatura de 200°C se observa la reacción de cristalización del polímero aun cristizable, es decir el material que pudiendo cristalizar no lo hizo durante la preparación de las membranas, esta transición exotérmica es de carácter no reversible (Filho 2000).

La tercera transición que se observa en el MDSC corresponde a la fusión de los cristales de triacetato de celulosa formados, tanto en la preparación de las membranas como los formados en el calentamiento de la muestra durante la calorimetría (Puleo 1989).

Para el análisis de las transiciones térmicas de estas membranas se utilizó el software Universal Analysis 2000 V 3.0G, de TA Instruments®. Se obtuvieron los valores de la temperatura de transición vítrea (T_g) de la curva de flujo de calor reversible, la entalpía de cristalización (ΔH_c) de la curva de flujo de calor no reversible, y la entalpía de fusión (ΔH_m) de la curva de flujo de calor.

Para obtener el porcentaje de cristalización (%Cr) de películas de acetato de celulosa se ha propuesto la utilización del valor de entalpía de fusión obtenido a partir de MDSC, y el valor de entalpía de fusión de un cristal de triacetato de celulosa perfecto (ΔHm_{CT}) de acuerdo a la siguiente relación:

$$\%Cr \equiv \frac{\Delta Hm_p}{\Delta Hm_{CT}} \times 100 \quad (2)$$

en donde la entalpía de fusión de los cristales formados durante la preparación de las membranas ΔHm_p corresponde a la sustracción de la entalpía de fusión en la curva de flujo de calor (ΔHm) menos la entalpía de cristalización (ΔHc) de la curva de flujo de calor no reversible (Filho, 2000). El valor propuesto para ΔHm_{CT} más reciente es de 58.8 Jg^{-1} (Cerqueira, 2006).

En el análisis de los datos, la correlación entre el porcentaje de cristalización y las condiciones de preparación de las membranas, presentó interacción de todos los factores, sin embargo este valor no superó el 30% en ninguna de las membranas, lo que indica que la fracción cristalina de las películas no afectará el flujo a través de ellas en los procesos de filtración.

4.9.2 Análisis Mecánico Dinámico con Barrido de Temperatura

Con el fin de ampliar el conocimiento de la naturaleza de los cambios observados en las propiedades mecánicas de las membranas y complementar los resultados obtenidos por los análisis de las propiedades mecánicas y el MDSC, se llevó a cabo un análisis mecánico dinámico con barrido de temperatura (DMA), el cual ha sido utilizado ampliamente para el estudio de las respuestas viscoelásticas de los polímeros (Scandola 1985), y de la interacción de los materiales en polímeros compuestos (Díes-Gutiérrez, 1999; Arrigí, 2003; Yasmin, 2006; Deng 2006).

Se analizaron membranas con 0 y 1% de carga de carbón preparadas a 35, 45 y 55 °C y 70% de humedad relativa. Las muestras se nombraron según se muestra en la Tabla 8.

TABLA 8. CONDICIONES DE PREPARACIÓN DE LAS MEMBRANAS ANALIZADAS POR MDSC Y DMA.

Humedad relativa	Temperatura	Carga de carbón	Muestra
70%	35 °C	0 %	350
		1%	351
	45 °C	0%	450
		1%	451
	55 °C	0%	550
		1%	551

Para cada muestra se obtuvieron gráficas de Tiempo vs. Módulo de almacenamiento o elástico (E'), Módulo de disipación, pérdida o viscosidad (E'') y Pérdida de tangente del ángulo delta ($\tan \delta$). En la Figura 20 se observan las curvas obtenidas para la membrana nombrada 351. Todas las membranas presentaron patrones semejantes en las tres curvas. De las curvas obtenidas se estudiaron dos parámetros importantes; el valor del módulo de almacenamiento a 100 °C (E') y la transición vítrea.

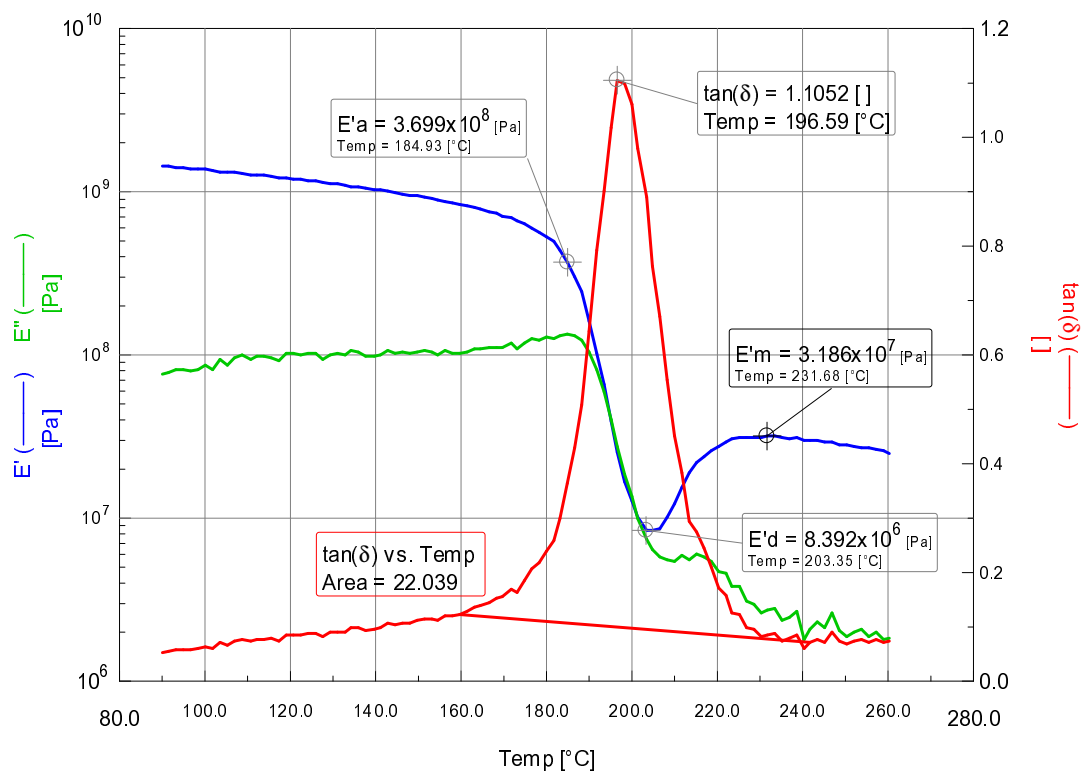


Figura 20. Módulo de Almacenamiento E' , Módulo de pérdida E'' y $\tan \delta$ obtenidos del DMA de la membrana preparada a 35 °C, 70% Hr y 1% CC (351), en función del tiempo.

El valor de E' a 100 °C es una medida del comportamiento elástico de las membranas, donde el agua atrapada en la estructura interna, deja de ser un factor, ya que se ha rebasado la temperatura de evaporación. Para el estudio de la transición vítrea de cada membrana, se tomaron en cuenta dos parámetros: la temperatura de transición vítrea y la intensidad de la transición.

La temperatura de transición vítrea (T_g) se puede definir como el máximo en la transición de la curva del módulo de pérdida o el máximo en la curva de pérdida de tangente ($\tan \delta$). Los resultados presentados en este trabajo corresponden a la segunda definición.

La intensidad de la transición (S), es un factor que puede ayudar en la explicación del efecto del carbón activado y de las condiciones de preparación de la membrana. Este parámetro se define como:

$$S \equiv \frac{E'_a - E'_d}{E'_d} \quad (3)$$

Donde E'_a corresponde al valor del módulo de almacenamiento antes de la transición vítrea y E'_d al valor del módulo después de ésta (Díes-Gutiérrez, 1999).

La Tabla 9 muestra los valores de la temperatura de transición vítrea (T_g), la intensidad de la transición (S) y el valor del módulo de almacenamiento a 100 °C (E'), obtenidos en el DMA. En la misma tabla se muestran los valores medios de esfuerzo a la ruptura (fuerza de tensión), desviación estándar (σ) y módulo de Young obtenidos en las pruebas de esfuerzo deformación.

El valor del módulo de almacenamiento a 100 °C (E') presentó los mismos efectos que los valores de módulo de Young y esfuerzo a la ruptura, lo que indica que, independientemente de la cantidad de agua atrapada en la estructura interna de las membranas, las propiedades mecánicas se ven afectadas por las condiciones de preparación. Por un lado a menor temperatura se obtienen membranas más resistentes y menos frágiles; por otro lado, la carga de carbón refuerza a las membranas preparadas a 35 °C y debilita a las membranas preparadas a 45 y 55 °C.

TABLA 9. RESULTADOS DE LOS ANÁLISIS DE MDSC, DMA Y PRUEBA DE ESFUERZO DE TENSIÓN. SE MUESTRAN LOS VALORES PROMEDIO.

Muestra	Esfuerzo a la ruptura (Mpa)	σ (Mpa)	Modulo Young (Gpa)	E' a 100°C (Mpa)	Tg (°C)	S
350	42.00	8.5	1.10	1,355	194 ± 1.1	65.5
351	69.80	5.7	1.30	1,514	187± 1.2	43
450	38.50	4.7	1.05	1,196	188± 0.9	28.1
451	26.40	9.0	1.00	1,178	187± 0.8	42.6
550	31.80	1.6	0.90	495	174± 0.55	51.4
551	20.80	3.5	0.75	669	192± 0.88	54.3

Estos resultados muestran que existe una relación directa entre las condiciones de preparación, la estructura interna de las membranas, la dispersión de las partículas de carbón en la matriz polimérica y las propiedades mecánicas obtenidas.

El triacetato de celulosa es un polímero semi-cristalino (Mandelkern and Flory, 1951), por lo que el valor de la Tg dependerá del porcentaje de la región cristalina, del volumen libre en la región amorfa y de la interacción en la interfase de las dos regiones. Aunado a estos factores, se debe considerar la presencia de las partículas de carbón activado en la matriz polimérica. Estas partículas pueden afectar el arreglo de las moléculas de triacetato dependiendo de la homogeneidad de su dispersión.

El parámetro S hace referencia a la movilidad y al contenido de la fase amorfa. Un valor alto de S significa una movilidad superior o un contenido mayor de la fase amorfa. (Díes-Gutiérrez, 1999).

El análisis de varianza de los resultados obtenidos, indican que la interacción de la temperatura y la carga de carbón presenta un efecto significativo sobre la temperatura de transición vítrea y el parámetro S. En este caso el efecto del porcentaje de la región cristalina del polímero sobre la Tg, se ve eclipsado por el efecto del volumen libre en la región amorfa.

Los análisis realizados para la determinación de la porosidad de las membranas brindan información adicional para la discusión de estos resultados.

4.10 Termoporometría

4.10.1 Efecto de la velocidad de enfriamiento en las mediciones de DSC

Las membranas preparadas sin carga de carbón a 70 % de humedad relativa a 35°C y 45°C nombradas 350 y 450 respectivamente fueron analizadas con tres diferentes velocidades de calentamiento-enfriamiento, desde 0.5°C/min hasta 10°C/min. La Figura 21 muestra la distribución de poros derivadas de los termogramas obtenidos a diferentes velocidades.

La forma de la curva cambia dramáticamente de una velocidad a otra (Higuchi, 1984; Hay 2000). Para la velocidad de enfriamiento de 10°C/min, la forma de la curva de distribución de tamaño de poro siempre migra hacia tamaños mas grandes, y el volumen total de poros aparenta ser de 5 a 8 veces mayor que el calculado a partir de los resultados obtenidos a otras velocidades. En la sección de calentamiento del experimento, la temperatura se programó para detenerse en -0.15°C. Con una velocidad tan rápida como son 10°C/min el equipo no logró detener el calentamiento a esa temperatura exactamente, y la llevó hasta 2.5°C, por tanto, algo del agua en el exterior de la muestra también se fundió, la cual se puede observa en la parte de cristalización del termograma, y se confunde con poros de tamaño mayor. La velocidad de 10°C/min no permitió ver los poros de tamaño menor en la distribución, ya que fueron cubiertos por la gran curva de flujo de calor.

A velocidades de enfriamiento extremadamente lentas (0.5°C/min), el tiempo en el cual la muestra se mantiene a temperaturas tan cercanas a 0°C, también permite que algo del agua exterior de la muestra se funda, y en la mayoría de los casos que se re-congele. Por lo que a estas velocidades se obtienen valores de volumen total extremadamente bajos y fueron difícilmente reproducibles.

En estudios previos, realizados con materiales derivados de celulosa, se ha observado que la cantidad relativa de agua en los poros y en la superficie indicada por las graficas de flujo de Calor vs. Temperatura dependen de la velocidad de calentamiento-enfriamiento que se utiliza en los experimentos en el DSC. Esto ha sido explicado, como el re-congelamiento del agua que se derrite a temperaturas menores a 0°C, a la cual se le da el tiempo suficiente, y su subsecuente re-derretimiento junto al agua en bulto. Si existe agua en bulto en la superficie de la celulosa, el re-congelamiento aparenta involucrar la migración de agua dentro de la celulosa durante el experimento de DSC (Higuchi, 1984; Hay 2000).

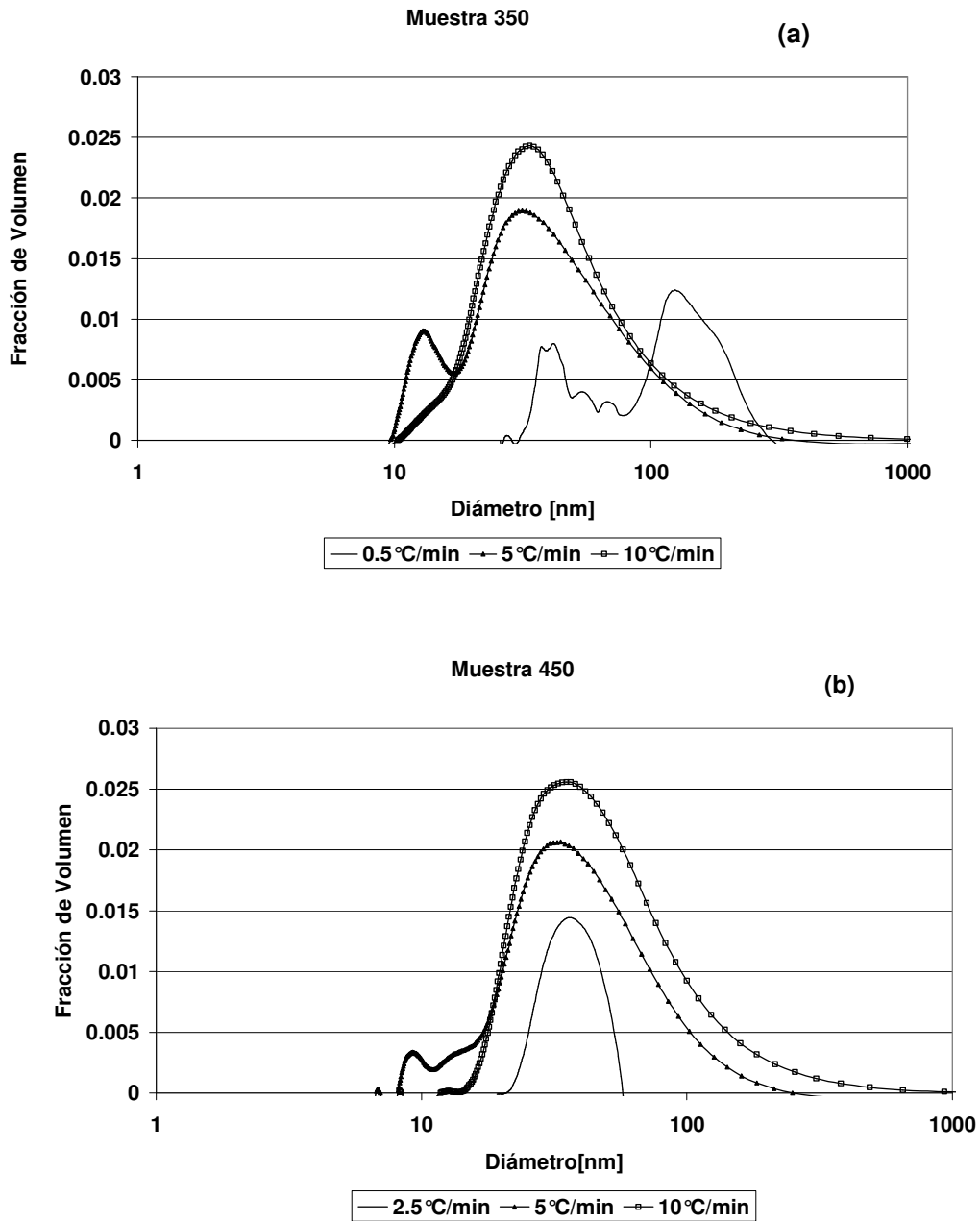


Figura 21. Distribución de tamaño de poro para las muestras (a) 350 y (b) 450. Calculadas a partir de las mediciones d DSC a diferentes velocidades de calentamiento-enfriamiento.

Las distribuciones acumuladas de tamaño de poro para las muestras 350 y 450 se muestran en la Figura 22. De estas curvas podemos calcular el tamaño de poro promedio del valor a 50% del total del volumen. Los resultados se muestran en la Tabla 10, y se puede observar que el tamaño de poro promedio se mantiene dentro del error experimental para las velocidades de enfriamiento por arriba de 2.5 °C/min.

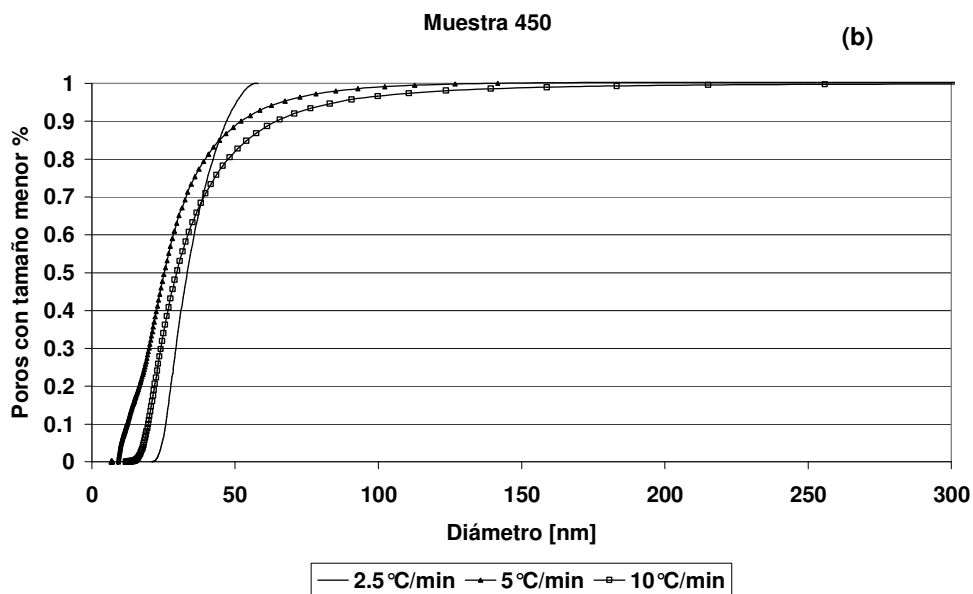
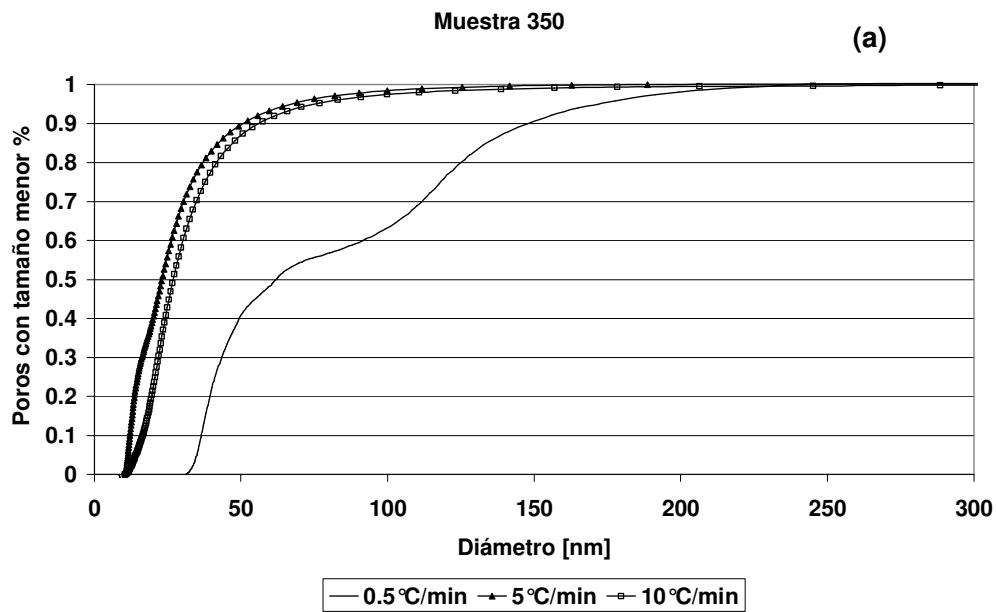


Figura 22. Distribución de tamaño de poro acumulada para las muestras (a) 350 y (b) 450. Calculadas a partir de las mediciones d DSC a diferentes velocidades de calentamiento-enfriamiento.

**TABLA 10. TAMAÑOS DE PORO PROMEDIO PARA LAS MUESTRAS 350 Y 450
OBTENIDAS POR TERMOPOROMETRIA A DIFERENTES VELOCIDADES DE ENFRIAMIENTO.
DIAMETRO [nm].**

Muestra	Velocidad de enfriamiento °C/min.			
	0.5	2.5	5	10
350	61.81	-	22.95	26.6
450		33.02	25.09	28.94

Claramente, la migración del agua y los cambios correspondientes en la forma de las gráficas de Flujo de calor vs. Temperatura por las velocidades de calentamiento del DSC son un serio problema en los estudios de termoporometría. Por esta razón en este trabajo no consideramos el volumen total de poros obtenido a partir de los datos de los termogramas, sin embargo consideramos que la distribución de tamaño de poro determinada a 5°C/min puede ser correcta, ya que el volumen total obtenido en esos experimentos nunca sobrepasó los valores obtenidos en los experimentos de isotermas de adsorción de vapor de agua

4.10.2 Distribución de tamaño de poro por Termoporometría

Para cada muestra se realizaron dos repeticiones con dos corridas consecutivas del programa de DSC. En total 48 experimentos se realizaron a una velocidad de calentamiento-enfriamiento de 5°C/min. Los resultados muestran la media de seis experimentos para cada condición de preparación de las membranas. Las corridas consecutivas no cambiaron la distribución de tamaño de poro ni el volumen total de poros, lo que indica que no se causó ningún daño en la estructura de las membranas durante la formación de cristales de agua dentro de los poros.

Se analizaron las membranas antes y después de haber sido utilizadas en la celda de filtración para los experimentos de transporte de solutos, con el fin de detectar los cambios en la estructura de poros que se pudieran presentar en el proceso de filtración a presión. A continuación se presentan los resultados de las muestras antes del proceso de filtración

La Figura 23 muestra la distribución de poros de las membranas preparadas a 70% de humedad relativa en cuatro diferentes condiciones, 350 y 351 (35°C con 0 y 1% de carga de carbón respectivamente) y 450 y 451 (45°C con 0 y 1% de carga de carbón). En todas las condiciones de preparación se observa una pequeña fracción de poros con diámetro menor a 12 nm, pero el volumen principal de poros se encuentra alrededor de los 25 nm de diámetro. Ambas variables, temperaturas de preparación y carga de carbón, tuvieron efecto sobre la forma de la curva.

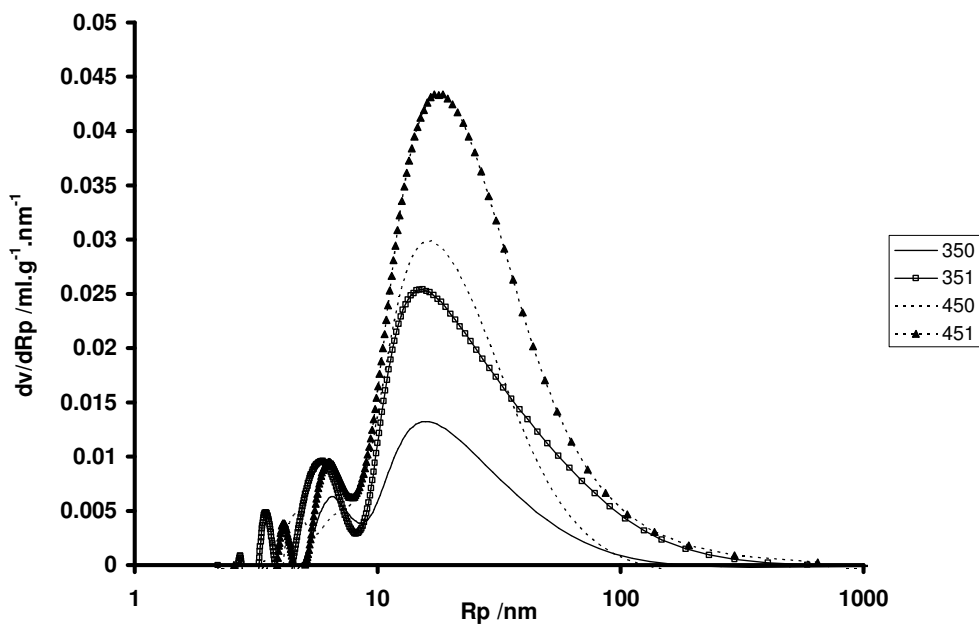


Figura 23. Distribución de tamaño de poros para las muestra 350, 351, 450 y 451. Calculadas a partir de las mediciones de DSC, velocidad de enfriamiento a 5°C/min.

La distribución acumulativa de tamaño de poros se muestra en la Figura 24, de esta curva calculamos el tamaño de poro promedio del valor a 50% del volumen total, y el peso molecular de corte (MWCO) a 90%, los resultados se muestran en la Tabla 11. El tamaño de poro medio, y el MWCO fueron menores para las membranas preparadas a 35 °C, pero en ambas temperaturas de preparación la carga de carbón incrementó estos valores.

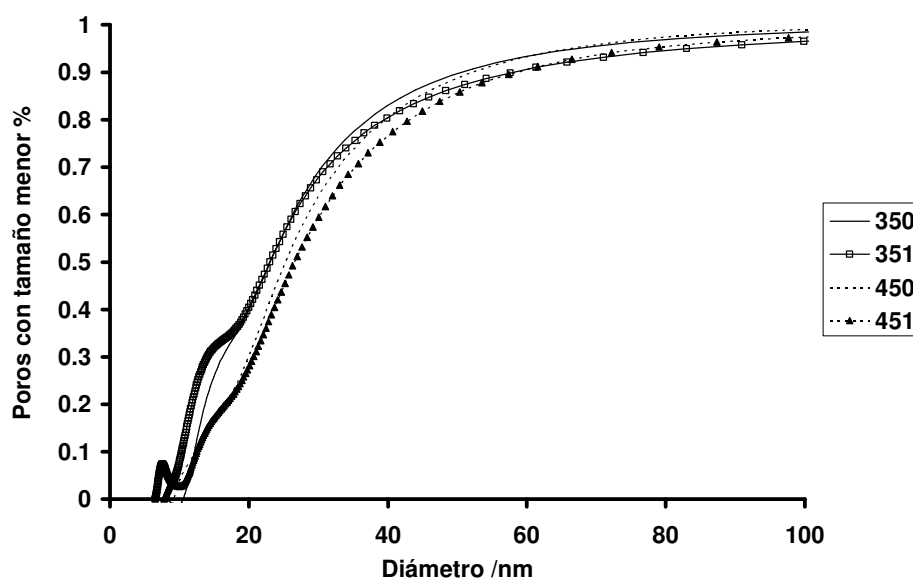


Figura 24. Distribución acumulativa de tamaño de poros para las muestra 350, 351, 450 y 451. Calculadas a partir de las mediciones de DSC, velocidad de enfriamiento a 5°C/min.

TABLA 11. DIAMETRO DE PORO PROMEDIO Y PESO MOLECULAR DE CORTE (MWCO), PARA LAS MUESTRAS 350, 351, 450 y 451, OBTENIDOS POR TERMOPIROMETRÍA.

Muestra	μ [nm]	MWCO k Daltones
350	22.95	571
351	23.02	654
450	25.02	611
451	26.60	721

Para considerar un sistema de preparación de membranas como “Separación de fase por inducción de vapor” (VIPS, por sus siglas en inglés), el camino de transferencia de masa del polímero debe llegar a la curva binodal antes de que todo el solvente se haya evaporado de la solución. En el modelado y simulación de la separación de fase por inducción de vapor no solvente, propuesto por Yip y colaboradores, se encontró que para un sistema de alta miscibilidad como la celulosa-acetona-agua, la mínima humedad relativa capaz de inducir la separación de fase es 68% (Yip, 2006). Durante nuestro experimento, un mínimo de 70% de Hr se mantuvo durante todo el proceso de evaporación de las membranas, y ya que el sistema utilizado (triacetato de celulosa-cloruro de metileno-agua) es termodinámicamente muy similar al sistema descrito por Yip y colaboradores, consideramos nuestro sistema de preparación de membranas como ternario.

Durante el proceso VIPS, se presenta una afluencia de agua hacia la película desde la atmósfera húmeda y una salida del cloruro de metileno volátil desde la película por evaporación. El flujo de agua en la interfase es negativo, lo que significa que hay absorción de agua hasta unos segundos antes del punto de la precipitación, mientras que el flujo de cloruro de metileno en la interfase siempre es positivo. El flujo de agua en la película comienza en valores altos, y luego disminuye hasta una meseta, finalmente invirtiéndose hasta el punto en que el flujo de agua y el cloruro de metileno se vuelven iguales. Eventualmente no existe fuerza motriz para que el agua se difunda a la película polimérica por su mínimo gradiente de concentración a través de la interfase de película-aire y comienza a evaporarse del sistema. Este camino de transferencia de masa resultará en la formación de poros en la estructura de la membrana (Yip, 2006).

Al disminuir la temperatura del aire se presenta una evaporación más lenta del cloruro de metileno desde la interfase de la solución-aire y disminuye la concentración de agua dentro de la película, lo que conlleva a formar una estructura más densa de las membranas.

Al incorporar un cuarto compuesto durante la preparación de las membranas se espera un cambio en la cinética de la transferencia de masa durante la precipitación, el efecto de este cambio estará relacionado con las características de este cuarto compuesto. En todos los casos la carga de carbón aumentó la fracción de poros con diámetros mayores, así como el volumen total de poros lo cual fue evidente en los resultados de flujo total de agua en los experimentos de filtración.

En el análisis de imágenes de SEM y AFM, de las superficies de las membranas, se observó que la interacción de temperatura y la humedad en la preparación de las membranas tiene un efecto significativo en la distribución de las partículas de carbón en la matriz polimérica. Por un lado el aumento en la humedad relativa disminuye el tiempo de precipitación, por lo que las partículas de carbón tienen menos oportunidad para formar aglomerados, y por otro lado en las condiciones de mayor humedad relativa (70%) las membranas preparadas a mayores temperaturas presentan las distribuciones más heterogéneas. Esto se puede explicar si tomamos en cuenta la temperatura de ebullición del cloruro de metileno (41 °C), ya que las membranas preparadas a temperaturas mayores de 41 °C presentarían corrientes de flujo turbulento en la solución durante la evaporación, lo que ocasiona que las partículas de carbón tengan más oportunidad de interactuar y formar aglomerados.

Una mayor dispersión de las partículas de carbón disminuye el volumen libre entre las partículas y el polímero lo que conlleva a poros de menor tamaño. Los aglomerados de partículas dan como resultado películas más heterogéneas en donde se observaran fases con altos valores de volumen de poros formados por el volumen libre entre las partículas y el polímero y entre las mismas partículas.

La Tabla 12 muestra el tamaño de poro promedio y el MWCO de las membranas 350, 351, 450 y 451 después de haber sido utilizadas en proceso de filtración de agua a altas presiones, y la comparación con los resultados obtenidos de las mismas membranas antes del proceso de filtración. El efecto de compresión se hace evidente para las membranas 350, 450 y 351 en donde el tamaño de poro promedio disminuye. En el caso de la membrana 451 el efecto es contrario, observándose un aumento en la porosidad total de la membrana. Sin embargo los valores de MWCO aumentan en todos los casos, evidenciando que algunos de los poros más grandes sufren en realidad un incremento de su tamaño.

La presencia de las partículas de carbón tuvo un efecto significativo en el cambio de estructura de las membranas. Este efecto será discutido mas adelante al presentar los resultados de las isotermas de adsorción de vapor de agua.

TABLA 12. TAMAÑO DE PORO PROMEDIO (μ , DIAMETRO) Y PESO MOLECULAR DE CORTE (MWCO), PARA LAS MUESTRAS 350, 351, 450 y 451, OBTENIDOS POR TERMOPOROMETRÍA. MEMBRANAS ANTES Y DESPUES DEL PROCESO DE FILTRACIÓN.

Sample	μ [nm]	MWCO k Daltons	μ [nm]	MWCO k Daltons
	ANTES		DESPUES	
350	22.95	571	21.50	720
351	23.02	654	22.02	950
450	25.02	611	24.75	877
451	26.60	721	28.90	1,800

4.11 Transporte de Solutos

El tamaño y la distribución de tamaño de poros en las membranas se determinaron, según se explica en el Apéndice C, con base en los datos de separación de soluto de polietilenglicol (PEG) y oxido de polietileno (PEO) de diferentes pesos moleculares en pruebas de filtración.

La Figura 25 muestra la gráfica obtenida de probabilidad log-normal para las membranas 350, 351, 450 y 451. De estas rectas se obtiene el peso de corte molecular (MWCO), el tamaño medio de poro (μ_p) y la desviación estándar geométrica, (σ_p).

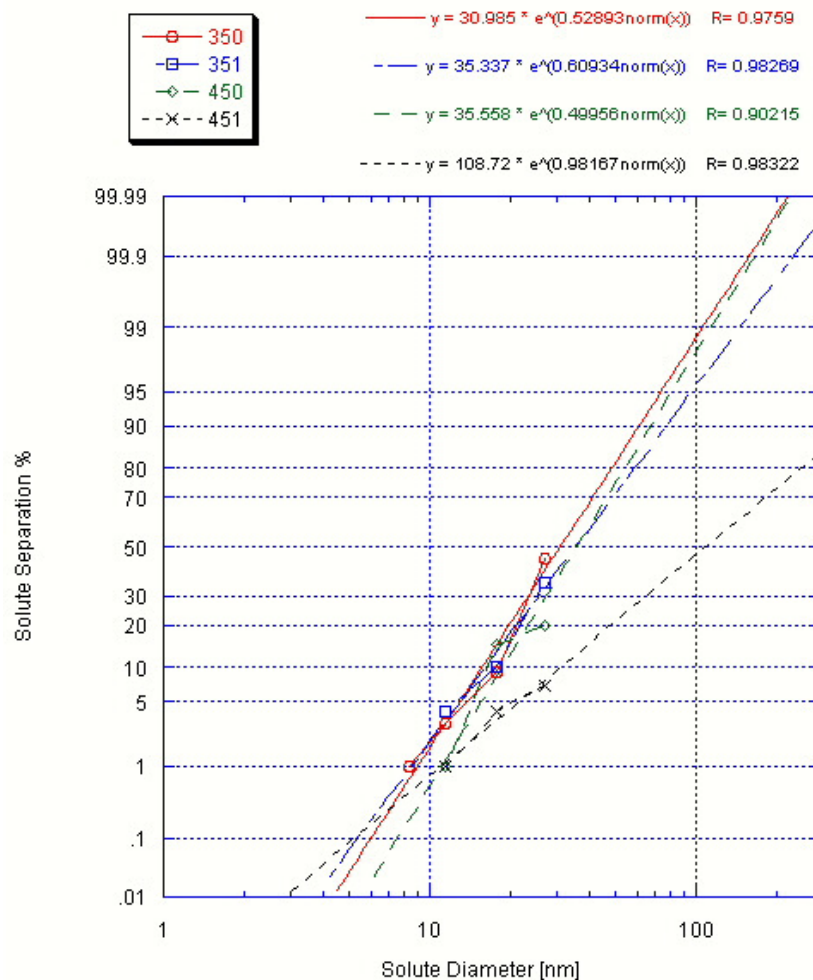


Figura 25. Curva de separación de solutos (diámetro de soluto versus su separación) graficados en escala log-normal, para las muestras 350, 351, 450.

Del tamaño de poro promedio y la desviación estándar geométrica, se puede obtener la distribución de tamaño de poros de las membranas como la función de distribución acumulativa y la función de probabilidad de densidad (Sing 1998). La Figura 26 muestra la curva de probabilidad de densidad y la Figura 27 muestra la distribución acumulativa de tamaño de poro.

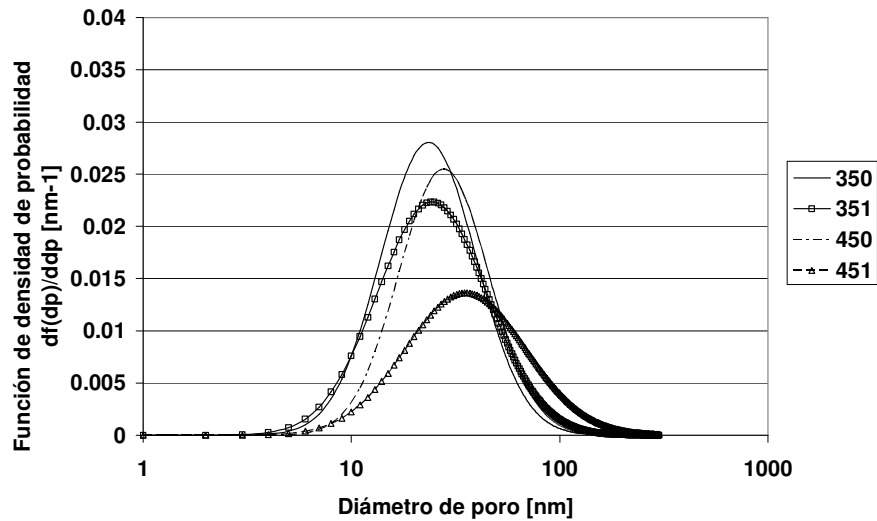


Figura 26. Curva de la función de densidad de probabilidad para las muestras 350, 351, 450. Calculadas a partir de los experimentos de transporte de soluto.

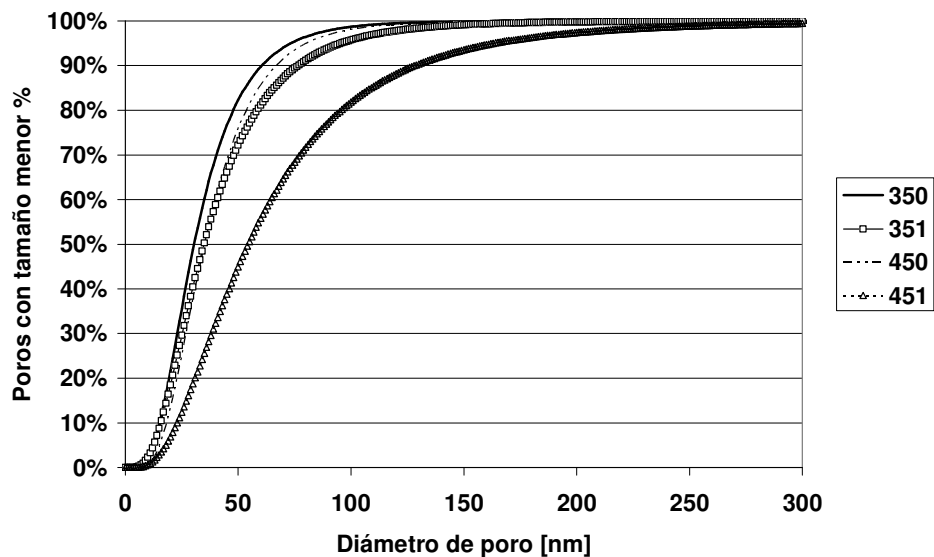


Figura 27. Distribución acumulada de tamaño de poro para las muestras 350, 351, 450. Calculadas a partir de los experimentos de transporte de soluto.

La porosidad superficial y el número total de poros por unidad de área se calcularon de acuerdo a la teoría explicada en el Apéndice C (Singh, 1998), los valores de δ se determinaron por la observación directa de las micrografías del corte transversal en el SEM. En la Tabla 13 se pueden observar los valores obtenidos de tamaño de poro medio (μ_p), desviación estándar (σ_p), peso molecular de corte (MWCO), densidad de poros (N) y porosidad superficial (S_p) de las muestras 350, 351, 450 y 451, obtenidos de los experimentos de transporte de soluto. Los valores de tamaño de poro medio y el MWCO son comparables con los resultados obtenidos a partir de los experimentos de termoporometría. Se observan los mismos efectos causados por las condiciones de preparación de las membranas y la carga de carbón.

TABLA 13. TAMAÑO DE PORO MEDIO (μ_p), DESVIACIÓN ESTÁNDAR (σ_p), PESO MOLECULAR DE CORTE (MWCO), DENSIDAD DE POROS (N) Y POROSIDAD SUPERFICIAL (S_p) DE LAS MUESTRAS 350, 351, 450 Y 451. OBTENIDOS DE LOS EXPERIMENTOS DE TRANSPORTE DE SOLUTO.

Sample	μ_p [nm]	σ_p [nm]	MWCO K Daltons	N pores/ μm^2	S_p (%)
350	30.99	1.69	801.15	6.055	0.792
351	35.34	1.84	1,194.29	7.329	1.505
450	35.56	1.65	950.06	19.152	3.017
451	54.91	1.94	2,860.57	2.461	1.392

Los valores obtenidos de densidad de poros y porosidad superficial nos brindan información adicional sobre la estructura interna de estas membranas. Se puede observar que en el caso de las membranas preparadas a 35°C la carga de carbón provocó un aumento tanto en el tamaño de poros como en el número de poros por área y el porcentaje de poros en la superficie. Es decir las partículas de carbón provocaron la formación de un mayor número de poros y de un mayor tamaño de los mismos.

En las membranas preparadas a 45°C, la carga de carbón provocó un aumento significativo en el tamaño de poro, pero una disminución también significativa en la porosidad superficial. Lo que indica que las partículas de carbón causaron la formación de macro poros en las regiones donde se formaron grandes aglomerados.

4.12 Determinación de tamaño de poro superficial por análisis de imágenes de AFM

Se tomaron 3 muestras diferentes de las membranas 350, 351, 450 y 451 y se analizaron 3 imágenes de cada una de ellas. Utilizando una herramienta del software Nanoscope 5.30r3sr3®, se invirtieron cada una de estas imágenes de manera que los poros se observan como gránulos. La Figura 28. Muestra una imagen de altura de la membrana 450 y su contraparte invertida.

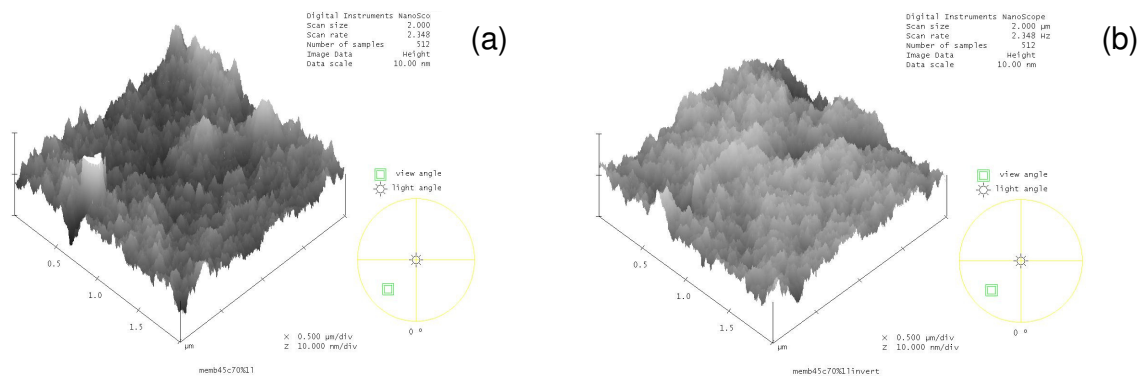


Figura 28. Imagen de AFM ($2\mu\text{m}^2$), membrana de triacetato de celulosa preparada a 45°C y 70% de humedad relativa. Señal de salida correspondiente a altura, escala en $z=10\text{ nm}$. (a) Imagen directa, (b) imagen invertida.

Para el análisis de tamaño de poros se utilizó la herramienta para medir tamaño de granulo. El parámetro principal para este análisis es la medida del umbral (Threshold) entre un granulo y otro. Tomando en cuenta las dimensiones de la punta utilizada se tomó un rango de seguridad ente -1.060 y -1.087 nm como mínimo para este parámetro. Una vez seleccionado este umbral el programa analiza las imágenes y nos arroja datos del área de cada granulo.

Los datos recopilados para cada imagen se convierten de área a diámetro considerando para fines de análisis que todos los gránulos son de forma cilíndrica. A continuación los diámetros obtenidos se acomodan de forma ascendente y se procede a calcular sus rangos medianos (50%) de acuerdo a la metodología explicada en el Apéndice A.

En una escala log-normal se grafican Diámetro Vs. Rangos medios. Las Figuras 29 -32 muestran las curvas obtenidas para las membranas 350, 351, 450 y 451. Se puede observar que la primera parte de las curvas no corresponde a una línea en la escala log-normal. Esto es ocasionado por el tamaño de la punta del microscopio, la cual tiene un diámetro (cuando nueva) de aproximadamente 8 nm, por lo que cualquier poro (en este caso granulo) con dimensiones inferiores a 8 nm de diámetro se puede considerar como ruido del equipo.

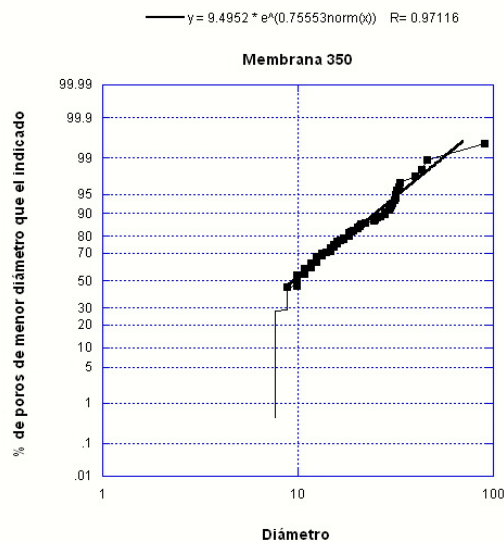


Figura 29. Distribucion log-normal de tamaño de poro obtenida de las imágenes de AFM. Membranas 350.

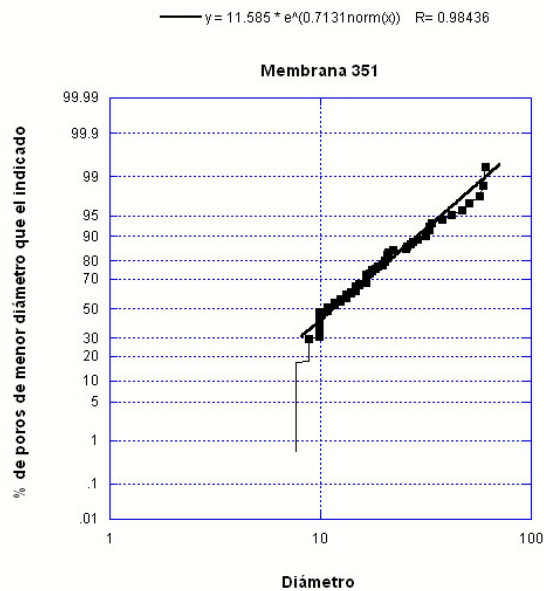


Figura 30. Distribución log-normal de tamaño de poro obtenida de las imágenes de AFM. Membrana 351.

ERROR: undefined
OFFENDING COMMAND: f'

STACK: