



UNIVERSIDAD DE CHILE
FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS Y MATEMÁTICAS
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA CIVIL

ESTUDIO EXPERIMENTAL DEL RENDIMIENTO DE NUEVAS MEMBRANAS DE
OSMOSIS INVERSA CON CAPACIDAD ANTIBIOINCRUSTANTE EN LA
DESALINIZACIÓN DE AGUA UTILIZANDO UNA PLANTA PILOTO

TESIS PARA OPTAR AL GRADO DE MAGÍSTER EN CIENCIAS DE LA INGENIERÍA
MENCION RECURSOS Y MEDIO AMBIENTE HÍDRICO

MEMORIA PARA OPTAR AL TÍTULO DE INGENIERO CIVIL

CRISTÓBAL IGNACIO DELGADO GONZÁLEZ

PROFESORA GUÍA:
ANDREINA GARCÍA GONZÁLEZ

MIEMBROS DE LA COMISIÓN:
SANTIAGO MONTSERRAT MICHELINI
YARKO NIÑO CAMPOS

SANTIAGO DE CHILE
2017

RESUMEN DE LA MEMORIA PARA OPTAR AL TÍTULO
DE INGENIERO CIVIL Y GRADO DE MAGÍSTER EN CIENCIAS DE LA INGENIERÍA
MENCION RECURSOS Y MEDIO AMBIENTE HÍDRICO
POR: CRISTÓBAL IGNACIO DELGADO GONZÁLEZ
FECHA: 2017
PROF. GUÍA: SRA. ANDREINA GARCÍA GONZÁLEZ

ESTUDIO EXPERIMENTAL DEL RENDIMIENTO DE NUEVAS MEMBRANAS DE
OSMOSIS INVERSA CON CAPACIDAD ANTIBIOINCRUSTANTE EN LA
DESALINIZACIÓN DE AGUA UTILIZANDO UNA PLANTA PILOTO

El objetivo principal de este trabajo fue realizar un estudio experimental para evaluar el rendimiento de nuevas membranas de osmosis inversa modificadas con nanopartículas de cobre (CuO , $CuCl_2$, $Cu(s)$) y titania (TiO_2) en la desalinización de agua. Se diseñó e implementó una planta piloto capaz de realizar una filtración de flujo cruzado para determinar el caudal de agua permeada a través de un área de membrana, definido como flux, y el porcentaje de rechazo de estas.

Para ello se sintetizaron membranas *Thin Film Composite* (TFC) a las cuales se les adicionaron las nanopartículas durante la polimerización interfacial, a diferencia de otros métodos de modificación por inmersión. Estas membranas fueron caracterizadas mediante microscopía de fuerza atómica (AFM) para determinar la rugosidad, espectroscopía de energía dispersa por rayos X (EDX) para determinar la presencia de las nanopartículas en la membrana, microscopía electrónica de barrido (SEM) para determinar la estructura de la membrana y ángulo de contacto para determinar la hidrofiliidad superficial. Además, se realizaron ensayos biológicos para determinar la capacidad de anti-adhesión y efecto bactericida para la bacteria *E. Coli*. De estos experimentos se obtuvo que todas las membranas modificadas mejoraron su efecto anti-adhesión, obteniendo resultados hasta un 99 % mejores. En cuanto al efecto biocida, las membranas modificadas con cobre presentaron una mejora significativa, logrando hasta un 80 % más de bacterias muertas que una membrana sin modificar.

Se llevaron a cabo experimentos en el Laboratorio de Hidráulica Francisco J. Domínguez de la Universidad de Chile a una presión de 300 psi en todo el sistema, para determinar el rendimiento de una membrana comercial y las membranas sintetizadas en laboratorio, al desalinizar una solución salobre de 1000 ppm de concentración de NaCl. Se obtuvo que las membranas modificadas con CuO y $CuCl_2$ al 1 % mejoran el flux permeado con respecto a una membrana sin modificar. Adicionalmente, se obtuvo que la modificación con partículas de CuO al 1 % presentó una mejora del flux con respecto a la membrana comercial. Además, se obtuvo que todas las modificaciones mantuvieron el porcentaje de rechazo de sales por sobre un 94 %.

Se realizó un experimento para determinar una posible polarización de la concentración (acumulación de especies iónicas en la membrana), donde se obtuvo que las membranas sintetizadas, a diferencia de la membrana comercial, estaban siendo afectadas por este fenómeno, aumentando la resistencia al paso del agua.

A mi madre y mi padre, a quienes les debo todo.

Agradecimientos

En primer lugar me gustaría agradecer a las dos personas más importantes en mi vida y que han hecho posible todo lo que he logrado, mis padres. Mamá, tu amor incondicional mueve montañas. Papá, gracias por ser mi pilar de apoyo.

A mis abuelas que me preguntaban semana a semana como iba la U. A mis primos, que más que primos son mis hermanos y a pesar de la distancia siempre están ahí. A mis tíos y tías por recibirme como a un hijo. Al Baco y a la Kali por cambiar los días malos por buenos y los buenos por mejores.

También me gustaría agradecer a todas las personas que conocí en la Universidad y que ayudaron a que se transformase en mi segundo hogar. A mis amigos de plan común, en especial a Jorge por su constante apoyo y amistad, eres un gran amigo. Al Beto por estar en las buenas y en las malas. A mis compañeros y amigos de Hidráulica, sobre todo a Aldo, Noche, Geeta, Lucho, Javi. Especial mención para Jose “El Yuan” Ayala, compañero de infinitas batallas y conciertos, gracias por tu amistad. También quiero darle las gracias a Karen por haberme ayudado a creer que todo es posible y querer ser una mejor persona cada día.

A mis amigos del colegio “The Pub”: Jean, Josh, Lou and Hector. Time and distance hasn’t even touched our friendship and I really hope we keep on talking every day like we always do. Quiero agradecer especialmente a Hector por contestar el teléfono a cualquier hora y transformarse en el hermano que nunca tuve, por siempre estar dispuesto a escucharme y aconsejarme. I love you bro.

Finalmente me gustaría agradecer a mi profesora guía Andreina y a todo el equipo de trabajo por la paciencia, motivación y buena disposición para ayudarme cuando lo necesitaba.

Tabla de Contenido

1. Introducción	1
1.1. Motivación	1
1.2. Objetivos	2
1.3. Organización de la tesis	3
2. Marco Teórico	4
2.1. Osmosis inversa	4
2.1.1. Otros métodos de desalinización	5
2.1.2. Plantas de osmosis inversa en Chile y el mundo	7
2.2. Métodos de síntesis de membranas	8
2.3. Problemas en la osmosis inversa	10
2.3.1. Fouling	10
2.3.2. Polarización de la concentración	11
2.4. Antecedentes de modificación de membranas TFC con nanopartículas inorgánicas	13
2.5. Principios básicos de la caracterización de membranas	16
2.6. Estudios de Osmosis Inversa en plantas de flujo cruzado	18
3. Metodología	19
3.1. Síntesis y caracterización de membranas	19
3.1.1. Preparación del Soporte	19
3.1.2. Preparación de Membrana PA/PSf	20
3.1.3. Morfología superficial	21
3.1.4. Rugosidad	21
3.1.5. Estabilidad química	22
3.2. Descripción del montaje experimental	23
3.3. Automatización de la medición de parámetros	26
3.4. Experimento para determinar rendimiento de membranas	27
3.4.1. Descripción del experimento	27
3.5. Experimento para determinar el efecto de la polarización de la concentración	30
3.6. Análisis anti-adhesión y biocida	31
4. Resultados y discusión	33
4.1. Caracterización morfológica y química de las membranas	33
4.1.1. Rugosidad	33
4.1.2. Hidrofilicidad	35

4.2.	Experimento para determinar rendimiento de membranas	41
4.2.1.	Resultados de pruebas de rendimiento de membranas comerciales . .	41
4.2.2.	Resultados de pruebas de rendimiento de membranas de laboratorio .	43
4.3.	Experimento para determinar el efecto de la polarización de la concentración	51
4.3.1.	Resultados con una membrana comercial	51
4.3.2.	Resultados con una membrana de laboratorio	53
4.4.	Estabilidad química de las membranas	54
4.5.	Imágenes SEM	56
4.6.	Pruebas anti-biofouling	60
4.7.	Resumen de resultados	64
5.	Conclusiones	66
	Bibliografía	69
	Bibliografía	69
	Anexos	72
	A. Fotos de la planta piloto	73
	B. Fotos de las membranas	76

Índice de Tablas

2.1. Principales tecnologías de desalinización distintas a la osmosis inversa.	5
2.2. Principales plantas de desalinización del país y sus características.	7
2.3. Resumen de estudios en membranas TFC modificadas.	14
3.1. Listado de membranas utilizadas	21
3.2. Principales características del experimento de desalinización.	29
4.1. Rugosidad de las membranas.	35
4.2. Ángulo de contacto de membranas estudiadas.	37
4.3. Composición elemental de membrana modificada con CuO 0.25%.	39
4.4. Composición elemental de membrana modificada con CuO 1%.	40
4.5. Composición elemental de membrana modificada con $CuCl_2$ 1%.	40
4.6. Composición elemental de membrana modificada con $Cu(s)$ 1%.	40
4.7. Composición elemental de membrana modificada con TiO_2 1.5%.	40
4.8. Resultados de flux para las membranas comerciales.	42
4.9. Resultados de flux para las membranas de laboratorio.	46
4.10. Volumen permeado cuando el porcentaje de rechazo pasa a ser inferior a 90%.	50
4.11. Parámetros aproximaciones lineales para la membrana comercial.	52
4.12. Parámetros aproximaciones lineales para la membrana de laboratorio.	53
4.13. Porcentaje de anti-adhesión y de bacterias muertas/vivas en membranas modificadas con CuO en distintas concentraciones.	62
4.14. Resumen de características de las membranas estudiadas. Anti-Adhesión: Indica el porcentaje de partículas no adheridas en comparación a la membrana sin modificar. Bactericida: Indica la cantidad de bacterias muertas en la membrana del total disponible.	64
4.15. Resumen de características de las membranas estudiadas. Volumen permeado indica la cantidad permeada antes de que el rechazo sea inferior al 90%.	64

Índice de Ilustraciones

2.1.	(a) Osmosis directa. (b) Osmosis inversa.	4
2.2.	Tipos de estructuras de capa de PSf. Imágenes propias obtenidas mediante <i>Scanning Electron Microscope</i> (SEM).	9
2.3.	Reacción en cadena de MPD con TMC para formar poliamida.	9
2.4.	Esquema de los distintos tipos de <i>fouling</i> en una membrana de osmosis inversa.	10
2.5.	Efecto de Donnan en una membrana con carga electrostática negativa.	11
2.6.	Esquema representando la saturación de la membrana por partículas de sal debido a la polarización de la concentración.	12
2.7.	Ángulo de contacto de una gota de agua sobre la membrana. θ_c : Ángulo de contacto.	17
2.8.	Esquema del flujo cruzado.	18
3.1.	Esquema del proceso de síntesis de soporte PSf mediante la inversión de fase.	19
3.2.	Esquema del proceso de síntesis de capa de PA sobre soporte de PSf mediante la polimerización interfacial.	20
3.3.	Esquema del montaje experimental. V1: Válvula reguladora de presión operacional. V2: Válvula reguladora de caudal de rechazo. V3: Válvula estanque más NaCl. V4: Válvula estanque con agua desmineralizada. B: Bomba de desplazamiento positivo. C: Celda de prueba, lugar donde va ubicada la membrana.	23
3.4.	Celda de prueba CF042D. 1: Perillas de ajuste. 2: Placa superior. 3: Parte superior de la celda. 4: Soporte metálico sinterizado. 5: O-ring de goma. 6: Parte inferior de la celda. 7: Placa inferior. Fuente: CF042D Crossflow Cell Assembly and Operation Manual (2016) Web: https://www.sterlitech.com/media/wysiwyg/pdfs/Manual_CF042D.2016.1.pdf	25
3.5.	Sistema para la medición del flux permeado.	26
3.6.	Relación entre medición del sensor y volumen de agua.	27
3.7.	Preparación de cultivo de bacterias <i>Escherichia coli</i> para ser utilizadas en pruebas anti-adhesión y biocidas.	31
3.8.	Utilizando el cultivo de bacterias producido anteriormente, se prepara un trozo de membrana para probar sus propiedades anti-adhesión (parte superior). Adicionalmente, se extraen 50 μL del cultivo de bacterias luego de que la membrana ha estado sumergida en este para verificar sus propiedades biocidas (parte inferior).	32
4.1.	Imagen de AFM de membranas modificadas con <i>CuO</i>	33
4.2.	Imagen de AFM de membranas modificadas con <i>Cu(s)</i>	34

4.3. Imagen de AFM de las membranas. A) PSf B) PA/PSf C) PA(TiO_2 1.5 %)/PSf	34
4.4. Ángulo de contacto de membranas modificadas con CuO .	36
4.5. Ángulo de contacto de membranas modificadas con $CuCl_2$.	36
4.6. Ángulo de contacto de membranas modificadas con $Cu(s)$.	36
4.7. Ángulo de contacto de las membranas. A) PA B) PA/PSf C) PA(TiO_2 1.5 %)/PSf.	37
4.8. Análisis EDX de membranas modificadas con CuO .	38
4.9. Análisis EDX de la membrana PA($CuCl_2$ 1 %)/PSf.	38
4.10. PA($Cu(s)$ 1 %)/PSf.	39
4.11. Análisis EDX de la membrana PA(TiO_2 1.5 %)/PSf	39
4.12. Flux permeado en el tiempo a través de membrana comercial. Experimentos a 300 <i>psi</i> .	42
4.13. Porcentaje de rechazo de sales en el tiempo. Experimento a 300 <i>psi</i> .	43
4.14. Flux permeado en el tiempo a través de membranas de laboratorio. Experimentos a 300 <i>psi</i> .	44
4.15. Comparación de flux de membrana comercial, sin nanopartículas y modificadas.	45
4.16. Rendimiento de desalinización en el tiempo. Experimento a 300 <i>psi</i> .	47
4.17. Flux permeado en el tiempo por membrana PA/PSf. Experimentos a 300 <i>psi</i> .	48
4.18. Rendimiento de desalinización de membrana PA/PSf. Experimentos a 300 <i>psi</i> .	48
4.19. Comparación de rechazo de sales de membrana comercial, sin nanopartículas y modificadas.	49
4.20. Volumen permeado en el tiempo. Experimento a 300 <i>psi</i> .	50
4.21. Variación del flux permeado versus distintas presiones operacionales para la membrana comercial.	52
4.22. Variación del flux permeado versus distintas presiones operacionales para la membrana de laboratorio sin modificar.	53
4.23. Concentración de cobre en el permeado en membranas de laboratorio modificadas con CuO .	54
4.24. Concentración de cobre en el rechazo en membranas de laboratorio modificadas con CuO .	55
4.25. Sección transversal de membrana PA/PSf sin modificación pre uso a 3000 veces el tamaño real.	56
4.26. Sección transversal de membrana PA($CuCl_2$ 1 %)/PSf pre uso. Imagen a 2000 veces el tamaño real.	57
4.27. Sección transversal de membrana PA/PSf sin modificación post uso. a) Vista general a 800 veces el tamaño real. b) Detalle a 2500 veces el tamaño real.	58
4.28. Sección transversal de membrana PA(CuO 1 %)/PSf post uso. a) Vista general a 1200 veces el tamaño real. b) Detalle a 2500 veces el tamaño real.	58
4.29. Distribución de E. Coli en las membranas sin modificar y modificada con CuO 1 %.	60
4.30. Distribución de E. Coli en las membranas modificadas con $CuCl_2$.	60
4.31. Células por mm^2 en membranas sin y con modificación mediante nanopartículas.	61
4.32. Distribución de E. Coli en las membranas (bacterias vivas: verdes y muertas: rojas). a) PA/PSf b) PA(CuO 0.25 %)/PSf c) PA(CuO 1 %)/PSf	61
4.33. Distribución de E. Coli en las membranas (bacterias vivas: verdes y muertas: rojas) en las membranas modificadas con $Cu(s)$.	62
4.34. UFC en membranas sin y con modificación mediante nanopartículas.	63

A.1. <i>Dampener</i> de flujo.	73
A.2. Celda de prueba con una membrana modificada.	74
A.3. Bomba de desplazamiento positivo.	74
A.4. Planta piloto en funcionamiento.	75
B.1. Membrana PA/PSf sin modificación.	76
B.2. Membrana PA(<i>CuO</i> 0.25 %)/PSf.	77
B.3. Membrana PA(<i>CuCl₂</i> 0.25 %)/PSf.	77

Capítulo 1

Introducción

1.1. Motivación

Debido a la creciente demanda del recurso hídrico, la escasez de agua dulce se ha transformado en uno de los principales problemas que afectan el desarrollo social y económico de muchos países (Kang y Cao, 2012). Aproximadamente un 98% del agua disponible en el planeta corresponde a agua de mar y salobre, por lo que la desalinización se ha impuesto como una tecnología clave para la obtención de agua fresca (Yang et al., 2014).

Existen diversas tecnologías de desalinización como la destilación flash multi-etapa, electrodiálisis, evaporación, congelamiento y osmosis inversa. Sin embargo, en el ámbito económico, la osmosis inversa ha estado continuamente por sobre las otras tecnologías de desalinización debido a que es relativamente sencilla en cuanto a su diseño y operación. Además requieren menor cantidad de energía. Por ejemplo, la destilación flash de multi etapa, tecnología que le sigue en cuanto a capacidad instalada, utiliza entre 2 y 3 veces más energía por m^3 desalinizado que la osmosis inversa (Buonomenna, 2013). Consecuencia de esto es que más de la mitad de las plantas de desalinización instaladas a nivel mundial utilizan la osmosis inversa para la desalinización de agua de mar (Giwa et al., 2016).

La osmosis inversa corresponde a un proceso basado en hacer pasar un flujo por una membrana semi-permeable, la cual es capaz de rechazar partículas disueltas y a la vez permitir el paso del agua. Como consecuencia, el desarrollo de esta tecnología depende ampliamente de las membranas, ya que la eficiencia económica y tecnológica del proceso quedan determinadas por ella.

Debido a lo anterior, es muy importante la elección de las membranas utilizadas ya que estas pueden ser afectadas por el *fouling*, que es la acumulación de material sobre su superficie, menoscabando su funcionalidad desalinizadora. Este *fouling* puede ser de tres tipos: orgánico, inorgánico y biológico, siendo este último, de interés en esta investigación. Actualmente los

costos de mantención en plantas de osmosis inversa siguen siendo altos debido al *fouling*, ya que obliga a limpiar o incluso reemplazar las membranas de manera muy frecuente (Giwa et al., 2016). De aquí nace el interés de modificar las membranas con el fin de evitar en la mayor medida posible el ensuciamiento, para bajar los costos mencionados anteriormente. Específicamente, existe interés en evitar el *biofouling* o ensuciamiento biológico, proceso que a diferencia del provocado por contaminantes orgánicos e inorgánicos, no es reversible mediante procesos de limpieza y una vez que afecta a la membrana esta debe ser reemplazada (Saeki et al., 2016).

Es aquí donde entran en relevancia las membranas modificadas con nanopartículas con propiedades biocidas tales como la titania, plata y cobre, las cuales han sido estudiadas desde hace algunos años utilizando diversos métodos de modificación distintos al propuesto en este trabajo (Buonomenna, 2013) debido a sus propiedades que evitan el *biofouling* y mejoran el flux (definido como el caudal a través de un área) de agua permeada a través de la membrana. Sin embargo, a pesar de lo atractivo de los beneficios que traería lograr evitar estos procesos, no se ha logrado una factibilidad comercial para que estas sean utilizadas a nivel industrial (Giwa et al., 2016) debido a que no se han reproducido los resultados a una gran escala, es decir, el caso real de desalinización de agua de mar. En particular, en este trabajo, se buscará comprobar la viabilidad de adicionar nanopartículas de cobre durante el proceso de creación de la membrana, a diferencia de ser modificadas por otros métodos, con el fin de encontrar una modificación que sea competitiva en cuanto a rendimiento con las membranas comerciales actuales, y que al mismo tiempo sea capaz de evitar su deterioro por ataques biológicos. Además, se buscará desarrollar una metodología que permita que en un futuro próximo estas sean capaces de ser escaladas a nivel industrial.

1.2. Objetivos

El objetivo general de este trabajo es desarrollar un estudio experimental para evaluar el rendimiento de nuevas membranas de osmosis inversa con capacidad antiobioincrustante en la desalinización de agua utilizando una planta piloto instalada en el laboratorio del Departamento de Ingeniería Hidráulica Francisco J. Domínguez de la Universidad de Chile.

El estudio se divide en los siguientes objetivos específicos:

1. Caracterizar la morfología y la química superficial de las membranas de osmosis inversa con capacidad antiobioincrustante modificadas con nanopartículas inorgánicas: Óxido de Cobre (CuO), Cloruro de Cobre ($CuCl_2$), Cobre Elemental ($Cu(s)$) y Titania (TiO_2).
2. Estudiar bajo condiciones experimentales (solución salina), utilizando la planta piloto, la permeabilidad y porcentaje de rechazo de sales de las membranas modificadas y comerciales.
3. Analizar la estabilidad química, el efecto anti-adhesión y biocida de las membranas modificadas.

1.3. Organización de la tesis

El presente trabajo cuenta con 5 capítulos, además de la respectiva bibliografía y anexos.

En el Capítulo 2 se presenta el Marco Teórico del trabajo, el cual define y explica todos los conceptos y fenómenos relevantes al estudio desarrollado para su adecuada comprensión. Además, se presenta una recopilación de antecedentes de estudios anteriores relacionados con la desalinización mediante osmosis inversa y la modificación de membranas desarrolladas para este propósito.

En el Capítulo 3 se presenta la metodología utilizada para desarrollar los distintos experimentos realizados durante el estudio. Se presenta además una explicación del montaje experimental utilizado y los distintos sistemas que lo componen.

En el Capítulo 4 se presentan los resultados obtenidos en los distintos experimentos, además de una discusión acerca de estos. A partir de estos resultados se realizan las conclusiones presentadas en el Capítulo 5.

Finalmente, en el Capítulo 5, se presentan las conclusiones del estudio y las principales recomendaciones para estudios futuros que puedan seguir la línea de investigación aquí desarrollada.

Capítulo 2

Marco Teórico

2.1. Osmosis inversa

El proceso de osmosis fue observado por primera vez en 1748 por el clérigo francés Abbé Nollet, pero no fue hasta la década de 1960 en que empezaron a aparecer los primeros estudios relacionados con membranas para desalinizar agua, por lo que se podría decir que esta tecnología es relativamente nueva (Glater, 1998).

La osmosis se define como la tendencia de un solvente a atravesar una membrana semi-permeable que separa dos soluciones donde existe una diferencia de concentración de manera de lograr un equilibrio químico. Es decir, el solvente tenderá a trasladarse desde el lado con menor concentración hacia el lado con mayor concentración (Figura 2.1 (a)).

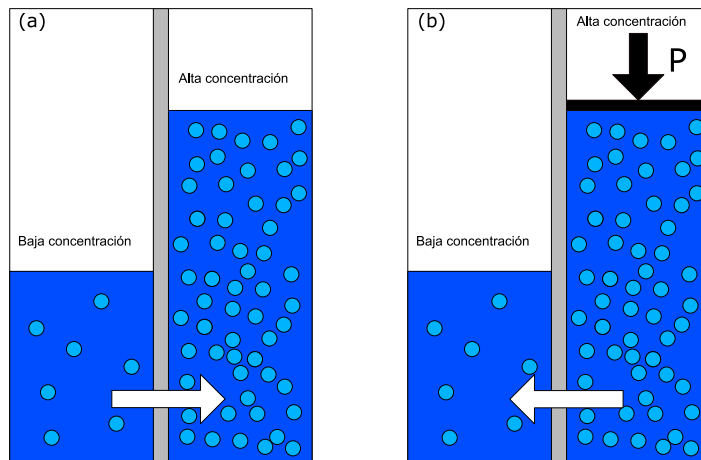


Figura 2.1: (a) Osmosis directa. (b) Osmosis inversa.

Por otro lado, la osmosis inversa se define como el proceso donde un esfuerzo externo

fuerza al solvente a viajar en dirección opuesta, es decir, desde un lado con alta concentración hacia un lado con baja concentración. Para lograr este objetivo, se debe aplicar sobre la membrana una presión mayor a la presión osmótica, definida como la presión a la cual existe flujo a través de la membrana. Este proceso se encuentra representado en la Figura 2.1 (b). En la desalinización, generalmente esta presión se encuentra entre los 100 y los 600 psi, para soluciones salobres (entre 500 y 3000 mg/L de sal), y entre los 600 y 1000 psi, para agua de mar (sobre 3000 mg/L de sal) dependiendo de su origen (Buonomenna, 2013).

2.1.1. Otros métodos de desalinización

Además de la osmosis inversa, existen diversos métodos para separar la sal de una solución concentrada para obtener agua fresca. Entre ellos se encuentran la destilación térmica, congelamiento, electrodiálisis y otros tipos de separación por membrana como la microfiltración, ultrafiltración y nanofiltración. En la Tabla 2.1 (Khawaji et al., 2008) se presenta un resumen con sus principales características, ventajas y desventajas.

Tabla 2.1: Principales tecnologías de desalinización distintas a la osmosis inversa.

Tecnología	Descripción	Ventajas	Desventajas
Destilación Flash Multi-Etapa	Basado en la evaporación flash. Se evapora el agua de mar reduciendo la presión en lugar de aumentar la temperatura.	El desarrollo de materiales en los últimos 50 años ha permitido aumentar la vida útil de las plantas.	Demanda más energía ($4 \text{ kWh}/\text{m}^3$) que la osmosis inversa ($2.8 \text{ kWh}/\text{m}^3$).
Destilación Multi-Efecto	Consiste de varias etapas llamadas efectos y se basa en reducir la presión ambiental utilizando estas etapas. Se administra calor en la primera etapa y luego se rocía sobre la superficie de tubos evaporadores para promover una rápida evaporación.	Es el método de desalinización más antiguo y es muy eficiente en términos termodinámicos.	Existen pocas en el mundo, lo que hace que la tecnología se desarrolle lentamente. Utiliza aproximadamente la misma cantidad de energía que la destilación Flash Multi-Etapa.
Destilación por compresión de vapor	Se basa en reducir el punto de ebullición al reducir la presión.	Es un proceso relativamente simple, confiable y eficiente que solo requiere de energía eléctrica.	Su demanda energética es de aproximadamente $8 \text{ kWh}/\text{m}^3$ y generalmente se utiliza a pequeña escala.

Congelamiento	Al congelar el agua, las sales disueltas no forman parte de los cristales de hielo. Este método se basa en el lavado de la masa de hielo antes de que se congele por completo.	Bajo requerimiento energético y poca corrosión.	No ha sido comercialmente exitosa.
Evaporación Solar	Intenta imitar el proceso del ciclo hidrológico en que el sol evapora el agua y luego se condensa sobre una superficie, obteniendo agua fresca.	Bajo consumo energético.	Requiere grandes extensiones de terreno.
Microfiltración, Ultrafiltración y Nanofiltración	Funcionan bajo el mismo principio que la osmosis inversa, con la diferencia que operan con menor presión a medida que el tamaño de partícula a separar aumenta.	Tecnologías ampliamente estudiadas, de relativo bajo consumo energético.	Membranas deben ser limpiadas y reemplazadas frecuentemente para mantener la eficiencia.

2.1.2. Plantas de osmosis inversa en Chile y el mundo

Actualmente, la osmosis inversa es utilizada ampliamente alrededor del mundo, especialmente en la zona este del Mediterráneo, Australia, Estados Unidos y Japón. En Chile, desde la instalación de la primera planta moderna en 2003 en Antofagasta, su uso es cada vez mayor, sobre todo por parte de empresas mineras en las regiones ubicadas al norte del país (Petry et al., 2007). En Antofagasta, se prevee abastecer un 100 % del agua potable de la ciudad con esta tecnología (González, 2010), mientras que en Iquique, donde las fuentes de agua fresca son escasas, ya existen pequeñas plantas de osmosis inversa. En la Tabla 2.2 se presenta un resumen de las principales plantas de desalinización del país.

Tabla 2.2: Principales plantas de desalinización del país y sus características.

Planta	Ubicación	Captación (l/s)	Capacidad Instalada (l/s)	Recuperación (%)	Presión de Operación (psi)	Uso
El Coloso ¹	Antofagasta	1050	525	50	1160	Minería
Escondida Water Supply ²	Antofagasta	8000	2500	50	-*	Minería
Desalinizadora Antofagasta ³	Antofagasta	2317	925	40	1000-1200	Agua Potable
Aguas del Altiplano ⁴	Iquique	35	12.5	36	-*	Agua Potable
Desaladora Minera Candelaria ⁵	Copiapó	-*	500	-*	800-850	Minería

^{1,3,4,5}: (González, 2010).

²: (Casares, 2005; Cáceres, 2016).

*: Sin información.

2.2. Métodos de síntesis de membranas

Como se mencionó en el Capítulo 1, las membranas son una parte fundamental del proceso de osmosis inversa. Actualmente, las membranas disponibles de manera comercial corresponden a las derivadas de dos tipos de polímeros: poliamidas aromáticas (PA) y acetato de celulosa (CA). Sin embargo, existen estudios que indican limitaciones en las membranas de CA tales como un bajo rango de pH (4.5-7.5) operacional, susceptibilidad a ataques biológicos y un rango acotado de temperatura de operación (Li y Wang, 2010).

Por otro lado se encuentran las membranas *Thin Film Composite* (TFC) que presentan una estructura de dos capas principales: un soporte poroso de polisulfona (PSf) de aproximadamente 50 μm que otorga la resistencia mecánica y una capa superior activa de PA de 200 nm que determina el flux de agua permeada a través de la membrana y el porcentaje de remoción de sales. En comparación con las membranas de CA, estas presentan un mayor flujo de agua, mayor rechazo de sales y componentes orgánicos, mayor rango operacional de temperatura (0°C-45°C) y de pH (1-11), además de una mayor estabilidad frente a ataques biológicos (Li y Wang, 2010). Es por esto que las membranas TFC son ampliamente utilizadas en plantas de desalinización alrededor del mundo.

Para sintetizar una membrana TFC es necesario llevar a cabo dos procesos: en primer lugar una inversión de fase para obtener el soporte de PSf y luego una polimerización interfacial sobre este soporte, para formar la capa de PA. Estos procesos son detallados a continuación.

Inversión de fase

Para obtener la capa que actúa como soporte de la membrana (PSf) se utiliza el método de inversión de fase, que consiste en disolver un pellet de polisulfona en una fase orgánica a altas temperaturas. Luego se somete a un baño de coagulación donde la polisulfona se solidifica y se logra una separación entre la fase orgánica y la acuosa.

Los soportes de PSf obtenidos de este procedimiento pueden presentar dos tipos de estructuras: esponjosas o con dedos. La formación de la estructura de dedos ocurre a partir de la estructura esponjosa y se debe a un proceso de sinéresis, que resulta en que el estrés producido por el encogimiento en la capa sólida del polímero no logra ser aliviado por la relajación de este, por lo que la capa homogénea se rompe. En estos puntos donde la capa se rompe es donde se comienzan a formar los dedos de la estructura, debido a que el polímero recién precipitado que se encuentra al fondo de la fractura tenderá a moverse hacia los lados (Strathmann y Kock, 1977). Ambos tipos de estructuras son presentadas en la Figura 2.2.

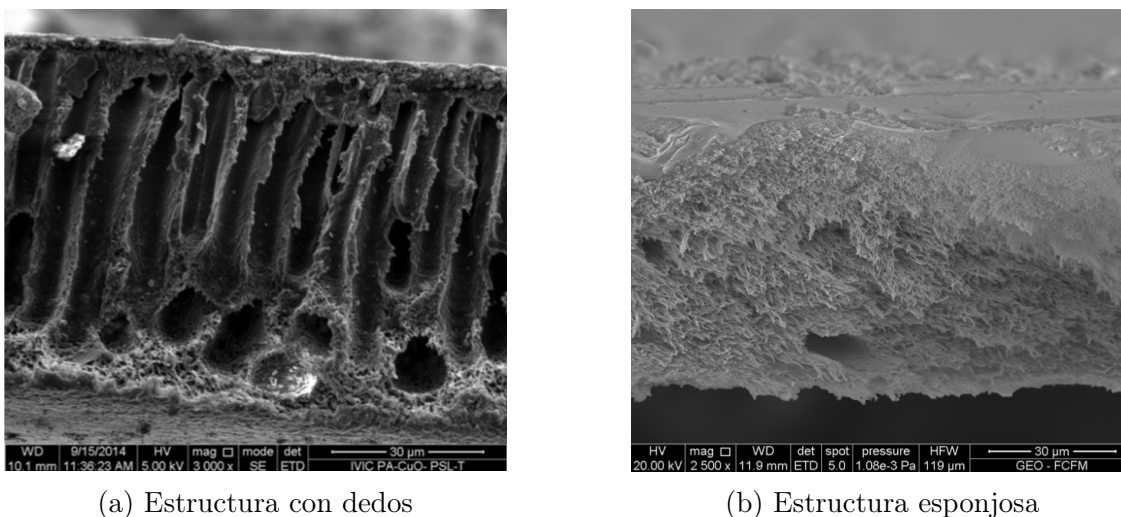


Figura 2.2: Tipos de estructuras de capa de PSf. Imágenes propias obtenidas mediante *Scanning Electron Microscope* (SEM).

Polimerización Interfacial

La polimerización interfacial es un método de polimerización en que dos monómeros reaccionan en cadena para formar un polímero en la interfase de dos soluciones que contienen monómeros: una orgánica y una acuosa. Este método es el más utilizado (Pogaku et al., 2013) para formar la capa de PA en membranas de osmosis inversa.

La poliamida de la membrana se genera haciendo reaccionar un monómero de amina, generalmente m-fenilenodiamina (MPD) con un diácido de cloro en la fase orgánica. Por ejemplo, el diácido de cloro utilizado corresponde a la fase orgánica de cloruro de trimesoilo (TMC). De esta manera, la reacción ocurre debido a que el grupo funcional cloruro de acilo (-COCl) del TMC reacciona con el grupo amino (-NH₂) del MPD (Zou et al., 2010). Esta reacción queda representada en la Figura 2.3 y se lleva a cabo sobre el soporte de PSf obtenido anteriormente, logrando como producto final una membrana TFC (García et al., 2016).

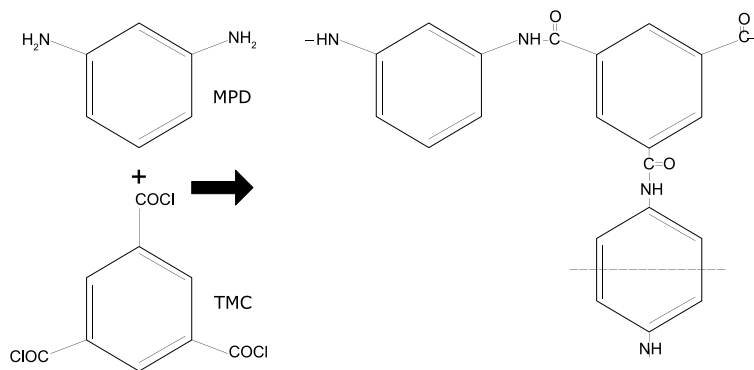


Figura 2.3: Reacción en cadena de MPD con TMC para formar poliamida.

2.3. Problemas en la osmosis inversa

2.3.1. Fouling

A pesar de que las membranas de PA tienen muchas ventajas, tal y como se mencionó anteriormente, uno de los principales problemas es la tendencia al *fouling*, o ensuciamiento. Existen tres tipos de *fouling* dependiendo del tipo de partícula que lo produce: inorgánico (formación de una capa de sales inorgánicas solubles), orgánico (debido a la presencia de materia orgánica natural en el agua) y biológico (acumulación de especies vivas) (Al-Amoudi y Lovitt, 2007). En el presente trabajo se pondrá énfasis en el último. En la Figura 2.4 se puede observar un esquema donde se representa el efecto del fouling sobre la permeabilidad de una membrana, tanto en el caso en que un poro está completamente bloqueado como en el caso en que lo está parcialmente.

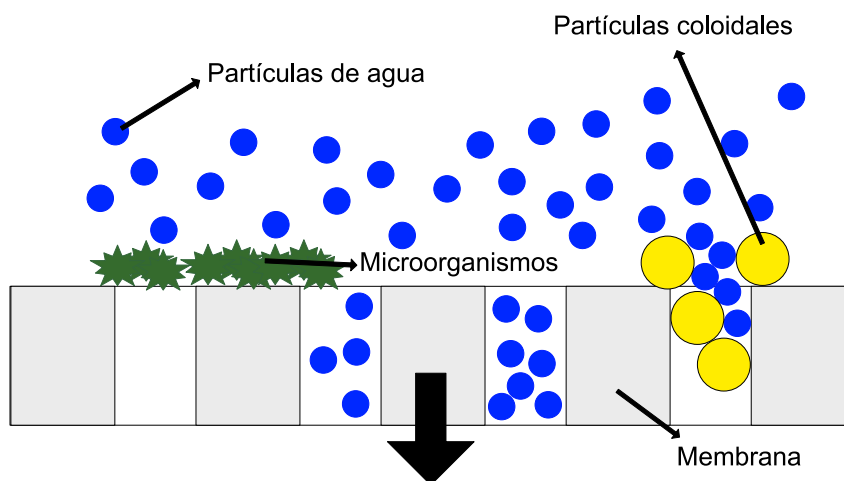
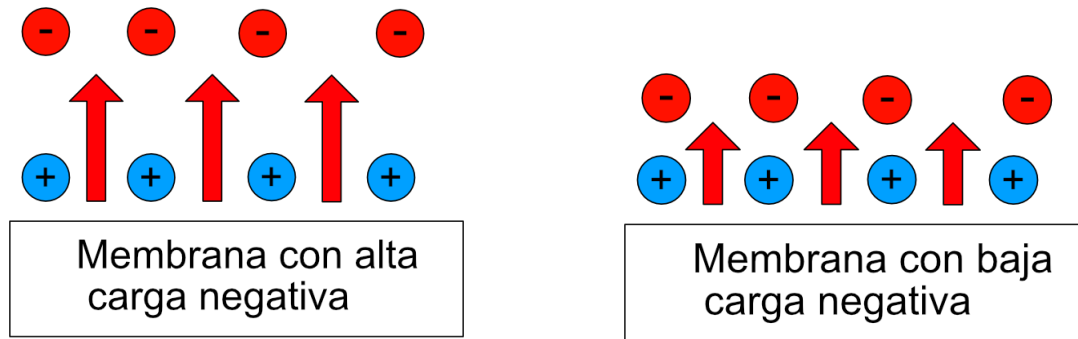


Figura 2.4: Esquema de los distintos tipos de *fouling* en una membrana de osmosis inversa.

El *biofouling* es causado por la adhesión y proliferación de microorganismos, los cuales eventualmente forman una estructura llamada *biofilm*. Así, la formación de esta película biológica puede presentar un problema en la producción de agua potable y tratamiento de agua, ya que se generan contaminantes secundarios como producto del metabolismo de las bacterias adheridas a la superficie de la membrana. El *fouling* orgánico e inorgánico puede ser combatido mediante el lavado de las membranas o tratamiento con cloro, mientras que el *biofouling* no (Karkhanechi, Razi, et al., 2013), por lo que es de especial interés encontrar métodos que permitan evitar su desarrollo.

Es sabido que los principales factores que afectan el *fouling* son la hidroflicidad, rugosidad y carga electrostática de la membrana (Kang y Cao, 2012). Es por esto que se han realizado diversas investigaciones para mejorar estas características: aumentar la hidroflicidad y disminuir la rugosidad. En el caso de la carga electrostática, dependerá del uso de la

membrana. En particular, para el tratamiento de agua salada es preferible una membrana con una carga negativa, de manera de mejorar el efecto de Donnan (Bartels et al., 2005). Este efecto se define como el potencial eléctrico creado en la frontera entre la membrana y la solución concentrada, el cual atrae cationes hacia la membrana, formando una barrera que repele los aniones encontrados en la solución, aumentando el rechazo de éstos y en consecuencia el rechazo de sales. En la Figura 2.5a y 2.5b se presentan esquemas en el caso de una membrana con alta y baja carga electrostática negativa, respectivamente. De manera análoga, cuando la carga es baja, el rechazo de sales es menor.



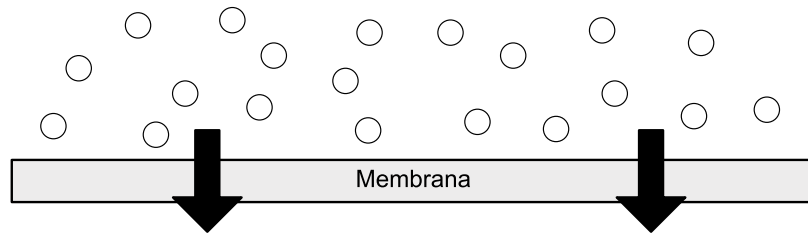
(a) Efecto de Donnan en una membrana con carga electrostática negativa alta. (b) Efecto de Donnan en una membrana con carga electrostática negativa baja.

Figura 2.5: Efecto de Donnan en una membrana con carga electrostática negativa.

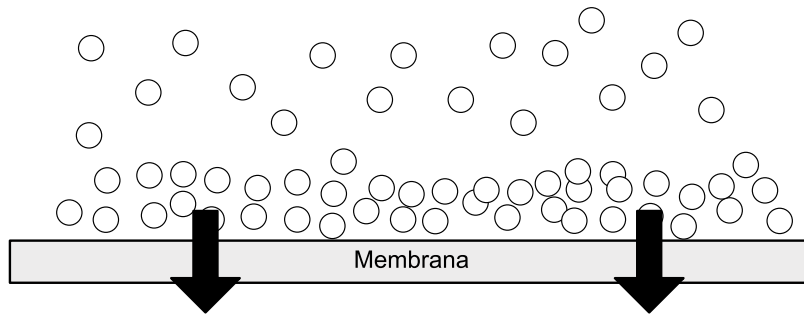
Para disminuir los efectos del *fouling*, se han desarrollado investigaciones centradas en la modificación de la membrana con variados tipos de nanopartículas como grafeno, zeolitas, nanotubos de carbono, sílice, plata y dióxido de titanio (Giwa et al., 2016). Partículas, como las tres primeras, resultaron en un aumento de la hidrofiliidad; mientras que las modificadas con nanopartículas metálicas como la plata y el dióxido de titanio presentaron buenas propiedades antibacteriales.

2.3.2. Polarización de la concentración

Uno de los efectos que puede disminuir el rendimiento de desalinización, además del *fouling*, es la polarización de la concentración. Este efecto consiste en la acumulación de especies iónicas rechazadas en la superficie de la membrana. Específicamente, se produce debido a que parte del flujo convectivo que empuja la solución salina hacia la membrana que rechaza las partículas de sal, se devuelve mediante un flujo difusivo hacia la dirección de origen, aumentando la concentración en las cercanías de la membrana. Debido a esto, la concentración de sal en la membrana aumenta con el tiempo, excediendo la concentración de sal de la fuente de solución salina. Esto se traduce en un aumento de la presión osmótica efectiva en la membrana, lo que podría afectar negativamente tanto en el flux permeado como en el porcentaje de rechazo de sales (Brian, 1965; Hoek et al., 2002).



(a) Membrana sin efecto de la polarización de la concentración.



(b) Membrana bajo el efecto de la polarización. Notar que la zona más cercana a la membrana se encuentra con una mayor concentración de partículas de sal.

Figura 2.6: Esquema representando la saturación de la membrana por partículas de sal debido a la polarización de la concentración.

Es importante considerar que este efecto, a diferencia del *fouling*, es completamente reversible y temporal. Es decir, si es que se observa una baja en el rendimiento de una membrana durante su operación y se sospecha que es debido a la polarización de la concentración, bastará con detener la operación y realizar una limpieza de la membrana con agua destilada para que su rendimiento se normalice (Sablani et al., 2001).

Debido a que los factores que influyen en su ocurrencia son varios, como las características de la membrana, la velocidad del flujo que choca con ella, las propiedades de la solución a tratar, entre otras (S. Kim y Hoek, 2005); existen distintas alternativas para minimizar su efecto, tales como aplicar pulsos vibratorios a la membrana (Sablani et al., 2001), cambiar los materiales con que estas son sintetizadas o realizar variaciones en la velocidad del flujo que recorre el sistema.

Como se mencionó anteriormente, uno de los efectos que ayuda a la desalinización es el llamado efecto de Donnan y ocurre cuando la solución contiene aniones (cloro) y cationes (sodio), como es el caso de esta investigación. Cuando existe concentración por polarización, se produce una acumulación de partículas de NaCl en las cercanías de la membrana lo cual resulta en una disminución del efecto de Donnan, traduciéndose en la difusión de partículas de ión cloruro a través de la membrana, resultando en un menor rechazo de sales (Koyuncu y Topacik, 2007).

2.4. Antecedentes de modificación de membranas TFC con nanopartículas inorgánicas

Anteriormente se mencionó la existencia de estudios en los que membranas fueron modificadas utilizando nanopartículas de diversos tipos como como el grafeno, zeolitas, nanotubos de carbono y sílice (Giwa et al., 2016), los cuales mejoraron las propiedades *antifouling*, tales como aumentar la hidrofiliidad, y disminuir la rugosidad. Por otro lado, la utilización de partículas inorgánicas en las membranas también ha sido estudiada mediante la incorporación de TiO_2 , SiO_2 y Ag (Kwak et al., 2001).

De estudios anteriores se obtuvo que existe un rango limitado de concentración de nanopartículas en el cual membranas modificadas con TiO_2 mantienen sus propiedades de desalinización y un flujo constante (Lee et al., 2008). Si la concentración es muy alta (mayor a 5%) esto se traduce en una pérdida de resistencia mecánica de la membrana y, como consecuencia, las partículas se desprenden de ella.

Uno de sus efectos adversos es que desde un punto de vista teórico, la adición de estas partículas podría reducir la permeabilidad de las membranas, ya que disminuye el área efectiva disponible. Sin embargo, las propiedades hidrofílicas y anti microbiales que otorgan pueden ser más importantes para ciertas aplicaciones (Lee et al., 2008). Adicionalmente, el tamaño de las nanopartículas (en el caso del TiO_2) y las variables que determinan el proceso de adición a la membrana, tales como el tiempo de inmersión de la membrana en la solución que contiene las nanopartículas al momento de sintetizarla, y la temperatura a la que se realiza este proceso, también tienen un efecto en el rendimiento de desalinización (J. Kim y der Bruggen, 2010). Esto deberá ser considerado a la hora de realizar nuevos experimentos.

En la Tabla 2.3 se presenta un resumen con las principales características y resultados de investigaciones donde se modificó la capa de poliamida de membranas TFC. En ella se muestra la presión operacional utilizada, la concentración de NaCl y el área de las membranas. Además, se presentan los resultados de flux permeado a través de la membrana y porcentaje de rechazo de sales.

Tabla 2.3: Resumen de estudios en membranas TFC modificadas.

Ref.	Modificación Poliamida	Flux ($L(m^2h)^{-1}$)	Porcentaje Rechazo (%)	Área Membrana (cm^2)	Presión (psi)	Concentración NaCl (ppm)
1	-	$2.1 \pm 0.1^*$	93.4 ± 1.1	13.85	180	2000
	Zeolita	$3.8 \pm 0.3^*$	93.9 ± 0.3	13.85	180	2000
2	-	7.75-14.9*	89-97	13.80	225	2000
	Zeolita	9.61-19.1*	15-95	13.80	225	2000
3	-	6*	91	13.85	225	2000
	Zeolita	7-10*	95	13.85	225	2000
4	-	5.0	88	4	145	1000
	Al_2O_3	2.9	84	4	145	1000
5	-	42.0	99.8	-	218	1500
	Alcohol Iso.	49.5-70.5	92.1-99.8	-	218	1500
6	-	9.5	94.7	50	225	2000
	TiO_2	9.3	96	50	225	2000
7	-	11.0	50	8.5	110	2000
	TiO_2	10.0	55	8.5	110	2000

¹: (Jeong et al., 2007).

²: (Lind, Ghosh, et al., 2009).

³: (Lind, Jeong, et al., 2009).

⁴: (Saleh y Gupta, 2012).

⁵: (Hirose et al., 1996).

⁶: (Ho et al., 2003).

⁷: (Rajaeian et al., 2013)

*: Permeabilidad en unidades de $\mu m/(Mpa \cdot s)$. No se cuenta con información para realizar transformación de unidades.

En cuanto a los parámetros de operación, se utilizan presiones entre 110 y 225 psi, mientras que la concentración de sales es de un agua salobre, con concentraciones entre 1000 y 2000 ppm de NaCl.

Se observa un comportamiento similar en las membranas modificadas con Zeolita (Jeong et al., 2007; Lind, Jeong, et al., 2009) y alcohol isopropílico (Hirose et al., 1996) donde se mejora el flux permeado y se mantiene el porcentaje de rechazo de sales. Además, se puede ver que en el caso de la modificación con partículas de TiO_2 se reduce levemente el flux con respecto a la sin modificación (entre 1 y 9%) y se mantiene el rechazo de sales.

Se tiene que la adición de nanopartículas inorgánicas de TiO_2 y Ag presentan una buena solución para combatir el *biofouling*, ya que tienen propiedades biocidas y, a la vez, permiten mantener el rendimiento de desalinización, al no disminuir la cantidad de flux permeado y prácticamente no afectar el rechazo de sales (Xu et al., 2013; Rahaman et al., 2014). Otro elemento con excelentes propiedades biocidas es el cobre, el cual ha sido utilizado en distin-

tas aplicaciones en materiales poliméricos, tales como recipientes plásticos, equipos médicos, pinturas, entre otros (Bagchi et al., 2012). Sin embargo, a la fecha existen pocos estudios que reporten su utilización en membranas de osmosis inversa. Una de las principales ventajas que presenta este elemento, en comparación a los mencionados anteriormente, es su menor costo.

Específicamente, a la fecha se reporta la utilización de nanopartículas de cobre (Cu-NPs) para cargar por inmersión la capa superior de poliamida de membranas thin-film composite (TFC) de osmosis inversa (Ben-Sasson et al., 2014). Se obtuvo hidrofiliidad y rugosidad superficial similar a la de membranas modificadas. También existe un estudio donde se modificaron membranas comerciales de osmosis inversa mediante la adsorción de partículas de hidróxido de cobre ($Cu(OH_2)$) donde se muestran buenos resultados en términos del efecto antibacterial (Karkhanechi, Takagi, et al., 2013). Sin embargo, en ninguno de estos estudios se reporta su utilización en una planta piloto para determinar el rendimiento de desalinización, tanto en la remoción de sales como en el flux de agua permeada a través de la membrana. A diferencia de los estudios anteriores, y donde radica el aporte al estado del arte de esta investigación, es en el método de incorporación de las nanopartículas a la capa de poliamida de la membrana ya que estas se agregan durante la fase de polimerización interfacial, método que no ha sido reportado hasta el momento.

Por otro lado, en estudios anteriores, se ha determinado que concentraciones bajas de cobre (entre 10 y 100 $\mu\text{g}/\text{l}$) pueden inhibir el metabolismo de bacterias heterotróficas encontradas en el agua (Kielemoes y Verstraete, 2001) por lo que esta característica bactericida asegura su efecto para combatir el *biofouling* en membranas de osmosis inversa en procesos de desalinización de agua. Adicionalmente, la presencia del cobre en el agua actúa como un catalizador para reacciones redox, las cuales tienen como producto radicales hidroxilo, capaces de dañar los componentes de la biopelícula tales como lípidos, proteínas y todo tipo de macromoléculas (Reiter et al., 1995).

Finalmente, uno de los principales aspectos que justifican el estudio de la utilización de cobre como nanopartícula a adicionar en las membranas, es su relevancia en nuestro país, Chile. En el año 2015, el 30% de cobre mundial fue producido localmente, por lo que este elemento existe en abundancia y a bajos costos en comparación a otras nanopartículas metálicas mencionadas anteriormente. Además, en Chile se ubica una de las mayores reservas a nivel mundial de este mineral (Kimball, 2016), por lo que se pudiese esperar que la alta disponibilidad local se mantenga en el tiempo.

2.5. Principios básicos de la caracterización de membranas

Para conocer las principales características de las membranas tales como su tendencia a atraer o rechazar el agua (hidrofilicidad), rugosidad, composición química y estructura, es necesario realizar análisis que permitan caracterizarlas.

Morfología superficial

Como se mencionó anteriormente, las membranas utilizadas en esta investigación constan de dos capas: una de polisulfona, que actúa como soporte, y otra microporosa de poliamida, que actúa como filtro. Para conocer si es que ambas capas se formaron correctamente durante la etapa de la sintetización, se utiliza un microscopio electrónico de barrido (o SEM, *Scanning Electron Microscope*, por sus siglas en inglés). Este microscopio es capaz de producir imágenes de alta resolución a escala del micrómetro. Su funcionamiento se basa en hacer impactar un haz de electrones de alta energía (también llamados incidentes) mediante un sistema de lentes sobre una muestra, generando electrones como una respuesta, los cuales son detectados por el equipo y transformados en una imagen de alta calidad.

Debido a que el microscopio utiliza un rayo de electrones para generar la imagen, las muestras deberán ser capaces de conducir electricidad a través de ellas, lo cual se logra mediante la metalización (que adquiera propiedades metálicas) de la membrana utilizando partículas de oro (Robbins, 2015).

Rugosidad

Para conocer la rugosidad superficial de las membranas, se utiliza un microscopio de fuerza atómica (o AFM, *Atomic Force Microscope* por sus siglas en inglés). Este microscopio es capaz de captar la rugosidad mediante la utilización de una sonda compuesta de un cantilever (o voladizo) que cuenta con una punta afilada en su extremo. Este mecanismo aplica una pequeña fuerza de interacción entre la punta y la muestra, de manera de recorrer la topografía de las zonas deseadas. Este cantilever es impactado en su parte trasera por un laser, que al ser reflejado es captado por el equipo, obteniendo la rugosidad de la muestra.

Composición química

Se requiere confirmar la presencia de nanopartículas en las membranas modificadas. Para esto es posible realizar una espectroscopía de rayos X por energía dispersiva (o EDX,

Energy-Dispersive X-Ray Spectroscopy, por sus siglas en inglés). Este procedimiento consiste en aplicar una radiación X sobre la membrana, donde la radiación primaria expulsa a los electrones interiores del átomo, lugar que es ocupado por los electrones más exteriores. De este proceso resulta un exceso energético que se disipa como radiación secundaria, la cual es característica de cada elemento químico. Debido a que se conoce la longitud de onda particular de cada elemento, es posible determinar cuales se encuentran en la membrana.

Estabilidad química

Para determinar la existencia de nanopartículas metálicas en el permeado y rechazo, debido a la posible lixiviación desde la membrana, es posible realizar una espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente (o ICP-MS, *Inductively coupled plasma mass spectrometry*, por sus siglas en inglés). Este proceso se realiza ionizando la muestra utilizando plasma calentado de manera inductiva con una bobina. Desde este plasma, se extraen los iones hacia el espectrómetro de masas, donde son separados de acuerdo a la razón entre su masa y su carga. A partir de esto, el equipo es capaz de determinar la concentración de los elementos que componen la muestra de agua.

Hidrofilicidad

Finalmente, para determinar la hidrofilicidad de las membranas, se realiza una prueba que consiste en dejar caer una gota de agua en ella y medir el ángulo de contacto, definido como el ángulo que se forma entre la superficie horizontal y la gota (ver Figura 2.7). Debido a que un mayor ángulo de contacto indica un mayor grado de rechazo al agua, se define un material como hidrofílico cuando el ángulo de contacto es inferior a 90° y como hidrofóbico cuando este es mayor.

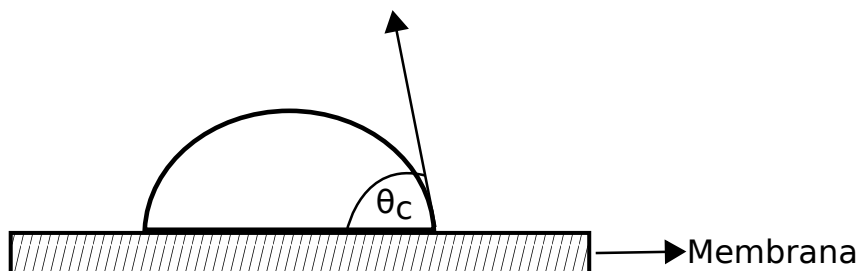


Figura 2.7: Ángulo de contacto de una gota de agua sobre la membrana. θ_c : Ángulo de contacto.

2.6. Estudios de Osmosis Inversa en plantas de flujo cruzado

A la fecha, existen diversos estudios en plantas piloto de osmosis inversa que operan bajo un régimen de flujo cruzado, es decir, el flujo viaja de manera transversal a la membrana como se indica en la Figura 2.8. Por ejemplo, en un estudio publicado en el año 2016 (Saeki et al., 2016) se evalúan los efectos de las condiciones operacionales de una planta muy similar a la utilizada en el presente estudio con la salvedad que esta incluye un mezclador ya que se trabaja con elementos biológicos para evaluar el *biofouling* in situ. Contrario a lo que se pudiese esperar, se observó que el flux de agua permeada a través de la membrana y el porcentaje de remoción de sales disminuyeron al aumentar la presión trans membrana (a través de ella), ya que se favorece la ocurrencia de la polarización de la concentración. Es posible disminuir este efecto utilizando un mezclador en la zona justo anterior a la celda de prueba, donde se ubica la membrana. Conclusiones similares fueron encontradas en un estudio del año 2007 (Herzberg y Elimelech, 2007) donde se observó que el *biofouling* exagera el efecto de la polarización de la concentración, disminuyendo tanto el flux permeado como la remoción de sales.

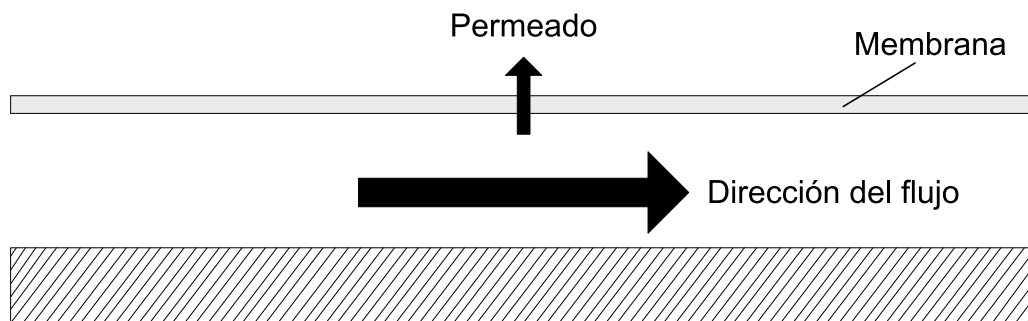


Figura 2.8: Esquema del flujo cruzado.

Sin embargo, los estudios con las características mencionadas anteriormente, generalmente no prueban el rendimiento de membranas que han sido modificadas con nanopartículas. Existe un trabajo publicado donde se estudian membranas modificadas con nanopartículas de plata, donde estas fueron probadas en un sistema de flujo cruzado para determinar sus propiedades de desalinización. Se determinó que la modificación fue positiva, en cuanto a las características biocidas y anti *biofouling*, mientras que el rendimiento de desalinización fue similar al de una membrana comercial (Rahaman et al., 2014).

De esta manera, se tiene que de acuerdo a la revisión bibliográfica realizada no se conocen publicaciones en las que se hagan pruebas de rendimiento de desalinización en membranas modificadas con nanopartículas de cobre en plantas de prueba a escala de laboratorio, por lo que la implementación de una planta piloto para realizar dichos experimentos se considera un aporte a esta línea investigativa.

Capítulo 3

Metodología

3.1. Síntesis y caracterización de membranas

3.1.1. Preparación del Soporte

Como se mencionó anteriormente, la preparación de las membranas se puede dividir en dos etapas: la preparación del soporte de PSf y la formación de la capa de PA sobre este soporte. En primer lugar se prepara el soporte de polisulfona (PSf) utilizando el método de inversión de fase (García et al., 2016). Este método consiste en preparar una solución 4:1 (16 wt %p/p) de N,N-dimetilformamida (DMF) y 1-metil-2-pirrolidinona (NMP) (ambas adquiridas de *Sigma Aldrich*), la cual es agitada por 2 h a 50°C para lograr una disolución completa. Luego la solución se esparce en un aplicador de película con cuchilla, donde se reparte de manera uniforme en una placa de vidrio, ajustando el grosor a 200 μm . Finalmente, el soporte es bañado en agua destilada para lograr una completa coagulación y es limpiado profundamente para remover residuos (García et al., 2016). En el Anexo B se presentan fotografías de las membranas. En la Figura 3.1 se presenta un esquema representando los procesos involucrados en esta síntesis.

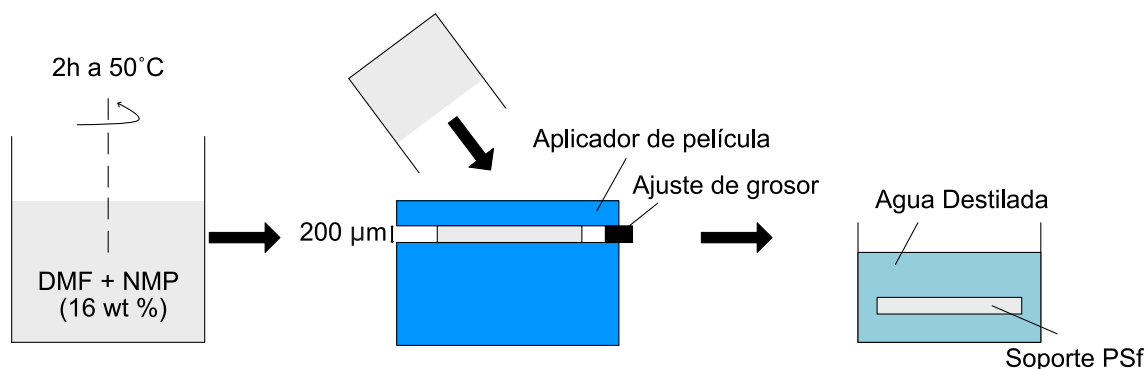


Figura 3.1: Esquema del proceso de síntesis de soporte PSf mediante la inversión de fase.

3.1.2. Preparación de Membrana PA/PSf

Para lograr formar la capa de poliamida, se realiza una polimerización interfase entre la fase acuosa de m-fenilenodiamina (MPD) y la fase orgánica de cloruro de trimesilo (TMC) sobre el soporte de PSf. El soporte de PSf se sumerge en una solución acuosa de MPD con 0.05 %p/p de NaOH y luego en una solución de TMC con 0.2 %p/p de hexano por un minuto para lograr la polimerización interfase. La membrana obtenida es sometida a un proceso de curado en un horno de ventilación a 75 °C durante 2 h. Una vez terminado este proceso, se cuenta con un soporte de PSf con una fina capa de PA ubicada en la parte superior del soporte (Figura 3.2).

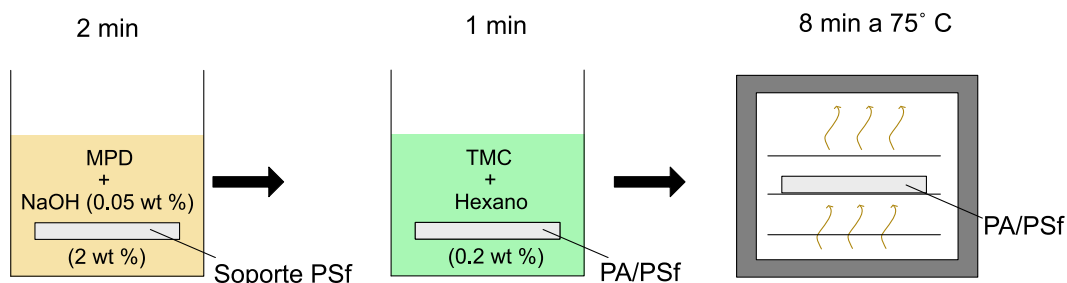


Figura 3.2: Esquema del proceso de síntesis de capa de PA sobre soporte de PSf mediante la polimerización interfacial.

En el caso de las membranas que se encuentran modificadas, estas se diferencian de las no modificadas en que previo a sumergir el soporte de PSf, se dispersan las nanopartículas de manera homogénea en la solución de MPD (primer paso en Figura 3.2), utilizando vibración ultrasónica para formar la capa de PA con nanopartículas (García et al., 2016).

En total se prepararon cuatro tipos de membranas de laboratorio con adición de nanopartículas a distintas concentraciones, medida como el porcentaje masa/masa de nanopartículas en la solución de MPD (0.25 %, 1 % en el caso de las de cobre y 1.5 % en el caso de las de TiO_2); además de una membrana sin adición de nanopartículas. Para fines de comparación, también se prueba una membrana comercial. Esta corresponde a una *DOW* modelo **FILMTEC™ SW300XHR-400i**. Cuenta con un flux de agua permeada nominal de $25.9 L(hm^2)^{-1}$ y un rechazo de sales de 99.82 %, cuando la presión de operación es de 800 psi y la recuperación de 8 %, según lo indicado por el fabricante.

En la Tabla 3.1 se presenta un listado de las membranas utilizadas en los experimentos.

Tabla 3.1: Listado de membranas utilizadas

Tipo	Nanopartícula
Membrana Comercial (MC)	Sin nanopartícula
Membrana de Laboratorio (ML)	Sin nanopartícula
	CuO 1 %
	CuO 0.25 %
	$CuCl_2$ 0.25 %
	$CuCl_2$ 1 %
	$Cu(s)$ 0.25 %
	$Cu(s)$ 1 %
	TiO_2 1.5 %

3.1.3. Morfología superficial

En primer lugar se obtiene un trozo de membrana fracturada, proceso que se logró mediante la aplicación de nitrógeno líquido durante 5 *min*, para luego realizar una fractura utilizando un par de pinzas. Esto se realiza, a diferencia de realizar un corte con tijeras, para no dañar las capas de la membrana y poder observarlas mediante microscopía. Luego las muestras de membranas fueron llevadas al Departamento de Geología de la Universidad de Chile, donde se analizaron utilizando el microscopio electrónico de barrido **Quanta 250** marca *FEI*. Este procedimiento se realizó tanto con membranas nuevas sin utilizar como con membranas ya utilizadas, para poder verificar la existencia de cambios estructurales post uso.

Para lograr que la membrana sea capaz de conducir electricidad, de manera de que pueda conducir los electrones utilizados para generar la imagen, como se explicó en el capítulo anterior, se introduce la muestra en un sistema que la rocía con partículas de oro durante 1 *min*, de manera de no alterar la topografía de la membrana. Luego, mediante el uso de una cinta conductora doble faz, se ubica la muestra en una montura de acero inoxidable (Robbins, 2015). Con todo esto es posible obtener una imagen clara de las distintas capas de la membrana.

3.1.4. Rugosidad

Utilizando un AFM marca *JPK* modelo **NanoWizard[®] 3 Bioscience AFM**, se realizaron tres mediciones de cada membrana en distintas zonas de tamaño 1 μm por 1 μm . A partir de estas mediciones, se calculó la rugosidad utilizando el software *WSxM*.

3.1.5. Estabilidad química

Para corroborar la estabilidad química de las membranas con nanopartículas adicionadas, es decir, que no exista lixiviación de estas, se realizó un análisis químico de muestras de agua permeada y agua de rechazo. Este procedimiento fue realizado por el Laboratorio de Espectrometría de Masas mediante la utilización de una máquina de ICP **Optima 7300V** marca *Perkin Elmer*, a partir de muestras de 2 *mL* de permeado y rechazo, las cuales fueron conservadas a 4°C previo a ser estudiadas. Este laboratorio se encuentra ubicado en el Edificio de Geología de la Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas de la Universidad de Chile.

A partir de esta espectrometría se obtiene la concentración del metal de interés en las muestras de permeado y rechazo, de manera de poder comparar con los límites máximos permitidos por la norma chilena de agua potable NCh 409 y el DS 90 de emisión de contaminantes hacia aguas marinas.

3.2. Descripción del montaje experimental

Para llevar a cabo los experimentos de osmosis inversa, se diseñó y construyó una planta piloto a escala (ver Figura 3.3), capaz de realizar una filtración de flujo cruzado. El sistema cuenta con una bomba de desplazamiento positivo marca *Wanner* modelo **D-03**. Adicionalmente, se encuentra adosado un *dampener* (o amortiguador) marca *Blacoh* modelo **H1120V-5**, para suavizar las pulsaciones del flujo generado por la bomba, que debido a su naturaleza de desplazamiento positivo, resulta en que este no sea regular. En el Anexo A se presentan fotografías del montaje.

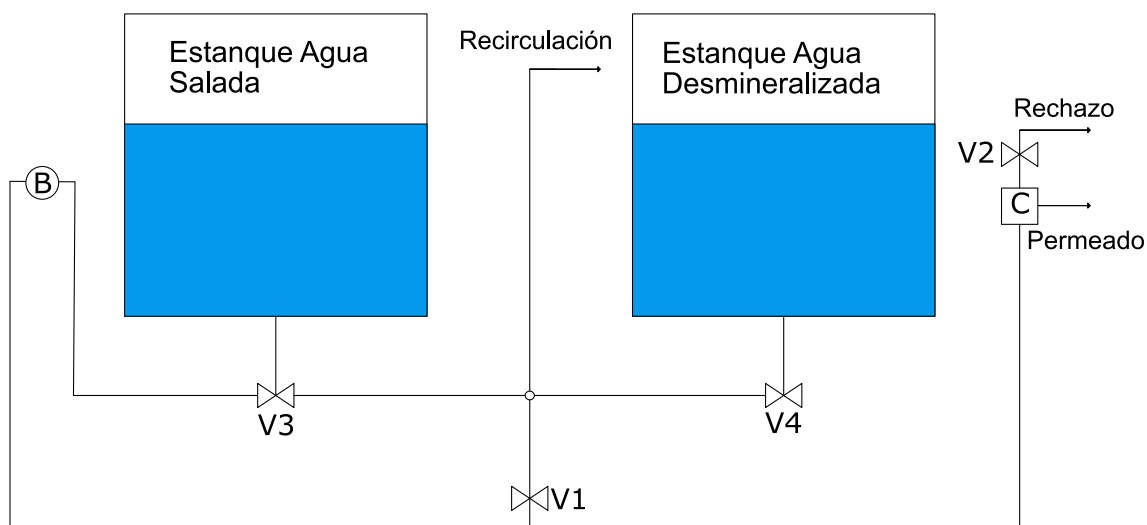


Figura 3.3: Esquema del montaje experimental. V1: Válvula reguladora de presión operacional. V2: Válvula reguladora de caudal de rechazo. V3: Válvula estanque más NaCl. V4: Válvula estanque con agua desmineralizada. B: Bomba de desplazamiento positivo. C: Celda de prueba, lugar donde va ubicada la membrana.

La bomba indicada en la figura, impulsa el fluido contenido en uno de los dos estanques del sistema dependiendo de la parte del proceso en que se encuentre el experimento, es decir, durante los primeros 30 minutos desde el estanque de agua desmineralizada y luego desde el estanque de agua más NaCl. Estos estanques están contruidos de acrílico para permitir una inspección visual constante al contenido de ellos. Para controlar desde cual se extrae el volumen de agua, se utilizan dos válvulas, indicadas como V3 y V4 en la Figura 3.3. El flujo de salida desde la bomba se divide en dos: en primer lugar una manguera que conecta con el estanque desde el cual se esté extrayendo volumen (desmineralizada los primeros 30 minutos, luego agua más NaCl los próximos 75 minutos), la cual permite tener recirculación, y por otro lado, la manguera que conduce a la celda de prueba donde se realiza el proceso de osmosis inversa. La división del volumen de agua es regulado mediante la válvula V1 de la Figura 3.3, con la cual se regula la presión del sistema. Además, se cuenta con un tercer estanque de acrílico que es el encargado de almacenar el rechazo producido por la desalinización.

Se escogió utilizar una solución salina con una concentración de 1000 mg/L de NaCl para simular agua salobre. La preparación de esta solución se realizó en Laboratorio de Calidad de Aguas Gabriela Castillo de la Universidad de Chile disolviendo 15 g de cristales de NaCl, utilizando un agitador mecánico en 3 L de agua desmineralizada. Posteriormente la solución es vertida en el estanque izquierdo del montaje, donde se agregan 12 L más de agua desmineralizada para obtener la concentración deseada. Por otro lado, se vierten 15 L de agua desmineralizada al estanque derecho.

La celda de prueba, donde se ubica la membrana, está construida de acrílico y acero inoxidable y es de marca *Sterlitech* modelo **CF042D**. Esta es capaz de resistir hasta 1000 psi . La presión de operación escogida corresponde a 300 psi . En la Figura 3.4 se pueden apreciar las partes que conforman la celda de prueba. La membrana queda ubicada entre las piezas 4 y 5, en la parte superior de la pieza 6. En el caso particular de esta celda, se debe utilizar una membrana rectangular de un área efectiva de $8.5 \times 3.9 \text{ cm}^2$, la cual es colocada sobre un espaciador polimérico con el fin de realizar una pre-filtración y evitar que la membrana se arrugue durante la operación.

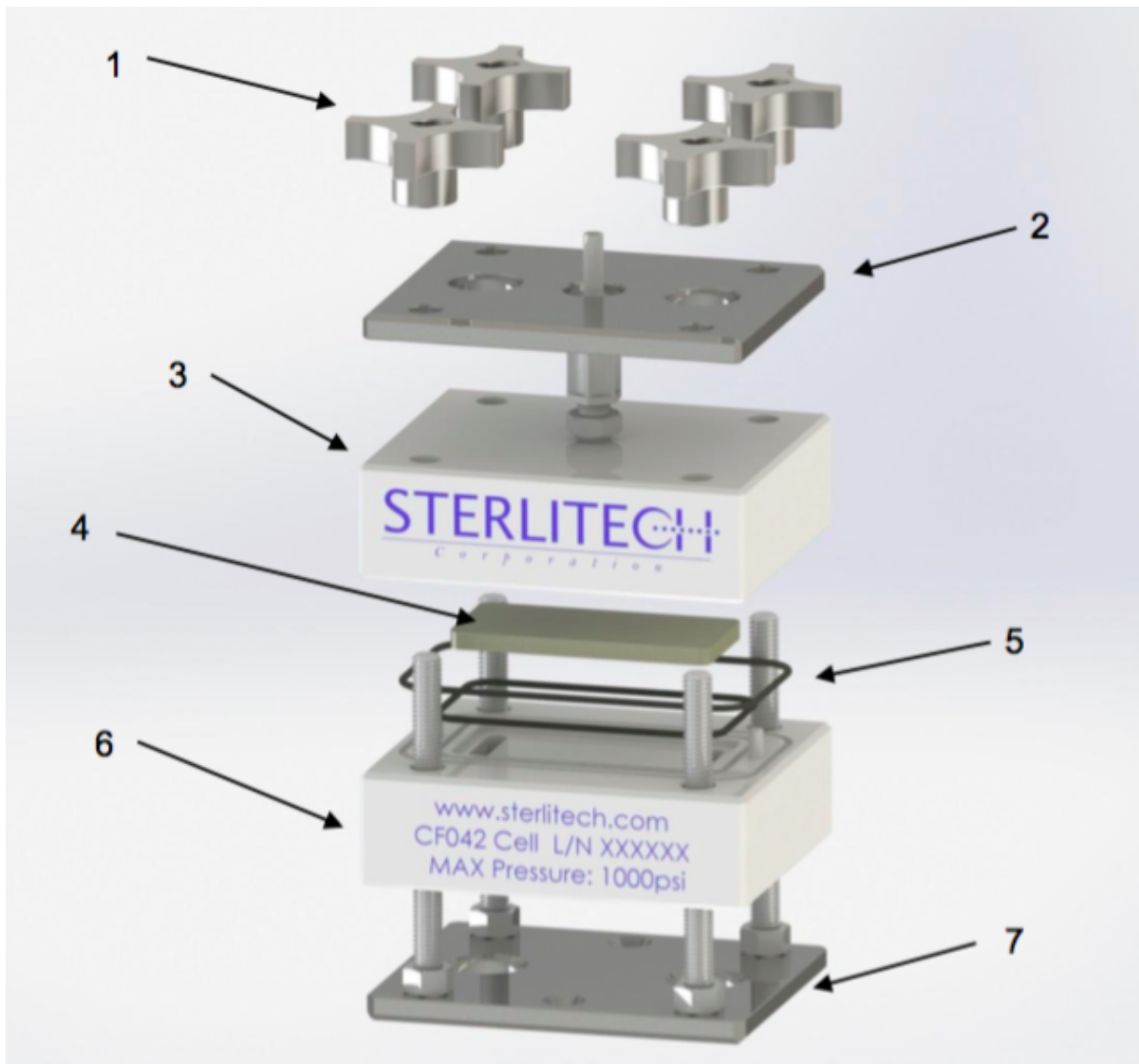


Figura 3.4: Celda de prueba CF042D. 1: Perillas de ajuste. 2: Placa superior. 3: Parte superior de la celda. 4: Soporte metálico sinterizado. 5: O-ring de goma. 6: Parte inferior de la celda. 7: Placa inferior. Fuente: CF042D Crossflow Cell Assembly and Operation Manual (2016) Web: https://www.sterlitech.com/media/wysiwyg/pdfs/Manual_CF042D.2016.1.pdf

3.3. Automatización de la medición de parámetros

Para medir el flujo permeado es necesario realizar mediciones del volumen permeado en el tiempo. El volumen permeado se acumula en una probeta de área transversal definida, por lo que basta conocer la altura de agua para determinar el volumen que se encuentra en ella. Se cuenta con un sistema para la medición automática del flux de agua permeada a través de la membrana. Este consiste en un sensor ultrasónico marca *Pepperl Fuchs*, modelo **UB500-F42S-I-V15** capaz de detectar objetos u obstáculos a una distancia entre 30 y 500 mm, el cual puede ser programado para diferentes propósitos. Para el caso de este experimento se programó de manera que este sea capaz de detectar la parte superior de un volumen de agua, ubicado a una distancia máxima de 18 cm del sensor, correspondiente a la longitud de la probeta que recibe el permeado. El rayo que emite el sensor puede ser fijado en tres grosores clasificados como pequeño, mediano y grande. Se utilizará el más pequeño, para evitar el choque de la onda con los bordes de la probeta. Considerando lo anterior, se utilizará el sensor para relacionar la altura de agua, o distancia entre el sensor y la capa superior de un volumen de agua, con el volumen contenido en el recipiente anteriormente mencionado.

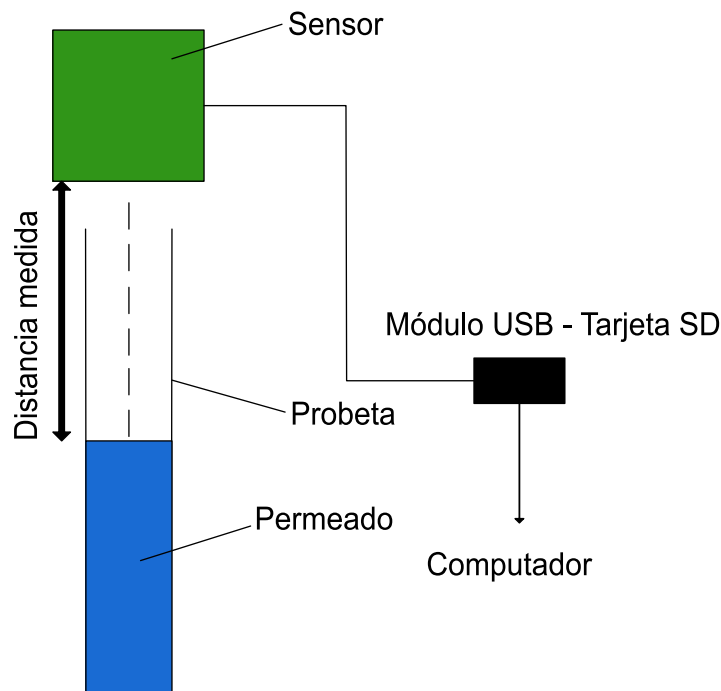


Figura 3.5: Sistema para la medición del flux permeado.

En la Figura 3.5 se puede apreciar un esquema del sistema de medición automática de flux permeado a través de la membrana. Este sensor es capaz de realizar hasta cinco mediciones de distancia por segundo. Se realizaron seis mediciones de distancia para volúmenes conocidos, con lo que se construyó una regresión lineal que será utilizada para relacionar las mediciones de distancia del sensor con el volumen contenido en la probeta. Se observa en la Figura 3.6

que se obtiene un coeficiente de determinación (R^2) cercano a la unidad. Como se realizan mediciones de volumen en distintos tiempos, se obtiene el primer parámetro a controlar en los experimentos definido como flux ($L(hm^2)^{-1}$), a partir de la medición del caudal (L/h) pasante por área de membrana.

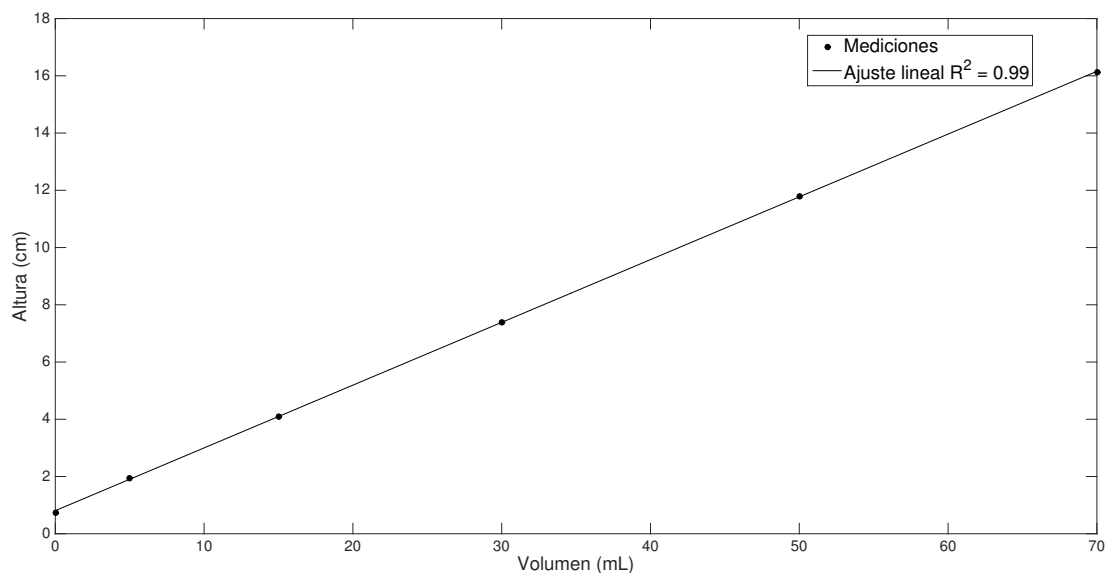


Figura 3.6: Relación entre medición del sensor y volumen de agua.

Debido a que el volumen no varía significativamente en un segundo, se considerará únicamente una medición cada tres segundos. Adicionalmente, debido a que el sensor es extremadamente sensible, perturbaciones tales como vibraciones producidas por la bomba pueden resultar en que los valores entregados pueden oscilar. Para evitar que esto altere los resultados, se toma un promedio cada 10 valores, es decir, se tuvo un valor de volumen cada 30 segundos.

3.4. Experimento para determinar rendimiento de membranas

3.4.1. Descripción del experimento

El experimento principal de la presente investigación pretende determinar el flux permeado y el porcentaje de rechazo de sales de las membranas sintetizadas en el laboratorio. Para lograr dicho objetivo, en primer lugar se deben llenar ambos estanques del montaje experimental. Los 15 L utilizados, se determinaron como óptimos para minimizar la transferencia de calor desde la bomba hacia ambos estanques, de manera de mantener la temperatura del agua bajo los 28 °C. Esta optimización fue realizada midiendo el aumento de temperatura

durante la operación con distintos volúmenes de agua. Luego, se coloca la membrana en la celda de prueba y se fijan las perillas de ajuste, revisando que se encuentre debidamente sellada. Una vez listo el montaje inicial, se debe verificar que las válvulas V1 y V2 estén completamente abiertas. Además, se debe cerrar completamente la válvula V3 y abrir la válvula V4 para iniciar el experimento.

En primer lugar se opera la planta utilizando agua destilada para permitir la compactación física de la membrana y eliminar otras causas desconocidas de disminución del flux propias de experimentos con recirculación a escala de laboratorio (S. Kim y Hoek, 2005). Este proceso se inicia al encender la bomba y enseguida se cierra la válvula V2 de manera parcial, obteniendo un flux de rechazo aproximadamente igual al flux de permeado, es decir, un rendimiento de aproximadamente el 50 % de agua de fuente versus agua tratada, considerado como una recuperación alta (Petry et al., 2007). Luego se cierra la válvula V1, la cual divide el caudal entre la recirculación y el que será tratado por osmosis inversa, hasta lograr la presión de operación, correspondiente a 300 *psi*. Una vez transcurridos los 30 minutos del tiempo de compactación, se cierra la válvula V3 y se abre la V4 de manera simultánea, cambiando la recirculación hacia el estanque con agua más NaCl.

El diseño de este montaje experimental fue realizado a partir de las instalaciones utilizadas en estudios de similares características (Chong et al., 2008) y de acuerdo a lo indicado por el fabricante de la celda de prueba.

Una vez iniciado el proceso de desalinización se comienza la medición de los parámetros de interés del agua permeada; conductividad eléctrica y salinidad. Estas mediciones se realizan utilizando una probeta de 2 *cm* de diámetro y 15 *cm* de alto como recipiente, tomando una medición cada 5 *ml* de permeado. Este volumen fue elegido de manera que la sonda del conductivímetro (marca *Oakton*), modelo **CON 2700** quede completamente sumergida con la menor cantidad de fluido posible. Además, se monitorea la temperatura del estanque mediante el uso de un termómetro de mercurio y el flux de acuerdo a lo indicado en la Sección 3.3.

La duración del experimento es de 105 *min* en total, 30 *min* de compactación y 75 *min* de desalinización. Durante este tiempo se registran aproximadamente 15 mediciones de los parámetros, dependiendo del flux de la membrana utilizada.

Se resumen las principales características del experimento en la Tabla 3.2.

Tabla 3.2: Principales características del experimento de desalinización.

Parámetro	Valor
Presión operacional	300 psi
Tiempo de compactación	30 min
Tiempo de operación	75 min
Porcentaje de recuperación	50 %
Rango de temperatura	18-28 °C
Área membrana	33.15 cm^2

Utilizando las mediciones de salinidad es posible determinar el porcentaje de rechazo de sales según la Ecuación 3.1,

$$Rechazo(\%) = \frac{C_b - C_p}{C_b} \cdot 100 \quad (3.1)$$

donde:

C_b : Salinidad de solución salina sin tratar [mg/L]
 C_p : Salinidad de agua permeada [mg/L]

Para determinar el flux permeado por unidad de presión de operación, se emplea la siguiente ecuación:

$$J(t) = \frac{V(t+1) - V(t)}{\Delta t \cdot A} \quad (3.2)$$

donde:

J : Flux permeado [$\frac{L}{h \cdot m^2}$]
 V : Volumen permeado [L]
 Δt : Intervalo de tiempo [h]
 A : Área de la membrana [m^2]

3.5. Experimento para determinar el efecto de la polarización de la concentración

Para diagnosticar si es que existe un efecto de la polarización de la concentración, se realiza un experimento que permite determinar la resistencia al paso del agua a través de la membrana ofrecida por este efecto (Cancino et al., 2009). Este experimento consiste en determinar el flux permeado a distintas presiones operacionales al hacer circular tanto agua destilada como agua más NaCl de manera independiente. A partir de estos resultados, es posible determinar la resistencia total del proceso (R_T) y la resistencia que ofrece únicamente la membrana (R_M).

Se define la resistencia de la membrana (R_M) como la variable física que se opone a la permeación del agua, la resistencia por polarización de la concentración (R_{CP}) como la resistencia ofrecida por el ensuciamiento temporal y la resistencia por fouling (R_F) como la resistencia ofrecida por el ensuciamiento irreversible. Es posible calcular la resistencia total (R_T) de la membrana (es decir, la suma de las tres componentes mencionadas), haciendo circular la misma solución salina del experimento de la Sección 3.4, donde R_T corresponde a la pendiente de la recta de presión aplicada versus flux. De la misma manera, es posible determinar la resistencia de la membrana (R_M) si es que se hace circular agua destilada, ya que se descarta cualquier tipo de fouling, y se aplica el mismo procedimiento. De esta manera, se conoce la resistencia cuando existe (R_T) y cuando no existe fouling (R_M).

De acuerdo a la ecuación de transporte (S. Kim y Hoek, 2005) se tiene que:

$$J = \frac{p - \Delta\Pi}{\mu(R_M + R_F + R_{CP})} \quad (3.3)$$

donde:

J : Flux sin normalizar por presión operacional [$\frac{L}{h \cdot m^2}$]

p : Presión aplicada [psi]

$\Delta\Pi$: Presión osmótica [psi]

μ : Viscosidad dinámica [$\frac{N \cdot s}{m^2}$]

R_M : Resistencia de la membrana [$\frac{3,6psi \cdot s}{kg}$]

R_F : Resistencia por fouling [$\frac{3,6psi \cdot s}{kg}$]

R_{CP} : Resistencia por polarización de la concentración [$\frac{3,6psi \cdot s}{kg}$]

Se puede ver que el flux permeado corresponde a la razón entre la presión aplicada menos la presión osmótica y la resistencia total que se opone al paso del agua multiplicada por la viscosidad dinámica. Se considera que la viscosidad dinámica no varía ya que la temperatura se mantiene prácticamente constante durante el experimento. Además, se considera que la resistencia debido al fouling, R_F , es despreciable en el caso de este experimento, ya que se trabaja con soluciones obtenidas a partir de agua destilada. De acuerdo a esto, se tiene que

la resistencia que se opone al paso del agua, o resistencia total R_T corresponde a:

$$R_T = R_M + R_{CP} \quad (3.4)$$

De donde se puede despejar R_{CP} ya que R_T y R_M son conocidos pues fueron determinados anteriormente. De esta manera, es posible conocer si es que la membrana es o no afectada por la polarización de la concentración.

3.6. Análisis anti-adhesión y biocida

Se desea determinar dos propiedades relacionadas con factores biológicos: la anti-adhesión y la capacidad biocida. Para esto se realiza un cultivo de bacterias *Escherichia coli* en un caldo de soya triptona, de 30 g/L , y se ubican en un agitador de incubación a 200 rpm a 30°C , durante la noche. Luego la solución bacteriana es centrifugada a 3000 rpm por 10 minutos y lavada con buffer fosfato salino (o *Phosphate Buffered Saline*, PBS, por sus siglas en inglés). Las bacterias deben ser diluidas en PBS de manera de tener una concentración de $1 \cdot 10^7 \text{ células/mL}$. Este proceso se muestra en el esquema presentado en la Figura 3.7.

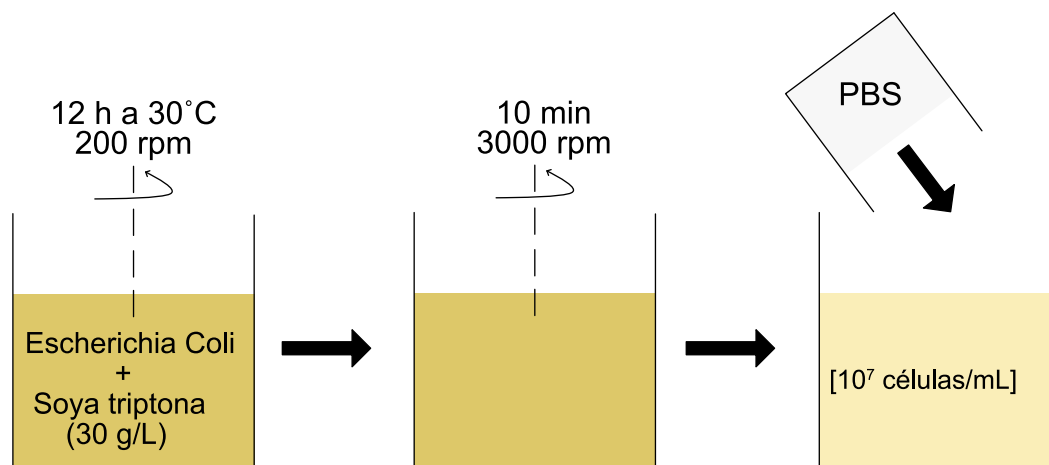


Figura 3.7: Preparación de cultivo de bacterias *Escherichia coli* para ser utilizadas en pruebas anti-adhesión y biocidas.

Una vez que el cultivo de las bacterias se encuentra terminado, se pueden realizar las pruebas mencionadas anteriormente. En primer lugar, para la prueba anti-adhesión se toman porciones de membrana de 2 cm^2 de área, las cuales son incubadas durante 4 horas a 30°C , mientras son agitadas a 200 rpm . Luego se enjuagan con una solución de NaCl a 8500 mg/L (ver Figura 3.8, parte superior). Se realiza una prueba para determinar la cantidad total adherida a la membrana, tiñéndola con $1 \mu\text{g/mL}$ de DAPI, tinta fluorescente que permite

realizar un conteo manual de la cantidad de células por unidad de área. Por otro lado, se efectúa un análisis de la cantidad de bacterias vivas y muertas adheridas a la membrana. Este proceso se lleva a cabo utilizando el Kit de Viabilidad Bacterial LIVE/DEAD® BacLight™, el cual tiñe de rojo las bacterias con su pared celular completa o parcialmente destruida (consideradas como muertas) y de verde aquellas que están intactas (consideradas como vivas).

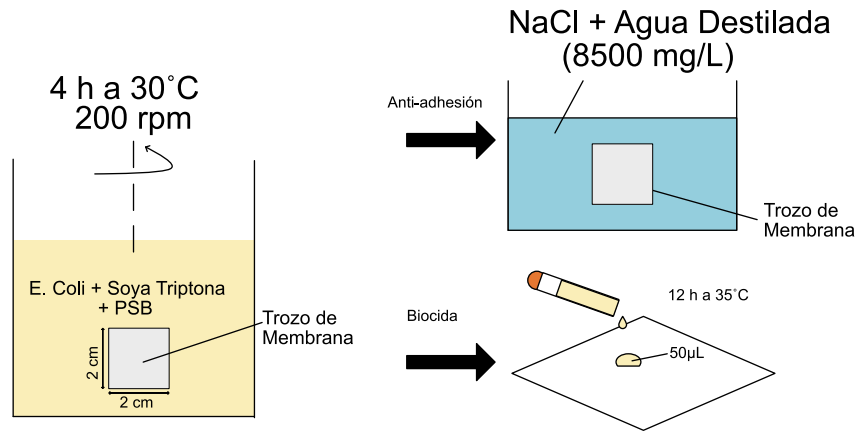


Figura 3.8: Utilizando el cultivo de bacterias producido anteriormente, se prepara un trozo de membrana para probar sus propiedades anti-adhesión (parte superior). Adicionalmente, se extraen $50 \mu L$ del cultivo de bacterias luego de que la membrana ha estado sumergida en este para verificar sus propiedades biocidas (parte inferior).

Por otro lado, se realiza un análisis del efecto biocida incubando una porción esterilizada de $2 \times 2 \text{ cm}^2$ de membrana y sumergiéndola en 10 mL de la solución bacteriana. Este conjunto, además de una fracción de solución bacteriana sin membrana, para efectos de comparación, se introduce en un agitador de incubación durante 4 h a 30°C . Una vez transcurrida la incubación, $50 \mu L$ de la solución se esparce en una placa de agar LB, las cuales son incubadas a 35°C durante la noche y puestas en observación para determinar la cantidad de unidades formadoras de colonias (UFC) de *E. Coli* que se mantienen presentes en la solución bacteriana. Este proceso puede ser observado en la parte inferior de la Figura 3.8.

Capítulo 4

Resultados y discusión

En este Capítulo, se seguirá la nomenclatura de Capítulos anteriores, donde PA(Nanopartícula %)/PSf representa una membrana modificada en su capa de poliamida (PA) con un cierto porcentaje de nanopartículas, sobre una base de polisulfona (PSf), formando una membrana *Thin Film Composite* (TFC).

4.1. Caracterización morfológica y química de las membranas

4.1.1. Rugosidad

De manera de conocer las principales características texturales de las membranas preparadas, antes de ser utilizadas en el proceso de desalinización, se presentan los resultados obtenidos de la utilización de un AFM (*Atomic Force Microscope*).

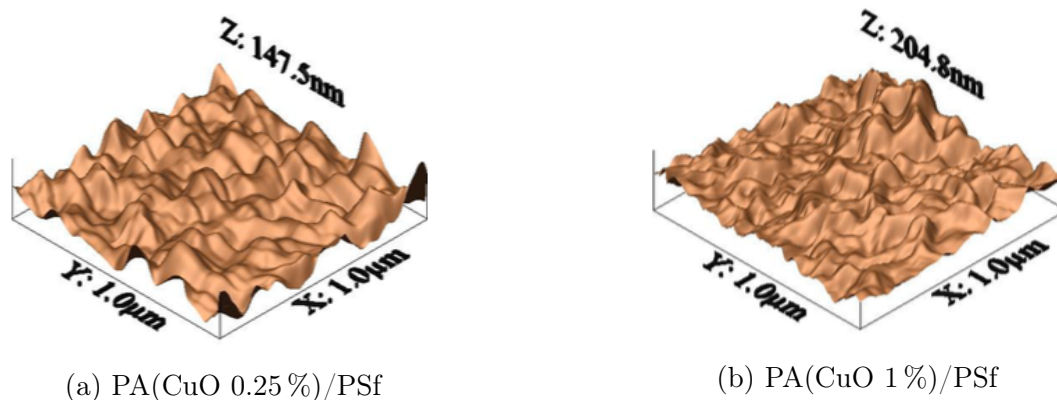
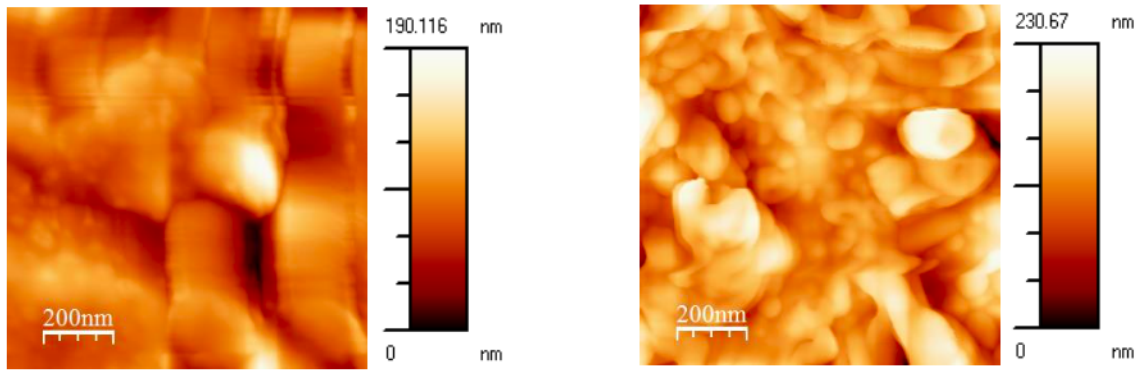


Figura 4.1: Imagen de AFM de membranas modificadas con *CuO*.



(a) PA(Cu(s) 0.25 %)/PSf

(b) PA(Cu(s) 1 %)/PSf

Figura 4.2: Imagen de AFM de membranas modificadas con $Cu(s)$.

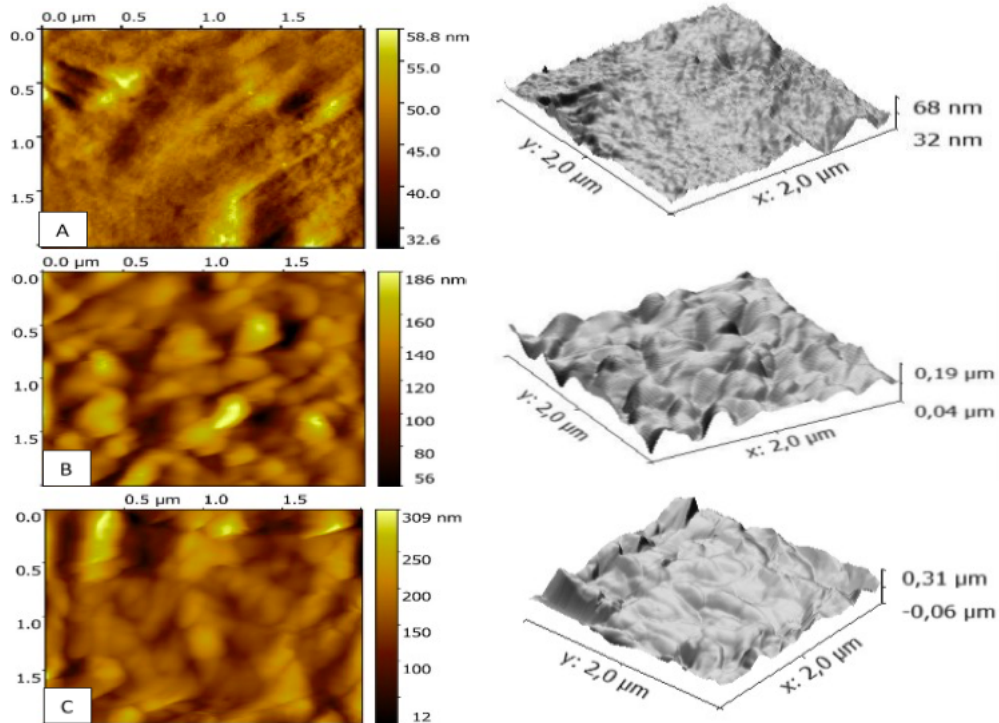


Figura 4.3: Imagen de AFM de las membranas. A) PSf B) PA/PSf C) PA(TiO_2 1.5 %)/PSf

A partir de lo observado en las Figuras 4.1-4.3 es posible determinar la media cuadrática de la rugosidad (RMS), presentada en la Tabla 4.1. En la Figura 4.3 se presenta la rugosidad de una membrana compuesta únicamente de polisulfona (PSf), una membrana TFC sin modificar indicada como PA/PSf, y una membrana modificada con TiO_2 al 1.5 %. En esta se puede observar que la rugosidad de las membranas modificadas con nanopartículas es mayor que la sin modificar. Por otro lado, se observa en la Figura 4.2, que al aumentar el porcentaje de nanopartículas de un mismo tipo, es decir, de 0.25 % (Figura 4.2a) a 1 % (Figura 4.2b), la rugosidad también aumenta.

Tabla 4.1: Rugosidad de las membranas.

Membrana	Tamaño Nanopartícula (<i>nm</i>)	RMS rugosidad (<i>nm</i>)	Desviación (<i>nm</i>)
PA/PSf	-	18	4
PA(<i>CuO</i> 0.25 %)/PSf	31	31	3
PA(<i>CuO</i> 1 %)/PSf	31	103	9
PA(<i>CuCl</i> ₂ 0.25 %)/PSf	-*	43	7
PA(<i>CuCl</i> ₂ 1 %)/PSf	-*	52	6
PA(<i>Cu(s)</i> 0.25 %)/PSf	3	20	3
PA(<i>Cu(s)</i> 1 %)/PSf	3	33	1
PA(<i>TiO</i> ₂ 1.5 %)/PSf	20	44	2

*: El tamaño de la nanopartícula *CuCl*₂ (sales de cobre) no se encuentra medido.

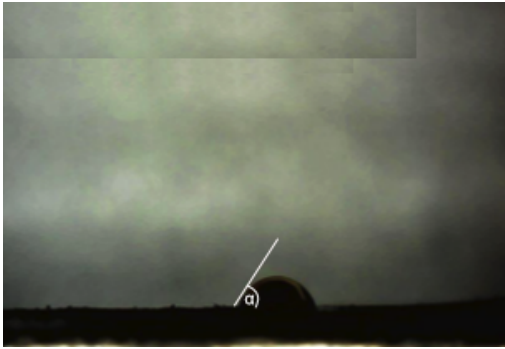
El hecho de que exista un aumento de la rugosidad al modificar las membranas puede ser atribuido a que las nanopartículas incorporadas exageran la morfología de picos y valles característica de las membranas TFC sin modificar, observada en la Figura 4.3 A). Este cambio puede ser perjudicial para los efectos de anti-adhesión (García et al., 2016), debido a que podrían ser más propensas a acumular bacterias en las zonas de los valles. Sin embargo, en algunos casos podría ser despreciable versus los beneficios obtenidos en otras características como el efecto biocida.

Se observa que la rugosidad RMS de la membrana modificada con *CuO* 0.25 % corresponde a 31 nm. Sin embargo, al aumentar la concentración de la misma nanopartícula a 1 %, la membrana pasa a ser la más rugosa, con una rugosidad RMS de 103 nm. Esto se puede deber al tamaño de la nanopartícula, un tamaño significativamente mayor que la que le sigue (*TiO*₂, 20 nm). Al ser de mayor tamaño en promedio, se facilita la aglomeración vertical, obteniendo picos y valles más pronunciados.

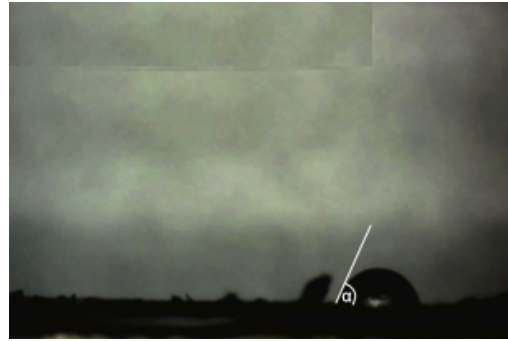
Por otro lado, las membranas modificadas con *Cu(s)* (tamaño 3 nm) presentan el menor aumento en rugosidad RMS en comparación a la membrana sin modificar, teniendo 20 y 33 nm a una concentración de 0.25 % y 1 % respectivamente. De esta manera, se puede ver que existe una estrecha relación entre el aumento de rugosidad y el tamaño de la nanopartícula adicionada, ya que al aumentar el tamaño de esta, aumenta la rugosidad en mayor medida. Se tiene que las membranas con mayor rugosidad (*CuO* 1 %, *CuCl*₂ 1 %) disminuyen el efecto anti-adhesión debido a que serán más propensas a acumular bacterias en las zonas de los valles.

4.1.2. Hidrofilicidad

Se presentan los resultados obtenidos al medir el ángulo de contacto de las membranas en las Figuras 4.4-4.7:

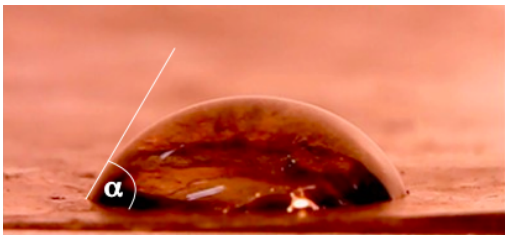


(a) PA(CuO 0.25 %)/PSf

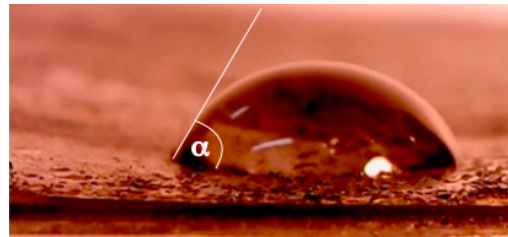


(b) PA(CuO 1 %)/PSf

Figura 4.4: Ángulo de contacto de membranas modificadas con CuO .

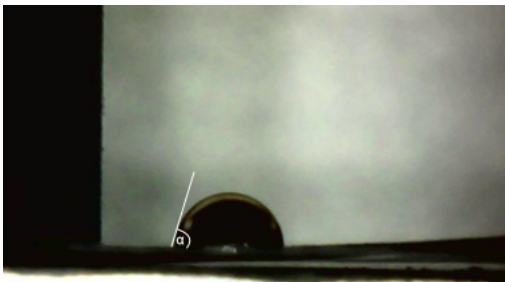


(a) PA($CuCl_2$ 0.25 %)/PSf

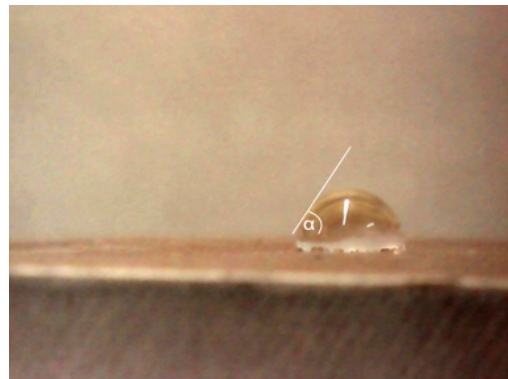


(b) PA($CuCl_2$ 1 %)/PSf

Figura 4.5: Ángulo de contacto de membranas modificadas con $CuCl_2$.



(a) PA(Cu(s) 0.25 %)/PSf



(b) PA(Cu(s) 1 %)/PSf

Figura 4.6: Ángulo de contacto de membranas modificadas con $Cu(s)$.



Figura 4.7: Ángulo de contacto de las membranas. A) PA B) PA/PSf C) PA(TiO_2 1.5 %)/PSf.

Utilizando el procedimiento mencionado en el Capítulo 3, se determina el ángulo de contacto de cada membrana estudiada, presentado en la Tabla 4.2. Como se mencionó anteriormente, se considera como hidrofílica una superficie con un ángulo de contacto menor a 90° . En el caso de las membranas modificadas con cobre, el ángulo de contacto aumentó levemente en las modificadas con CuO y en mayor medida en las modificadas con $Cu(s)$; siendo estas últimas las únicas que superan los 90° . A pesar de que una membrana hidrofóbica favorece la formación de películas biológicas, debido a que una gran mayoría de los *foulants* son hidrofóbicos (Kang y Cao, 2012), se considera que este aumento no es significativo en cuanto a la proliferación del *biofouling*, pues representa un incremento del ángulo de contacto de 15 % con respecto a la membrana sin modificación, que presentó un valor de 79° . Sin embargo, la membrana modificada con sales de cobre ($CuCl_2$) presentó una leve mejora en el ángulo de contacto con respecto a la sin modificar (10 % y 6 % a concentraciones de 0.25 % y 1 %), por lo que se esperaría que estas favorecieran el paso de agua a través de ellas.

Por otro lado, la membrana modificada con partículas de TiO_2 presentó una leve mejora en la hidrofiliidad, presentando un ángulo de contacto de 70° ; una mejora de un 13 %. Esto podría significar que esta membrana presente una mayor atracción superficial del agua en comparación a la sin modificar y las modificadas con CuO y $Cu(s)$.

Tabla 4.2: Ángulo de contacto de membranas estudiadas.

Membrana	Ángulo de contacto ($^\circ$)	Desviación Estándar ($^\circ$)
PA/PSf	79	1
PA(CuO 0.25 %)/PSf	80	2
PA(CuO 1 %)/PSf	84	2
PA($CuCl_2$ 0.25 %)/PSf	71	2
PA($CuCl_2$ 1 %)/PSf	74	2
PA($Cu(s)$ 0.25 %)/PSf	99	6
PA($Cu(s)$ 1 %)/PSf	103	4
PA(TiO_2 1.5 %)/PSf	70	1

Finalmente, se presentan los resultados al realizar un análisis EDX en las membranas. Estos se pueden observar en las Figuras 4.8-4.11. En el eje de las abscisas indica la energía

de ionización, mientras que el eje de las ordenadas indica la cantidad de veces que se contó un elemento. De esta manera, se tiene que para un mayor valor en el eje de las ordenadas, se tendrá una mayor presencia de este elemento en la zona de la membrana donde se realiza el análisis EDX. Se puede ver que en las membranas modificadas con cobre (Figuras 4.8-4.10), los elementos que la componen son principalmente C, N, O y Cu, confirmando la presencia de nanopartículas de cobre. En la Figura 4.8b y 4.9 se presenta un detalle de la zona de la membrana donde fue realizado el análisis EDX, indicado con un cuadrado de color rojo.

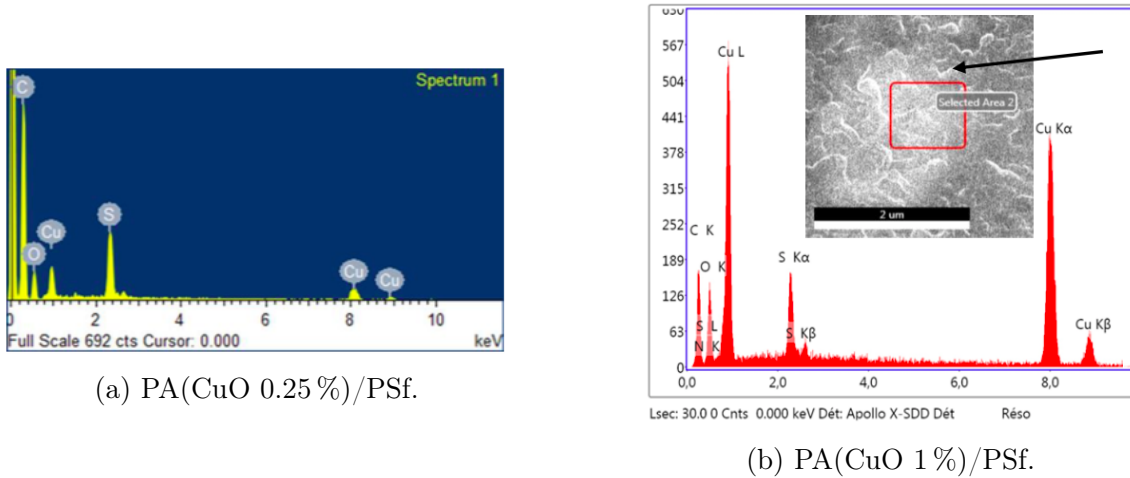


Figura 4.8: Análisis EDX de membranas modificadas con CuO .

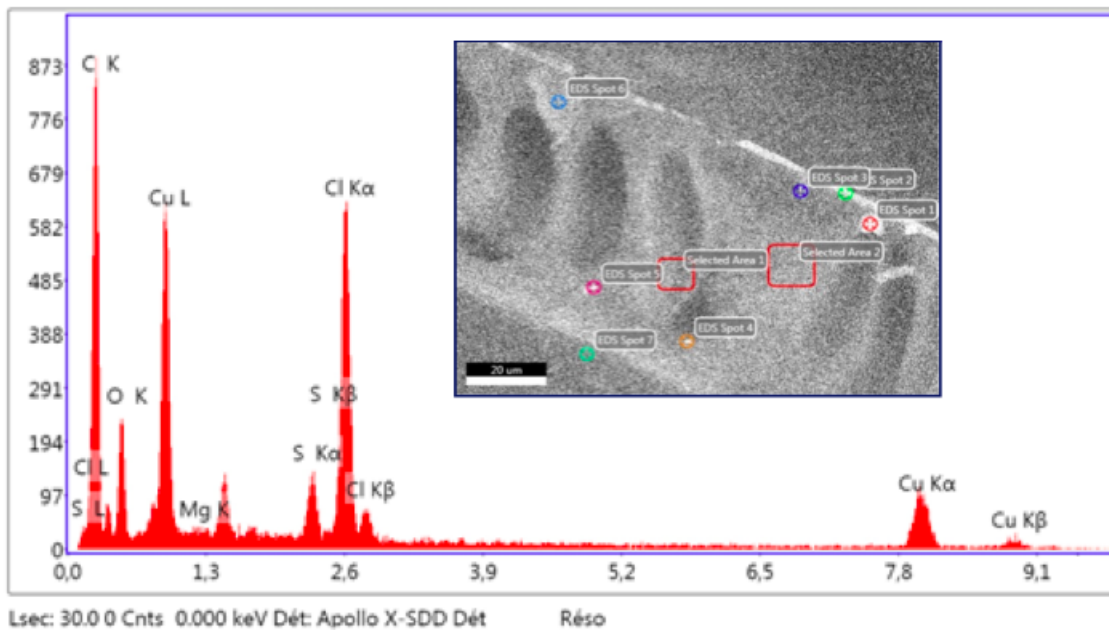


Figura 4.9: Análisis EDX de la membrana PA($CuCl_2$ 1 %)/PSf.

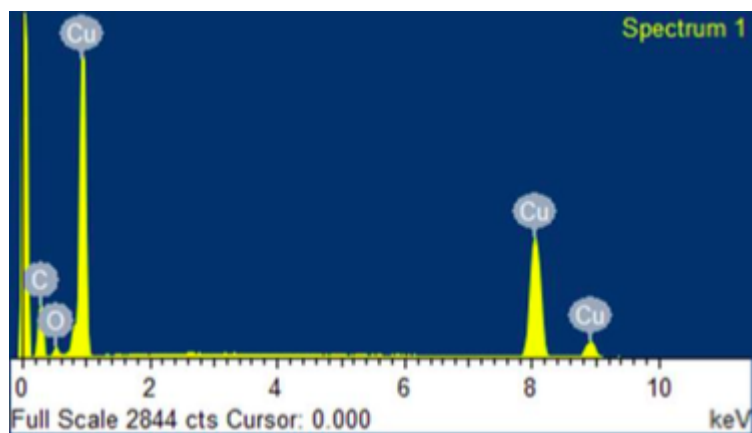


Figura 4.10: PA(Cu(s) 1%)/PSf.

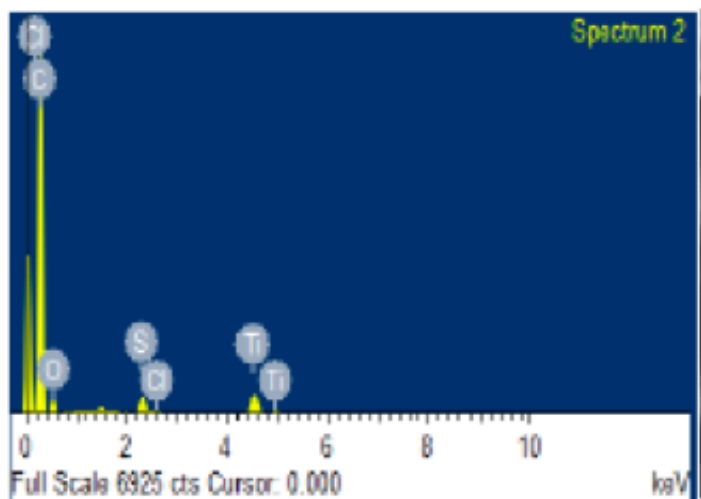


Figura 4.11: Análisis EDX de la membrana PA(TiO₂ 1.5%)/PSf

Tabla 4.3: Composición elemental de membrana modificada con *CuO* 0.25 %.

Elemento	Porcentaje de masa	Porcentaje atómico (cantidad de átomos)
C	33.5	49.17
O	30.0	33.06
S	1.87	1.03
Cu	27.36	7.59

Tabla 4.4: Composición elemental de membrana modificada con CuO 1%.

Elemento	Porcentaje de masa	Porcentaje atómico (cantidad de átomos)
C	31.88	59.89
O	15.00	21.16
S	0.26	0.18
Cu	52.85	18.77

Tabla 4.5: Composición elemental de membrana modificada con $CuCl_2$ 1%.

Elemento	Porcentaje de masa	Porcentaje atómico (cantidad de átomos)
C	63.1	77.7
O	17.1	15.8
S	1.3	0.6
Cl	7.5	3.1
Cu	10.5	2.4

Tabla 4.6: Composición elemental de membrana modificada con $Cu(s)$ 1%.

Elemento	Porcentaje de masa	Porcentaje atómico (cantidad de átomos)
C	39.35	73.53
O	4.71	6.61
S	0.3	0.21
Cu	55.63	19.65

Tabla 4.7: Composición elemental de membrana modificada con TiO_2 1.5%.

Elemento	Porcentaje de masa	Porcentaje atómico (cantidad de átomos)
C	83.82	90.64
O	8.73	7.09
S	1.83	0.74
Cl	0.10	0.04
Ti	5.51	1.50

En la Figura 4.9 (membrana modificada con $CuCl_2$ 1%) se puede ver el espectro que indica los elementos presentes en las zonas analizadas por el EDX, demarcadas con cuadros rojos en la imagen SEM incluida. El porcentaje en masa y cantidad de átomos de los

elementos se presenta en las Tablas 4.3-4.6, mostrando la presencia de átomos de Cobre (Cu).

En la Figura 4.11 y la Tabla 4.7 se presentan los resultados de la membrana modificada con TiO_2 , donde se puede ver en el espectro la presencia de átomos de Ti.

A partir de estos resultados, se confirma que la adición de las nanopartículas durante la sintetización fue realizada de manera correcta.

4.2. Experimento para determinar rendimiento de membranas

En el experimento para determinar el rendimiento de las membranas, se realizaron dos por cada tipo, utilizando una membrana nueva en cada experimento. De esta manera, se indican los resultados de cada uno de manera individual, señalados con un I para el primero, y II para el segundo.

4.2.1. Resultados de pruebas de rendimiento de membranas comerciales

A continuación, se presenta el flux promedio obtenido al realizar dos experimentos con membranas comerciales del mismo origen, de manera de contar con un caso base para fines comparativos.

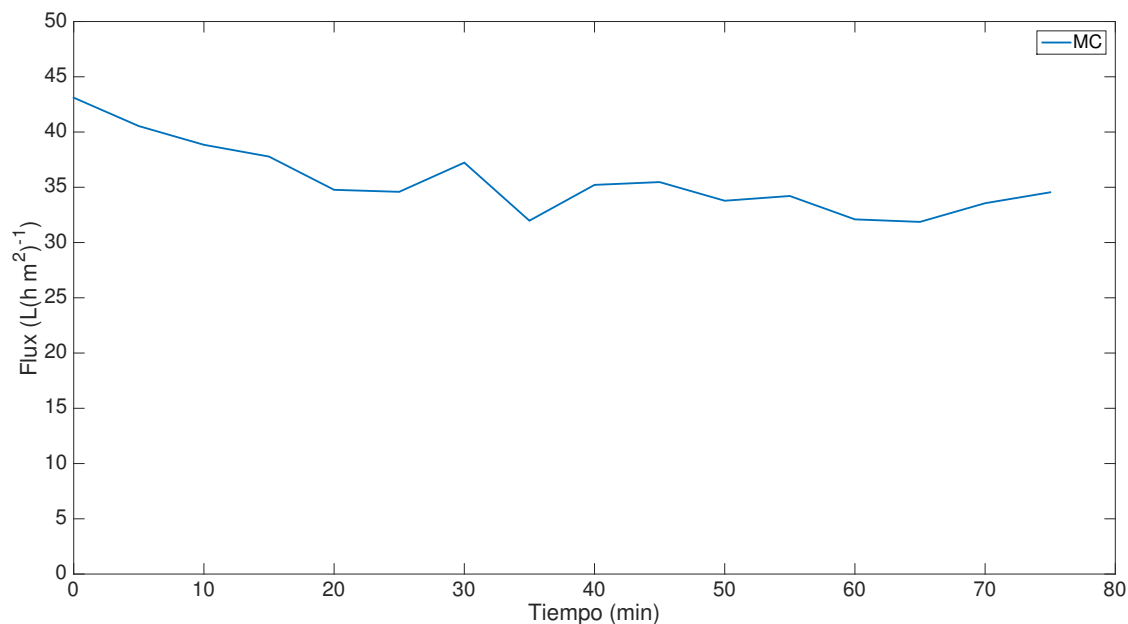


Figura 4.12: Flux permeado en el tiempo a través de membrana comercial. Experimentos a 300 *psi*.

A partir de los resultados de estos experimentos, se calcula el promedio del flux permeado considerando los dos experimentos. Estos resultados se presentan en la Tabla 4.8. Se puede ver que el flux obtenido concuerda con lo esperado de acuerdo a lo publicado por Petry (Petry et al., 2007) y Manish (Manish et al., 2006) (**FILMTEC** de *DOW* y **RE4040-SN** de *Saehan*, ambas membranas comerciales), donde se indica que el flux obtenido es de 25.9 L/m^2h y 23.4 L/m^2h respectivamente, versus 33.4 L/m^2h obtenido al utilizar la membrana comercial. Es decir, la membrana comercial utilizada en esta investigación presenta un flux similar en orden de magnitud con respecto a otras membranas comerciales, donde la diferencia es consecuencia de varios factores tales como el origen y el almacenamiento de la membrana, las condiciones de operación (montaje experimental, presión de operación), entre otras.

Tabla 4.8: Resultados de flux para las membranas comerciales.

		Flux ($L(hm^2)^{-1}$)			
Membrana Comercial	Presión (psi)	I	II	Flux Promedio	Desviación
	300	31.85	35.00	33.43	2.28

Se presenta además el resultado correspondiente al porcentaje de rechazo de sales promedio de las membranas comerciales:

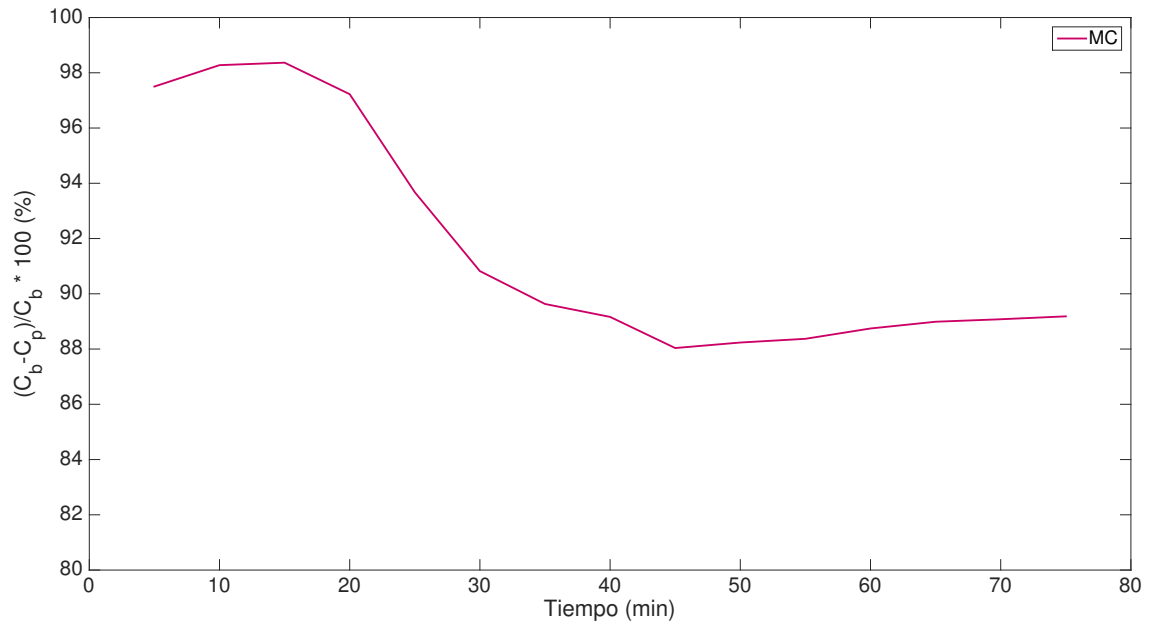


Figura 4.13: Porcentaje de rechazo de sales en el tiempo. Experimento a 300 *psi*.

Se observa que existe un peak inicial de desalinización y luego este valor cae levemente hasta estabilizarse cerca del 90 % de remoción de sales. Este valor difiere del 99 % de remoción indicado por el fabricante ya que las condiciones de operación son diferentes a las utilizadas para obtener el valor nominal, debido al objetivo de esta investigación. Se tiene que la presión de operación es menor en este caso (300 *psi* versus 800 *psi*) y el porcentaje de recuperación es un 50 % (por razones explicadas anteriormente), versus el 8 % escogido por el fabricante para reportar el valor nominal.

4.2.2. Resultados de pruebas de rendimiento de membranas de laboratorio

A continuación se presentan los resultados del flux permeado a través de las membranas de laboratorio (Figura 4.14). Se incluyen los resultados de la membrana comercial presentada en el ítem anterior. En ella se puede ver que el flux pasante es estable, ya que este converge rápidamente para cada membrana a un valor prácticamente constante.

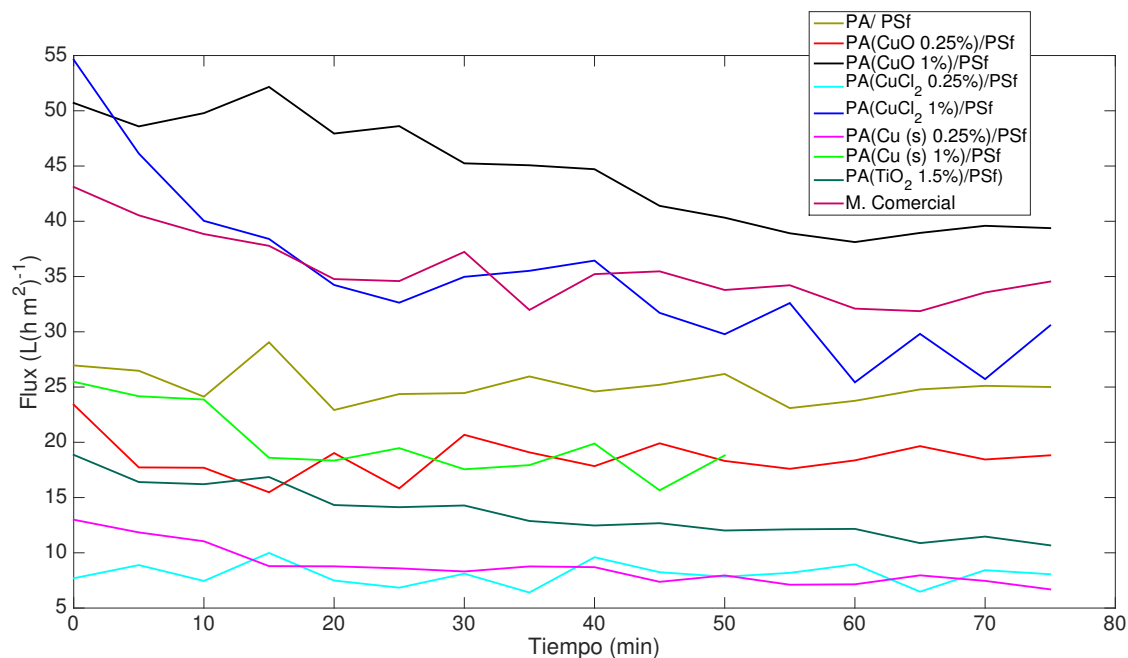


Figura 4.14: Flux permeado en el tiempo a través de membranas de laboratorio. Experimentos a 300 *psi*.

En la Figura 4.15 se puede apreciar un gráfico de barras representando el flux promedio asociado a cada membrana. En comparación a los rendimientos nominales indicados por los fabricantes de membranas comerciales utilizadas en la industria (Petry et al., 2007) y en otras investigaciones (Manish et al., 2006) correspondientes a $25.9 L/m^2h$ y $23.4 L/m^2h$, respectivamente, se tiene que la membrana modificada con *CuO* 1% alcanza un valor promedio superior de $45.15 L/m^2h$. Además, esta membrana supera el flux promedio de la membrana comercial utilizada, correspondiente a $35.6 L/m^2h$. Si se consideran los valores de hidrofiliidad de la Tabla 4.2, se esperaría que esta membrana no fuese la con un mayor flux, pues no presenta el menor ángulo de contacto de las membranas modificadas. Sin embargo, se debe considerar que las nanopartículas fueron adicionadas durante la síntesis, por lo que estas se encuentran distribuidas en toda la capa de PA, derivando en que la hidrofiliidad de las partículas de *CuO* (Baghbanzadeh et al., 2015) no afecte en gran medida el ángulo de contacto, parámetro que se mide en la superficie de la membrana. De esta manera, se tiene que debido a la naturaleza hidrofílica de la modificación, se aumenta el flux de la membrana versus la sin modificación (Baghbanzadeh et al., 2015)

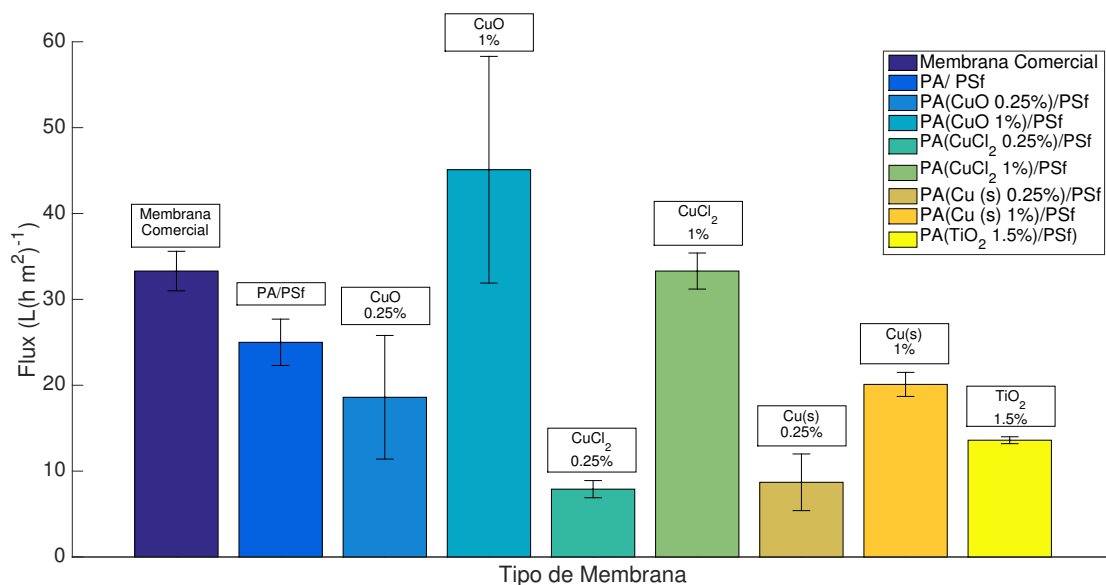


Figura 4.15: Comparación de flux de membrana comercial, sin nanopartículas y modificadas.

Se observa que en cuanto a cantidad de flux permeado, la membrana modificada con partículas de $CuCl_2$ (sales de cobre) se encuentra entre la modificada con CuO (mayor flux) y la modificada con $Cu(s)$ (menor flux). Esto se debe a que las sales de cobre se disocian en cobre y cloro durante la síntesis, formando partículas de CuO en la capa de PA y favoreciendo el paso de agua debido a su hidrofiliidad. Este efecto se aprecia de manera independiente para una concentración de 0.25 % y para una concentración de 1 %.

Adicionalmente, se puede apreciar en las membranas modificadas con $CuCl_2$, $Cu(s)$ y CuO que el flux es mayor en cuanto aumenta la concentración de nanopartículas, lo que se podría explicar por la mayor presencia de partículas hidrofílicas en su estructura.

En la Tabla 4.9 se presenta el detalle de los resultados mostrados en la Figura 4.14.

Tabla 4.9: Resultados de flux para las membranas de laboratorio.

Membrana	Presión (psi)	Flux ($L(hm^2)^{-1}$)		Flux Promedio	Desviación Estándar
		I	II		
PA/PSf	300	23.16	26.88	25.02	2.69
PA(<i>CuO</i> 0.25 %)/PSf	300	23.57	13.44	18.61	7.24
PA(<i>CuO</i> 1 %)/PSf	300	54.39	35.78	45.08	13.24
PA(<i>CuCl₂</i> 0.25 %)/PSf	300	7.24	8.48	7.86	1.03
PA(<i>CuCl₂</i> 1 %)/PSf	300	34.74	31.85	33.30	2.07
PA(<i>Cu(s)</i> 0.25 %)/PSf	300	10.96	6.20	8.70	3.31
PA(<i>Cu(s)</i> 1 %)/PSf	300	21.09	19.03	20.06	1.45
PA(<i>TiO₂</i> 1.5 %)/PSf	300	13.24	13.86	13.65	0.41

Se tiene que la membrana modificada con *TiO₂* presenta un menor flux que la membrana sin modificación. Esto es en teoría contradictorio con el hecho de que esta tiene un menor ángulo de contacto. Sin embargo, y como se mencionó anteriormente, se considera que la variación en el ángulo de contacto es baja, y por lo tanto no significativa frente a otros factores que influyen el flux permeado tales como la estabilidad mecánica de la membrana.

De esta manera, se tiene que la membrana con el mejor flux es la modificada con *CuO* 1 %, seguida por la modificada con *CuCl₂* 1 %. Esta última tiene un comportamiento y valor del flux muy similar a la membrana comercial.

De acuerdo a lo indicado por Lee (2008), las membranas cuentan con un porcentaje límite con el cual pueden ser modificadas antes de perder capacidad de rechazar sales y aumentar bruscamente el flux que permiten permear. En el caso de la modificación con *TiO₂*, determinó que este era cercano al 5 %. Pasado este punto, las membranas perdieron fuerza mecánica, resultando en una pérdida más fácil de la capa de nanopartículas.

Se presentan los resultados de porcentaje de rechazo de sales (Figura 4.16). Se puede observar que prácticamente todas las membranas comienzan con una remoción alta, superior al 90 %. En algunos casos se aprecia que existe un aumento del rendimiento en los primeros minutos lo cual se puede atribuir a un proceso de estabilización del sistema.

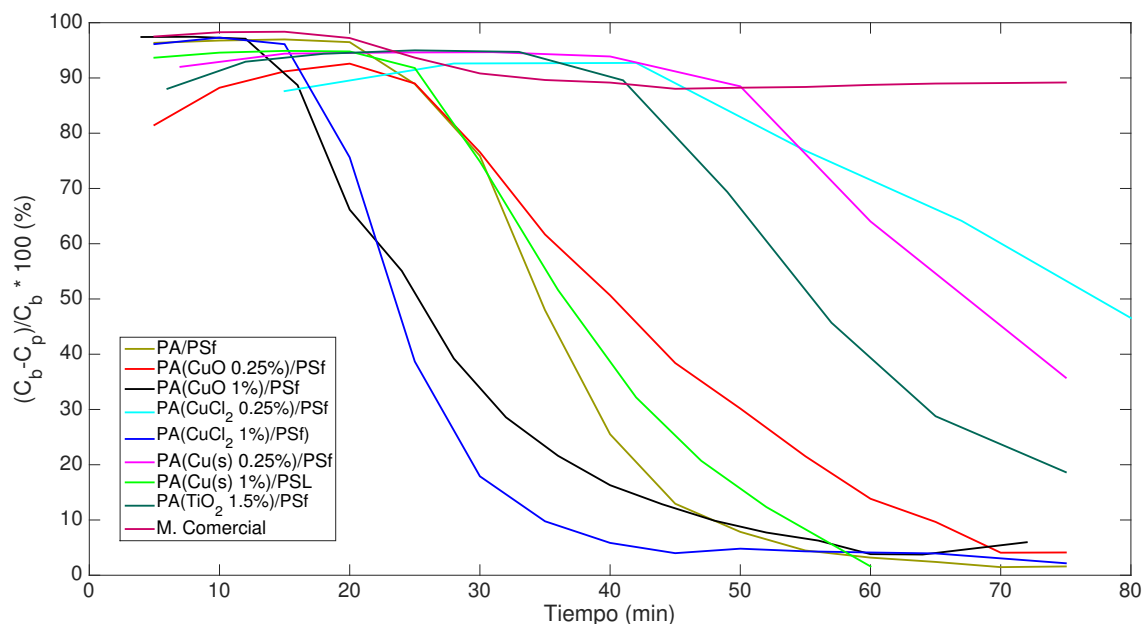


Figura 4.16: Rendimiento de desalinización en el tiempo. Experimento a 300 psi.

Se distinguen dos grupos de membranas: aquellas que mantienen el rechazo sobre 90 % durante 40 minutos o más, y aquellas que empiezan a disminuir su capacidad para rechazar sales en un menor tiempo, cercano a los 25 minutos.

En el primer grupo se encuentran la membrana modificada con TiO_2 y las membranas con una menor cantidad en porcentaje de nanopartículas de $CuCl_2$ y $Cu(s)$. Estas últimas son las membranas que presentaron un flux más bajo, de 7.6 y $8.7 L(hm^2)^{-1}$ respectivamente.

Por otro lado, las membranas modificadas con 1 % de nanopartículas de CuO , $CuCl_2$ y $Cu(s)$, además de la membrana sin modificar y aquella con 0.25 % de CuO presentaron una rápida disminución de su capacidad desalinizadora. De manera análoga al otro grupo de membranas, estas fueron las que presentaron mayores flux, entre 45.1 y $18.6 L(hm^2)^{-1}$. Esto indica que existe una influencia directa del flux en la capacidad de mantener el rechazo de sales, viéndose afectado más rápidamente cuando este es mayor. Se sospecha que esto puede ser debido al aumento de la resistencia ofrecida por la polarización de la concentración, de acuerdo a lo explicado en el Capítulo 2.

Este efecto se observa en todas las membranas sintetizadas, no así en la membrana comer-

cial, por lo que se puede descartar que la disminución esté ocurriendo por factores debidos a la planta piloto, tales como fallas en las piezas o problemas de operación.

Para reforzar este punto, se realizaron dos experimentos individuales con la misma membrana, bajo las mismas condiciones de operación. Entre cada experimento, se realizó un lavado con agua desmineralizada de la línea del montaje experimental y de la membrana y se reinicia el sistema. Los resultados se presentan en las Figuras 4.17 y 4.18. En ellas se puede apreciar que los resultados son reproducibles, ya que al repetir el experimento se observa el mismo comportamiento, tanto en flux permeado como en rechazo de sales.

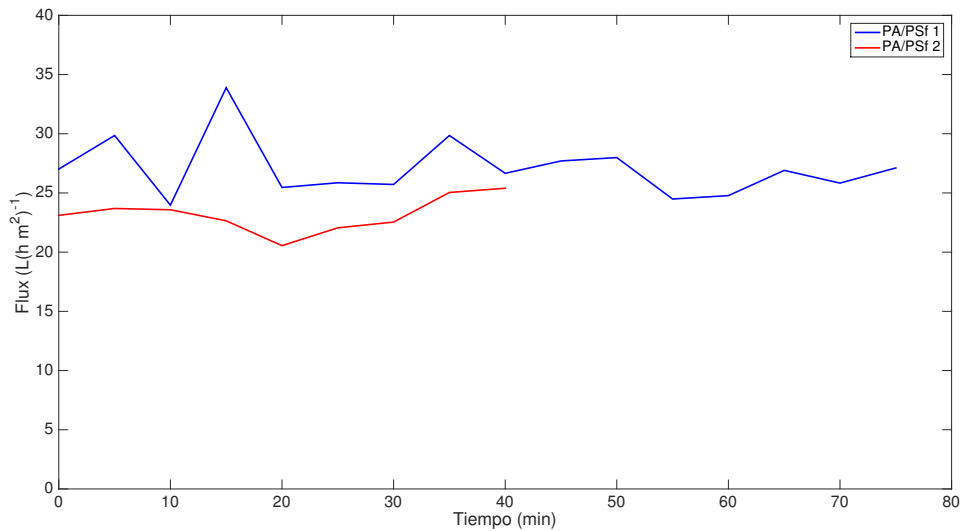


Figura 4.17: Flux permeado en el tiempo por membrana PA/PSf. Experimentos a 300 *psi*.

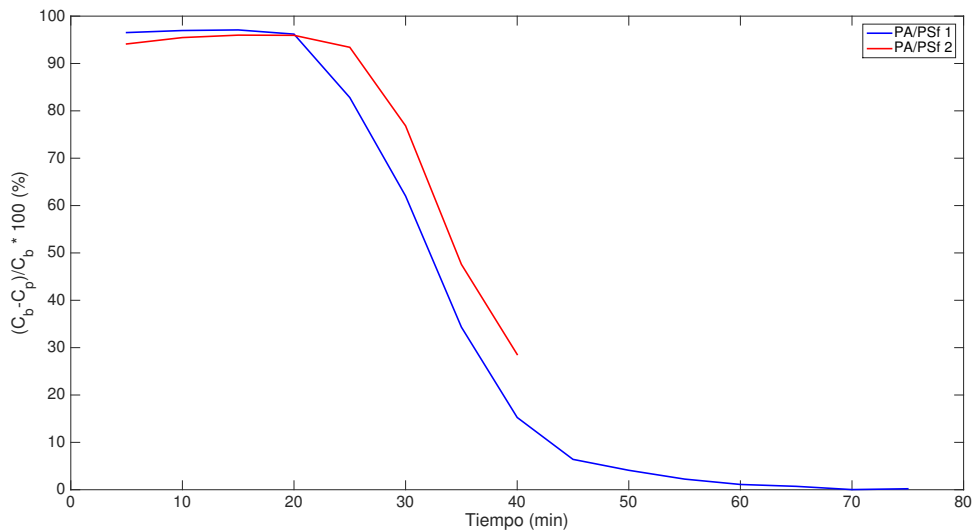


Figura 4.18: Rendimiento de desalinización de membrana PA/PSf. Experimentos a 300 *psi*.

Adicionalmente, de acuerdo a una investigación de la década de 1960 (Brian, 1965), existe una alta probabilidad de que un proceso sea afectado por la polarización de la concentración, si es que el flux permeado es superior a $17.5 L(hm^2)^{-1}$ y que a medida que aumenta el flux de permeado su efecto se vuelve significativamente mayor. Este valor es inferior al flux obtenido en el grupo de membranas que presentaron una rápida disminución de su capacidad desalinizadora, por lo que quedarían dentro del rango mencionado anteriormente, mientras que las membranas modificadas que quedan bajo este umbral corresponden a las modificadas con $CuCl_2$ y $Cu(s)$ al 0.25 % y TiO_2 al 1.5 %.

En la Figura 4.19 se presenta el máximo rechazo de sales alcanzado por cada membrana. Se aprecia que todas las membranas alcanzan un porcentaje de rechazo de sales superior al 90 %. Además de esto, se tiene que las membranas modificadas con nanopartículas de cobre al 1 % mantienen un rechazo similar al obtenido con la membrana sin modificación. Además, todas las membranas lograron un rechazo inicial promedio cercano al 95 %, lo cual es considerado como competitivo con los rendimientos obtenidos en la industria.

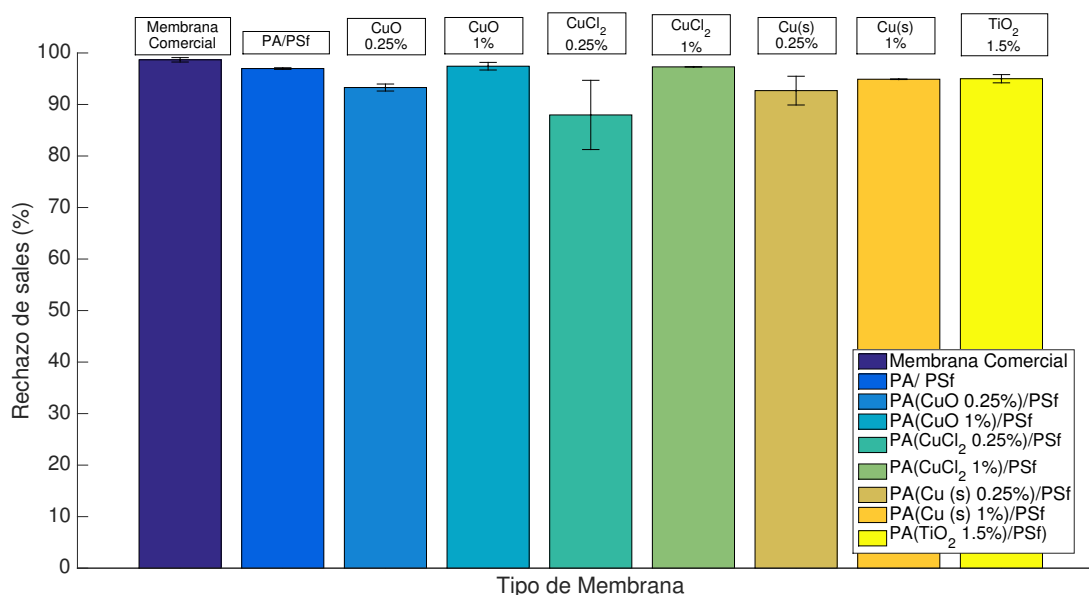


Figura 4.19: Comparación de rechazo de sales de membrana comercial, sin nanopartículas y modificadas.

Se tiene que la membrana con mejores resultados en el rechazo de sales es la modificada con CuO 1 %, con un 97.43 %, seguida por la modificada con $CuCl_2$ 1 % con un 97.30 % de rechazo. En relación a esto, se podría haber esperado que las membranas con una mayor concentración de nanopartículas permitieran un mayor paso de sales debido a que se pierde fuerza mecánica (Lee et al., 2008), sin embargo, este efecto no es observado. Por este motivo se considera que la modificación con 1 % de nanopartículas de cobre no es suficiente para que esta sea afectada de manera negativa.

Tabla 4.10: Volumen permeado cuando el porcentaje de rechazo pasa a ser inferior a 90 %.

Membrana	Tiempo (min)	Volumen (mL)
PA/PSf	23.5	28
PA(<i>CuO</i> 0.25 %)/PSf	23	20
PA(<i>CuO</i> 1 %)/PSf	16	37
PA(<i>CuCl</i> ₂ 0.25 %)/PSf	44	17
PA(<i>CuCl</i> ₂ 1 %)/PSf	17.5	33
PA(<i>Cu(s)</i> 0.25 %)/PSf	48	20
PA(<i>Cu(s)</i> 1 %)/PSf	26	25
PA(<i>TiO</i> ₂ 1.5 %)/PSf	41	24

Por otro lado, se presenta la cantidad de volumen permeado en el tiempo (Figura 4.20) para, junto a la Figura 4.16, tener una relación volumen-porcentaje de remoción de sales. De esta manera, se tiene que a mayor pendiente, mayor es el flux de la membrana. La forma escalonada de la curva se debe a que cada vez que se realiza una medición de los parámetros del permeado, el volumen debe ser retirado de la probeta y por tanto no existe acumulación de agua mientras esta es vaciada.

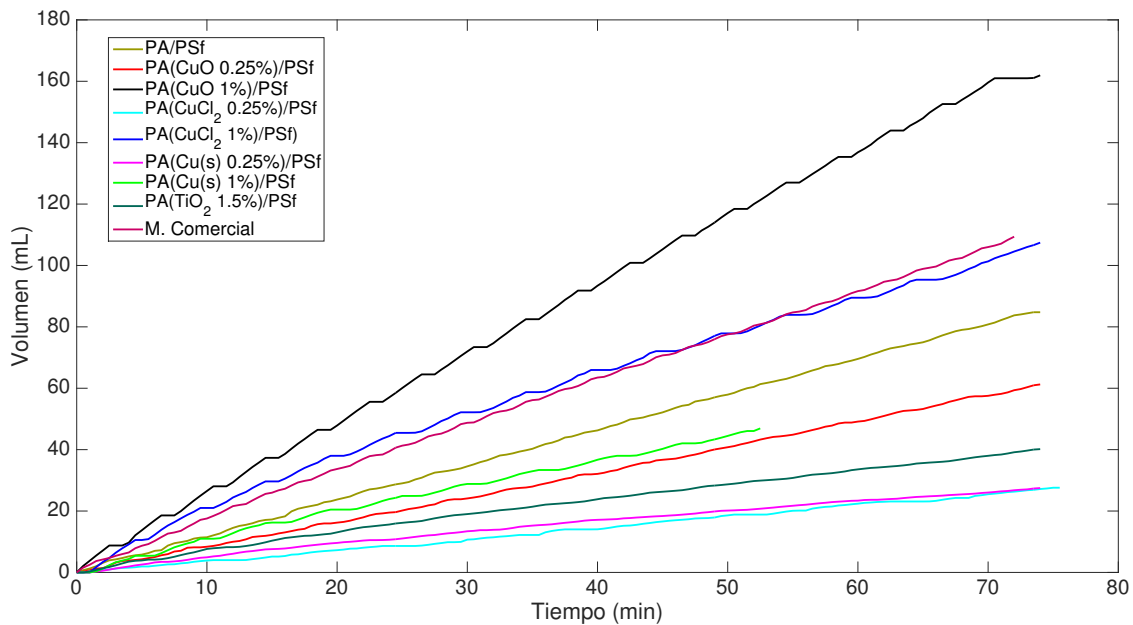


Figura 4.20: Volumen permeado en el tiempo. Experimento a 300 *psi*.

En la Tabla 4.10 se muestra el volumen permeado al momento que el porcentaje de rechazo pasa a ser menor del 90 %, considerado como el porcentaje más bajo competitivo con las membranas comerciales.

Se puede ver que el volumen permeado antes de que decaiga el rendimiento se encuentra entre 17 y 37 mL, dependiendo de la membrana utilizada. El hecho que el volumen varíe permite descartar un posible volumen de saturación, por lo que se mantiene la hipótesis de que el decaimiento en el rendimiento depende de las características propias de cada membrana.

Específicamente, se tiene que las membranas que permiten obtener un mayor volumen de permeado con una cantidad de sales removidas mayor al 90 %, son las modificadas con CuO y $CuCl_2$ al 1 %. Además, en comparación a la membrana sin modificación ambas presentan una mejora en un 32 % y un 18 % en volumen permeado con estas características, respectivamente. En el otro extremo se tiene que la membrana que entrega el menor volumen permeado con esas características corresponde a la modificada con $CuCl_2$ al 0.25 %. Este análisis permite confirmar el efecto de un mayor flux (y por ende mayor volumen permeado) sobre la velocidad de disminución temporal de las propiedades desalinizadoras de la membrana.

4.3. Experimento para determinar el efecto de la polarización de la concentración

Para determinar si es que existe un efecto de polarización de la concentración, se realiza el siguiente experimento. A modo de tener una comparación entre la industria y las membranas sintetizadas en el laboratorio, este se realiza en primer lugar con una membrana comercial. Luego, se realiza el experimento con un solo tipo de membrana de laboratorio ya que para lo que se busca determinar, se consideran relevantes las propiedades mecánicas de esta. La membrana de laboratorio utilizada es una sin modificar, es decir, sin la adición de nanopartículas.

4.3.1. Resultados con una membrana comercial

Se presentan los resultados obtenidos al realizar el experimento utilizando una membrana comercial. Para esto, se recuerda que R_T representa la resistencia física total de la membrana frente al paso de agua (es decir, la suma de todas las resistencias), R_M representa la resistencia únicamente de la membrana y R_{CP} representa la resistencia adicional debido a polarización de la concentración. De acuerdo al procedimiento indicado anteriormente, se ajusta una recta a los valores de flux versus presión operacional, tanto para agua salada como para agua destilada. Se obtiene en ambos casos un valor de R^2 superior a 0.95. El valor de R_T es 0.2136, correspondiente a la pendiente de la recta ajustada a los datos obtenidos al circular agua salada. Por otro lado, el valor de R_M es de 0.2145, obtenido de los datos de hacer circular agua destilada. De esta manera se tiene que la resistencia ofrecida por la concentración de la polarización corresponde a $R_{CP} = -0.0009 \approx 0$ (ver 3.5). Esto quiere decir que no existe un efecto significativo que pueda aumentar la resistencia al paso del agua de la membrana comercial debido a la polarización de la concentración.

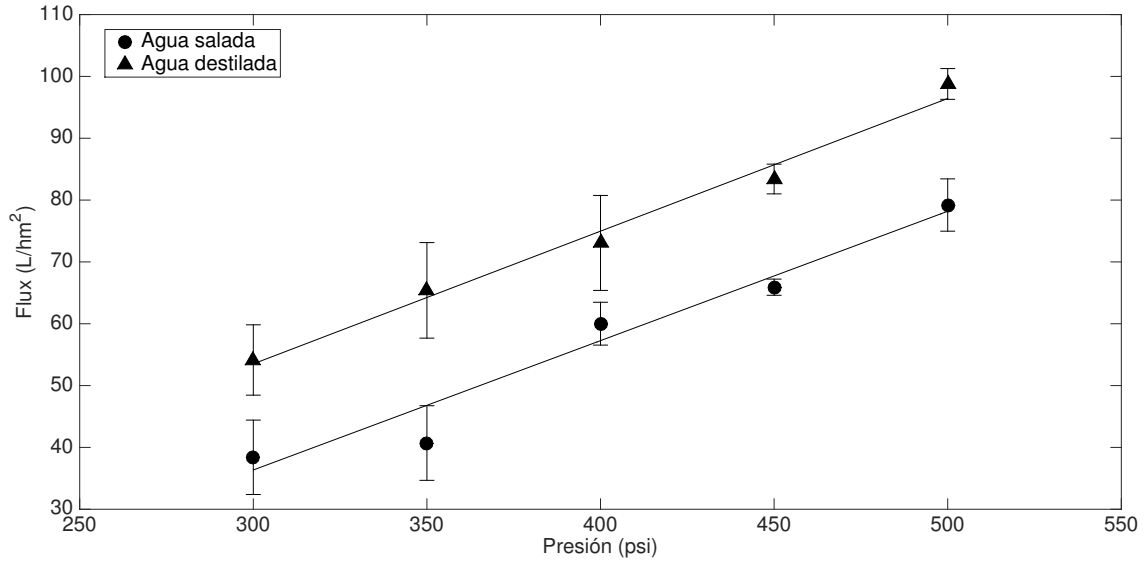


Figura 4.21: Variación del flux permeado versus distintas presiones operacionales para la membrana comercial.

Tabla 4.11: Parámetros aproximaciones lineales para la membrana comercial.

Parámetro	Agua NaCl	Agua Destilada
n	-28.56	-10.87
m	0.21	0.22

En la Figura 4.21 se puede apreciar que las pendientes de ambas rectas son aproximadamente iguales (Tabla 4.11), lo que entrega una confirmación visual de que no existe efecto de la polarización de la concentración al utilizar la membrana comercial. Esto se confirma con el resultado numérico obtenido y con las Figuras 4.12 y 4.13, donde se puede apreciar que no existe una disminución significativa del flux ni del porcentaje de rechazo de sales. Se presume que el valor de R_{CP} no es exactamente cero debido al error instrumental inherente al procedimiento.

Se puede ver como la recta de los puntos de agua salada se encuentra desplazada hacia abajo. Esto se debe a un aumento en la presión osmótica, lo que se traduce en un menor flux a la misma presión operacional.

4.3.2. Resultados con una membrana de laboratorio

Se presentan los resultados obtenidos al realizar el experimento utilizando una membrana de laboratorio sin modificar. El valor de R_T es 0.2661, correspondiente a la pendiente de la recta ajustada a los datos obtenidos al circular agua salada. Por otro lado, el valor de R_M es de 0.2032, obtenido de los datos de hacer circular agua destilada. De esta manera se tiene que la resistencia ofrecida por la concentración de la polarización corresponde a $R_{CP} = 0.0629$. Es decir, se tiene que la resistencia por este efecto es mayor que en el caso de la membrana comercial. Esto quiere decir que existe una resistencia adicional a la de la membrana al paso del agua, la cual podría ser atribuida a la concentración de la polarización.

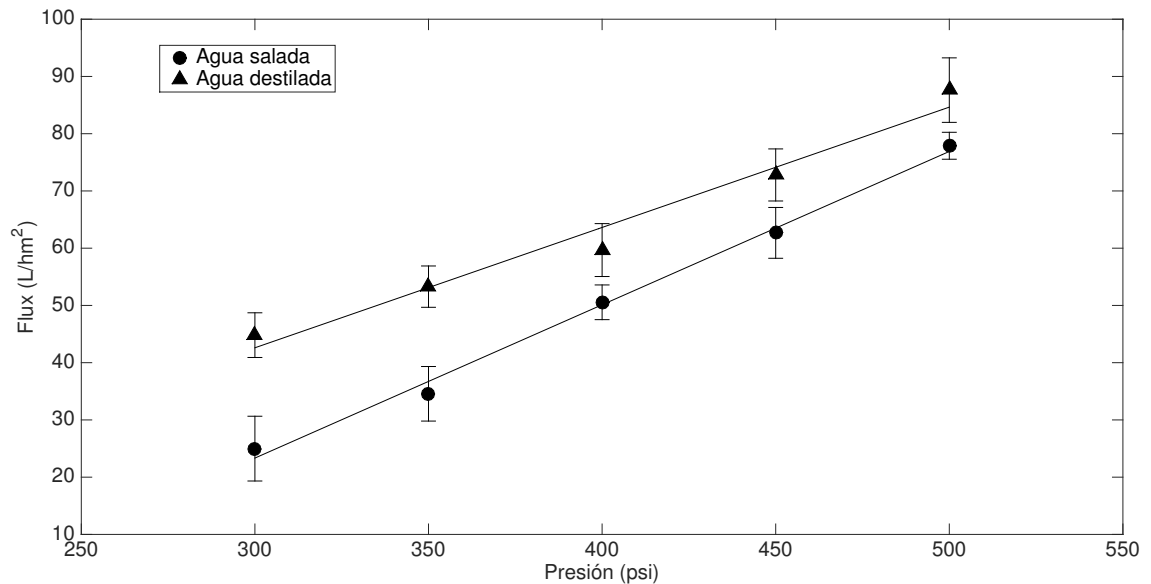


Figura 4.22: Variación del flux permeado versus distintas presiones operacionales para la membrana de laboratorio sin modificar.

Tabla 4.12: Parámetros aproximaciones lineales para la membrana de laboratorio.

Parámetro	Agua NaCl	Agua Destilada
n	-55.79	-18.26
m	0.27	0.20

En la Figura 4.22 se observa que las pendientes de las rectas son diferentes, siendo la ajustada a los datos de agua salada más pronunciada (Tabla 4.12). Esto confirma lo obtenido numéricamente, es decir, existe una resistencia adicional a la de la membrana que se opone al paso del agua. Como ya se mencionó anteriormente, se descarta la presencia de una resistencia debido a fouling por el hecho de utilizar agua destilada fresca. De esta manera se presume la existencia de una resistencia ofrecida por la polarización de la concentración.

Al igual que en la Figura 4.21, se puede ver como en la Figura 4.22 la recta de agua salada se encuentra desplazada hacia abajo con respecto a la recta de agua desmineralizada.

4.4. Estabilidad química de las membranas

A continuación en las Figuras 4.23 y 4.24 se presentan los resultados de los análisis químicos realizados a muestras de permeado y rechazo de distintas membranas de manera de determinar la concentración de cobre en ellas debido a la lixiviación desde las membranas.

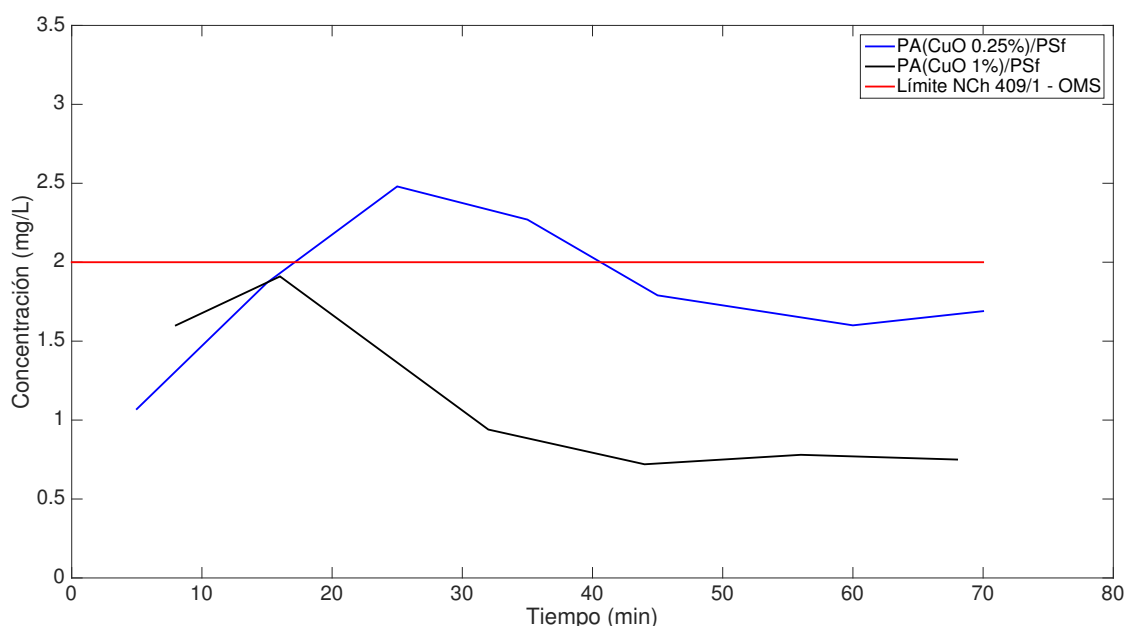


Figura 4.23: Concentración de cobre en el permeado en membranas de laboratorio modificadas con CuO .

Se incluye el límite máximo recomendado por la OMS de 2 mg/L , que también es el límite máximo para agua potable según la NCh 409/1. Se puede ver que existe un máximo inicial de cobre en el permeado y que luego este valor se estabiliza por debajo del límite mencionado anteriormente. De esta manera, se puede asegurar que una vez transcurrido un tiempo de estabilización, el agua producida cumple con la norma NCh 409/1 de agua potable en cuanto al límite máximo de concentración de cobre.

Como consecuencia del método de incorporación de la nanopartícula a la capa de poliamida (durante la síntesis), el cobre no se encuentra en superficie por lo que este no se puede separar de la membrana si es que la estructura de esta se mantiene intacta. De esta manera, se tiene que el máximo inicial de cobre en el agua se producirá únicamente la primera vez

que una membrana es utilizada, como es el caso de este experimento, y que al reutilizar la membrana este valor se mantendrá estable bajo el límite.

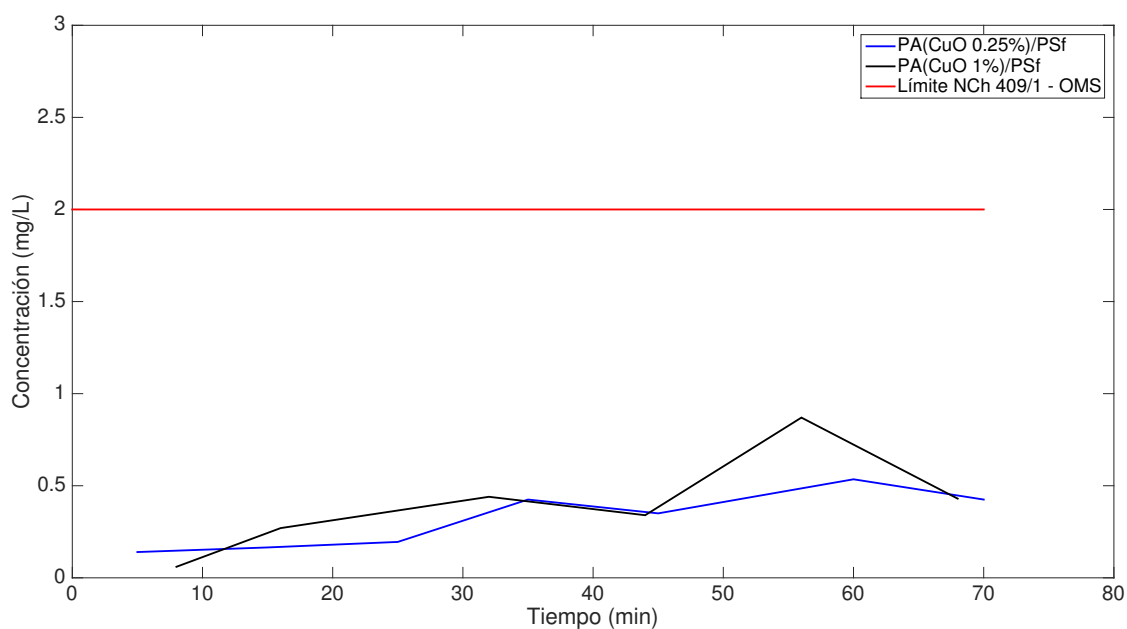


Figura 4.24: Concentración de cobre en el rechazo en membranas de laboratorio modificadas con CuO .

Se puede ver que la concentración de cobre en el rechazo nunca supera el límite recomendado por la OMS para agua potable, y que con mayor razón se encuentra alejado de los límites de descarga máximos tanto para cauces fluviales como cuerpos de agua lacustres y marinos establecidos por la normativa chilena. Es por esto que se considera que el método utilizado para la síntesis favorece la estabilidad química de la nanopartícula en la membrana sin afectar de manera negativa la calidad del agua tratada pasado un tiempo de estabilización.

4.5. Imágenes SEM

Como se mencionó anteriormente, es necesario determinar si es que la estructura interna de la membrana corresponde a la de una membrana *Thin Film Composite* (TFC) y también conocer si es que existen cambios estructurales post uso. En primer lugar, en la Figura 4.25 se presenta una imagen correspondiente a una membrana sintetizada en laboratorio sin modificar antes de ser utilizada para desalinizar como una referencia visual.

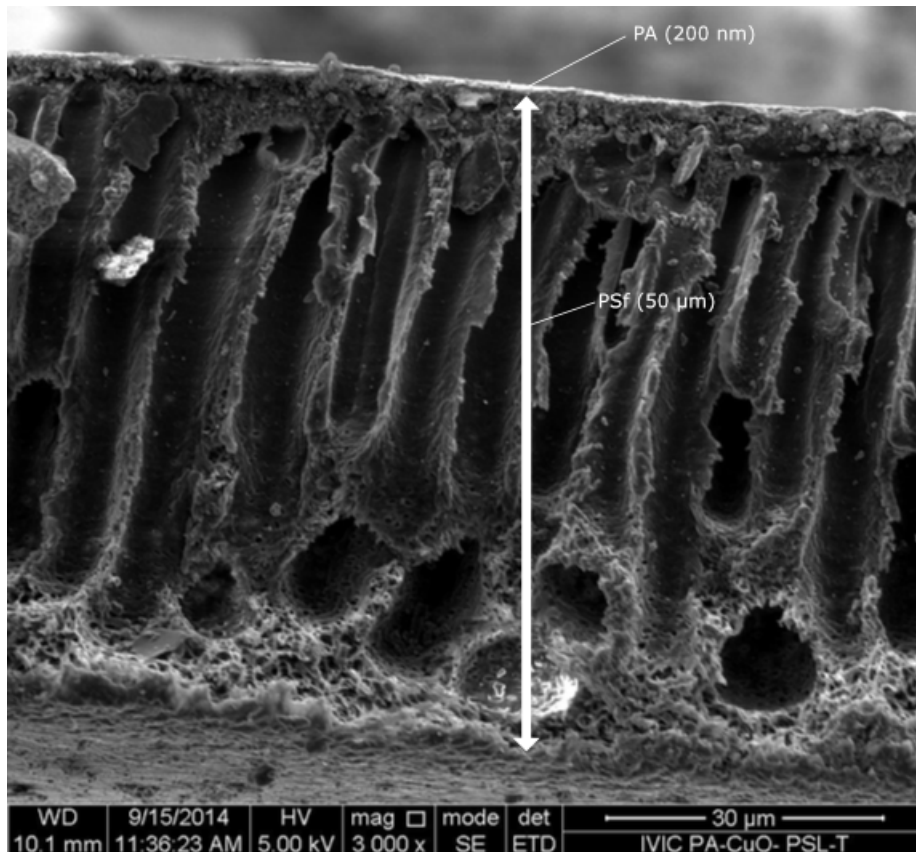


Figura 4.25: Sección transversal de membrana PA/PSf sin modificación pre uso a 3000 veces el tamaño real.

En esta imagen (Figura 4.25) se puede ver como la membrana cuenta con una estructura de dedos en la capa de PSf y sobre ella, una capa de PA. Ambas capas se encuentran correctamente formadas.

En la Figura 4.26 se muestra una membrana modificada con $CuCl_2$ antes de ser utilizada. Se puede ver como en su superficie las nanopartículas se encuentran repartidas de manera más homogénea que en la modificada con CuO (Figura 4.28), donde se observan algunos cúmulos, y que se encuentran ordenadas de manera tal que la rugosidad es menor (según lo indicado en la Tabla 4.1).

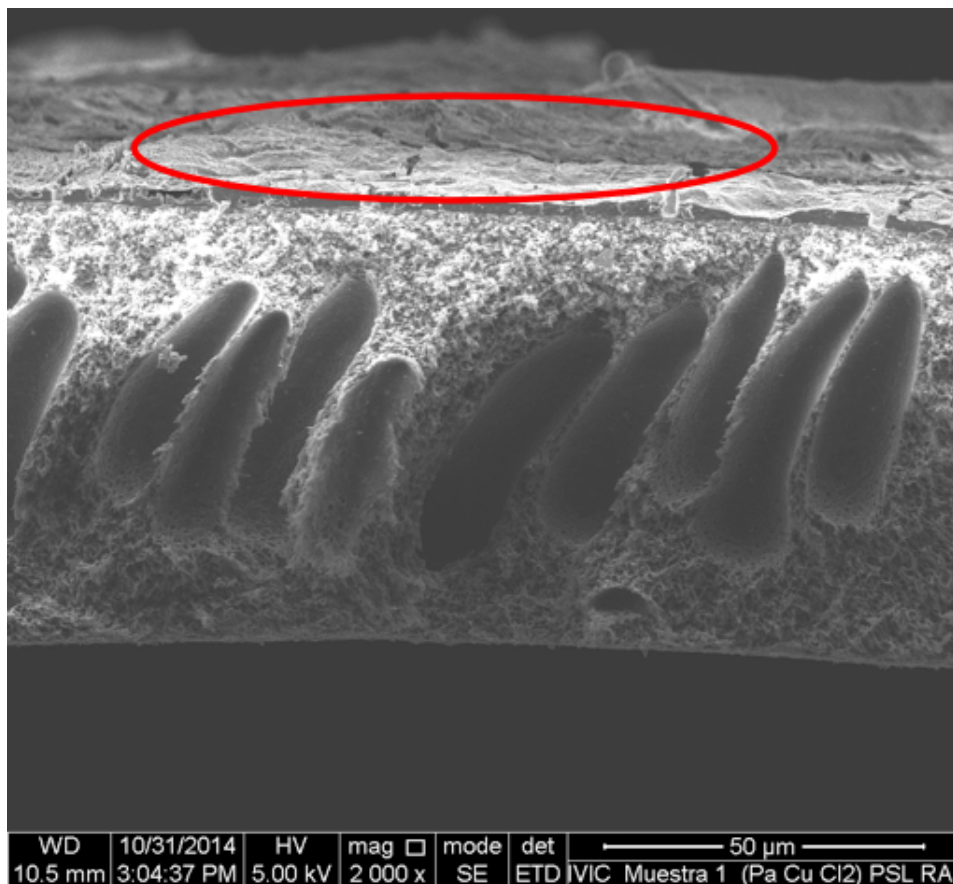


Figura 4.26: Sección transversal de membrana PA($CuCl_2$ 1%)/PSf pre uso. Imagen a 2000 veces el tamaño real.

En las Figuras 4.27 y 4.28 se muestran las imágenes de cortes transversales de las membranas post uso, captadas con el *SEM*.

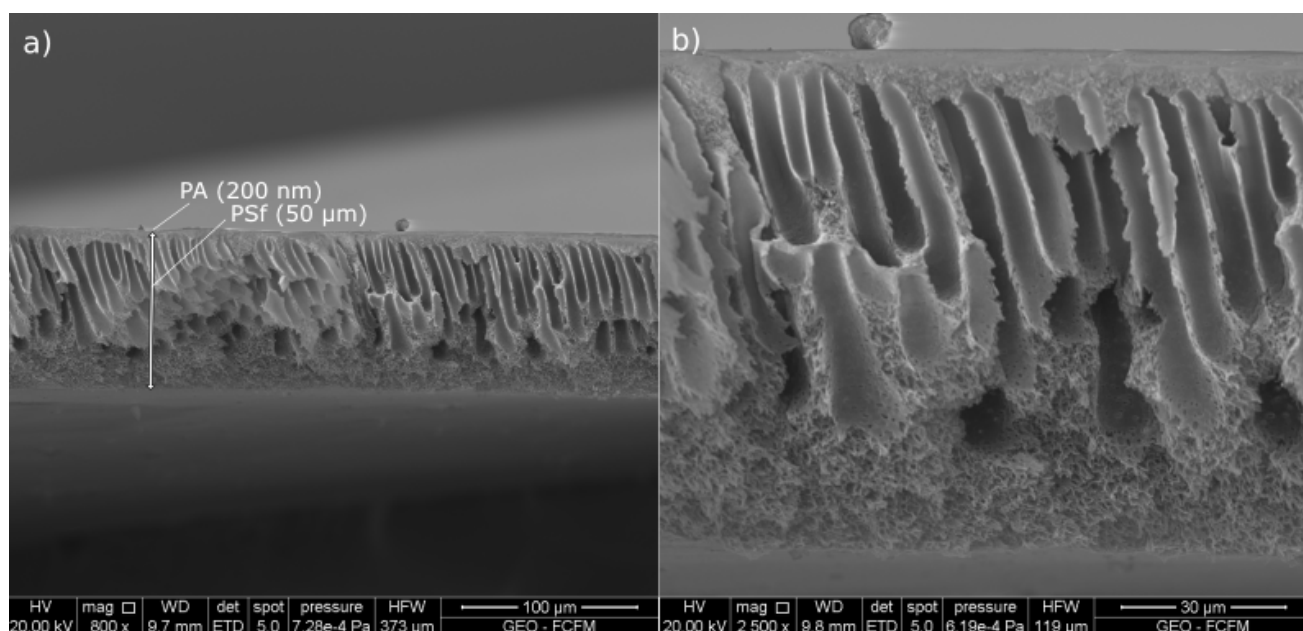


Figura 4.27: Sección transversal de membrana PA/PSf sin modificación post uso. a) Vista general a 800 veces el tamaño real. b) Detalle a 2500 veces el tamaño real.

La membrana PA/PSf presenta una estructura de dedos luego de su utilización en la planta piloto, es decir, no se observan cambios estructurales debido al uso. Se puede ver en la Figura 4.27 un panorama general a 800x y un zoom a 2500x. Es posible ver la fina capa de poliamida en la parte superior de la membrana de aproximadamente 200 nm.

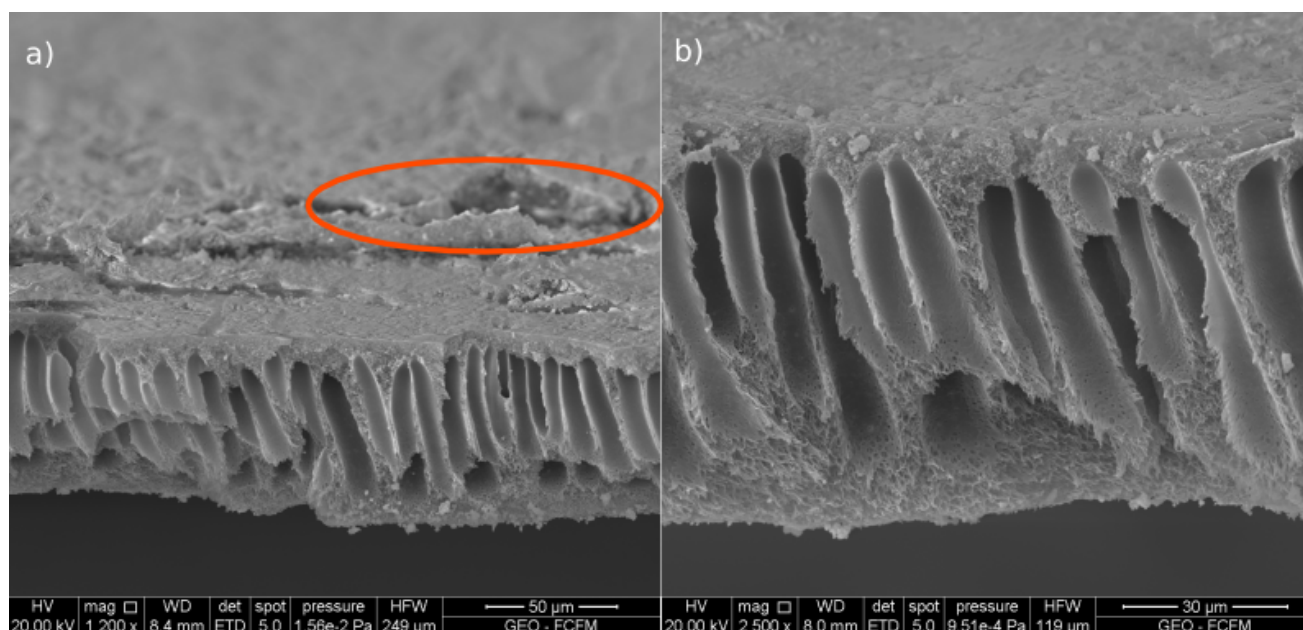


Figura 4.28: Sección transversal de membrana PA(*CuO* 1%)/PSf post uso. a) Vista general a 1200 veces el tamaño real. b) Detalle a 2500 veces el tamaño real.

Se puede ver en la Figura 4.28 correspondiente a la membrana PA(*CuO* 1%)/PSf, que al modificar la superficie con nanopartículas se pueden apreciar cúmulos de estas en algunas zonas (encerrado en rojo), lo que sería una explicación para el aumento en su rugosidad. Al igual que la membrana sin modificar, esta presenta una estructura de dedos completamente formada y bastante homogénea luego de su utilización.

De esta manera se puede afirmar que no existe un cambio estructural de las membranas post uso, ya que tanto en la Figura 4.25 como en las Figuras 4.27 y 4.28 se observa la misma estructura morfológica en la capa de PSf, descartando cambios provocados por su utilización en la planta piloto.

4.6. Pruebas anti-biofouling

En la Figura 4.29 se puede observar la distribución de bacterias adheridas a las membranas, tanto para una sin modificación como para una modificada. Se aprecia que en la membrana sin modificar la cantidad de células por mm^2 es mayor que en la modificada, confirmando la influencia anti-adhesión de la modificación.

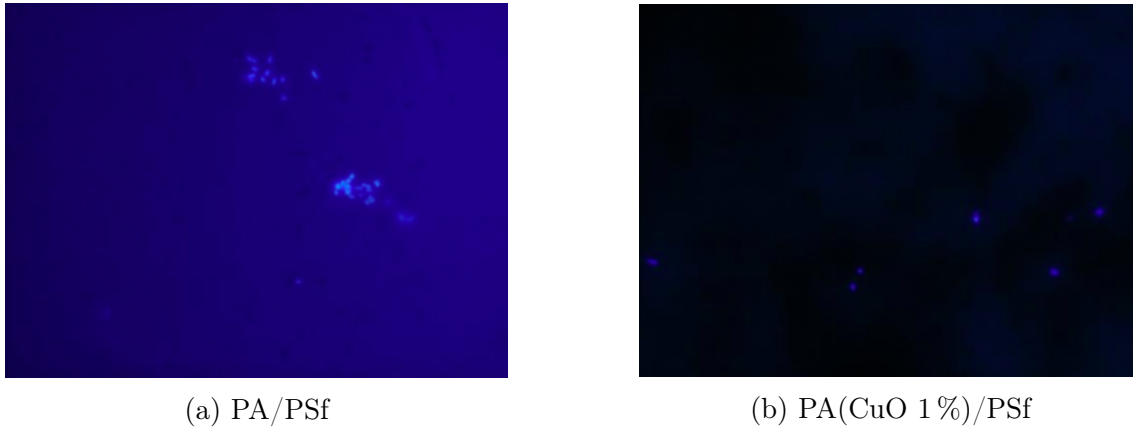


Figura 4.29: Distribución de *E. Coli* en las membranas sin modificar y modificada con *CuO* 1 %.

En la Figura 4.30 se observa la distribución de bacterias adheridas a las membranas modificadas con *CuCl₂* a 0.25 % y 1 %. Se puede ver que existe una menor cantidad adherida a la membrana con una concentración de 1 % de nanopartículas. Esto se puede observar en la Figura 4.31. Esta membrana presentó una mayor rugosidad que la con una concentración de 0.25 %, sin embargo, el efecto bactericida por liberación de iones de Cu^{+2} (García et al., 2016) al agua podría ser un factor que reduce el total de las bacterias, resultando en una menor cantidad disponible para adherirse. Este efecto se produce debido a la toxicidad del cobre hacia las bacterias, el cual ataca su ADN.

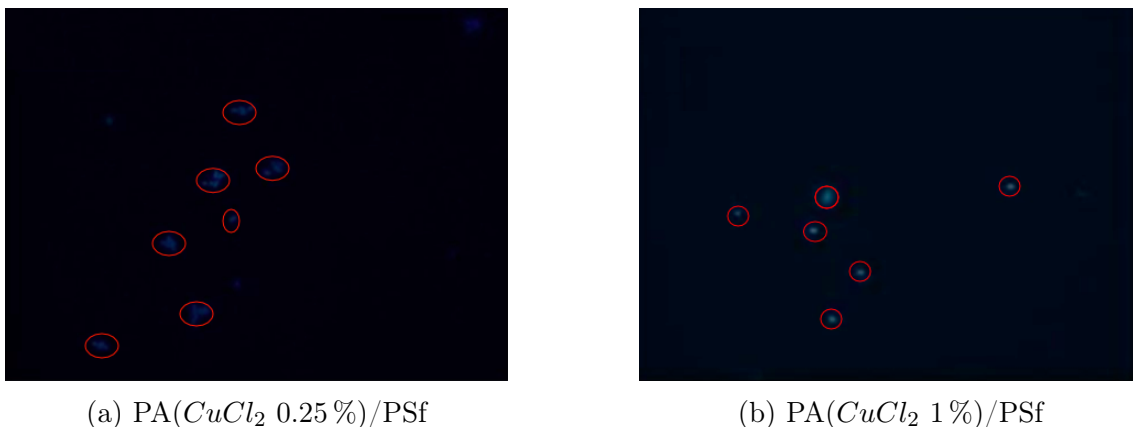


Figura 4.30: Distribución de *E. Coli* en las membranas modificadas con *CuCl₂*.

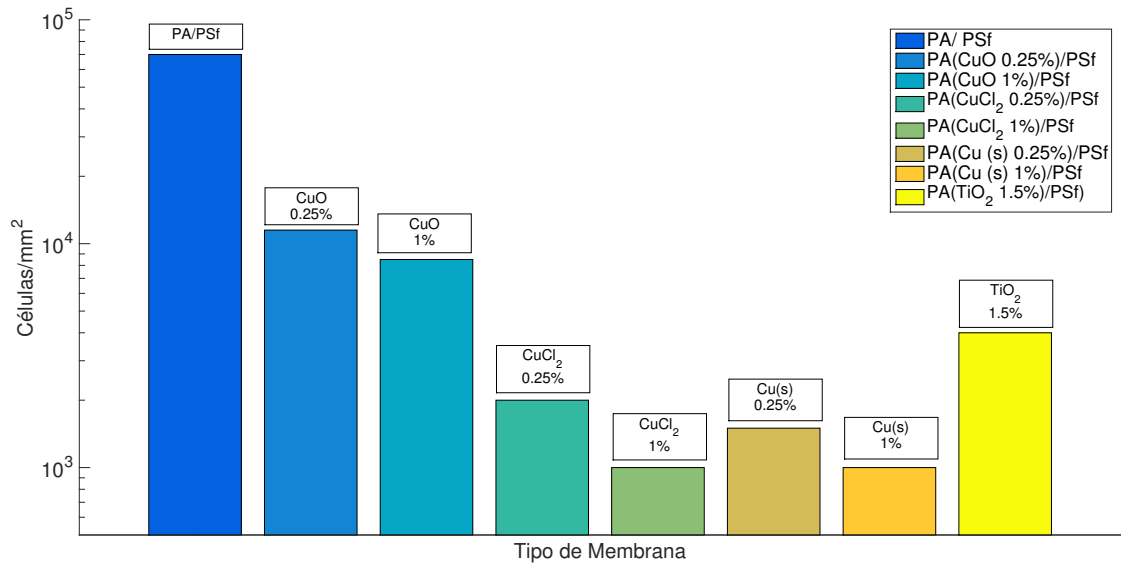


Figura 4.31: Células por mm^2 en membranas sin y con modificación mediante nanopartículas.

También se puede apreciar el efecto bactericida de las nanopartículas de *CuO* en la Figura 4.32, el cual es bastante significativo considerando que este se mide como la razón entre los puntos rojos, que representan las bacterias muertas, y los verdes intensos, que representan las bacterias vivas. Se puede ver como en la membrana sin modificación (Figura 4.32 a) no se observan bacterias muertas, mientras que en la Figura 4.32 b) y c) sí. Es necesario destacar, que en la Figura 4.32 c) se aprecia una menor cantidad de bacterias muertas, al igual que una reducción en la cantidad de bacterias vivas, evidenciando una menor cantidad de bacterias totales disponibles.

En la Figura 4.33 se puede ver el efecto bactericida de las membranas modificadas con Cu(s) con 0.25 % y 1 % de nanopartículas. Se puede ver como existe una cantidad mínima de bacterias vivas en el caso modificado con 0.25 % y que en la modificada con 1 % no se aprecian bacterias vivas. En esta última, es posible afirmar que la membrana presentó un 99.9 % de eliminación de bacterias vivas.

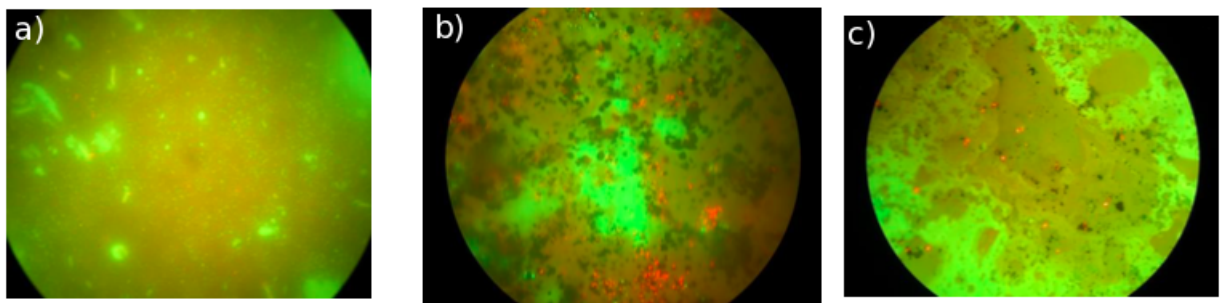
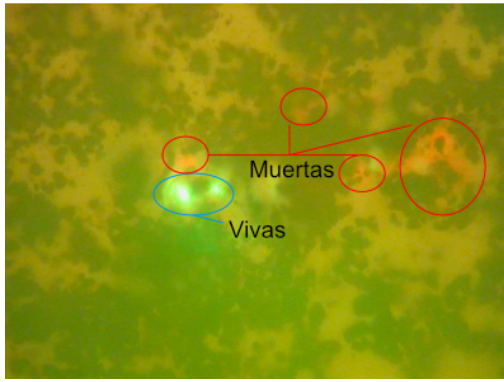
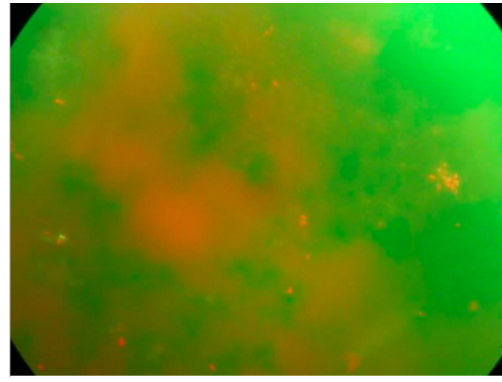


Figura 4.32: Distribución de *E. Coli* en las membranas (bacterias vivas: verdes y muertas: rojas). a) PA/PSf b) PA(*CuO* 0.25 %)/PSf c) PA(*CuO* 1 %)/PSf



(a) PA(Cu(s) 0.25 %)/PSf



(b) PA(Cu(s) 1 %)/PSf

Figura 4.33: Distribución de *E. Coli* en las membranas (bacterias vivas: verdes y muertas: rojas) en las membranas modificadas con $Cu(s)$.

Se pueden atribuir además, efectos a la liberación de iones de cobre al medio acuoso, donde este es capaz de reducir la cantidad de bacterias que podrían adherirse a la membrana. Se observa de manera cuantitativa en la Tabla 4.13 los resultados obtenidos en estos aspectos. Se aprecia que el efecto anti-adhesión de las membranas con nanopartículas estudiadas es bastante significativo, con valores mayores a un 80 % menor de adhesión. Específicamente, en las membranas modificadas con $CuCl_2$ y $Cu(s)$ se alcanza un porcentaje de anti-adhesión entre 97 % y 99 %.

En cuanto al efecto bactericida, se obtiene que la membrana modificada con CuO 1 % presenta un porcentaje de bacterias muertas de 98 %, es decir, una eliminación prácticamente completa en su superficie. En comparación a la membrana sin modificación, esto significa un aumento en un 80 % de la capacidad bactericida.

Tabla 4.13: Porcentaje de anti-adhesión y de bacterias muertas/vivas en membranas modificadas con CuO en distintas concentraciones.

Membrana	Porcentaje de anti-adhesión (%)	Porcentaje de bacterias muertas en la membrana (%)	Porcentaje de bacterias vivas en la membrana (%)
PA/PSf	-	20	80
PA(CuO 0.25 %)/PSf	84	77	23
PA(CuO 1 %)/PSf	88	98	2
PA($CuCl_2$ 0.25 %)/PSf	97	84	16
PA($CuCl_2$ 1 %)/PSf	99	58	42
PA(Cu(s) 0.25 %)/PSf	98	97	3
PA(Cu(s) 1 %)/PSf	99	99.9	0.1
PA(TiO_2 1.5 %)/PSf	94	20.9	79.1

Por otro lado, los resultados obtenidos al analizar una muestra de la solución en una placa de agar son presentados en la Figura 4.34, donde se puede observar la cantidad de Unidades Formadoras de Colonias (UFC) por mL. Se puede ver como al modificar las membranas se reduce la cantidad de bacterias en la solución en todos los casos. La membrana que reduce en mayor medida la cantidad de bacterias en el medio es la modificada con $CuCl_2$ al 1%, seguida por la modificada con $Cu(s)$ al 1%. Además, se observa una tendencia a la baja de cantidad de bacterias al aumentar la concentración para cada tipo de nanopartícula.

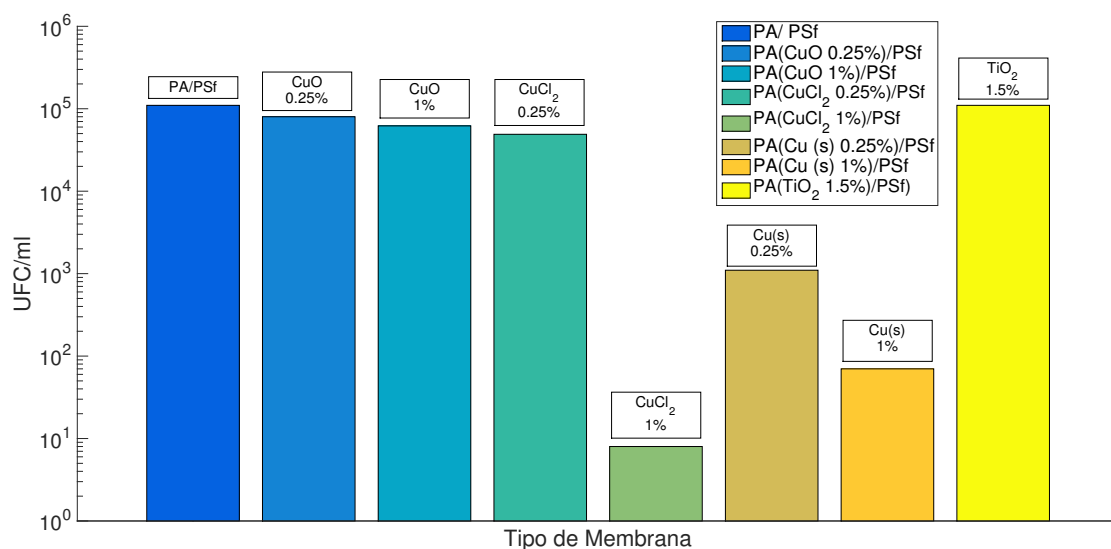


Figura 4.34: UFC en membranas sin y con modificación mediante nanopartículas.

4.7. Resumen de resultados

A modo de resumen, se presenta en las Tablas 4.14 y 4.15 los resultados de las membranas estudiadas. En la Tabla 4.14 se resumen las características morfológicas y anti *biofouling*, mientras que en la Tabla 4.15 se presentan los resultados de las pruebas en la planta piloto.

Tabla 4.14: Resumen de características de las membranas estudiadas. Anti-Adhesión: Indica el porcentaje de partículas no adheridas en comparación a la membrana sin modificar. Bactericida: Indica la cantidad de bacterias muertas en la membrana del total disponible.

Membrana	Rugosidad (nm)	Á. Contacto (°)	Anti-Adhesión (%)	Bactericida (%)
Sin Modificar	18 ± 4	79 ± 1	0	20.0
<i>CuO</i> 0.25 %	31 ± 3	80 ± 2	84	32.0
<i>CuO</i> 1 %	103 ± 9	84 ± 2	88	44.0
<i>CuCl₂</i> 0.25 %	43 ± 7	71 ± 2	97	56.0
<i>CuCl₂</i> 1 %	52 ± 6	74 ± 2	99	99.0
<i>Cu(s)</i> 0.25 %	20 ± 3	99 ± 6	98	96.7
<i>Cu(s)</i> 1 %	33 ± 1	103 ± 4	99	99.9
<i>TiO₂</i> 1.5 %	44 ± 2	70 ± 1	94	20.9

Tabla 4.15: Resumen de características de las membranas estudiadas. Volumen permeado indica la cantidad permeada antes de que el rechazo sea inferior al 90 %.

Membrana	Flux ($L(hm^2)^{-1}$)	Rechazo de Sales (%)	Volumen Permeado (mL)
Comercial	33.30 ± 2.28	98.67 ± 0.43	138
Sin Modificar	25.02 ± 2.69	96.97 ± 0.16	28
<i>CuO</i> 0.25 %	18.61 ± 7.24	93.29 ± 0.68	20
<i>CuO</i> 1 %	45.08 ± 13.24	97.43 ± 0.74	37
<i>CuCl₂</i> 0.25 %	7.86 ± 1.03	87.97 ± 6.72	17
<i>CuCl₂</i> 1 %	33.30 ± 2.07	97.30*	33
<i>Cu(s)</i> 0.25 %	8.70 ± 3.31	92.96 ± 2.79	20
<i>Cu(s)</i> 1 %	20.06 ± 1.45	94.90 ± 0.06	25
<i>TiO₂</i> 1.5 %	13.65 ± 0.41	95.00 ± 0.80	24

*: Se midió el rechazo de sales una única vez.

En la Tabla 4.15 se puede ver cómo al comparar la membrana comercial con la modificada con *CuO* al 1 % y la modificada con *CuCl₂* al 1 % se tiene que al realizar estas adiciones existe un aumento del flux y un rechazo similar de sales. Este comportamiento ha sido reportado y publicado anteriormente por varios investigadores según lo mostrado en la Tabla 2.3, los cuales realizaron modificaciones con nanopartículas distintas tales como Zeolita (Jeong et al., 2007; Lind, Jeong, et al., 2009) y alcohol isopropilico (Hirose et al., 1996).

También se puede ver que en el caso de la modificación con TiO_2 , existe una leve disminución del flux con respecto a la membrana sin modificar y un rechazo similar. Este comportamiento también ha sido reportado anteriormente (Ho et al., 2003; Rajaeian et al., 2013) según lo presentado en la Tabla 2.3.

Capítulo 5

Conclusiones

Conclusiones generales

En primer lugar, se puede concluir que la instalación experimental diseñada y construida funciona de manera correcta para cumplir el principal objetivo de esta investigación, el cual es probar el rendimiento de desalinización de membranas modificadas con nanopartículas sintetizadas en laboratorio.

Dentro de la caracterización realizada a las membranas, se tiene que la rugosidad aumentó al agregar nanopartículas, siendo mayor el aumento al incrementar la concentración de estas. Si bien este efecto puede aumentar la susceptibilidad a la adhesión de partículas biológicas en los picos y valles, se obtuvo que no fue significativo ya que no se observó una disminución del efecto anti-adhesión al aumentar la concentración de nanopartículas, obteniendo resultados de hasta un 99 % menos de bacterias adheridas.

Por otro lado, se obtuvo que, a excepción de las membranas modificadas con $CuCl_2$ y TiO_2 , todas las membranas aumentaron su ángulo de contacto con respecto a la membrana sin nanopartículas, lo que disminuye su hidrofiliidad (afinidad por el agua). Sin embargo, en el caso de la membrana modificada con CuO al 1 % se obtuvo un flux mayor a pesar de haber aumentado su ángulo de contacto, debido a la presencia de esta partícula hidrofílica en toda la capa de PA.

En cuanto al rendimiento de las membranas, en la Tabla 4.9 se puede ver que se obtienen flux competitivos con los observados en una membrana comercial (Tabla 4.8) y que incluso se obtiene un mayor flux en el caso de la membrana PA(CuO 1 %)/PSf. El mayor flux permeado obtenido en membranas con una concentración de nanopartículas más alta se explica debido a que al aumentar la cantidad de estas, se crea una mayor cantidad de canales preferenciales de flujo, permitiendo un mayor paso del agua.

Con respecto a la remoción de sales, esta se midió comparando la salinidad del agua a tratar versus la tratada. En la Figura 4.16 se observa que en la mayoría de los casos el rechazo alcanzado fue superior al 95 %, siendo este un valor similar a la membrana comercial utilizada en este estudio (Figura 4.13). Sin embargo, se observó una reducción en el porcentaje de remoción de sales de las membranas de laboratorio luego de 20 minutos, donde se alcanzan valores bajo el 20 %.

Se realizaron experimentos para diagnosticar si las membranas estaban siendo afectadas por la polarización de la concentración (Figuras 4.21 y 4.22). En los resultados se puede ver claramente que las pendientes observadas para la operación con agua salada son distintas, siendo la de la membrana comercial de una menor inclinación. Esto indica que al utilizar la membrana de laboratorio existió una resistencia adicional, la cual puede ser adjudicada a la polarización de la concentración. Esto se ve reflejado en que el factor divisor de la Ecuación 3.3 aumenta, cambiando el valor de la pendiente en la ecuación de la recta presentada en la Figura 4.22.

Este efecto, sumado a una disminución en el efecto de Donnan, explica la disminución del porcentaje de remoción de sales observado en las membranas.

Finalmente se puede concluir que se encontraron dos modificaciones (CuO al 1 % y $CuCl_2$ al 1 %) que mejoran o mantienen el flux permeado, en comparación a una membrana sin modificar, mantienen el rechazo de sales y que además mejoran las características de anti-adhesión y efecto biocida. Sin perjuicio de lo anterior, se deben realizar más estudios que permitan eliminar o reducir de gran manera el efecto de taponamiento debido a la polarización de la concentración, para prolongar la duración en que el rechazo de sales sobrepasa el 90 %.

Propuestas para estudios futuros

Un factor a tener en consideración fue el aumento de la temperatura del sistema durante la operación. Al final de cada experimento, que dura en promedio 1 hora y 45 minutos, se puede apreciar un aumento de hasta 10 grados del agua, lo cual limita el tiempo de duración máxima de estos debido al deterioro de los estanques de acrílico que contienen el volumen de agua. No se observó que esto afectase al experimento en cuanto al flux permeado, ya que este permaneció estable. Además, la temperatura de operación se encuentra dentro del rango resistido por la membrana, por lo que la disminución en el rechazo de sales no es atribuible a este factor. Sin embargo, se recomienda adicionar un sistema de enfriamiento para reducir la temperatura del agua, o bien realizar un cambio en la bomba por una que permita una mayor difusión del calor generado por esta.

Naturalmente, una próxima etapa a seguir en esta línea de estudio es realizar pruebas utilizando un agua de entrada con carga biológica, ya sea un agua de mar pre-tratada o una solución preparada en laboratorio. De esta manera, será posible verificar si es que los resultados obtenidos en este estudio se mantienen al desalinizar agua de mar.

Finalmente, y considerando los resultados obtenidos en este estudio, es importante tener en cuenta la realización de una mayor cantidad de experimentos de manera de desarrollar metodologías que permitan disminuir los efectos de la polarización de la concentración y lograr mantener el rendimiento de desalinización por un tiempo mayor. Para esto se propone la instalación de un sistema de pulsos eléctricos para controlar la carga electrostática de la membrana, considerando que es beneficioso contar con una carga neta negativa para mejorar el efecto de Donnan y por ende la repulsión de sales. Otra alternativa para minimizar la polarización de la concentración es el estudio del efecto al variar la presión de operación del sistema, manteniendo el porcentaje de recuperación de agua correspondiente al 50 %.

Bibliografía

- Al-Amoudi, A., y Lovitt, R. W. (2007). Fouling strategies and the cleaning system of nf membranes and factors affecting cleaning efficiency. *Journal of Membrane Science*, 303(1–2), 4 - 28.
- Bagchi, B., Dey, S., Bhandary, S., Das, S., Bhattacharya, A., Basu, R., y Nandy, P. (2012). Antimicrobial efficacy and biocompatibility study of copper nanoparticle adsorbed muillite aggregates. *Materials Science and Engineering: C*, 32(7), 1897 - 1905.
- Baghbanzadeh, M., Rana, D., Matsuura, T., y Lan, C. Q. (2015). Effects of hydrophilic CuO nanoparticles on properties and performance of PVDF VMD membranes. *Desalination*, 369, 75–84.
- Bartels, C., Franks, R., Rybar, S., Schierach, M., y Wilf, M. (2005). The effect of feed ionic strength on salt passage through reverse osmosis membranes. *Desalination*, 184(1-3), 185–195.
- Ben-Sasson, M., Zodrow, K. R., Genggeng, Q., Kang, Y., Giannelis, E. P., y Elimelech, M. (2014). Surface functionalization of thin-film composite membranes with copper nanoparticles for antimicrobial surface properties. *Environ. Sci. Technol*, 48(1), 384 - 393.
- Brian, P. L. T. (1965). Concentration polarization in reverse osmosis desalination with variable flux and incomplete salt rejection. *Ind. Eng. Chem. Fundamen.*, 4(4), 439 - 445.
- Buonomenna, M. (2013). Nano-enhanced reverse osmosis membranes. *Desalination*, 314, 73 - 88.
- Cancino, B., Ulloa, L., y Astudillo, C. (2009). Presión osmótica de soluciones salinas y azucaradas: su influencia en procesos de osmosis inversa en la industria de alimentos. *Información Tecnológica*, 20(3), 55 - 64.
- Chong, T. H., Wong, F. S., y Fane, A. G. (2008). The effect of imposed flux on biofouling in reverse osmosis: Role of concentration polarisation and biofilm enhanced osmotic pressure phenomena. *Journal of Membrane Science*, 325(2), 840–850.
- García, A., Rodríguez, B., Ozturk, D., Rosales, M., Paredes, C., y Cuadra, F. (2016). Desalination Performance of Antibiofouling Reverse Osmosis Membranes. *Modern Environmental Science and Engineering*, 2(7), 481–489.
- García, A., Quintero, Y., Vicencio, N., Rodríguez, B., Ozturk, D., Mosquera, E., ... Volkman, U. G. (2016). Influence of tio2 nanostructures on anti-adhesion and photoinduced bactericidal properties of thin film composite membranes. *RSC Adv.*, 6, 82941-82948.
- Giwa, A., Akther, N., Dufour, V., y Hasan, S. W. (2016). A critical review on recent polymeric and nano-enhanced membranes for reverse osmosis. *RSC Adv.*, 6, 8134-8163.
- Glater, J. (1998). The early history of reverse osmosis membrane development. *Desalination*, 117(1), 297 - 309.
- González, M. (2010). *Desalación para suministro de agua potable en el norte de Chile: Caso de Aguas de Antofagasta S.A.* <http://www.desalchile.cl/anterior/documentos/23.ADASAMGP.pdf>. (Visitado: 2017-03-16)
- Herzberg, M., y Elimelech, M. (2007). Biofouling of reverse osmosis membranes: Role of biofilm-enhanced osmotic pressure. *Journal of Membrane Science*, 295(1-2), 11–20.
- Hirose, M., Ito, H., y Kamiyama, Y. (1996). Effect of skin layer surface structures on the flux behaviour of RO membranes. *Journal of Membrane Science*, 121, 209–215.

- Ho, S., Kwak, S.-y., Sohn, B.-h., y Hyun, T. (2003). Design of TiO₂ nanoparticle self-assembled aromatic polyamide thin-film-composite (TFC) membrane as an approach to solve biofouling problem. *Journal of Membrane Science*, 211, 157–165.
- Hoek, E. M. V., Kim, A. S., y Elimelech, M. (2002). Influence of Crossflow Membrane Filter Geometry and Shear Rate on Colloidal Fouling in Reverse Osmosis and Nanofiltration Separations. *Environmental Engineering Science*, 19(6).
- Jeong, B.-h., Hoek, E. M. V., Yan, Y., Subramani, A., Huang, X., Hurwitz, G., ... Jawor, A. (2007). Interfacial polymerization of thin film nanocomposites : A new concept for reverse osmosis membranes. *Journal of Membrane Science*, 294, 1–7.
- Kang, G.-D., y Cao, Y.-M. (2012). Development of antifouling reverse osmosis membranes for water treatment: A review. *Water Research*, 46(3), 584 - 600.
- Karkhanechi, H., Razi, F., Sawada, I., Takagi, R., Ohmukai, Y., y Matsuyama, H. (2013). Improvement of antibiofouling performance of a reverse osmosis membrane through biocide release and adhesion resistance. *Separation and Purification Technology*, 105, 106 - 113.
- Karkhanechi, H., Takagi, R., Ohmukai, Y., y Matsuyama, H. (2013). Enhancing the anti-biofouling performance of {RO} membranes using cu(oh)₂ as an antibacterial agent. *Desalination*, 325, 40 - 47.
- Khawaji, A. D., Kutubkhanah, I. K., y Wie, J.-m. (2008). Advances in seawater desalination technologies. *Desalination and the Environment*, 221, 47–69.
- Kielemoes, J., y Verstraete, W. (2001). Influence of copper-alloying of austenitic stainless steel on multi-species biofilm development. *Letters in Applied Microbiology*, 33(2), 148–152.
- Kim, J., y der Bruggen, B. V. (2010). The use of nanoparticles in polymeric and ceramic membrane structures: Review of manufacturing procedures and performance improvement for water treatment. *Environmental Pollution*, 158(7), 2335 - 2349.
- Kim, S., y Hoek, E. M. (2005). Modeling concentration polarization in reverse osmosis processes. *Desalination*, 186(1), 111 - 128.
- Kimball, S. (2016, Enero). *USGS Mineral Commodity Summaries 2016*.
- Koyuncu, I., y Topacik, D. (2007). Toxic / Hazardous Substances and Environmental Engineering Effect of Cross Flow Velocity , Feed Concentration , and Pressure on the Salt Rejection of Nanofiltration Membranes in Reactive Dye Having Two Sodium Salts and NaCl Mixtures : Model Application Membranes in Reactive Dye Having Two Sodium Salts. *Environmental Science and Health*, 4529(March 2017).
- Kwak, S. Y., Kim, S. H., y Kim, S. S. (2001). Hybrid organic/inorganic reverse osmosis (RO) membrane for bactericidal anti-fouling. 1. Preparation and characterization of TiO₂ nanoparticle self-assembled aromatic polyamide thin-film-composite (TFC) membrane. *Environmental Science and Technology*, 35(11), 2388–2394.
- Lee, H. S., Im, S. J., Kim, J. H., Kim, H. J., Kim, J. P., y Min, B. R. (2008). Polyamide thin-film nanofiltration membranes containing tio₂ nanoparticles. *Desalination*, 219(1), 48 - 56.
- Li, D., y Wang, H. (2010). Recent developments in reverse osmosis desalination membranes. *J. Mater. Chem.*, 20, 4551-4566.
- Lind, M. L., Ghosh, A. K., Jawor, A., Huang, X., Hou, W., Yang, Y., y Hoek, E. M. V. (2009). Influence of Zeolite Crystal Size on Zeolite-Polyamide Thin Film Nanocomposite Membranes. *Langmuir*, 219(14), 10139–10145.
- Lind, M. L., Jeong, B.-h., Subramani, A., Huang, X., y Hoek, E. M. V. (2009). Effect of

- mobile cation on zeolite-polyamide thin film nanocomposite membranes. *Journal of Materials Researchs*.
- Manish, K., Samer S., A., y William R., P. (2006). Investigation of seawater reverse osmosis fouling and its relationship to pretreatment type. *Environ. Sci. Technol.*, 40(6), 2037 - 2044.
- Petry, M., Sanz, M. A., Langlais, C., Bonnelye, V., Durand, J.-P., Guevara, D., ... Saemi, C. H. (2007). The el coloso (chile) reverse osmosis plant. *Desalination*, 203(1), 141 - 152.
- Pogaku, R., Bono, A., y Chu, C. (2013). *Developments in sustainable chemical and bioprocess technology*. Springer US.
- Rahaman, M. S., Thérien-Aubin, H., Ben-Sasson, M., Ober, C. K., Nielsen, M., y Elimelech, M. (2014). Control of biofouling on reverse osmosis polyamide membranes modified with biocidal nanoparticles and antifouling polymer brushes. *Journal of Materials Chemistry B*, 2(12), 1724–1732.
- Rajaeian, B., Rahimpour, A., Tade, M. O., y Liu, S. (2013). Fabrication and characterization of polyamide thin film nanocomposite (TFN) nano filtration membrane impregnated with TiO₂ nanoparticles. *Desalination*, 313, 176–188.
- Reiter, R., Melchiorri, D., Sewerynek, E., Poeggeler, B., Barlow-Walden, L., Chuang, J., ... Acuña-Castroviejo, D. (1995). A review of the evidence supporting melatonin's role as an antioxidant. *J Pineal Res.*, 18(1), 1-11.
- Robbins, R. (2015, September). *Scanning electron microscope operation*.
- Sablani, S. S., Goosen, M. F. A., Al-Belushi, R., y Wilf, M. (2001). Concentration polarization in ultrafiltration and reverse osmosis: a critical review. *Desalination*, 141(3), 269–289.
- Saeki, D., Karkhanечи, H., Matsuura, H., y Matsuyama, H. (2016). Effect of operating conditions on biofouling in reverse osmosis membrane processes: Bacterial adhesion, biofilm formation, and permeate flux decrease. *Desalination*, 378, 74 - 79.
- Saleh, T. A., y Gupta, V. K. (2012). Synthesis and characterization of alumina nanoparticles polyamide membrane with enhanced flux rejection performance. *Separation and Purification Technology*, 89, 245–251.
- Strathmann, H., y Kock, K. (1977). The formation mechanism of phase inversion membranes. *Desalination*, 21(3), 241–255.
- Xu, G. R., Wang, J. N., y Li, C. J. (2013). Strategies for improving the performance of the polyamide thin film composite (PA-TFC) reverse osmosis (RO) membranes: Surface modifications and nanoparticles incorporations. *Desalination*, 328, 83–100.
- Yang, R., Jang, H., Stocker, R., y Gleason, K. K. (2014). Synergistic prevention of biofouling in seawater desalination by zwitterionic surfaces and low-level chlorination. *Advanced Materials*, 26(11), 1711–1718.
- Zou, H., Jin, Y., Yang, J., Dai, H., Yu, X., y Xu, J. (2010). Synthesis and characterization of thin film composite reverse osmosis membranes via novel interfacial polymerization approach. *Separation and Purification Technology*, 72(3), 256–262.

Anexos

Anexo A

Fotos de la planta piloto



Figura A.1: *Dampener* de flujo.



Figura A.2: Celda de prueba con una membrana modificada.



Figura A.3: Bomba de desplazamiento positivo.

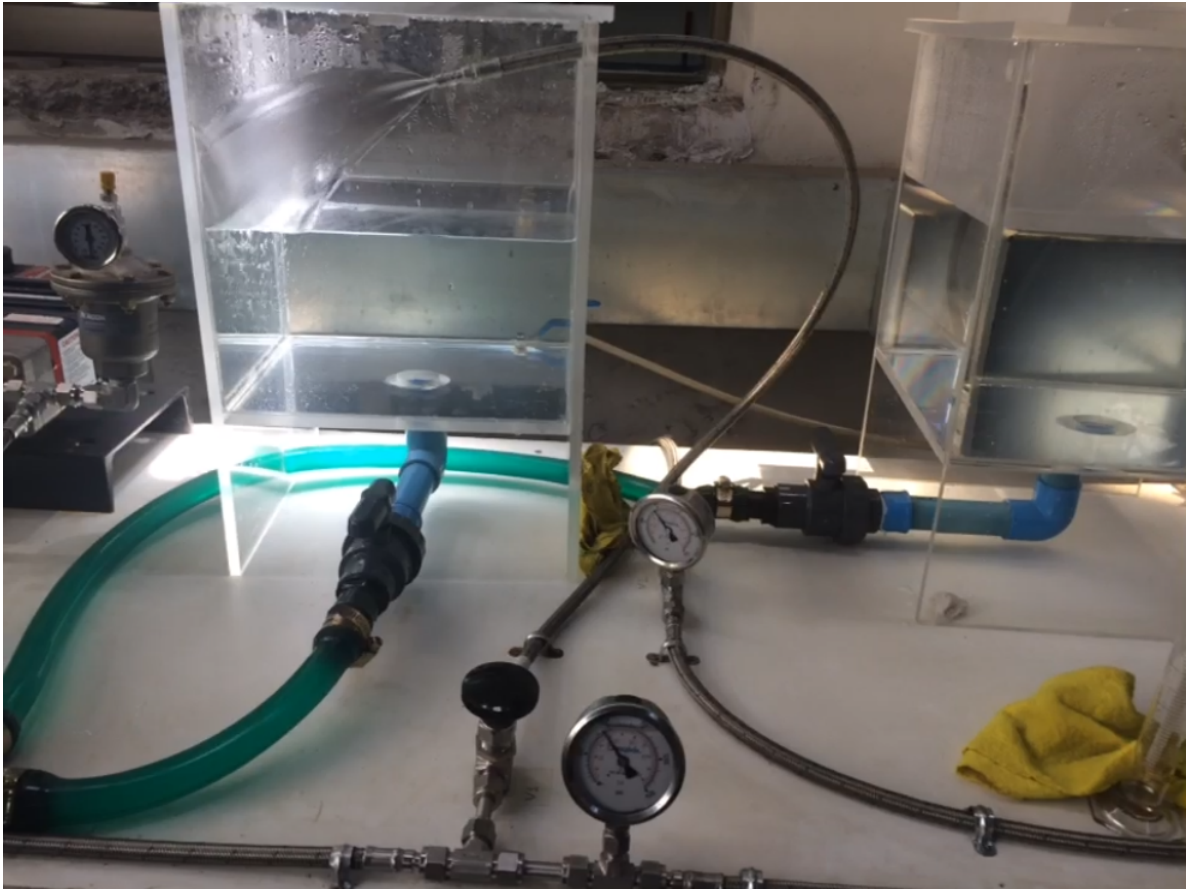


Figura A.4: Planta piloto en funcionamiento.

Anexo B

Fotos de las membranas

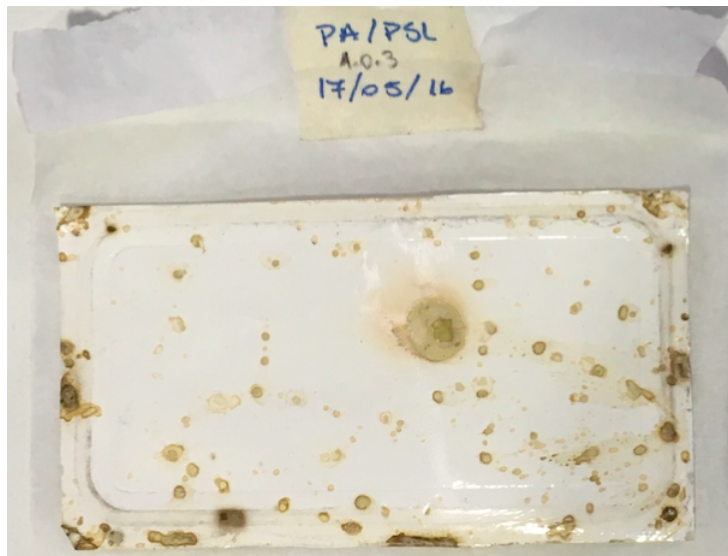


Figura B.1: Membrana PA/PSf sin modificación.

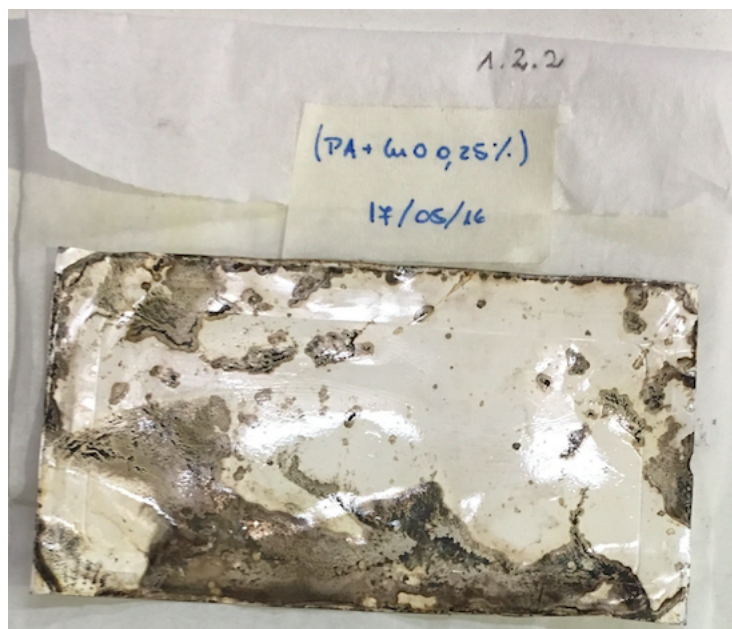


Figura B.2: Membrana PA(CuO 0.25 %)/PSf.



Figura B.3: Membrana PA(CuCl_2 0.25 %)/PSf.