

Figura 31. Distribución log-normal de tamaño de poro obtenida de las imágenes de AFM. Membrana 450.

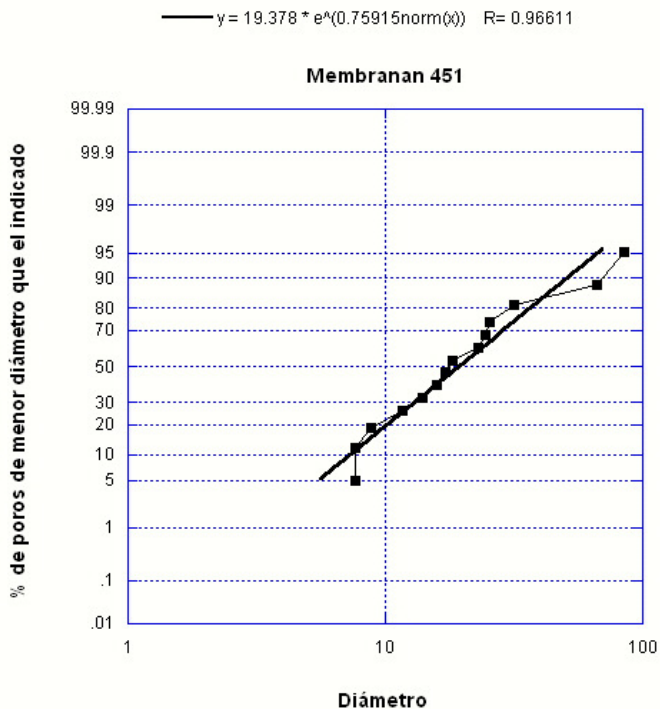


Figura 32. Distribución log-normal de tamaño de poro obtenida de las imágenes de AFM. Membrana 451.

De la sección de la gráfica que si corresponde a una recta en la escala log-normal se generan las curvas de distribución de la función de probabilidad de tamaño de poro y las curvas de la distribución de tamaño de poro acumulada que se muestran en las Figuras 33 y 34.

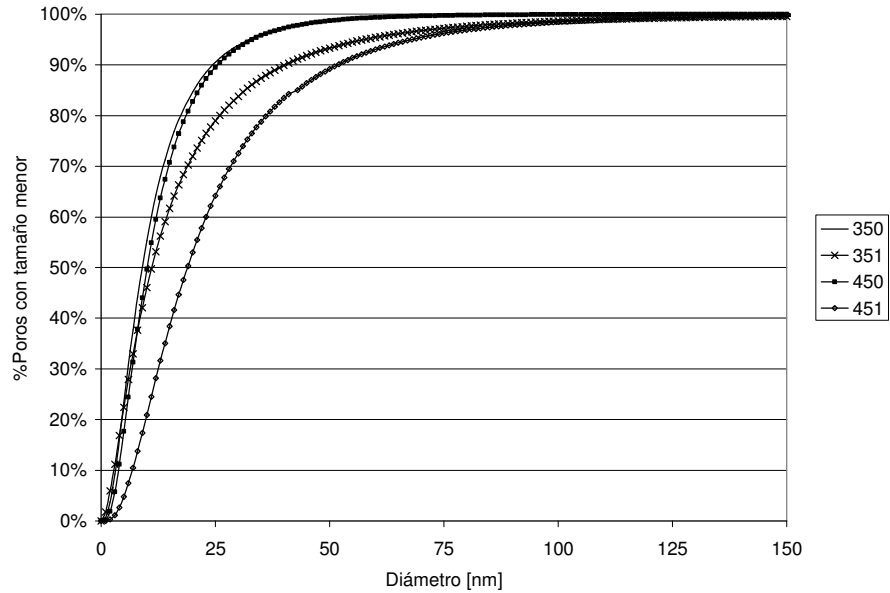


Figura 33. Distribuciones acumulativas de de tamaño de poro obtenidas del análisis de las imágenes de AFM.

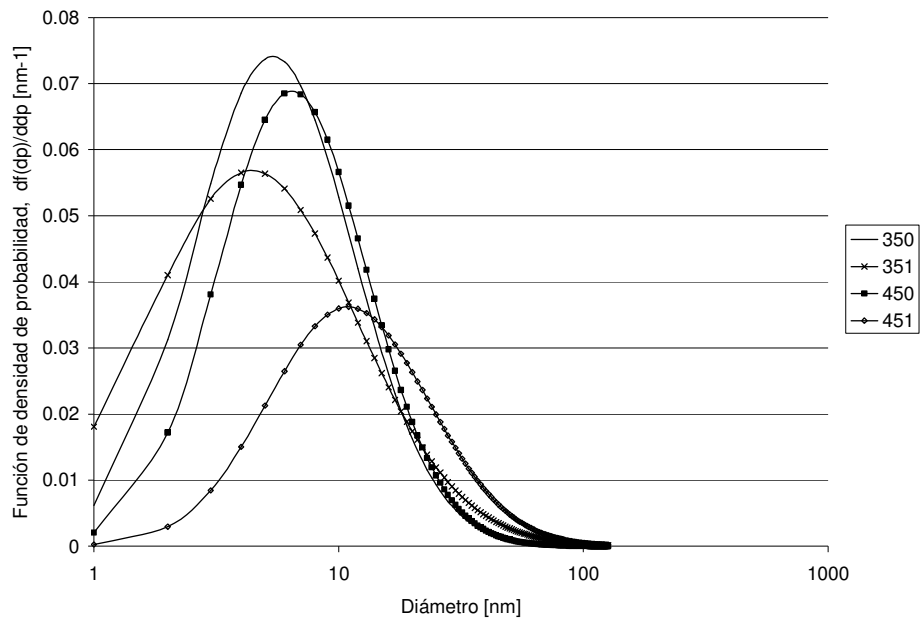


Figura 34. Curvas de la función de probabilidad de densidad de tamaño de poro obtenidas del análisis de las imágenes de AFM.

A partir de estas gráficas es posible calcular los valores de tamaño de poro medio, desviación estándar y peso molecular de corte. Estos resultados se muestran en la Tabla 14. Los tamaños de poro obtenidos por esta técnica resultan de un 50% a un 70% menores que los obtenidos por las técnicas de termoporometría y transporte de soluto. Sin embargo la forma de la curvas de distribución de tamaño presentan la misma tendencia en las tres técnicas.

TABLA 14. DIÁMETRO DE PORO PROMEDIO (μ), DESVIACIÓN ESTANDAR (σ), PESO MOLECULAR DE CORTE (MWCO) Y DIÁMETRO CORRESPONDIENTE AL MWCO. OBTENIDOS A PARTIR DEL ANALISIS DE IMÁGENES DE AFM. MEMBRANAS 350, 351, 450 Y 451.

Membrana	μ (nm)	Σ (nm)	MWCO	
			(kDalton)	nm
350	9.50	2.12	175.10	24.98
351	11.59	2.67	404.76	40.846
450	10.56	2.02	187.55	26.00
451	19.38	2.13	594.91	51.21

Reportes previos de análisis de imágenes de AFM para la obtención de tamaño de poro para membranas mencionan que por esta técnica generalmente se obtiene tamaños de poro mayores que por técnicas como transporte de soluto (Singh, 1998; Gumí, 2003). Se argumenta que en el análisis de imágenes de superficie por AFM lo que se esta evaluando es la apertura de los poros, y que en técnicas activas como el transporte de soluto se evalúa el tamaño de poro real, al tomar en cuenta la estructura interna de los poros (Kim, 1990; Fritzche, 1992). Aunado a esto, según se explica en Apéndice A, al analizar las imágenes por secciones, utilizando un criterio subjetivo se comete el error de confundir el amalgamiento de poros pequeños con poros mas grandes.

En nuestro trabajo, la utilización de un programa de cómputo para el análisis de tamaño de poro de las imágenes obtenidas con el AFM, elimina el factor subjetivo en la obtención de los datos, por lo que no existe riesgo de confundir poros pequeños amalgamados, ya que al indicar en el programa la dimensión del umbral (Threshold), el criterio para separar los poros es completamente objetivo y descarta el error humano en la interpretación.

4.13 Isotermas de adsorción de vapor de agua

EL triacetato de celulosa es un polímero hidrofílico que es capaz de adsorber agua tanto en el volumen libre presente entre sus cadenas poliméricas como en los poros que se forman en el proceso de moldeado de una membrana. A 98% de humedad relativa se espera que toda el área superficial de la estructura porosa interna de las membranas se cubra de agua, así como los poros de tamaño menor a 10 nm de diámetro.

En la Figura 35 se pueden observar los valores del máximo aumento de peso en las muestras a 98% de humedad relativa, obtenidas a partir de las isotermas de adsorción de vapor de agua. De nueva cuenta es evidente el efecto de la temperatura de preparación de las membranas. Las muestras 350 y 351 presentaron los menores aumentos de peso. Lo cual concuerda con los resultados mostrados previamente, donde se observa que a menores temperaturas de preparación la estructura de las membranas será menos porosa, es decir más densa y por tanto con menor posibilidad de adsorber agua.

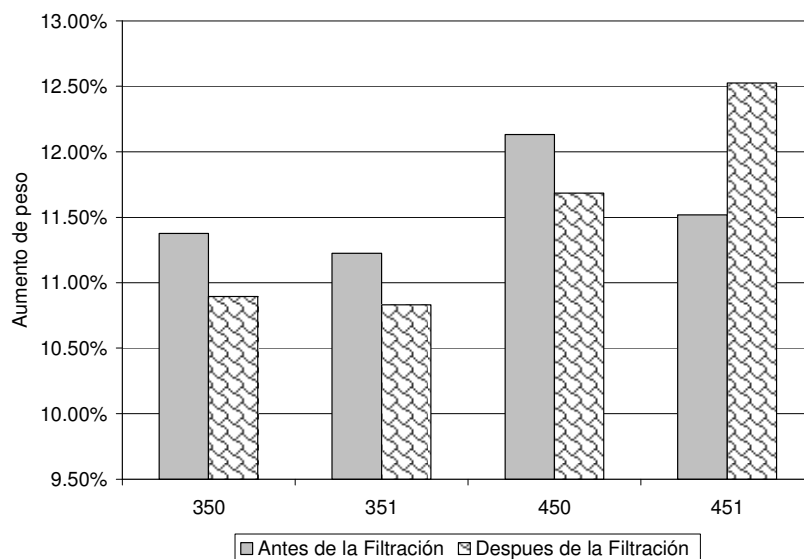


Figura 35. Máximo aumento de peso a 98% de humedad relativa para las membranas 350, 351, 450 y 451, antes y después del proceso de filtración a altas presiones.

La carga de partículas de carbón disminuye la adsorción de agua en este experimento. Estos resultados sugieren que las membranas con carga de carbón tienen una estructura con mayor número de poros de gran tamaño y un menor número de poros de menor tamaño, es decir que la distribución de tamaño de poros se mueve de forma completa hacia diámetros de mayor tamaño. Esto de nuevo es concordante con los resultados obtenidos por termoporometría, transporte de soluto y AFM.

Por otro lado los valores de adsorción de agua también hacen evidente una compresión en las membranas 350, 351 y 450 al ser utilizadas en el proceso de filtración. Sin embargo la membrana 451 muestra un aumento en su capacidad de adsorción de vapor de agua, lo que sugiere que esta membrana sufre de un cambio severo en la estructura de sus poros durante el proceso de filtración.

Como se comprueba en las pruebas de adsorción de vapor de agua, el triacetato de celulosa es capaz de hincharse hasta un 12% solo con 98% de humedad relativa. Es posible que este valor llegue hasta un 15 o 20% cuando las membranas se encuentran completamente sumergidas en agua. Khulbe y colaboradores reportaron cambios notorios en la morfología de la superficie de membranas de celulosa al ser analizadas en AFM, antes y después de ser sumergidas en agua (Khulbe, 2004). Estos cambios se deben al hinchamiento del material al adsorber el líquido.

Las técnicas de termoporometría y transporte de soluto evalúan la morfología de las membranas cuando estas se encuentran en un estado de hinchazón, y por tanto se obtienen datos de tamaño de poro mayores que al analizar las membranas en AFM, en donde las muestras se encuentran completamente secas.

4.14 Propiedades Hidrodinámicas

El primer pretratamiento que se dio a las membranas fue con agua destilada durante 2 horas, a 14 bar de presión. En este caso nunca se excedió la presión de 14 bar, y el tiempo de operación fue de 8 horas para cada membrana después de alcanzar el estado estacionario. Es importante notar que el tiempo necesario para llegar al estado estacionario fue en algunos casos de hasta 72 horas.

Los resultados que se muestran en la Tabla 15, corresponden a las membranas preparadas a 35 y 45°C a 70% Hr con 0 y 1% de carga de partículas de carbón (nombradas según se indica en la Tabla 6). Los valores son el promedio de 10 mediciones de flujo en 3 membranas distintas preparadas en las mismas condiciones y se encuentran en el rango de valores de flujo para procesos de nanofiltración (5 a 20 bar; 1.4 a 12 $\text{Lm}^{-2} \text{h}^{-1} \text{bar}^{-1}$). Tanto la temperatura como la carga de carbón tuvieron efecto significativo en el flujo de agua. A mayor temperatura de preparación y carga de carbón las membranas presentan mayores flujos.

En el segundo pretratamiento las membranas fueron volteadas después de una hora de presión a 14 bares, dejando la superficie activa como salida del flujo. Se realizaron mediciones de flujo a 1.0, 1.2 y 1.4 MPa (10,12 y 14 bar). En el caso de este pretratamiento el tiempo máximo que requirieron las membranas para llegar a completa estabilización fue de 2 horas.

Se puede observar que al utilizar el segundo pretratamiento se obtuvieron mayores flujos en todas las presiones. Al aumentar la presión el flujo disminuye en todos los casos, lo cual es el comportamiento normal de estas membranas.

TABLA 15. FLUJO DE AGUA DESTILADA ($\text{LM}^{-2} \text{H}^{-1} \text{BAR}^{-1}$) 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.

	Pretratamiento No1.	Pretratamiento No.2		
		12 bar	14 bar	16 bar
	14 bar			
350	1.02	1.22	1.08	1.02
351	3.23	4.30	4.18	4.02
450	2.22	3.32	3.11	2.89
451	5.23	8.20	7.85	7.23

Es conveniente observar los datos como flujo total ($\text{m}^3 \text{m}^{-2} \text{s}^{-1}$) los cuales se muestran en la Figura 36. En donde se observa, el aumento de volumen total de agua que se obtiene de la filtración al utilizar mayores presiones.

El segundo pretratamiento resultó más conveniente tanto por la disminución del tiempo de estabilización de flujo de las membranas, como por el aumento de volumen obtenido. Por esta razón este pretratamiento se utilizó para todas las membranas antes de los experimentos de transporte de solutos.

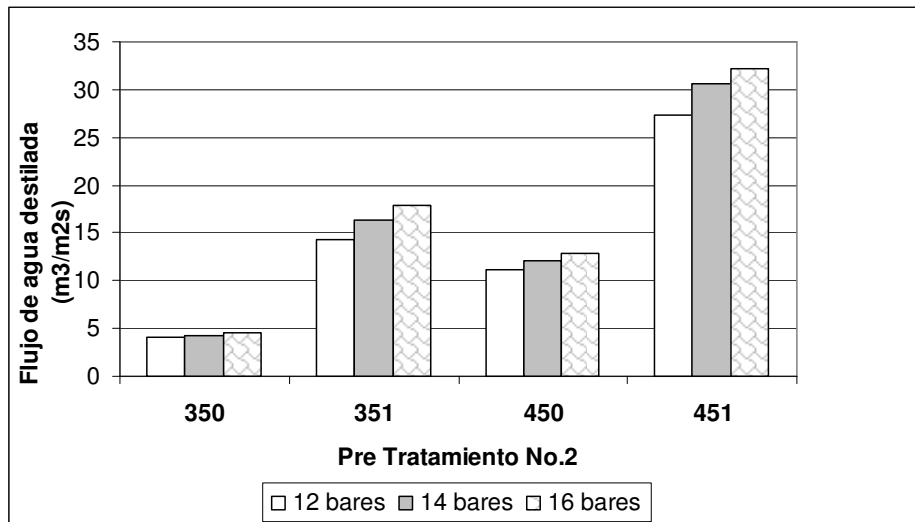


Figura 36. Flujo de agua destilada ($\text{m}^3\text{m}^{-2}\text{s}^{-1}$) para las membranas 350, 351, 450 y 451 después de 2 horas de estabilización utilizando el pretratamiento No.2

4.15 Análisis de pozos de la región de Meoqui

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 (5to distrito de irrigación – módulo 9vo.) estos se designan como: 1, 4, 5, 6, 7, 32, 43 y 44. De estos pozos, el No. 6 tienen uso industrial, 32, 43 y 44 se utilizan para irrigación, y el resto para consumo humano. Las muestras se tomaron en los meses de Abril, Julio y Septiembre del 2005.

Meoqui se localiza en la parte sur del estado de Chihuahua, a $28^{\circ} 11' \text{ N}$, y $105^{\circ} 28' \text{ O}$. En esta región predomina el clima caluroso con precipitaciones en el verano. La oscilación térmica es de 17.1° C . La temperatura en el invierno es de alrededor de 10° C y en el verano de 26° C . Su precipitación anual es de 278.3 mm (INEGI 2003). En un análisis utilizando los datos nacionales de EEUU, los niveles de arsénico en un pozo en particular parecen ser relativamente estables en el tiempo (Focazio, 2000). Sin embargo en nuestra área de estudio se han detectado modificaciones de algunos parámetros del agua, debido a la escasez de lluvias y a la sobreexplotación de los pozos (JCAS, comunicado).

La Tabla 16, muestra los resultados obtenidos para los parámetros de calidad del agua. Todos los resultados obtenidos se encuentran dentro de los valores recomendados en la normatividad NOM-127-SSA1-1994.

Las concentraciones de arsénico determinadas para los distintos pozos se muestran en la Tabla 17. Algunos datos del 2002 y 2004 fueron proporcionados por la Junta Central de Agua y Saneamiento de Chihuahua (JCAS). Se encontró que la concentración de arsénico en los pozos destinados para consumo humano se encuentra por debajo de límite máximo permitido. Sin embargo, la concentración del mismo elemento en algunos pozos destinados para irrigación se encuentra muy por encima de los límites. El análisis estadístico indica que no existe variación significativa en los niveles de arsénico como función del tiempo ($F= 0.36$, $p>0.05$.)

TABLA 16. RESULTADOS OBTENIDOS DE LOS ANALISIS DE CALIDAD DE AGUA EN LOS DISTINTOS POZOS.

Parámetro*/ Pozo	1	4	5	6	7	32	43	44
pH	7.69	7.41	8.3	8.03	7.36	8.04	7.91	7.97
Alcalinidad	237	225	124	142	174	216	209	191
Cloro	18.0	11.5	23.5	21.8	12.0	15.3	15.8	14.6
Color	< 5	< 5	< 5	< 5	< 5	< 5	< 5	< 5
Conductividad	677	624	553	427	625	479	609	506
Dureza total	58.0	76.3	5.6	49.5	84.3	273	342	285
Dureza del Ca	34.7	41.6	5.6	38.6	45.3	224	280	236
SDT	510	444	392	390	438	425	585	475
SST	0	0	1.3	0	< 5	< 5	< 5	< 5

*unidades de acuerdo a la Tabla 1.

TABLA 17. CONCENTRACIONES DE ARSÉNICO ($\mu\text{GL-1}$)

Fecha de muestreo/ Pozo	1	4	5	6	7	32	43	44
2002	53	23	12	232	12	4	6	6
2004	Nd	nd	nd	202	na	11	13	9
Abril 2005	Nd	nd	nd	202	na	11	13	9
Julio 2005	33	8	50	nd	7	nd	nd	nd
Septiembre 2005	29	na	na	263	nd	14	15	17

*nd: no disponible.

4.16 Permeabilidad al arsénico

Se realizaron pruebas de remoción de arsénico en las membranas 350, 351, 450 y 451. La medición de arsénico se realizó en un espectrofotómetro de absorción atómica con generador de hidruros, y se determinó su concentración tanto en la solución de alimentación (A) como en la solución del permeado (P) y en la solución de rechazo o concentrado (C), según se mostró en la Figura 1. Se midieron flujos en entrada y salidas y se llevo a cabo un balance de materia.

La Tabla 18 muestra los resultados obtenidos para las pruebas de filtración de soluciones sintéticas de 100, 300 y 500 ppb de arsénico en las membranas 350, 351 450 y 451. La temperatura de preparación de las membranas tuvo un efecto importante en la funcionalidad de las membranas para esta operación. Como se explicó previamente la temperatura de preparación afectó de forma directa la estructura de poros de las membranas. Las membranas preparadas a 45°C tienen poros de mayor tamaño y una mayor cantidad de volumen libre, y por esta razón, se facilita el paso de los iones de arsénico; En las membranas preparadas a 45°C, al incrementar la concentración de arsénico la remoción del mismo disminuye.

TABLA 18 PORCENTAJE DE REMOCION DE ARSENICO. SOLUCIONES SINTÉTICAS DE 100, 300 Y 500 PPM EN LAS MEMBRANAS 350, 351 450 Y 451.

Muestra	Alimentación (ppb)	%Remoción en Permeado	% Remoción en Concentrado	% Remoción total
350	100	20	0	20
	300	33	0	33
	500	35	0	35
351	100	20	10	30
	300	28	10	38
	500	25	20	45
450	100	18	0	18
	300	13	0	13
	500	7	3	10
451	100	22	5	27
	300	14	1	15
	500	11	1	12

En el caso de las membranas preparadas a 35°C, donde tanto el tamaño de poro como el volumen libre es menor, el efecto en la filtración es contrario; al incrementar la concentración de arsénico en la solución de alimentación, la remoción se incrementa. En ambas temperaturas la carga de carbón incrementó la remoción total de arsénico en las filtraciones.

Como se observó en los resultados, tanto de los experimentos de transporte de soluto como en la termoporimetría de las membranas, el tamaño de poro obtenido corresponde a membranas de ultrafiltración. Regularmente este tipo de membranas no presentan eficiencia en la remoción de iones como el arsenato, ya que el tamaño de poro es demasiado grande para causar obstrucción en el paso de los iones. Sin embargo, en el caso de nuestras membranas si se obtuvo un porcentaje de remoción de arsénico.

Al realizar el balance de materia del arsénico, las membranas de triacetato de celulosa revelan que su mecanismo de acción fue únicamente de rechazo de iones, al presentar un aumento en la concentración del caudal de rechazo o concentrado (C). Es evidente que el tamaño de poro tuvo un efecto significativo en los experimento. En el caso de la membrana 350 se debe considerar la posibilidad de un rechazo por el efecto Donnan (Urase 1998), el cual explica la formación de una doble capa de iones y la repulsión de estos por carga similar.

Las membranas compuestas (con carga de carbón), presentaron inconsistencias en el balance de materia. Se encontró remoción de arsénico tanto en el flujo del permeado como en el rechazo. En este caso adicionalmente al efecto del tamaño de poro de las membranas, se puede hablar de una adsorción de arsénico en las partículas de carbón activado.

Tomando en cuenta todos los resultados anteriores, se decidió experimentar con la preparación de membranas de menor espesor preparadas por medio de VIPS a bajas temperaturas, utilizando ultrasonido en la incorporación de las partículas de carbón, para lograr una mejor distribución de las mismas.

4.17 Membrana Optimizada

Las membranas preparadas en las condiciones optimizadas, se nombraron 35Sd. Estas membranas presentaron características distintas a las membranas originales, algunas de las cuales fueron apreciables a simple vista. En primer lugar estas membranas resultaron 50% más delgadas que la membrana 351, y de una homogeneidad muy superior a cualquiera de las membranas preparadas previamente.

Los resultados obtenidos en los distintos análisis se muestran a continuación y se comparan con los resultados de las membranas preparadas originalmente a 35 °C y 70 % de humedad relativa.

Las curvas obtenidas para la distribución de tamaño de poro y distribución acumulada, obtenidas en los análisis de termoporometría se muestran en las Figuras 37 y 38. El volumen total de poros se incrementó considerablemente en comparación con las membranas 350 y 351, sin embargo ambas gráficas tienden a tamaños de poro más pequeños, dejando fuera los poros correspondientes a microfiltración.

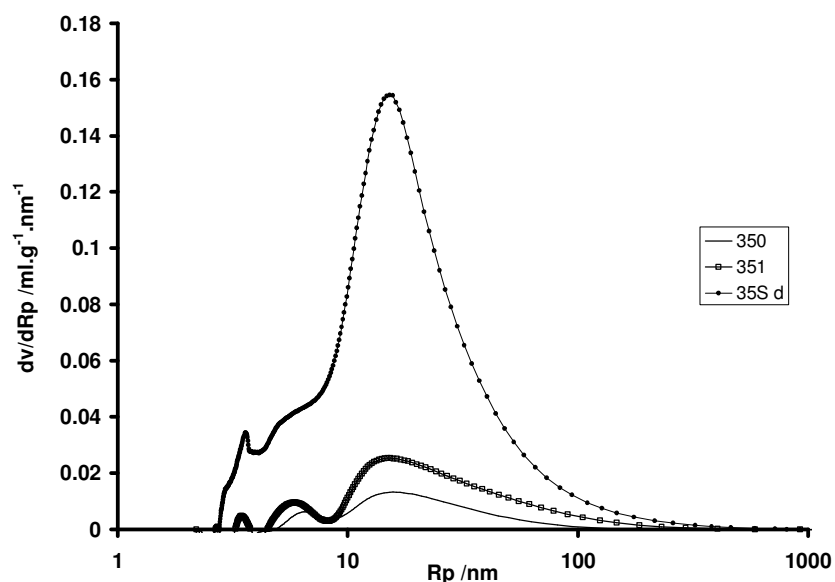


Figura 37. Distribución de tamaño de poros para las muestra 350, 351 y 35Sd. Calculadas a partir de las mediciones de DSC, velocidad de enfriamiento a 5 °C/min.

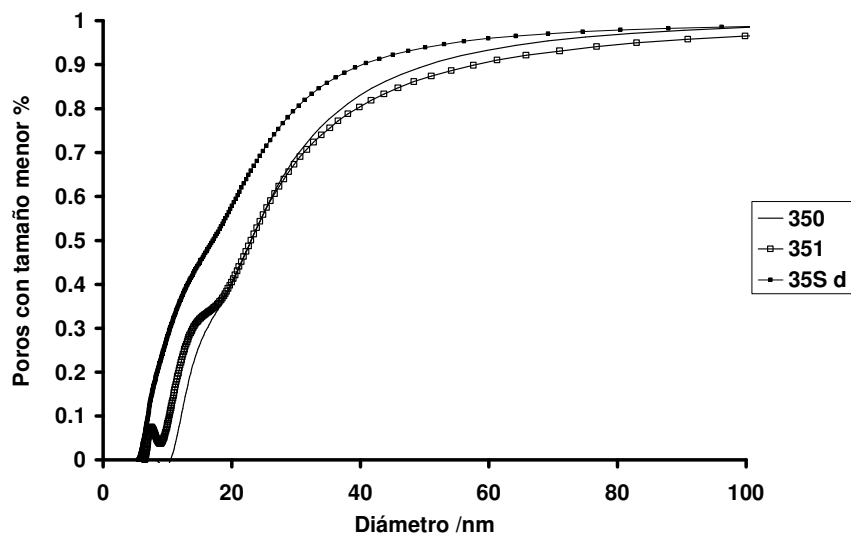


Figura 38. Distribución acumulativa de tamaño de poros para las muestra 350, 351 y 35Sd. Calculadas a partir de las mediciones de DSC, velocidad de enfriamiento a 5°C/min

Según la simulación propuesta por Yip y colaboradores, al comparar membranas con diferentes espesores iniciales en la preparación, el trayecto de transferencia de masa, intercepta la curva binoidal en la misma concentración interfacial. Al disminuir el espesor inicial de la membrana, se disminuye el tiempo de precipitación, lo que conlleva a una separación de fases más rápida. Mientras la concentración final del polímero, al momento de la precipitación es el mismo para los dos casos, el camino de transferencia de masa, y por tanto los perfiles de concentración de los tres componentes serán distintos (Yip, 2006).

En los perfiles de concentración de polímero, propuestos por Yip y colaboradores, se indica que el gradiente de concentración del polímero, aumenta al incrementar el espesor inicial de la mezcla, por lo tanto se obtendría una estructura menos densa con subcapas de poros de tamaño mayor. Es decir la membrana 35Sd al tener un menor espesor inicial en la preparación resultaría una membrana más densa que la membrana 351. Sin embargo en nuestros experimentos, se incluyo el carbón activado como un cuarto elemento en la mezcla, el cual provocó un acomodo distinto de las moléculas del polímero, teniendo que adecuarse éste a la morfología de las partículas y aglomerados de carbón, lo que dio como resultado membranas con mayor volumen libre total, pero con poros de menor tamaño.

En los experimentos de transporte de soluto, de nueva cuenta se encontró que las membranas optimizadas presentan poros de menor tamaño, y en estos experimentos se requirieron de presiones mucho menores para llevar a cabo las filtraciones. Las Figuras 39 y 40 muestran las curvas obtenidas de función de densidad de probabilidad de tamaño de poro y la distribución de tamaño de poro acumulada, obtenidas a partir de los datos experimentales de transporte de soluto.

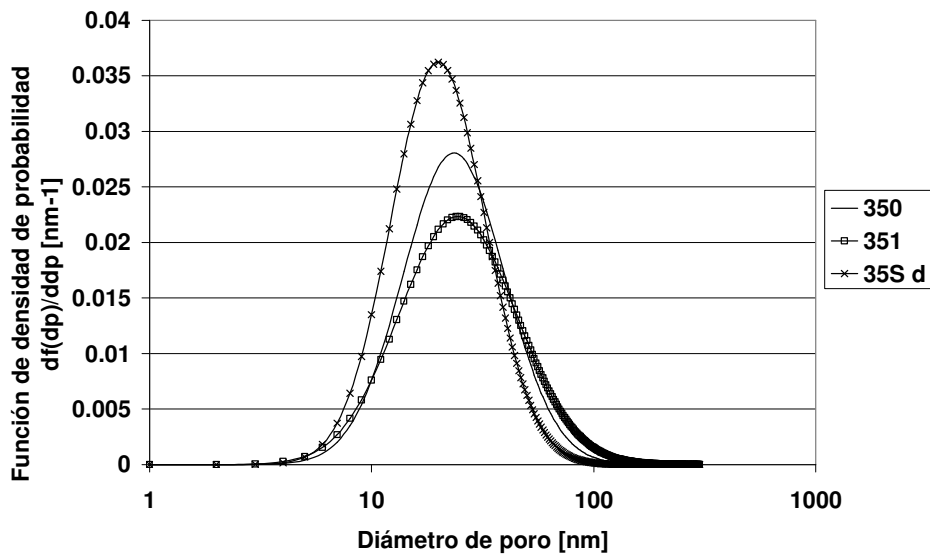


Figura 39. Curva de la función de densidad de probabilidad para las muestras 350, 351 y 35Sd. Calculadas a partir de los experimentos de transporte de soluto.

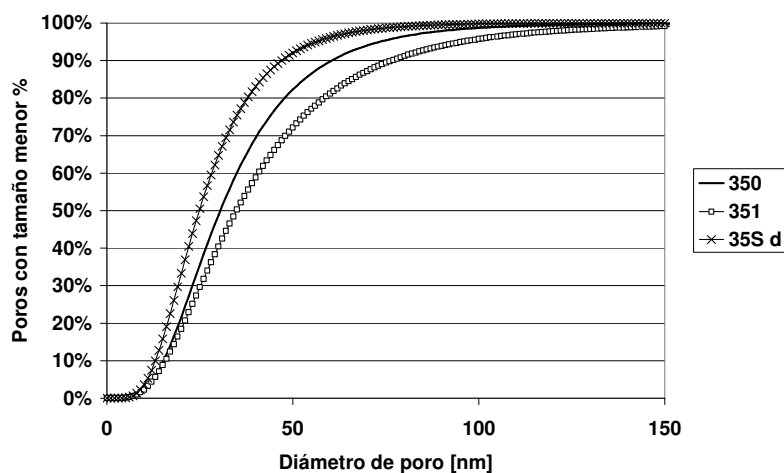


Figura 40. Distribución acumulada de tamaño de poro para las muestras 350, 351 y 35Sd. Calculadas a partir de los experimentos de transporte de soluto.

De los datos obtenidos en los experimentos de termoporometría y transporte de soluto se calcularon los valores de tamaño de poro medio (μ) y peso molecular de corte (MWCO), los cuales se muestran en la Tabla 19. El diámetro de poro disminuyó entre un 25 y un 29% de la membrana 351 a la membrana 35Sd, y el peso molecular de corte disminuyó entre un 38 y un 57%. Sin embargo el número de poros por μm^2 aumentó en más del 1,300%. Estos resultados confirman, que la membrana 35Sd, al tener menor tiempo de precipitación, no permitió la formación de capas de poros de gran tamaño, y al evitarse el aglomeramiento de las partículas de carbón, se formaron una mayor cantidad de poros pequeños homogéneamente distribuidos.

TABLA 19. COMPARACION DE RESULTADOS OBTENIDOS PARA DISTINTAS PRUEBAS DE LAS MEMBRANAS 350, 351 Y LA MEMBRANA OPTIMIZADA NOMBRADA 35S D.

	Muestra		
	35Sd	351	350
TERMOPOROMETRIA			
Diámetro μ [nm]	17.06	23.02	22.95
MWCO [kDaltons]	406	654	571
TRANSPORTE DE SOLUTO			
μ_p [nm]	25.34	35.34	30.99
σ_p [nm]	1.63	1.84	1.69
MWCO [k Daltons]	524.01	1,194.29	801.15
N [poros/ μm^2]	100.459	7.329	6.055
Sp [%]	8.150	1.505	0.792
E' a 100°C (Mpa)	2,087	1,514	1,355
Tg (°C)	198 ± 1.02	187 ± 1.2	194 ± 1.1
S	64.4	43	65.5
Flujo de Agua LM ⁻² H ⁻¹ BAR ⁻¹ *	10.62	4.18	1.08

* La membrana 35Sd a 9 bar y las membranas 350 y 351 a 14 bar.

Los datos más sobresalientes obtenidos de los análisis de DMA y MDSC se muestran así mismo en la Tabla 19. El modulo de almacenamiento E' a 100°C , se incrementó considerablemente en la membrana 35Sd, esto debido a la mejor distribución de las partículas de carbón y un mayor grado de nanodispersión de las mismas. La temperatura de transición vítrea (T_g), aumentó en aproximadamente 4°C , lo que indica que en estas membranas la fracción de fase amorfa del polímero es mayor que en la membrana 351, lo cual es consecuencia de un menor tiempo en la precipitación y por tanto, menor tiempo para el acomodo de las moléculas en la fase cristalina.

El valor del parámetro S (explicado en el inciso 4.9.2) permaneció casi constante en la membrana 35Sd, en comparación con la membrana 351; lo que sugiere que la mejor dispersión de las partículas de carbón en la matriz polimérica, no irrumpió en el volumen libre de la fase amorfa del polímero.

En los experimentos de filtración con agua destilada se determinaron los flujos de las membranas optimizadas, los cuales se muestran también en la Tabla 19. El flujo obtenido no tuvo variación al utilizar los dos diferentes pretratamientos, y en ambos casos se llegó a flujo constante en aproximadamente 1 hora. Al disminuir el espesor de las membranas era de esperarse un aumento considerable en el flujo, lo que favorece las condiciones de trabajo de las membranas al disminuir la energía necesaria para el bombeo y por tanto aumentar la eficiencia. La presión de trabajo donde se obtuvieron los mejores flujos para las membranas 35Sd fue de 9 bar.

En la Figura 41 se pueden observar los valores del máximo aumento de peso en las muestras a 98% de humedad relativa, obtenidas a partir de las isotermas de adsorción de vapor de agua. En las membranas 350 y 351 la carga de partículas de carbón disminuye la absorción de agua. Pero en la membrana 35Sd la absorción aumenta en casi un 1%. Estos resultados confirman que las membranas con carga de carbón homogénea y nanométricamente dispersas, tienen una estructura con mayor número de poros de menor tamaño y un menor número de poros de mayor tamaño, es decir que la distribución de tamaño de poros se mueve de forma completa hacia diámetros más pequeños. Esto concuerda con los resultados obtenidos por termoporometría y transporte de soluto.

Por otro lado los valores de adsorción de agua también hacen evidente una compresión en las membranas al ser utilizadas en el proceso de filtración. Sin embargo la membrana 35Sd tiene un decremento en su capacidad de adsorción inferior al 0.1%, lo que sugiere que esta membrana sufre el menor cambio en la estructura de sus poros durante el proceso de filtración.

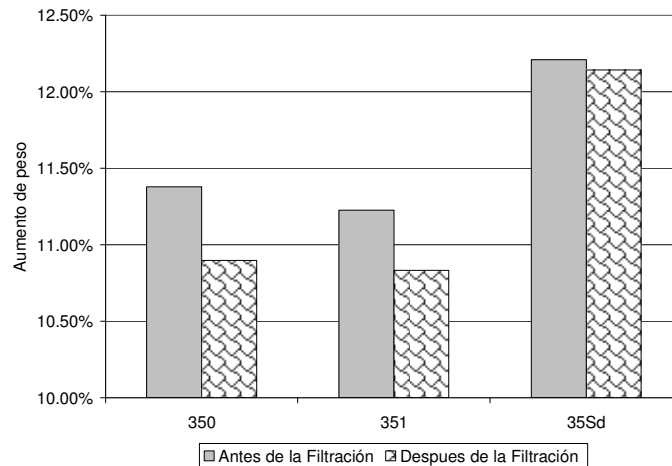


Figura 41. Máximo aumento de peso a 98% de humedad relativa para las membranas 350, 351 y 35Sd, antes y después del proceso de filtración a altas presiones.

Tal vez los resultados más sorprendentes y alentadores, son los obtenidos en las pruebas de remoción de arsénico. La tabla 20 muestra los valores de porcentaje de remoción para la membrana 35Sd y la comparación con los valores obtenidos para las membranas 350 y 351. Al igual que utilizando el resto de las membranas preparadas a 35°C, la membrana 35Sd tiene una mayor remoción de arsénico en el agua, al aumentar la concentración del contaminante en la solución de alimentación. Se puede observar que con la membrana 35Sd se obtiene el mismo fenómeno que con todas las membranas preparadas con carga de carbón, al presentar inconsistencia en el balance general de masa. Lo que sugiere la adsorción del arsénico en las partículas de carbón dispersas en la matriz polimérica.

En general hay una remoción de arsénico significativamente mayor con la membrana 35Sd con respecto a la membrana 351. Se obtuvo una remoción total del 58% de arsénico, al utilizar la membrana 35Sd con una concentración de 500 ppb en la solución de alimentación.

TABLA 20. PORCENTAJE DE REMOCION DE ARSENICO. SOLUCIONES SINTÉTICAS DE 100, 300 Y 500 PPM EN LAS MEMBRANAS 35s d, 350 Y 351.

Muestra	Alimentación (ppb)	%Remoción en Permeado	% Remoción en Concentrado	% Remoción total
35S d	100	22	15	37
	300	29	19	48
	500	33	25	58
350	100	20	0	20
	300	33	0	33
	500	35	0	35
351	100	20	10	30
	300	28	10	38
	500	25	20	45

V. CONCLUSIONES

Se obtuvo una remoción de arsénico, de 58% en soluciones sintéticas de 500 ppb, e preparó una membrana compuesta para filtración a partir de triacetato de celulosa y 1% de partículas de carbón activo, por medio de precipitación 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, con un flujo de 10.62 Lm⁻²h⁻¹ bar⁻¹, utilizando una presión de 9 bar.

- Se prepararon nanopartículas de carbón activo por medio de solvatación química utilizando THF.
- Se caracterizaron las partículas obtenidas por medio de diferentes técnicas, comprobándose la disminución de tamaño de las partículas de carbón activado durante el proceso de solvatación con THF. Se realizó una prueba indirecta con las partículas de carbón, al incorporarlas a un látex de poliestireno en una polimerización por miniemulsión. Se lograron observar partículas de tamaño menor a 100 nm.
- Se obtuvieron nanopartículas de carbón activado de tamaño menor a 100 nm durante la solvatación química en THF por facturación de los granulos iniciales, lo cual se constató en el análisis de imágenes de contraste de fase por AFM de las membranas compuestas así como en el análisis por SEM y TEM de las partículas de carbón incorporadas en un látex de poliestireno en una polimerización por miniemulsión.
- Se prepararon membranas compuestas en diferentes condiciones de temperatura y humedad. Las repeticiones de los diferentes análisis realizados indican que la preparación de las membranas de triacetato de celulosa por medio de precipitación por evaporación es reproducible. (Eliminarla)
- Los cambios en el modulo de tensión, modulo de almacenamiento y en las pruebas de cedencia tienen relación directa con el contenido de carbón y la dispersión de las partículas en la matriz polimérica. La mejor dispersión de las partículas de carbón obtenida para las condiciones de preparación de 1%, 35 – 70 provoca una mejora en las propiedades mecánicas del material compuesto.

- Se analizó la superficie de las membranas por medio del microscopio electrónico de barrido y microscopio de fuerza atómica. Se distinguieron partículas de carbón de orden nanométrico en las imágenes de contraste de fase. (Eliminar)
- El análisis de las imágenes de AFM de las membranas, así como los experimentos de transporte de soluto y termoporometría indican que tanto la temperatura como la carga de carbón tienen efecto significativo en la formación de poros en las membranas, encontrándose estos en el rango de ultrafiltración. (Eliminar)
- La formación de poros de las membranas esta influenciada por la temperatura de preparación, la carga de carbon y la dispersión de las particulas. A mayor temperatura y mayor carga de carbón tanto el diámetro de poro medio como el MWCO aumentan, conforme a los resultados obtenidos en el análisis de AFM, transporte de soluto y termoporometría.
- Se llevaron a cabo caracterizaciones de la capacidad de permeado de las membranas. Se obtuvieron flujos en el rango de ultrafiltración (Eliminar). La distribución del tamaño de poro es el factor con mayor influencia en el flujo de agua a través de las membranas, el cual resultó estar en el intervalo de ultrafiltración de acuerdo a las pruebas de capacidad de permeado.
- Se realizó un muestreo de 8 pozos de la región de Meoqui en los meses de Abril, Julio y Septiembre del 2005, las muestras analizadas se encuentran dentro de los límites marcados para los parámetros de calidad de agua según la normatividad mexicana, sin embargo alguno pozos presentan altos contenidos de arsénico muy por arriba de los límites permisibles para este contaminante.
- Se realizaron pruebas de permeabilidad al arsénico, en donde se encontró que las membranas son capaces de remover arsénico, teniendo diferentes tipos de mecanismos según sus características. Los principales mecanismos encontrados son el tamaño de poro y la adsorción de arsénico en las partículas de carbón activado.

Trabajos presentados en congresos

- Presentación en Poster: *SEM Analysis of Composite Cellulose Acetate Membranes for Separation Operations*. L.P. Terrazas-Bandala, LA. Manjarrez-Nevárez, A. Duarte-Möller, M.L. Ballinas-Casarrubias, G. González-Sánchez. Microscopy and Microanalysis. 31 Julio - 4 Agosto, 2005. Honolulu, Hawaii. Sponsored by: MSA, IMS, AMAS, MNZ, CAPSM.
- Presentacion Oral: *Structural modification of hybrid organic polymer membranes by addition of activated carbon nanoparticles in different physicochemical conditions*. L. Terrazas-Bandala, L. Ballinas-Casarrubias, H. Esparza, L. Manjarrez-Nevárez, A. Rueda-Ramírez, A. Robau, C. Torras, R. García-Valls, G. González-Sánchez. Polymers for Advanced Technologies. 13- 16 Septiembre, 2005. Budapest Hungría.
- Presentación en Poster: *Preparation and Evaluation of Triacetate Cellulose and Activated Carbon Submicron Particles Composite Membranes for the Treatment of Arsenic Contaminated Water*. L.P. Terrazas-Bandala, L. Ballinas-Casarrubias, J. Pardo Rueda, L. Manjarrez-Nevárez. G. González-Sánchez. 3rd IWA Young Researchers Conference. Nanyang Technological University, Singapore, 24-26 Mayo 2006.
- Presentación Oral: *Arsenic determination in well-water from South Chihuahua*. C. Romero-Mendoza, L. A. Manjarrez-Nevárez, R., B. Aguirre-Sáenz, V. Nevárez-Moorillon, L.P. Terrazas-Bandala, G. González-Sánchez, Junta Central de Agua y Saneamiento, J. de Gyves., E. Rodríguez de San Miguel, M. T. J. Rodríguez-Salazar, M. L. Ballinas-Casarrubias. As 2006. Natural Arsenic In Groundwaters Of Latin America. Cd de Mexico, 20-24 Junio 2006.
- Presentación en Póster: *Análisis De Membranas Compuestas De Triacetato De Celulosa Y Partículas De Carbón Activo por Microscopía Atómica*. L.P. Terrazas-Bandala¹, G. González-Sánchez¹, M. L. Ballinas-Casarrubias². . Semana de Química, FCQ-UACH. Octubre 2006.
- Presentación Oral: *Composite Membrane Characterization by Thermoporometry and Solute Transport*. L.P. Terrazas-Bandala, I. Beurroies, P. Llewellyn, R. Denoyel, G. Gonzalez-Sanchez and L. Ballinas-Casarrubias. Encuentro final de la red ALFA, Proyecto LIGNOCARB. Nancy, Francia. Diciembre 2007
- Presentacion Oral: *Characterization of Activated Carbon particles for nanocomposite synthesis*. L.P.Terrazas-Bandala, E.A. Zaragoza-Contreras, G.González-Sánchez. M.L.Ballinas –Casarrubias. 11th Annual, NSTI Nanotech 2008. Junio 1-5 2008. Boston, Massachusetts.
- Presentación en Póster: *Study of the Surface Porosity of Cellulose Triacetate Membranes by AFM*. L.P. Terrazas-Bandala, G. González-Sánchez, M.L. Ballinas-Casarrubias. Microscopy & Microanalysis 2008 Meeting. August 3-7, 2008. Albuquerque, New Mexico.
- Presentación en Póster: *Aggregation Phenomena studied by AFM and MDSC in Nanocarbon Composite Membranes*. L.P. Terrazas-Bandala, G. González-Sánchez, E.A. Zaragoza, R. Ibarra, A. Torres, V. Nevárez, M.L. Ballinas-Casarrubias. Microscopy & Microanalysis 2008 Meeting. August 3-7, 2008. Albuquerque, New Mexico.

Trabajos publicados

- *SEM Analysis of Composite Cellulose Acetate Membranes for Separation Operations.* L.P. Terrazas-Bandala, LA. Manjarrez-Nevárez, A. Duarte-Möller, M.L. Ballinas-Casarrubias, G. González-Sánchez. *Microscopy and Microanalysis*. 31 Julio - 4 Agosto, 2005. Honolulu, Hawaii. Sponsored by: MSA, IMS, AMAS, MNZ, CAPSM. *MicroscMicroanal* 11(Suppl 2), 2005, página 774. DOI: 10.1017/S1431927605502204
- *Structural and performance variation of activated carbon-polymer films.* L. Ballinas-Casarrubias, L.P. Terrazas-Bandala, R. Ibarra-Gómez, M.E. Mendoza-Duarte, L. Manjarrez-Nevárez, G. González-Sánchez. *Polymer for Advanced Technologies*. Volume 17, Issue 11-12, Pages 991-999, November - December 2006. Online ISSN: 1099-1581. Print ISSN: 1042-7147. DOI:10.1002/pat.842
- *Preparation and Evaluation of Triacetate Cellulose and Activated Carbon Submicron Particles Composite Membranes for the Treatment of Arsenic Contaminated Water.* L.P. Terrazas-Bandala, L. Ballinas-Casarrubias, J. Pardo Rueda, L. Manjarrez-Nevárez, G. González-Sánchez. 3rd IWA Young Researchers Conference. Nanyang Technological University, Singapore, 24-26 Mayo 2006.
- *Análisis de membranas poliméricas compuestas por Microscopia de Fuerza Atómica.* L.P. Terrazas-Bandala, G. González-Sánchez, G.V. Nevárez-Morillón, M.L. Ballinas-Casarrubias. *Tecnociencia-Chihuahua*. Volumen I, No.2, Mayo- Agosto 2007. ISSN: 1870-6606
- *Study of the Surface Porosity of Cellulose Triacetate Membranes by AFM.* L.P. Terrazas-Bandala, G. González-Sánchez, M.L. Ballinas-Casarrubias. *Microscopy & Microanalysis 2008 Meeting*. August 3-7, 2008. Albuquerque, New Mexico. Sponsored by: MSA, IMS, AMAS, MNZ, CAPSM. *MicroscMicroanal*.
- *Aggregation Phenomena studied by AFM and MDSC in Nanocarbon Composite Membranes.* L.P. Terrazas-Bandala, G. González-Sánchez, E.A. Zaragoza, R. Ibarra, A. Torres, V. Nevárez, M.L. Ballinas-Casarrubias. *Microscopy & Microanalysis 2008 Meeting*. August 3-7, 2008. Albuquerque, New Mexico. Sponsored by: MSA, IMS, AMAS, MNZ, CAPSM. *MicroscMicroanal*.

VI. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.

1. Ahmedna, M. et al. (2000). *Production of granular activated carbons from select agricultural by-products and evaluation of their physical, chemical and adsorption properties*. *Bioresource Technology*. 71: 113-123.
2. Ameri, A. et al (2004). *Modification of Polyether Sulfone (PES) Hollow Fiber Membranes Characteristics for More Efficient Water Treatment Process*. *Iranian J Publ Health*. 3: 49-55.
3. Amy G.L. et al. (1998). *Draft Report, AWWARF, 1998*.
4. Anson, M. et al (2004). *ABS copolymer-activated carbon mixed matrix membranes for CO₂/CH₄ separation*. *Journal of Membrane Science*. 243:19–28.
5. Armienta, M.A. et al. (2001). *The role of arsenic-bearing rocks in groundwater pollution at Zimapan Valley, México*. *Environmental Geology*. 40:571-581.
6. Arrighia, V. et al. (2003) *The glass transition and interfacial layer in styrene-butadiene rubber containing silica nanofiller*. *Polymer*. 44: 6259–6266.
7. Bandyopadhyaya, R. et al. (2004). *Dynamics of Chain Aggregates of Carbon Nanoparticles in Isolation and in Polymer Films: Implications for Nanocomposite Materials*. *Chem. Mater*.16: 3147-3154
8. Ballinas. L., et al. (2004). *Factors influencing activated carbon polymeric composite membrane structure and performance*. *Journal of Physics and Chemistry of solids* 65: 633–637.
9. Bates M.N., et al. (1992). *Arsenic ingestion and internal cancers: a review*. *American Journal of Epidemiology*. 135-5:462-476.
10. Bates, M.N., et al. (2004). *Case-Control Study of Bladder Cancer and Exposure to Arsenic in Argentina*. *American Journal of Epidemiology*. 159:381-389.
11. Barraza, H. J., et al. (2002) *SWNT-Filled Thermoplastic and Elastomeric Composites Prepared by Miniemulsion Polymerization*. *Nano Letters*. 2: 797–802.
12. Bechthold, N. et al. (2000). *Miniemulsion Polymerization: Applications and new materials*. *M. Macromol Symp*. 51:549–555.
13. Bessiers, A. et al. (1996). *Investigations of surface properties of polymeric membranes by near field microscopy*. *J. Membrane Science*. 109: 271-284.
14. Beurroies, I., et al. (2004). *A comparison between melting-solidification and capillary condensation hysteresis in mesoporous materials: application to the interpretation of thermoporometry data*. *Thermochimica Acta*. 421:11–18.
15. Bico, J. et al. (2002) *Wetting of textured surfaces*. *Colloids and Surfaces A; Physicochem. Eng Aspects*, 206: 41-46.

16. Binnig G. et al. (1986). *Atomic Force microscope*. Phys. Rev. Lett. 12:930.
17. Bilstad Torleiv .(1997). *Membrane Operations*. Water Science Technologies. 36:17-24.
18. Bowen, W.R. (1996). *Visualization of an ultrafiltration membrane by non-contact atomic force microscopy at single pore resolution*. J. Membrane Science. 110: 229-232.
19. Bragança, F. C., and Rosa, D. S. (2003). *Thermal, mechanical and morphological analysis of poly(ϵ -caprolactone) cellulose acetate and their blends*. Polym. Adv. Technol. 14:669-675.
20. Brandhuber, Ph. and Amy, G. (2001) *Arsenic removal by a charged ultrafiltration membrane influences of membrane operating conditions and water quality on arsenic rejection*. Desalination 140:1- 14.
21. Brun, M. et. al. (1977). *A new method for the simultaneous determination of the size and shape of pores: the thermoporometry*. Thermochim Acta 21: 59-88.
22. Cerqueira, D.A. et al. (2006) *A New Value for the Heat of Fusion of a Perfect Crystal of Cellulose Acetate*. Polymer Bulletin 56: 475–484.
23. Chen, W. et al. (2005) *Enhanced mechanical properties and morphological characterizations of poly(vinyl alcohol)–carbon nanotube composite films*. Applied Surface Science. 252: 1404–1409.
24. Cheryan M. (1998) *Ultrafiltration and Microfiltration Handbook*. Technomic Publishing Co. University of Illinois, USA.
25. Chiu, A.Ch. et al. (2006) *Characterization of Solution-Mixed Polypropylene/Clay Nanocomposites without Compatibilizers*. J Polymer Research. 13: 73–78.
26. Chiu, A.Ch. et al. (2005) *Investigation on the polyamide 6/organoclay nanocomposites with or without a maleated polyolefin elastomer as a toughener*. Polymer 46: 11600–11609.
27. Chuang, C.L. et al. (2005). *Adsorption of arsenic (V) by activated carbon prepared from oat hulls*. Chemosphere. Article in Press.
28. Comisión Nacional del Agua. (1996). *Estudio Hidrológico, Hidrogeoquímico y de la Incidencia de Arsénico, Flúor y Hierro en las Zonas Acuíferas de Delicias-Meoqui y Jiménez-Camargo, Chihuahua*. Gerencia de Aguas Subterráneas.
29. Cuperus, F.P. et al. (1992). *Critical points in the analysis of membrane pore structures by Thermoporometry*. Journal of Membrane Science. 66:45-53.
30. Daus, B. Wennrich, R., and Weiss H. (2004). Sorption materials for arsenic removal from water: a comparative study. *Water Research*. 38: 2948–2954.
31. Dean (1999) *Lange's Handbook Of Chemistry*. MacGraw Hill. USA

32. Deng, J. et al. (2006) *Synthesis and properties of poly(ether urethane) membranes filled with isophorone diisocyanate-grafted carbon nanotubes*. J Membrane Sci. Article in press.
33. Díes- Gutiérrez, S. et al. (1999). *Dynamic mechanical analysis of injection-moulded discs of polypropylene and untreated and silane-treated talc-filled polypropylene composites*. Polymer 40:5345–5353.
34. Dipankar D., et al. (1996). *Arsenic in ground water in six districts of West Bengal, India*. Environmental Geochemistry and Health. 18:5-15.
35. Drioli, Enrico and Romano, Maria. (2001). *Progress and New Perspectives on Integrated Membrana Operations for Sustainable Industrial Growth*. Ind. Eng. Chem, Res. 40: 1277-1300.
36. Du, Y. et al. (2004). *Synthesis of p-aminophenol from p-nitrophenol over nano-sized nickel catalysts*. Applied Catalysis A: General 277: 259–264.
37. Dreselhaus, M. S., et al. (1998). *Science of fullerenes and carbon nanotubes*. San Diego, Academic Press.
38. Elimelech, M. et al. (1997) *Role of membrane surface morphology in colloidal fouling of cellulose acetate and composite aromatic polyamide reverse osmosis membranes*. J Membrane Sci. 127:1-109.
39. Esteves A. C., et al. (2005) *Crystallization behavior of new poly (tetramethyl eneterephthalamide) nanocomposites containing SiO₂ fillers with distinct morphologies*. Composites: Part B. 36: 51–59.
40. Erdem, B. et al. (2000a). *Encapsulation of Inorganic Particles via Miniemulsion Polymerization*. Macromol Symp. 155:181–198.
41. Erdem, B. et al. (2000b). *Encapsulation of Inorganic Particles via Miniemulsion Polymerization. II. Preparation and Characterization of Styrene Miniemulsion Droplets Containing TiO₂ Particles* J. Polymer Science Part A: Polym Chem 38: 4431–4440.
42. Ferguson J.F. and Gavir J., eds. (1972). *A Review of the Arsenic Cycle in Natural Water, vol. 6*. Water Research, Pergamon Press.
43. Filho, G. R. et al. (2000) *Water flux through cellulose triacetate films produced from heterogeneous acetylation of sugar cane bagasse*. J Membrane Sci. 177: 225-231.
44. Focazio, M., et al. (2000). *A retrospective analysis on the occurrence of arsenic in ground water resources in the United States and limitations in drinking water supply characterizations*. US Geological Survey, Reston, VA.
45. Frogley, Mark Det al. (2003). *Mechanical properties of carbon nanoparticle-reinforced elastomers*. Composites Science and Technology 63:1647–1654.

46. García M., et al. (2004). *Hybrid Organic Inorganic Nylon-6/SiO₂ Nanocomposites: Transport Properties*. Polym. Eng. Sci. 44:1240–1246.
47. Garrigue P. et al. (2004). *Top-Down Approach for the Preparation of Colloidal Carbon Nanoparticles*. Chem. Mater. 2004, 16, 2984-2986.
48. Gould, S. A. C. et al. (1997) *Analysis of poly (ethylene terephthalate) (PET) films by atomic force microscopy*. J Appl Polym Sci 65:1237.
49. Gumi, T. et al. (2003) *Characterization of activated composite membranes by solute transport, contact angle measurement, AFM and ESR*. J Membrane Sci. 212: 123-134.
50. Hamza, A. et al. (1997) *Sulphonated poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide)-polyethersulphone composite membranes. Effects of composition of solvent system, used for preparing casting solution, on membrane-surface structure and reverse-osmosis performance*. J Membrane Sci. 29:55-64.
51. Hassler, John W. 1951. *Active Carbon*. Chemical publishing Co. Inc. USA.
52. Hay, J.N. and Laity, P.R. (2000). *Observations of Water migration during thermoporometry studies of cellulose films*. Polymer. 41: 6171-6180.
53. Huang Jicai and Meagher M.M. (2001). *Pervaporative recovery of n-butanol from aqueous solutin and ABE fermentation broth using thin-film silicalitefilled silicone composite membranes*. Journal of Membrane Science. 192: 231-242.
54. INEGI, 2003. *Síntesis de Información Geográfica del Estado de Chihuahua*. Aguascalientes, México.
55. Inoue, T., et al. (1985). *Development of modulated structure during solution casting of polymer blends*. Macromolecules. 18: 57-63.
56. Ikeda, Y., et al. (1995). *Effect of solvent evaporation rate on microphase-separated structure of segmented poly(urethane-urea) prepared by solution casting*. Macomol. Chem. Phys. 195: 3615-3628.
57. Ishikiryama, K. et al. (1995-a). *Pore size distribution measurements of polymer hydrogel membranes for artificial kidneys using differential scanning calorimetry*. Thermochemica Acta 267:169-180.
58. Ishikiryama, K. et al (1995-b). *Pore Size Distribution Mesurementes of Poly (methyl methacrylate) Hydrogel Membranes for Artificial Kidneys Using Differential Scanning Calorimetry*. Journal of colloid and Interface Science 173:419-428.
59. Jain, S. et al. (2005) *Effect of in situ prepared silica nano-particles on non-isothermal crystallization of polypropylene*. Polymer 46: 8805–8818.
60. Jean Y. C. (1990). *Positron Annihilation Spectroscopy for Chemical Analysis: A Novel Probe for Microstructural Analysis of Polymers*. Microchem. J. 42: 72-102.

61. Kang, M. et al. (2000). *Effect of pH on the removal of arsenic and antimony using reverse osmosis membranes*. Desalination 131:293-298.
62. Karagas, M. Ret al. (2000). *Measurement of Low Levels of Arsenic Exposure: A Comparison of Water and Toenail Concentrations*. American Journal of Epidemiology. 152:84-90.
63. Kear, B., and Skandan, G. (1998). *Nanostructured bulk materials: Synthesis, processing, properties and performance*. In R&D Status and Trends,. Siegel eds.
64. Khayet, M. et al.(2004) *Characterization of membranes for membrane distillation by atomic force microscopy and estimation of their water vapor transfer coefficients in vacuum membrane distillation process*. J Membrane Sci. 238:199–211.
65. Khulbe, K.C. et al. (1997) *The morphology characterization and performance of dense PPO membranes for gas separation*. J Membrane Sci. 135:211-223.
66. Khulbe, K.C. and Matsuura T. (2000) *Characterization of synthetic membranes by Raman spectroscopy, electron spin resonance, and atomic force microscopy; a review*. Polymer 41:1917-1935.
67. Khulbe, K.C. et al. (2004) *Study of the surface of the water treated cellulose acetate membrane by atomic force microscopy*. Desalination 161: 259-262.
68. Koch. (1989). *Materials synthesis by mechanical alloying*. Annual Rev. of Mat. Sci.19: 121-143.
69. Lei Li, et al. (2002). *Effects of activated carbon surface chemistry and pore structure on the adsorption of organic contaminants from aqueous solution*. Carbon 40:2085-2100.
70. Lipson, C. and Sheth, N.J. (1973). *Statistical Design and Analysis of Engineering Experiments*. McGraw-Hill, New York. p 18.
71. Liu. J. et al. (2004). *Highly Dispersible Molecular Sieve Carbon Nanoparticles*. Chem. Mater. 16: 4205-4207.
72. López Martínez, E.I. et al. (2006). *Incorporation of Silver/Carbon Nanoparticles into Poly(methyl methacrylate) via In Situ Miniemulsion Polymerization and Its Influence on the Glass-Transition Temperature*. Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics. 45:511–518.
73. Lorenzen L., et al. (1995). *Factors Affecting the Mechanism of the Adsorption of Arsenic Species on Activated Carbon*. Mineral Engineering, 8:557-569.
74. Mandelkern L. and Flory, P.J. (1951) *Melting and Glassy State Transitions in Cellulose Esters and their Mixtures with Diluents*. J. American Chemistry Society.73;3206-3212.
75. Manju, G. N. et al. (1998). *Evaluation of Coconut Husk Carbon for The Removal of Arsenic From Water*. Wat. Res. 32:3062-3070.

76. Meier, M., et al. (2004). *Poly(caprolactone triol) as plasticizer agent for cellulose acetate films: influence of the preparation procedure and plasticizer content on the physico-chemical properties*. Polym. Adv. Technol. 15:593-600.
77. Ming-Cheng Shih (2005) *An overview of arsenic removal by pressure-driven membrane processes*. Desalination 172: 85–97.
78. Meireles M. et al. (1995). *An appropriate molecular size parameter for porous membranes calibration*. J Membrane Science 103: 105-115.
79. Min, J.,S. et al. (2003). *Sealant-Free Preparation Technique for High-Temperature Use of a Composite Zeolite Membrane*. Ind. Eng. Chem. Res. 42:80-84.
80. Mulder (1996). *Basic principles of membrane technology*. Kluwer Academic. Boston. USA.
81. Murray C. B., Morris, D. J. and Bawendi, M. G. J. (1993). Am. Chem. Soc., 115:8706.
82. Nakao, S. (1994) *Determination of pore size and pore size distribution. Filtration membranes*. J. Membrane Science. 96: 131- 165.
83. Oh, et al. (2000). *Modeling of arsenic rejection considering affinity and steric hindrance effect in nanofiltration membranes*. Water Science and Technology. 42:173–180.
84. Odegard, G. M., et al. (2005). *Modeling of the mechanical properties of nanoparticle/polymer composites*. Polymer. 46: 553-562.
85. Park H. et al. (2004) *Effect of Compatibilizer on Nanostructure of Biodegradable Cellulose Acetate/Organoclay Nanocomposites*. Macromolecules 37:9076- 9082.
86. Pattanayak, J., et al. (2000). *A parametric evaluation of the removal of As(V) and As(III) by carbon-based adsorbents*. Carbon. 38: 589–596.
87. Pechar, T., et al. (2002). *Preparation and characterization of a glassy fluorinated polyimide zeolite-mixed matrix membrane*. Desalination. 146: 3-9.
88. Pei Guangling, et al. (2002). *Preparation of chelating resin filled composite membranes and selective adsorption of Cu(II)*. J of Membrane Sci. 196:85-93.
89. Perrin-Sarazin, F. et al. (2005) *Micro- and nano-structure in polypropylene/clay nanocomposites*. Polymer 46: 11624–11634.
90. Pokonova, Yu. V. (1998). *Carbon adsorbents for the sorption of arsenic*. Carbon. 36:457-471.
91. Puleo, A.C. and Paul, D.R. (1989) *The Effect Of Degree Of Acetylation On Gas Sorption And Transport Behavior In Cellulose Acetate*. J Membrane Sci. 47: 301-332.
92. Salles, F. et al. (2007). *A calorimetric study of mesoscopic swelling and hydration sequence in solid Na-montmorillonite*. Applied Clay Science.

93. Scandola, M. and Ceccorulli, G. (1985) *Viscoelastic properties of cellulose*. *Polymer*. 26:1953-1957.
94. Schnoor J.L. ed. (1996). *Environmental Modeling. Fate and Transport of Pollutants in Water, Air, and Soil*, John Wiley & Sons, NY.
95. Schmidt G. and Malwitz M. M. (2003). Properties of polymer–nanoparticle composites. *Current Opinion in Colloid and Interface Science*. 8:103–108.
96. Shibuichi, S. et al. (1996) *Super Water-Repellent Surfaces Resulting from Fractal Structure*. *J. Phys. Chem.* 100: 19512-19517.
97. Siegel Richard W., et al. (1997). *R&D Status and Trends in Nanoparticles, Nanostructured Materials, and Nanodevices in the United States*. World Technology Evaluation Center. Workshop Report (WTEC). Baltimore, Maryland. USA.
98. Singh, S. et al. (1998) *Membrane characterization by solute transport and atomic force microscopy*. *J Membrane Sci.* 142: 111-127.
99. Stamatialis, D.F. et al. (1999) *Atomic force microscopy of dense and asymmetric cellulose-based membranes*. *J Membrane Sci.* 160: 235-242.
100. Steinmaus Craig, et al. (2003). *Case-Control Study of Bladder Cancer and Drinking Water Arsenic in the Western United States*. *Am J Epidemiol.* 158:1193-1201.
101. Strawhecker, K., et al. (2001). *The critical role of solvent evaporation on the roughness of spin-cast polymer films*. *Macromolecules*. 34:4669-4672.
102. Szymczyk, A. et al. (2006). *Dielectric constant of electrolyte solutions confined in a charged nanofiltration membrane*. *Desalination* 200:125-126.
103. Thomas, L.C. (2001) *Use of multiple heating rate DSC and modulated temperature DSC to detect and analyze temperature-time-dependent transitions in materials*. *American Laboratory*, 1: 26-31.
104. Tomasi C. et al.(1996) *Characterization of amorphous materials by modulated differential scanning calorimetry*. *Thermochimica Acta* 278: 9-18.
105. Torras, C. F. et al. (2006) *Performance, morphology and tensile characterization of activated carbon composite membranes for the synthesis of enzyme membrane reactors*. *Journal of Membrane Science*, 282:149–161.
106. Urase, T. et al. (1998). *Effect of pH on rejection of different species of arsenic by nanofiltration*. *Desalination* 117:11-18.
107. Uragami, T. (1992). *Membrane Science and Technology*; Osada, Y., Nakagawa, T., Eds.; Marcel Dekker. New York.
108. U.S. EPA. 2000a. *Arsenic Removal from Drinking Water by Coagulation/Filtration and Lime Softening Plants*. EPA-600-R-00-063

109. U.S. EPA. 2000b. *Arsenic Removal from Drinking Water by Ion Exchange and Activated Alumina Plants*. EPA 600-R-00-088
110. U.S. EPA. 2000c. *Arsenic Removal from Drinking Water by Iron Removal Plants*. EPA 600-R-00-086.
111. U.S. EPA. 2000d. *Technologies and Cost for Removal of Arsenic from Drinking Water*. EPA 815-R-00-028.
112. U.S. EPA. 2001. *National Primary Drinking Water Regulations; Arsenic and Clarifications to Compliance and New Source Contaminants Monitoring; Final Rule*. Federal Register. Vol. 66, No. 14, p. 6976.
113. U.S. EPA. 2002a. *Arsenic Treatment Technologies for Soil, Waste and Water*. EPA 542-R02-04.
114. U.S. EPA. 2002b. *Proven Alternatives for Aboveground Treatment of Arsenic in Groundwater*. EPA-542-S-02-002
115. U.S. EPA. 2003. *Arsenic Treatment Technology Evaluation Handbook for Small Systems*. EPA 816-R-03-014.
116. Vankelecom, I. et al. (1999). *First heterogenisation of Rh–MeDuPHOS by occlusion in PDMS (polydimethylsiloxane) membranes*. Chem. Commun. 2407–2408.
117. Vaughan, R. L. Jr., and Reedb, B.E. (2005). *Modeling As(V) removal by a iron oxide impregnated activated carbon using the surface complexation approach*. Water Research. 39:1005–1014.
118. Vega Sylvia Gleason. (2001). *Riesgo sanitario ambiental por la presencia de arsénico y fluoruros en los acuíferos de México*. Centro Panamericano de Ingeniería Sanitaria y Ciencias Ambientales. CNA.
119. Vinit, J., et al.(1975). *Physicochemical processes occurring during the formation of cellulose diacetate membranes-research of criteria for optimizing membrane performance-III Evaporation rate and equilibrium phase separation*. European Polymer Journal. 11:71-77.
120. Vrijenhok, E. M.,and Waypa, J.J. (2000). *Arsenic removal from drinking water by a "loose" nanofiltration membrane*. Desalination 130 (2000) 265-277
121. Wang, F.J. et al. (2002) *Cellulose acetate membranes for transdermal delivery of scopolamine base*. Materials Sci and Engineering C 20:93-100.
122. Wauson Eric M., et al. (2002). *Sodium Arsenite Inhibits and Reverses Expression of Adipogenic and Fat Cell-Specific Genes during in Vitro Adipogenesis*. Toxicological Sciences. 65: 211-219.
123. Xu, Z. et al. (2004). *Encapsulation of nanosized magnetic iron oxide by polyacrylamide via inverse miniemulsion polymerization*. J Magn Magn Mater 277: 136–143.

124. Yang, G., and Zhang, L. (1996). *Regenerated cellulose microporous membranes by mixing cellulose cuoxam with a water soluble polymer*. J. Membr. Sci. 114: 149-155.
125. Yasmin, A. et al. (2006) *Mechanical and thermal behavior of clay/epoxy nanocomposites*. Composites Science and Technology 66:2415–2422.
126. Yip, Y. and McHugh, A.J. (2006) *Modeling and simulation of nonsolvent vapor-induced phase separation*. J Membrane Sci. 271:163–176.
127. Yoon M., et al. (2005). *Superparamagnetic properties of nickel nanoparticles in an ion-exchange polymer film*. Materials Chemistry and Physics. 91:104–107.
128. Yoshikawa, M., et al. (2000). *Specialty polymeric membranes, Pervaporation of benzene–cyclohexane mixtures through carbon graphite–nylon 6 composite membranes*. J of Membrane Sci. 177: 49–53.
129. Zeman, L. et al. (1981). *Steric rejection of polymeric solutes by membranes with uniform pore size distribution*. Sep. Sci. Technol. 16: 275-290.
130. Zhao Ch. and Yue, Y.(2000). *Determination of pore size and pore size distribution on the surface of hollow-fiber filtration membranes: a review of methods*. Desalination 129:107-123.

APENDICE A

a) MICROSCOPIO DE FUERZA ATOMICA

En el microscopio de fuerza atómica una aguja micrométrica de punta (tip) en el orden de 10 nm de diámetro que actúa como sensor de la geometría superficial de la muestra, recorre la superficie estudiada al mismo tiempo que se mueve verticalmente de acuerdo con sus interacciones con la muestra. Las distancias típicas entre la punta y la muestra están en el rango de 0.1 a 100 nm. La aguja está situada en el extremo de un brazo flexible llamado cantilever, cuya deflexión debida a fuerzas intermoleculares, puede ser detectada por la reflexión de un rayo láser debidamente localizado que incide sobre un fotodetector de posición. La muestra se coloca sobre un escáner que se mueve gracias a la acción de un cristal piezoeléctrico desplazando así la muestra por debajo de la punta.

Se genera entonces una fuerza entre la punta y la muestra en función de la distancia entre ellos. A distancias muy cortas se produce una fuerza repulsiva que mueve la punta hacia arriba mientras que a distancias más alejadas la atracción desplaza el tip hacia la muestra. Por tanto se pueden identificar tres regiones claras de trabajo que corresponden con los tres modos básicos de operación del AFM: Modo contacto, tapping o intermitente y modo de no contacto.

De las imágenes superficiales obtenidas por AFM, en el modo de altura, se pueden obtener varios parámetros morfológicos, incluyendo la rugosidad y la desviación estándar de los valores de Z (la coordenada de altura).

Las imágenes de contraste de fase, son una poderosa extensión del modo de tapping en el AFM, ya que proveen de información a escala nanométrica sobre estructuras de la superficie y propiedades regularmente no reveladas por otras técnicas de microscopia atómica. Registrando el retraso de la fase de oscilación del cantilever durante el modo de tapping, las imágenes obtenidas van mas allá del simple mapa topográfico, detectando según los parámetros y la punta que se utilice, variaciones en la composición, adhesión, fricción, viscoelasticidad y otras numerosas variables. De esta manera es posible obtener mapas de diferentes componentes en materiales compuestos y diferenciar regiones de alta y baja adhesión o dureza superficial.

La Figura 42 muestra un esquema simplificado de la obtención de imágenes de contraste de fase en el AFM. Esta variación utiliza el módulo de extensión electrónico para medir el retraso en la fase de la oscilación del cantilever (onda sólida) con relación al movimiento del scanner (onda punteada). La señal de amplitud se utiliza simultáneamente por el controlador para la retroalimentación de la señal en el modo de tapping. Las variaciones espaciales en las propiedades de la muestra causan cambios en la fase del cantilever, los cuales se registran para producir las imágenes de fase.

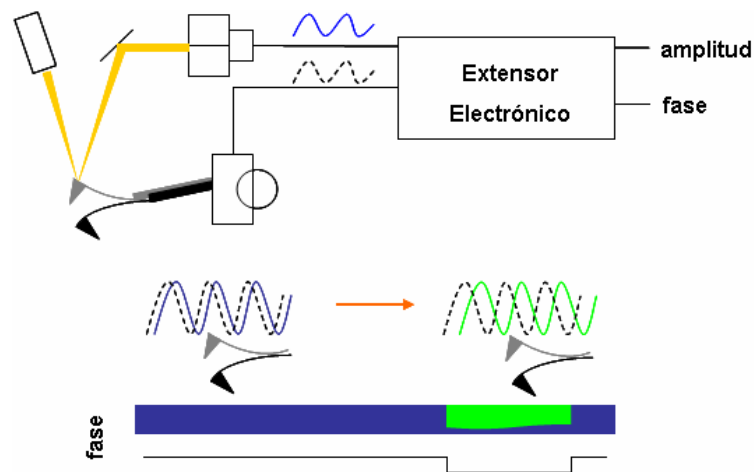


Figura 42. Esquema del funcionamiento del AFM para la obtención de imágenes de contraste de fase.

Numerosos estudios han mostrado que es posible recabar información útil a partir de las imágenes de contraste de fase obtenidas en el modo de tapping, especialmente en muestras que presentan contraste en pequeñas escalas, tales como mezclas de materiales blandos y duros. En un estudio del efecto de un compatibilizador en nanocompuestos de acetato de celulosa y arcillas orgánicas (Park 2004), las imágenes de contraste de fase, muestran claramente la diferencia entre los dos materiales. Adicionalmente a algunas pruebas mecánicas, se reporta la relación entre la nanodispersión de las arcillas y la carga del compatibilizador.

b) DETERMINACIÓN DE TAMAÑO DE PORO SUPERFICIAL POR AFM

Para la medición de tamaño de poro a partir de imágenes de AFM, usualmente se inspeccionan visualmente secciones de corte de perfiles de líneas tomadas al azar (Bessieres, 1996; Bowen 1996; Sigh, 1998; Gumi, 2003). La Figura 43 muestra un ejemplo de este tipo de inspección en donde los cursores posicionados manualmente dan la distancia horizontal, la cual es tomada como el diámetro de poro.

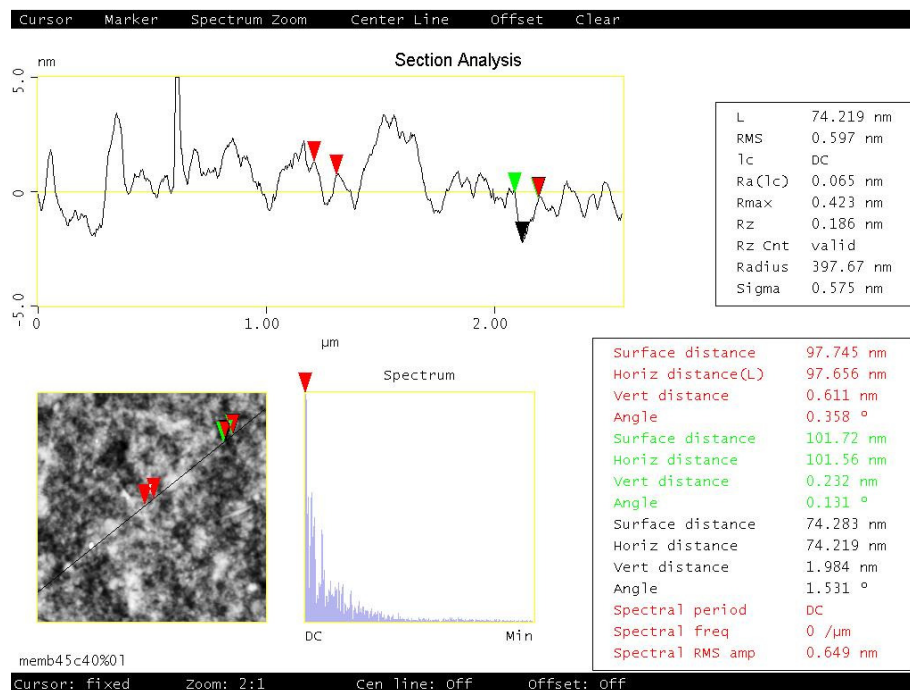


Figura 43. Ejemplo de análisis de sección de una imagen de altura del AFM.

De acuerdo a un criterio subjetivo se toman mediciones de un número limitado de poros, y a los diámetros obtenidos, arreglado de forma ascendente, se les asigna un rango medio calculado con la siguiente formula (Lipson, 1973):

$$50\%rank = \frac{j-0.3}{n+0.4} \times 100 \quad (4)$$

donde j es el número de orden del tamaño de poro y n es el número total de poros medidos.

Para obtener una curva de la función de distribución acumulativa, estos rangos medios se grafican en la ordenada contra los tamaños de poro ordenados en forma ascendente en la abscisa. Esta gráfica producirá una línea recta en una escala de probabilidad log-normal, si los tamaños de poros tienen una distribución log-normal. De esta recta, los valores de tamaño de poro medio (μ_p) y desviación estándar geométrica (σ_p) se pueden calcular de la misma forma que en las técnicas de transporte de soluto (Apéndice C).

Existen algunos programas de software que cuentan con herramientas para el análisis directo de los poros en imágenes del AFM (Torras, 2006). El programa Nanoscope 5.30r3sr3® no cuenta con un apartado específico para dicho análisis. Sin embargo utilizando una combinación de otras herramientas incluidas en el programa es posible obtener mediciones directas de los poros presentes en la superficie total de las imágenes obtenidas con el equipo de AFM Nanoscope IV® (Santa Barbara, CA).

En el presente trabajo se propone un método para el manejo de las imágenes del AFM, con el fin de obtener datos de tamaño de poros de las membranas, utilizando las herramientas de inversión de imagen y análisis de granos, incluidas en el software Nanoscope 5.30r3sr3®,.

La utilización de un programa de cómputo para el análisis de tamaño de poro de las imágenes obtenidas con el AFM, pretende eliminar el factor subjetivo en la obtención de los datos.

APENDICE B

TERMOPOROMETRÍA

En una muestra completamente humectada, los termogramas de solidificación pueden ser monitoreados en un calorímetro de barrido diferencial (DSC), el radio de los poros (R_p), y el volumen de poro diferencial (dV/dR_p) puede ser calculado a partir de la disminución de la temperatura característica (ΔT , °C), y el flujo de calor (dq/dt), utilizando las siguientes ecuaciones (Brum, 1977):

$$R_p = 0.57 - \frac{64.67}{\Delta T} \quad (5)$$

$$\frac{dV}{dR_p} = \frac{k(\Delta T)^2 (dq/dt)}{\Delta H_a(T)} \quad (6)$$

donde k es “ la constante de calibración”, la cual toma en cuenta la sensibilidad del instrumento, la masa de la muestra y la velocidad de enfriamiento. Y $\Delta H_a(T)$ es la energía de transición aparente (J/g).

$$\Delta H_a(T) = 0.0556(\Delta T)^2 + 7.43\Delta T + \Delta H_f \quad (7)$$

ΔH_f es el calor de fusión del líquido penetrante, bajo condiciones normales (332 j g^{-1} para agua).

APENDICE C

TRANSPORTE DE SOLUTOS

La separación de solutos se define como:

$$f = \left(1 - \frac{C_p}{C_f}\right) \times 100 \quad (8)$$

donde C_p y C_f son las concentraciones del soluto en el permeado y en la alimentación respectivamente.

Para determinar los parámetros de superficie de las membranas, los datos de separación de soluto se transfieren a una gráfica de probabilidad de escala log-normal. En donde la separación de soluto (f en %) versus diámetro (d_s) producirán una línea recta si el tamaño de poro corresponde a una distribución log-normal en la forma de:

$$F(f) = A_0 + A_1 (\ln d_s) \quad (9)$$

donde A_0 y A_1 son la intersección y la pendiente respectivamente.

El diámetro se obtiene a partir del radio Einsten-Stokes (ESr) del soluto, el cual se calcula tomando en cuenta el peso molecular medio utilizando las siguientes ecuaciones empíricas:

para PEG

$$ESr = 16.73 \times 10^{-10} M^{0.557} \quad (10)$$

y para PEO

$$ESr = 10.44 \times 10^{-10} M^{0.587} \quad (11)$$

De la gráfica obtenida en la escala log-normal, el tamaño de poro medio (μ_s) puede ser calculado como d_s correspondiente a $f=50\%$. La desviación estándar (σ_s) se puede determinar del radio de d_s a $f=84.13\%$ y a 50% . Si se ignora la dependencia entre la separación de soluto y la interacción esteárica e hidrodinámica entre el soluto y el tamaño de poro (Sing, 1998), el tamaño de poro medio (μ_p) y la desviación estándar geométrica (σ_p) de la membrana pueden ser considerados los mismos que el tamaño de poro medio y la desviación estándar del soluto.

De los valores de μ_p y σ_p , la distribución de tamaño de poro de una membrana se puede expresar por la siguiente función de probabilidad de densidad (Sing 1998):

$$\frac{df(d_p)}{dd_p} = \frac{1}{d_p \ln \sigma_p \sqrt{2\pi}} \exp\left[-\frac{(\ln d_p - \ln \mu_p)^2}{2(\ln \sigma_p)^2}\right] \quad (12)$$

Basado en la ecuación de Hagen-Poiseuille, la porosidad superficial S_p , definida como la relación entre el área de poros y el área superficial total de la membrana se puede determinar utilizando la siguiente ecuación:

$$S_p = \left(\frac{N\pi}{4} \sum_{d_{\min}}^{d_{\max}} f_i d_i^2\right) \times 100 \quad (13)$$

donde N es el número total de poros por unidad de área (densidad de porosidad) y f_i es la fracción de poros con diámetro d_i . N se calcula con la siguiente ecuación:

$$N = \frac{128\eta\delta J}{\pi\Delta P \sum_{d_{\min}}^{d_{\max}} f_i d_i^4} \times 100 \quad (14)$$

donde δ es el largo de los poros, el cual se considera igual al espesor de las membranas, η es la viscosidad del solvente, ΔP es la diferencia de presión a través de los poros (presión de trabajo en la filtración) y J el flujo del solvente.