



UNIVERSIDAD DE CHILE  
FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS Y MATEMÁTICAS  
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA Y BIOTECNOLOGÍA

# **SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE MEMBRANAS PARA OSMOSIS INVERSA CON CAPACIDAD ANTI-BIOINCRUSTANTE, POR INCORPORACIÓN DE NANO PARTÍCULAS DE DIÓXIDO DE TITANIO**

**MEMORIA PARA OPTAR AL TÍTULO DE INGENIERO CIVIL EN BIOTECNOLOGÍA**

**MEMORIA PARA OPTAR AL TÍTULO DE INGENIERO CIVIL QUÍMICO**

**NATALIA FERNANDA VICENCIO OVALLE**

PROFESOR GUÍA:

HUMBERTO PALZA CORDERO

PROFESOR CO-GUÍA:

ANDREINA GARCÍA GONZÁLEZ

MIEMBROS DE LA COMISIÓN:

RAÚL QUIJADA ABARCA

Este trabajo ha sido financiado parcialmente por FONDECYT

SANTIAGO DE CHILE

2015



RESUMEN DE LA MEMORIA PARA OPTAR AL  
TITULO DE: Ingeniero Civil en Biotecnología e  
Ingeniero Civil Químico  
POR: Natalia Fernanda Vicencio Ovalle  
FECHA: julio de 2015  
PROFESOR GUÍA: Humberto Palza

## SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE MEMBRANAS PARA OSMOSIS INVERSA CON CAPACIDAD ANTI-BIOINCRUSTANTE, POR INCORPORACIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE DIÓXIDO DE TITANIO

El objetivo de este trabajo fue el desarrollo de membranas para osmosis inversa con capacidad anti-bioincrustante por la incorporación de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  y  $\text{TiO}_2$  modificado con SDS. La síntesis de poliamida fue obtenida por el proceso de polimerización interfacial, fundamentada en la reacción de policondensación entre la fase acuosa de m-fenildiamina (MPD) y la fase orgánica de 1, 3, 5-bencentricarbonilo (TMC), sobre un soporte poroso de polisulfona (PS). Las nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  o  $\text{TiO}_2$ -SDS fueron incorporadas en las distintas capas PA/PS de la membrana, dispersándolas en la solución de MPD para el caso PA, y en la solución casting cuando fueron introducidas en la capa PS.

Las membranas sintetizadas fueron caracterizadas por Difracción de Rayos X (XRD), Espectroscopia infrarroja por Transformada de Fourier, Microscopía electrónica de barrido (SEM), Espectroscopia de energía dispersa por rayos X (EDX) y Microscopía de fuerza atómica (AFM). Los ensayos biológicos para determinar la capacidad anti-bioincrustante consistieron en: conteo de unidades viables formadoras de colonia (ufc) y pruebas de adhesión bacteriana para la bacteria *E. coli*. La adhesión bacteriana se corroboró tiñendo las muestras con el fluoróforo 4',6-diamino-2-fenilindol (DAPI) y observándolas con un microscopio de epifluorescencia.

Los análisis XRD demostraron la presencia del dióxido de titanio en las membranas sintetizadas, además permitieron constatar que el  $\text{TiO}_2$  no sufrió cambios de fases al ser incorporado en las distintas capas PA/PS de las membranas, ni tampoco, cuando fue modificado con SDS. La formación de la capa de poliamida sobre los soportes de polisulfona se corroboró mediante los espectros de FTIR. Las micrografías obtenidas por SEM permitieron observar la morfología de "valles y montes" en la superficie de las membranas sintetizadas. El análisis elemental EDX corroboró la presencia de las nanopartículas en las distintas capas PA/PS en las que fueron incorporadas. Por AFM se determinó que las membranas a las cuales se les incorporó  $\text{TiO}_2$  en su capa de poliamida son menos rugosas, en comparación a las membranas sin modificación. Las membranas modificadas presentaron capacidad bactericida, más aún, las membranas con incorporación de  $\text{TiO}_2$  en PA mostraron una disminución en cuanto a, adhesión bacteriana. Ambos efectos (bactericida y anti-adhesión) permitieron determinar que las membranas sintetizadas presentan capacidad anti-bioincrustante, siendo (PA+ $\text{TiO}_2$ -SDS)/PSL la que presentó el mejor comportamiento.



## Dedicatoria

Pensé muchas veces el momento en que escribiría estas palabras, y después de mucho luchar llegó. Este trabajo, fruto de muchos años de estudio, quisiera dedicárselo en primer lugar a mi familia: Mamá, sin ti no habría llegado a la facultad a estudiar Ingeniería, gracias por tirarme las orejas cada vez que quise bajar los brazos y creer en que era capaz de lograr cosas que ni yo imaginaba. Papá, gracias por ser mi papá y amigo, por levantarme del suelo una y otra vez, y siempre ayudarme a seguir adelante sin importar lo que estuviera sucediendo. Cuchurrumina, gracias por hacer mi vida más entretenida, molestándome por ser ñoña y ser mi hermana mayor cuándo yo no he podido serlo para ti. Y Má, gracias por llegar a mi vida a cuidarme y darme amor sin esperar nada a cambio. A mi tía Leti por regalarme incluso cuando era de madrugada y seguía estudiando.

A mis tíos Pamela, Manuel, Juan, Ángela, Juan José, Daniel, Rodrigo y Ana María por aprenderse el nombre de lo que decidí estudiar y sentirse orgullosos de mí. También por perdonarme por faltar a innumerables cumpleaños y fiestas por estar “estudiando”.

Desde el colegio me haz acompañado y te has dedicado a sacar lo mejor de mí, a cuidarme y aparecer en el momento preciso, Vale gracias por ser mi BFF, por tratar de entenderme, jamás dejarme sola y mantenerme unida al resto de los murialdinos. Gonzalo, Seba, Huachi, Feña, Daniel y K-zuela: gracias por siempre recibirme como si hubiera sido ayer la última vez que los vi. Gracias por incontables momentos de felicidad que me han dado y ser parte de mi vida.

En bachillerato conocí a muchas personas pero mis “migos” Maca y Mabri me han acompañado durante este camino hasta el día de hoy, a pesar de haber tomado distintos caminos, y por eso les agradezco. Amiga, gracias por estar en mi peor momento y a tu manera sacarme de ahí. A los bachi-ingenieros: Fallo, Furby, Leslie y Mauri gracias por ser mis amigos y compañeros cuando entre al mundo paralelo de Beauchef. En especial a mi gemela Carlita por convertirte en mi otra hermana.

A Sandy y Pili les agradezco por haber sido mis compañeras de estudios, tareas y tequilas margaritas. A Carmen por convertirte en mi inesperada amiga trans-generacional y a Dani por tenderme más de una mano cuando me sentí sola en la carrera.

Viví muchas gracias por estar cada día durante este trabajo con tus palabras de aliento y cariño. Gracias por ser mi amiga y terapeuta.

Finalmente, pero no menos importante (como leí por ahí) quiero dedicarle este trabajo a mi Waldus, por convertirte en mi Morito, en mi compañero de vida, por nunca dejar que me rindiera por muy mal que me sintiera, por siempre tener fe en que lograría esto sin importar cuanto tiempo tomara, por ser el blanco de todas mis pataletas y enojos, que aguantaste sin reclamar con tu infinita paciencia, por siempre ver lo bueno en mí, incluso cuando yo no puedo verlo, y por permitirme volver a soñar.

*“Hay una fuerza motriz más poderosa que el vapor, la electricidad y la energía atómica: la voluntad”*  
[Albert Einstein]

## Agradecimientos

Este trabajo no hubiera sido posible sin la ayuda de: Bárbara Rodríguez, quién me entrenó en el trabajo de laboratorio y Didem Ozturk, quién me apoyo en el realizamiento de los ensayos biológicos. A ustedes les agradezco por su apoyo y paciencia.

Quisiera agradecer al profesor Humberto Palza y Juan Benavides (Jefe de Laboratorio de Polímeros) por facilitarme material y equipos para el desarrollo de la fase experimental de este proyecto. También sumar a este agradecimiento, a la profesora Blanca Escobar por su tiempo y apoyo brindado durante las experiencias biológicas y a la Señorita Ema por su ayuda durante mis estadías en el Laboratorio de Biohidrometalurgia. A la profesora Katherine Lizama por facilitar las instalaciones del Laboratorio de Calidad de Agua para el desarrollo de mi memoria.

Finalmente, agradezco profundamente a mi profesora co-guía Andreina García, por creer en mí para el desarrollo de este trabajo. Por su paciencia, preocupación, comprensión, consejos y enseñanzas; muchas gracias.



## Tabla de contenido

|   |      |
|---|------|
| Índice de Figuras.....  | x    |
| Índice de Ilustraciones.....  | xii  |
| Índice de Tablas.....   | xiii |
| 1 Introducción .....  | 1    |
| 1.1 Antecedentes Generales .....  | 3    |
| 1.1.1 Membranas tipo TFC .....  | 5    |
| 1.1.2 Modificación de membranas de tipo TFC.....  | 7    |
| 1.2 Descripción del proyecto.....   | 8    |
| 1.3 Motivación del proyecto .....   | 8    |
| 2 Objetivos y Limitaciones.....   | 9    |
| 2.1 Objetivo General .....  | 9    |
| 2.2 Objetivos Específicos .....   | 9    |
| 2.3 Limitaciones.....   | 9    |
| 3 Marco Teórico .....   | 10   |
| 3.1 Tipos de membranas para Osmosis Inversa.....  | 10   |
| 3.1.1 Membranas asimétricas .....   | 10   |
| 3.1.2 Membranas de capa fina, TFC. ....   | 11   |
| 3.2 Incrustaciones .....  | 11   |
| 3.2.1 Bioincrustaciones. ....   | 12   |
| 3.3 Modificaciones a membranas de tipo TFC. ....  | 13   |
| 3.3.1 Modificación de monómeros para reacción de polimerización interfacial.....                    | 13   |
| 3.3.2 Mejoras en la polimerización interfacial. ....  | 14   |
| 3.3.3 Modificaciones post síntesis a membranas TFC.....   | 15   |
| 3.4 Modificación de membranas incorporando nanopartículas: Dióxido de Titanio.....                  | 16   |
| 4 Metodología .....   | 21   |
| 4.1 Herramientas utilizadas.....  | 21   |
| 4.1.1 Difracción de Rayos X (XRD) .....   | 21   |
| 4.1.2 Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier.....                                    | 21   |
| 4.1.3 Microscopía electrónica de barrido, SEM y espectroscopia de energía dispersa por rayos X, EDX | 22   |
| 4.1.4 Microscopia de Fuerza Atómica, AFM.....   | 23   |

|   |  |     |
|---|--|-----|
| 4.2   | Procedimientos .....   | 25  |
| 4.2.1   | Modificación de Dióxido de Titanio con Dodecil Sulfato de Sodio (SDS). .....                                       | 25  |
| 4.2.2   | Síntesis de Membranas TFC.....   | 25  |
| 4.2.3   | Conteo de colonias viables sobre placa (Prueba anti-bactericida) .....   | 27  |
| 4.2.4   | Pruebas anti-adhesión bacteriana.....  | 28  |
| 5   | Resultados y Discusiones.....  | 29  |
| 5.1   | Espectros de difracción por rayos X (XRD) .....  | 29  |
| 5.2   | Espectros Infrarrojos por Transformada de Fourier (FTIR). .....  | 33  |
| 5.3   | Micrografías por microscopio electrónico de barrido (SEM) y Espectros de energía dispersa por rayos X (EDX). ..... | 37  |
| 5.3.1   | Modificación de membranas por incorporación de nanopartículas. ....  | 40  |
| 5.4   | Microscopia de fuerza atómica: AFM.....  | 49  |
| 5.5   | Ensayos biológicos.....  | 51  |
| 6   | Conclusiones.....  | 55  |
| 6.1   | Recomendaciones .....  | 56  |
| 7   | Bibliografía.....  | 57  |
| Apéndice A .....  |  | II  |
| Matrices de experimentos .....                          |  | II  |
| Apéndice B.....   |  | III |
| Memoria de Cálculo .....                                |  | III |
| Cálculo de unidades formadoras de colonias por ml. .... |  | III |
| Apéndice C.....   |  | IV  |
| Resultados adicionales .....                            |  | IV  |

## Índice de Figuras

|   |    |
|---|----|
| Figura 1: Espectros de XRD para membranas compuestas por (a) poliamida con incorporación de dióxido de titanio sobre soporte de polisulfona de origen comercial, (PA+TiO <sub>2</sub> )/PSC. (b) poliamida con incorporación de dióxido de titanio sobre soporte de polisulfona de elaboración propia, (PA+TiO <sub>2</sub> )/PSL. (c) poliamida sobre soporte de polisulfona de con incorporación de dióxido de titanio, PA/(PSL+TiO <sub>2</sub> ). 30  | 30 |
| Figura 2: Espectros de XRD para membranas compuestas por (a) poliamida con incorporación de TiO <sub>2</sub> -SDS sobre soporte de polisulfona de origen comercial, (PA+TiO <sub>2</sub> -SDS)/PSC. (b) poliamida con incorporación de TiO <sub>2</sub> -SDS sobre soporte de polisulfona de elaboración propia, (PA+TiO <sub>2</sub> -SDS)/PSL. (c) poliamida sobre soporte de polisulfona con incorporación de TiO <sub>2</sub> -SDS, PA/(PSL+TiO <sub>2</sub> -SDS). .... 31   | 31 |
| Figura 3: Espectros de difracción de rayos X para las nanopartículas de dióxido de titanio y nanopartículas de dióxido de titanio modificado con SDS..... 32  | 32 |
| Figura 4: Espectros infrarrojos para membranas compuestas por (a) poliamida con incorporación de dióxido de titanio sobre soporte de polisulfona de origen comercial. (b) poliamida con incorporación de dióxido de titanio sobre soporte de polisulfona de origen laboratorio y (c) poliamida sobre soporte de polisulfona con incorporación de nano partículas de dióxido de titanio. Las líneas discontinuas marcan las longitudes de onda características de la capa de poliamida. .... 34                                | 34 |
| Figura 5: Espectros infrarrojos para membranas compuestas por (a) poliamida con incorporación de TiO <sub>2</sub> modificado son SDS sobre soporte de polisulfona de origen comercial. (b) poliamida con incorporación de TiO <sub>2</sub> modificado con SDS sobre soporte de polisulfona de origen laboratorio y (c) poliamida sobre soporte de polisulfona con incorporación de TiO <sub>2</sub> modificado con SDS. Las líneas discontinuas marcan las longitudes de onda características de la capa de poliamida..... 35 | 35 |
| Figura 6: Micrografías para membranas blancos. (a): micrografía superficial de membrana compuesta por una capa de poliamida sobre soporte de polisulfona de origen comercial, PA/PSC. (b): micrografía superficial de membrana compuesta por una capa de poliamida sobre soporte de polisulfona de elaboración propia, PA/PSL. .... 38  | 38 |
| Figura 7: Micrografías de cortes transversales para (a) y (b): soporte poroso de polisulfona hecho en laboratorio. Y (c) y (d): para poliamida sobre soporte de polisulfona sintetizado en laboratorio. .... 39   | 39 |
| Figura 8: Micrografías de (PA+TiO <sub>2</sub> )/PSC. En (a) se expone micrografía superficial con una amplificación 5.000x. En (b) micrografía superficial con amplificación 25.000x. En (c) se expone micrografía superficial a la cual se le realizo análisis EDX. En (d) se muestra espectro obtenido con análisis EDX de área 1 demarcada en la micrografía (c)..... 40  | 40 |
| Figura 9: Micrografías de membrana (PA+TiO <sub>2</sub> )/PSL. En (a) se expone micrografía superficial con una amplificación 5.000x. En (b) micrografía superficial con amplificación 20.000x. En (c) se expone micrografía superficial a la cual se le realizo análisis EDX. En (d) se muestra espectro obtenido con análisis EDX de área 3 demarcada en la micrografía (c)..... 41   | 41 |
| Figura 10: Micrografías de superficie de membranas TFC compuestas por poliamida sobre polisulfona con incorporación de nano partículas de dióxido de titanio. En (a) micrografía con magnificación de 5000x de superficie de membrana. En (b) micrografía superficial de membrana con amplificación de 50.000x. En (c) micrografía a la que se realizó análisis EDX. En (d) espectro obtenido con EDX de área 1 marcada en (c)..... 42  | 42 |

|   |    |
|---|----|
| Figura 11: Micrografía SEM para corte transversal de membrana TFC, compuesta por capa de poliamida sobre soporte de polisulfona, al que se le agregaron nanopartículas de $TiO_2$ . .....   | 43 |
| Figura 12: Micrografías superficiales para membrana (PA+ $TiO_2$ -SDS)/PSC. En (a) se expone micrografía superficial de membrana con amplificación de 8000x. En (b) se expone micrografía de zona de membrana sometida al análisis EDX. En (c) se muestra espectro de análisis EDX para área 3 marcada en (b). .....  | 44 |
| Figura 13: Micrografías superficiales para membrana (PA+ $TiO_2$ -SDS)/PSL. En (a) se expone micrografía superficial de membrana con magnificación de 5000x. En (b) se muestra micrografía a la que se le realizó análisis EDX en los puntos marcados. En (c) y (d) se muestran espectros obtenidos con EDX para los puntos 2 y 3 marcados en (b), respectivamente.....   | 45 |
| Figura 14: Micrografía para membrana PA/(PSL+ $TiO_2$ -SDS). En (a) se muestra micrografía SEM superficial de la membrana con amplificación de imagen de 5.000x. En (b) se expone micrografía SEM de superficie de membrana con magnificación de imagen de 20.000x. En (c) se expone zona de membrana a la que se realizó análisis EDX y su respectivo espectro se muestra en (d).....  | 46 |
| Figura 15: micrografías SEM para cortes transversales de membrana PA/(PSL+ $TiO_2$ -SDS).....   | 47 |
| Figura 16: Micrografías superficiales de membranas compuestas por capa de poliamida con incorporación de nano partículas de $TiO_2$ -SDS sobre (a) soporte comercial y (b) soporte sintetizado en laboratorio.....  | 48 |
| Figura 17: Micrografías de fuerza atómica para membrana PA/PSC. En (a) micrografía con escala en nanómetros. En (b) micrografía con escala en Voltaje. En (c) perfil de altura para desplazamiento en sentido horizontal. ....  | 49 |
| Figura 18: Micrografías de fuerza atómica para membrana (PA+ $TiO_2$ )/PSC. En (a) micrografía con escala en nanómetros. En (b) micrografía con escala en Voltaje. En (c) perfil de altura para desplazamiento en sentido horizontal. ....  | 50 |
| Figura 19: Resultados de ensayo de conteo de unidades formadoras de colonias en placa para las membranas sintetizadas. Las barras verdes se graficaron utilizando el eje de la izquierda, para las barras restantes se utilizó el eje de la derecha. Las X en la leyenda representa el tipo de nano partícula incorporada a la membrana. ....   | 51 |
| Figura 20: Micrografías de fluorescencia de superficies de membranas. En (a): membrana de poliamida sobre soporte de polisulfona de origen comercial. En (b): membrana de poliamida con $TiO_2$ -SDS, sobre soporte de origen comercial. En (c): membrana de poliamida sobre soporte de polisulfona de elaboración propia. Y en (d): membrana de poliamida con $TiO_2$ -SDS, sobre soporte de polisulfona de elaboración propia. .... | 53 |
| Figura 21: Fotografías de soluciones acuosas de MPD con incorporación de nanopartículas de: (a) dióxido de titanio y (b) dióxido de titanio modificado con SDS. ....  | IV |
| Figura 22: Fotografías de soportes de polisulfona. En (a) PS de origen comercial (PSC). En (b) PS de elaboración propia (PSL). ....   | IV |

## Índice de Ilustraciones

|   |    |
|---|----|
| Ilustración 1: Demanda versus Oferta del Recurso Hídrico en Chile (Ministerio De Obras Publicas, 2012).   | 2  |
| Ilustración 2: Representación de los niveles de rechazo de las distintas operaciones de membrana. [Modificado de (Sotto, 2008)].  | 4  |
| Ilustración 3: Principio de operación por membrana: Osmosis Inversa.  | 5  |
| Ilustración 4: Esquema de operación de una unidad de Osmosis Inversa.   | 5  |
| Ilustración 5: Estructura común de membranas de capa fina, TFC [Modificado de (Sotto, 2008)].   | 6  |
| Ilustración 6: Esquema de reacción de polimerización interfacial entre los precursores MPD y TMC (Jeong <i>et al.</i> , 2007).  | 7  |
| Ilustración 7: Esquemas de coordinación de dióxido de titanio con red polimérica de poliamida en membranas TFC [modificado de (Kim <i>et al.</i> , 2003)].  | 18 |
| Ilustración 8: Esquema de interacción electrostática entre SDS y superficie de nano partículas de dióxido de titanio [Modificado de (Raza <i>et al.</i> , 2014)].   | 20 |
| Ilustración 9: Diagrama de mecanismo de funcionamiento de microscopio de AFM [modificado de (López <i>et al.</i> , 2014)].  | 24 |
| Ilustración 10: Configuraciones de membranas sintetizadas. En (a) poliamida con incorporación de nanopartículas, sobre soporte de polisulfona de origen comercial o de elaboración propia. En (b) poliamida sobre soporte de polisulfona de elaboración propia, al que se le incorporaron nanopartículas. | 25 |

## Índice de Tablas

|   |    |
|---|----|
| Tabla 1: Comparación de distintos parámetros entre procesos de separación de membrana.....  | 4  |
| Tabla 2: Longitudes de ondas para enlaces característicos de poliamida (Lee <i>et al.</i> , 2008)(Rajaeian <i>et al.</i> , 2013).....                             | 33 |
| Tabla 3: Composición elemental de membrana compuesta por capa de poliamida sobre soporte de polisulfona de origen comercial. ....                                 | 38 |
| Tabla 4: Composición elemental de membrana compuesta por capa de poliamida sobre soporte de polisulfona sintetizado en laboratorio. ....                          | 38 |
| Tabla 5: Análisis de elementos que componen la superficie de membrana (PA+TiO <sub>2</sub> )/PSC.....   | 40 |
| Tabla 6: Composición elemental de superficie de membrana compuesta por capa de poliamida con TiO <sub>2</sub> sobre soporte poroso de origen propio. ....         | 41 |
| Tabla 7: Composición elemental de superficie de membrana compuesta por poliamida sobre polisulfona con incorporación de nano partículas de TiO <sub>2</sub> ..... | 42 |
| Tabla 8: Composición elemental de superficie de membrana (PA+TiO <sub>2</sub> -SDS)/PSC. ....   | 44 |
| Tabla 9: Composición elemental de membrana (PA+TiO <sub>2</sub> -SDS)/PSL para punto 2 marcado en (b). ....   | 45 |
| Tabla 10: Composición elemental de membrana (PA+TiO <sub>2</sub> -SDS)/PSL, para punto 3 marcado en (b). ....   | 45 |
| Tabla 11: Composición elemental de membrana: PA/(PSL+TiO <sub>2</sub> -SDS), para punto 2 demarcado en (c). .   | 46 |
| Tabla 12: Tasas de muerte bacteriana en presencia de membranas sintetizadas.....  | 51 |
| Tabla 13: Valores de células adheridas a membranas, obtenidos a partir de conteo de micrografías de fluorescencia. ....   | 53 |
| Tabla 14: Casos 1 y 2. Incorporación de nanopartículas en capa de poliamida.....  | II |
| Tabla 15: Caso 3 Incorporación de nanopartículas en soporte de polisulfona. ....  | II |



# Capítulo 1

---

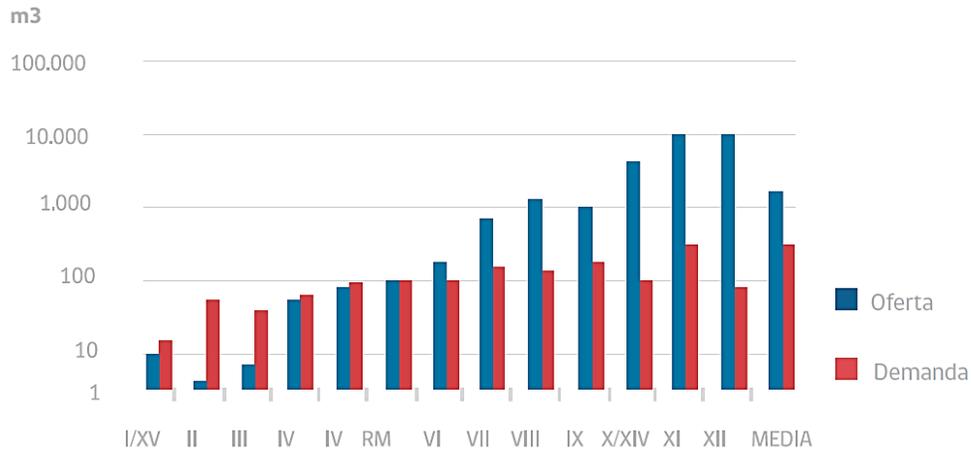
## 1 Introducción

El calentamiento global provocado por el hombre ha comenzado a tener importantes repercusiones sobre el ciclo hidrológico de la Tierra, provocando una fusión sin precedentes del casquete polar ártico, de la capa de hielo de Groenlandia y de los glaciares de las grandes cordilleras del mundo, induciendo así, pérdidas irreversibles en las reservas mundiales de agua dulce, al aumento de las inundaciones y a otros acontecimientos climáticos intensos, como los huracanes y los tornados. El calentamiento global está ocasionando también, alteraciones en las precipitaciones estacionales y haciendo que grandes zonas de la superficie terrestre sean más vulnerables a la sequía y a la desertificación (Rifkin, 2008).

Chile no está exento a los problemas provocados por el cambio climático. Se estima que el territorio nacional aumentará la temperatura continental entre 2 y 4 grados Celsius (Ministerio de Obras Públicas, 2013). Este incremento será más notorio en los sectores andinos, teniendo como efecto la disminución en la capacidad para acumular nieve en esa zona, provocándose un aumento de las crecidas invernales de los ríos.

Así también, el sostenido crecimiento económico y desarrollo social de las últimas décadas, ha generado y seguirá generando demandas cada vez mayores sobre los recursos hídricos por parte de los diferentes tipos de usuarios: privados e industriales. En este escenario, y dada la disponibilidad natural del agua y su demanda en las distintas regiones del país, fue posible obtener un balance hídrico a nivel nacional que permitió concluir que ya al año 2010, desde la región Metropolitana al norte, la demanda superaba con creces la disponibilidad de este recurso. En esta zona del país, se observa un déficit en la disponibilidad de agua comparado con la demanda, que en algunas regiones es cercano al 100% (Ilustración 1). Con base a esto, de no tomarse medidas dicho déficit se verá agravado para el año 2025, dado que se espera un aumento en la demanda por el recurso en esas regiones que en algunos casos superará el 50% del valor actual (Ministerio de Obras Públicas, 2012).

El agua, además de ser uno de los recursos básicos que permite el desarrollo de la vida, es un recurso estratégico para muchos sectores productivos. En la minería, primer sector productivo del país en términos del aporte al PIB, correspondiente al 11% en el 2013 (Banco Central de Chile, 2013), el consumo del agua representa un 9% de la demanda nacional (Ministerio de Obras Públicas, 2013).



Banco Mundial, 2011.

Ilustración 1: Demanda versus Oferta del Recurso Hídrico en Chile (Ministerio De Obras Publicas, 2012).

El recurso minero se encuentra principalmente desde la Región Metropolitana al norte, precisamente la zona que presenta las situaciones de estrés hídrico más extremas y en donde se prevén aumentos de demanda para los próximos 25 años del orden de un 200%. “En este contexto, la creación de nuevas fuentes de agua y la optimización del consumo mediante la introducción de mejores tecnologías representan el principal desafío del sector. Asimismo, este sector tiene el desafío de minimizar el riesgo de contaminación de las aguas como consecuencia de sus procesos productivos” (Ministerio de Obras Públicas, 2013).

Bajo la premisa anterior, la industria minera en los últimos años ha estado utilizando nuevas tecnologías para explotar el mar como fuente alternativa de agua industrial fresca, mediante el proceso de desalinización. En efecto, según un estudio proyectivo realizado por la Comisión Chilena del Cobre, se observa que para el año 2025 se espera que el agua de mar alcance el 36% del agua total requerida en la industria minera del cobre, pues son cada vez más las mineras que se suman a la construcción de sus propias plantas desalinizadoras para enfrentar las limitaciones de agua fresca, en la medida que esto sea factible tanto técnica como económicamente. En la región de Antofagasta por ejemplo, destaca que al 2025 el consumo de agua fresca tendrá una tendencia decreciente, principalmente por el uso de agua de mar en la minería del cobre. Para ese mismo año, se espera el consumo de agua de mar en la región duplique el consumo de agua dulce (Montes & Cantallopis, 2014).

Las operaciones que actualmente utilizan agua de mar en la Región de Antofagasta son: Escondida, Esperanza, Michilla, Mantos de la luna, Altonorte y Sierra Gorda. Por otra parte, existen proyectos que planifican el uso de este recurso, entre los que se encuentran: la ampliación de la planta desalinizadora de Escondida, actualización de Esperanza y su posterior extensiones de red para abastecer a Antucoya y Encuentro, El Abra Mill Project y RT Sulfuros Fase II, ubicados en las cercanías de Chuquicamata y el proyecto Lomas Bayas Sulfuros Para la región de Atacama, se proyecta para el 2015, que el uso de agua de mar represente un alto porcentaje, cercano al 40%.

El hecho de que ésta región atraviesa una severa sequía, que se suma al histórico sobretorgamiento de derechos de agua hace que la región concentre gran parte de los proyectos mineros cuyo desarrollo plantea uso de agua de origen marino. Los principales proyectos que proponen el uso de agua de mar en la región son: Candelaria, Relincho, Diego de Almagro, Santo Domingo y El Morro (Montes *et al.*, 2014).

La tecnología utilizada en las plantas desalinizadoras corresponde, en general, a osmosis inversa (OI) (Greenlee *et al.*, 2009; Knops *et al.*, 2012; D. Li & Wang, 2010; Malaeb & Ayoub, 2011). Según el estudio “*Sin agua no hay minería*”, realizado por la Comisión Nacional del Cobre (COCHILCO), la alternativa de desalinizar agua de mar involucra un costo operacional del orden de los 5.2¢/lb<sup>1</sup> para la producción de minerales concentrados y de 2.6¢/lb para la producción de mineral por electro-obtención. Mientras que en términos de costos netos, este monto se eleva a cerca de 20¢/lb, con una alta volatilidad de los costos, lo que eventualmente podría afectar la posición competitiva de la industria de cobre chilena (Ávila *et al.*, 2013).

Los costos de operación para la osmosis inversa, en general, corresponden a: mantención de cañerías, energía eléctrica y mantención de membranas (Ávila *et al.*, 2013). Siendo este último, el que ha generado mayor encarecimiento en los precios, ya que, las membranas para OI son propensas a sufrir ataques de moléculas incrustantes de origen: inorgánico, orgánico y biológico (Greenlee *et al.*, 2009; Knops *et al.*, 2012; D. Li & Wang, 2010; Malaeb *et al.*, 2011). Una vez que, se depositan incrustantes en la superficie de una membrana, la capacidad de producción de agua permeada y el rendimiento de rechazo a sales se verá comprometido.

Actualmente, para prevenir los ataques de incrustaciones, se han desarrollado diversos pretratamientos a los flujos de agua y/o incorporación de aditivos, los cuales incrementan los costos operacionales. Son por estas razones que, el mayor desafío en el uso de tecnologías de membranas para OI, corresponde al mejoramiento de la capacidad anti incrustante de ellas. Es así que, muchos investigadores han desarrollado mejoras a las membranas tradicionales para OI (An *et al.*, 2011; Jeong *et al.*, 2007; Kang & Cao, 2012; Kim *et al.*, 2003; Kulkarni *et al.*, 1996; Kwak & Kim, 2001; D. Li & Wang, 2010; L. Li *et al.*, 2007; Liu *et al.*, 2006; Rana *et al.*, 2011; Tarboush *et al.*, 2008; Wilbert *et al.*, 1998; H. L. Yang *et al.*, 2009; R. Yang *et al.*, 2011; H. Zou *et al.*, 2010; L. Zou *et al.*, 2011). Sin embargo, las tecnologías para las mejoras propuestas aún no son accesibles a la industria nacional, es por esta razón que, este proyecto pretende cimentar el desarrollo de una tecnología que pueda ser escalada a nivel industrial y pertinente a las necesidades del país.

## 1.1 Antecedentes Generales

La Ultrafiltración es un proceso de separación por membrana, al igual que Osmosis Inversa, Nanofiltración y Microfiltración. La diferencia entre ellas radica en: el tamaño de partículas que retienen y la presión bajo la que operan. En la Tabla 1, se indican las diferencias entre los distintos

---

<sup>1</sup> ¢/lb significa centavos por libra

procesos de separación por membranas antes nombrados, además en la Ilustración 2, se esquematiza la diferencia entre las partículas que son capaces de separar.

Tabla 1: Comparación de distintos parámetros entre procesos de separación de membrana.

|                      | Osmosis Inversa       | Nanofiltración        | Ultrafiltración             | Microfiltración      |
|----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------------|----------------------|
| Membrana             | Asimétrica tipo TFC   | Asimétrica tipo TFN   | Asimétrica tipo polisulfona | Asimétrica           |
| Espesor              | 150 $\mu\text{m}$     | 150 $\mu\text{m}$     | 150-250 $\mu\text{m}$       | 10-150 $\mu\text{m}$ |
| Capa activa          | 1-10 $\mu\text{m}$    | 1-10 $\mu\text{m}$    | 1-10 $\mu\text{m}$          |                      |
| Tamaño de Poro       | < 0.002 $\mu\text{m}$ | < 0.002 $\mu\text{m}$ | 0.2-0.02 $\mu\text{m}$      | 4-0.02 $\mu\text{m}$ |
| Estructura           | Densa                 | Microporosa           | Mesoporosa                  | Macroporosa          |
| Presión de operación | 10 - 100 bar          | 5 - 35 bar            | 1 - 5 bar                   | < 2 bar              |

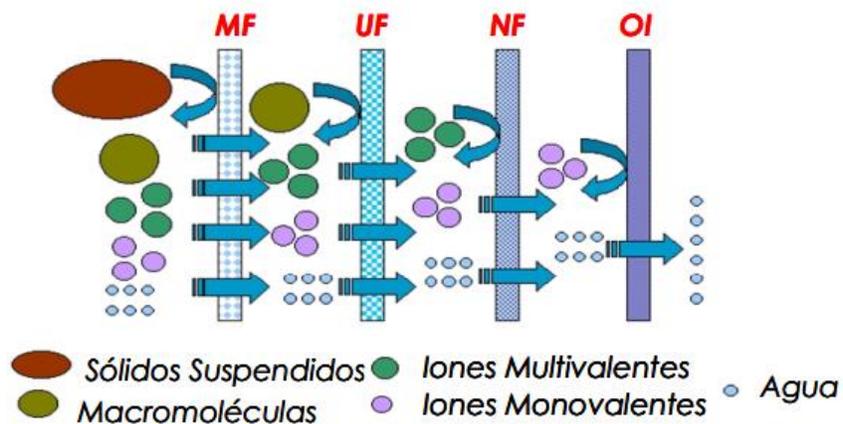


Ilustración 2: Representación de los niveles de rechazo de las distintas operaciones de membrana. [Modificado de (Sotto, 2008)].

En la Ilustración 3 se esquematiza el principio de separación del proceso de Osmosis Inversa (OI), el cual consiste en un proceso de separación por membrana a alta presión, en el que el agua pasa a través de una membrana semipermeable desde una solución con alto contenido de solutos a una solución con baja concentración de ellos. Industrialmente los equipos de osmosis inversa tienen la configuración esquematizada en la Ilustración 4, dicha configuración, permite el paso del agua en contra gradiente de concentración de solutos, dejando atrapadas las moléculas en solución en la corriente de alimentación y accediendo el paso de agua pura a la corriente de permeado. Los solutos que no pasaron por la membrana, saldrán de la unidad de OI por la corriente de rechazo.

La eficiencia de las tecnologías de OI depende principalmente de las membranas utilizadas, ya que, estas juegan un rol clave en la separación y determinan la eficiencia tecnológica y económica del proceso.

De hecho, la osmosis inversa se hizo posible como proceso industrial, tras el desarrollo de las membranas asimétricas de acetato de celulosa, y posteriormente, por la invención de las membranas de capa fina (TFC, de su sigla en inglés Thin Film Composite). Actualmente, estas dos tipos de membranas siguen siendo las más comercializadas (Sotto, 2008).

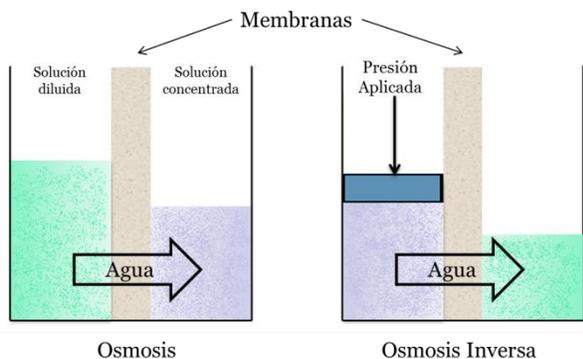


Ilustración 3: Principio de operación por membrana: Osmosis Inversa.

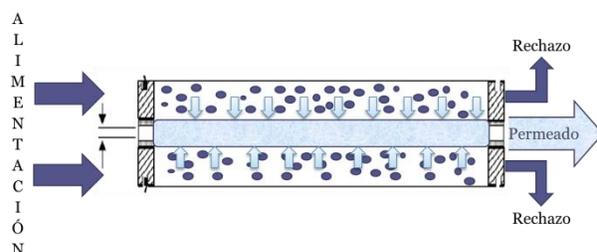


Ilustración 4: Esquema de operación de una unidad de Osmosis Inversa.

Las membranas tipo TFC poseen mayor capacidad para flujo de agua, separación de sales, resistencia a presión, rangos de operación para temperatura y pH, y estabilidad frente a ataques biológicos que las membranas de celulosa (Elimelech *et al.*, 1997). Sin embargo, una de sus desventajas es la baja resistencia a incrustaciones de partículas contenidas en el flujo de alimentación, sobre la superficie de la membrana provocando disminuciones en el flujo y afectando, a su vez, la calidad del agua procesada. Existen tres tipos de incrustaciones: inorgánicas, orgánicas y biológicas. Tanto como las incrustaciones orgánicas e inorgánicas son removidas utilizando combinaciones de químicos ácidos y básicos, tales como, ácido fosfórico, ácido hipoclorito, hidrosulfato de sodio, sulfato lauril de sodio, hidróxido de sodio y ácido etilendiamino tetra cético de sodio (Greenlee *et al.*, 2009). Sin embargo las incrustaciones biológicas; en general: bacterias, proteínas y compuestos orgánicos secretados por microorganismos; son irreversibles (Herzberg *et al.*, 2007; Subramani *et al.*, 2008, 2010).

La limpieza de membranas ayuda a restaurar el flujo de permeado y disminuir el paso de sales, pero provoca dificultades de operación y disminución de la vida útil de las membranas, teniendo como consecuencia, aumentos en los costos de operación (Sotto, 2008).

### 1.1.1 Membranas tipo TFC

Las membranas TFC están compuestas por una capa densa y delgada de poliamida sobre un soporte asimétrico de polisulfona (ver la Ilustración 5). Ambas capas, están constituidas por diferentes polímeros y cada etapa de síntesis es optimizada por separado. La capa expuesta al fluido es optimizada para rechazar sales y rango de flujo deseado, mientras que la capa soporte es optimizada para la máxima resistencia de compresión y presión con mínima resistencia a permear el flujo (Jeong *et al.*, 2007)(H. Zou *et al.*, 2010).

La capa densa de poliamida se obtiene por la reacción entre una diamina en fase acuosa y un cloruro de acilo en fase orgánica, sobre un soporte de polisulfona. Las membranas comercializadas con más éxito son las realizadas a partir de los monómeros 1,3-fenilendiamina (MPD) y tricloruro de 1,3,5-bencentricarbonilo (TMC), los cuales son precursores en el método de polimerización interfacial basada en la reacción de policondensación (H. Zou *et al.*, 2010). La que corresponde a, una rápida e irreversible polimerización en la interface entre la solución acuosa que contiene al precursor MPD, y un solvente orgánico inerte e inmiscible que contiene al precursor complementario TMC. La polimerización se basa en la reacción de Schotten-Baumann, en cual el ácido clorhídrico reacciona con compuestos que contienen átomos de hidrógenos activos (-OH, -NH y -SH) (Wittbecker *et al.*, 1959). En este caso, como se esquematiza en la Ilustración 6, el grupo cloruro de acilo (-COCl) del TMC ataca al hidrógeno del grupo amino (-NH<sub>2</sub>) de MPD, generando una reacción en cadena que forma la poliamida.

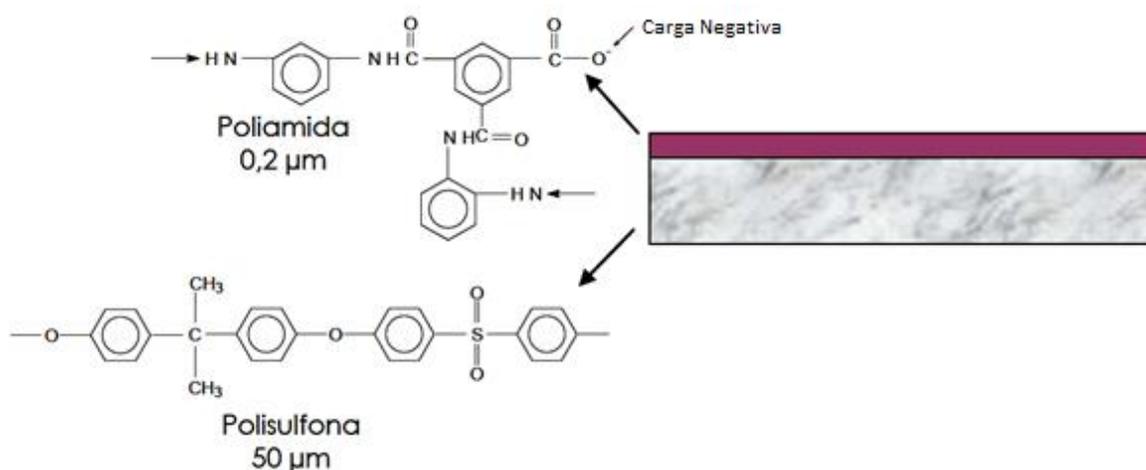


Ilustración 5: Estructura común de membranas de capa fina, TFC [Modificado de (Sotto, 2008)].

Por otra parte, el soporte de polisulfona se prepara mediante el método de inmersión de fases, el cual consiste en disolver la resina a alta temperatura en un solvente orgánico (por ejemplo; N, N-dimetilformamida, NMP), para luego, mediante un baño de coagulación en medio acuoso, precipitar la polisulfona en estado sólido y separar la fase orgánica de la fase acuosa. Este tipo de capa, no solo se ha usado como soporte para membranas compuestas, sino que también, se han utilizado como membranas de ultrafiltración. Udel – 3500, Udel – 1700 y Resina Victrex (comercializada por Imperial Chemical Industries) son ejemplos de ellas (Peterson, 1993).

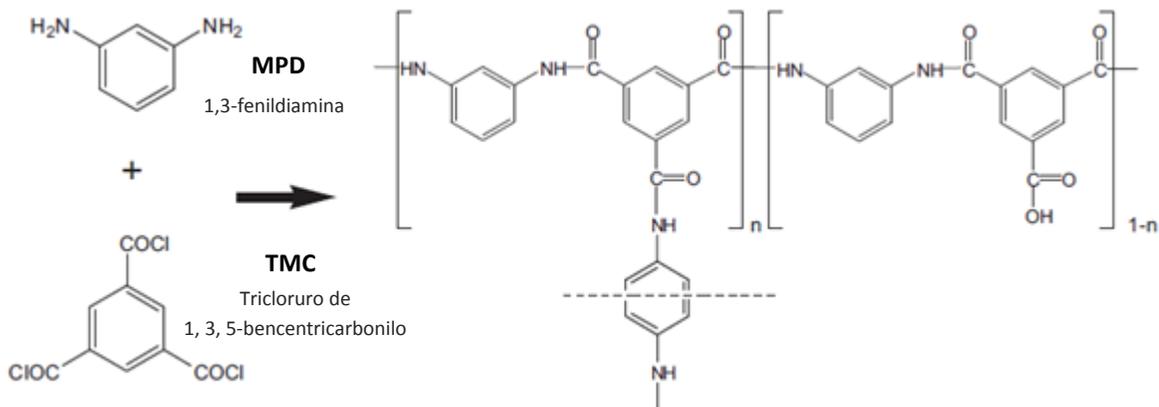


Ilustración 6: Esquema de reacción de polimerización interfacial entre los precursores MPD y TMC (Jeong *et al.*, 2007).

### 1.1.2 Modificación de membranas de tipo TFC.

Para mejorar la resistencia a la formación de incrustaciones, se han desarrollado diversos métodos de modificación de superficie en las membranas, tales como:

- Uso de nuevos monómeros en el proceso de polimerización interfacial.
- Mejoras en el proceso de polimerización interfacial.
- Modificaciones en las superficies de las membranas TFC convencionales, por métodos físicos o químicos.
- Preparación de membranas híbridas TFC/nano partículas, realizando deposiciones de nano partículas directamente en las membranas para OI, o incorporando las nano-partículas en las membranas durante el proceso de polimerización interfacial.

La modificación superficial es una manera eficaz de adaptar propiedades de la superficie de membrana, mejorando el funcionamiento al aumentar la resistencia a incrustaciones en la superficie (formación de películas). Sin embargo, la modificación de superficie a través de métodos químicos o físicos, no han logrado dar una solución a las incrustaciones de origen microbiológico (adhesión y acumulación de microorganismos; y formación de biopelículas, a partir de exopolímeros secretados por bacterias) (Kwak *et al.*, 2001). Hasta ahora, el control del crecimiento de bacterias en las aguas de alimentación se ha llevado a cabo realizando un pretratamiento que contempla el uso de cloro, sin embargo, la cloración provoca la formación de peligrosos bioproductos (Kim *et al.*, 2003).

El dióxido de titanio ha sido el foco de estudio en los últimos años por su capacidad para descomponer material orgánico y matar bacterias, cuando se encuentra fotoactivo. Además, por su forma cristalina que permitiría la unión con el grupo carboxílico terminal de la poliamida, se ha convertido en una nano partícula candidata para su incorporación en las membranas TFC, sin los problemas que implican los otros métodos de modificación de membranas, tales como, empleo de

altas temperaturas, uso de solventes adicionales, aumentos de costos de operación por adición de etapas y complejos procesos de control.

El mecanismo bactericida de  $\text{TiO}_2$  podría explicarse cómo sigue, estas nanopartículas son capaces de producir especies de oxígeno reactivas (ROS) tales como, el peróxido ( $-\text{O}_2^{-2}$ ), radicales hidroxilos ( $-\text{OH}^\cdot$ ) y radicales hidroperóxidos ( $-\text{OOH}^\cdot$ ) a través de reacciones de óxido-reducción catalizadas por irradiación por sobre los 385nm. Estos son capaces de atacar los enlaces insaturados entre los fosfolípidos en la estructura celular, conduciendo a los lípidos a una reacción de peroxidación y por ende, la ruptura de la célula. La descomposición de endotoxinas liberadas tras la destrucción de la célula bacteriana conduce a la desinfección de la especie bacteriana. Bacterias expuestas a nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  fotocatalíticamente activas, son incapaces de auto reparación. (Mollahosseini & Rahimpour, 2013).

## 1.2 Descripción del proyecto

El proyecto a desarrollar consiste en la síntesis y caracterización de membranas para Osmosis Inversa (OI) con capacidad anti-bioincrustante, mediante la incorporación de nanopartículas de dióxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ) durante el proceso de polimerización interfacial. Considerando la baja dispersión del dióxido de titanio, el trabajo a desarrollar considera modificar el  $\text{TiO}_2$  con SDS, con el afán de mejorar su dispersión.

Como las membranas para OI están compuestas por capas poliamida/polisulfona, se pretende verificar el efecto anti-bioincrustante al incorporar las nanopartículas en las diferentes capas: poliamida y polisulfona.

## 1.3 Motivación del proyecto

En vista de la sequía que afecta al mundo y específicamente al norte de nuestro país, sumando el crecimiento sostenido que esta ha presentado, se hace necesario desarrollar nuevas tecnologías que permitan explotar fuentes de agua distintas a las utilizadas actualmente, para así, asegurar el suministro del recurso hídrico a la población e industrias. Es así que, nace la idea de desalinizar agua de mar para abastecer las faenas mineras del norte del país, sin embargo, este proceso presenta dificultades que encarecen sus costos de operación. Dichos problemas se centran en la formación de incrustaciones, en especial incrustaciones de origen biológico sobre las membranas utilizadas para extraer las partículas y sales que contiene el agua de mar, por lo que, el desarrollo de modificaciones a las membranas comerciales que permitan mejorar sus rendimientos, se ha convertido en un nicho de investigación. Pues, de esta manera, este trabajo permitirá sintetizar membranas para OI con incorporación de nanopartículas inorgánicas que mejoren la capacidad anti-bioincrustante, en las superficies de membranas TFC.

# Capítulo 2

---

## 2 Objetivos y Limitaciones

### 2.1 Objetivo General

Sintetizar y caracterizar membranas para osmosis inversa con efecto en la formación de bioincrustaciones, mediante la incorporación de nano partículas de dióxido de titanio (TiO<sub>2</sub>).

### 2.2 Objetivos Específicos

- Sintetizar membranas de osmosis inversa, mediante reacción de polimerización interfacial, en base a una capa densa de poliamida sobre un soporte de polisulfona, con incorporación de nanopartículas de dióxido de titanio.
- Caracterizar química y morfológicamente las superficies de las membranas, mediante las técnicas: Microscopia electrónica de barrido (SEM-EDX), Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) y Difracción de rayos X (XRD).
- Estudiar la capacidad de anti-incrustaciones biológicas de las membranas sintetizadas, mediante los experimentos de adhesión celular y conteo de unidades formadoras de colonias (ufc).

### 2.3 Limitaciones

Las experiencias para evaluar la capacidad anti-incrustaciones biológicas en la superficie de las membranas modificadas considera el uso de cepas comerciales de *E. Coli*. Por lo que, los resultados obtenidos podrán ser extrapolados a organismos del mismo tipo que la bacteria utilizada y no a todos los microorganismos que pueden estar presente en el agua de mar.

En la planificación del trabajo desarrollado, por razones de tiempo, no se pudieron incluir pruebas de rendimiento de permeabilidad de soluciones salinas, por ende, las características operacionales de las membranas sintetizadas tales como, porcentaje de rechazo de sales y velocidad de flujo de permeado, quedaron pendientes para un trabajo posterior.

# Capítulo 3

---

## 3 Marco Teórico

La utilización exitosa de las tecnologías de membranas ha sido limitada por las incrustaciones en las superficies de estas, independiente del tipo de membrana utilizada.

### 3.1 Tipos de membranas para Osmosis Inversa

En la actualidad, las mayores cantidades de membranas para OI disponibles comercialmente corresponden a las de tipo asimétrica de celulosa y a las de tipo compuesta de capa fina (TFC) (Li *et al.*, 2010).

#### 3.1.1 Membranas asimétricas

Las membranas asimétricas para OI, se sintetizan utilizando el método de precipitación por inmersión, por el cual se obtienen membranas con estructura anisotrópica, consistente en una capa superficial denominada “piel” y una subcapa porosa. Ambas capas, poseen la misma composición química, y los polímeros más utilizados para sus síntesis corresponden a: acetato de celulosa, triacetato de celulosa y diacetato de celulosa (Petersen, 1993).

El método de precipitación por inmersión de fases, el cual también es llamado proceso por vía húmeda, y desarrollado originalmente por Loeb y Sourirajan, consiste en moldear a baja temperatura,  $-10^{\circ}\text{C}$ , una disolución polimérica de concentración moderada. Posteriormente, se realiza una evaporación parcial del disolvente, seguida de una inmersión del sistema en agua con el fin de completar la inversión de fase; así se forma (por gelidificación) la capa primaria o piel, cuyo espesor suele oscilar entre 0,1 y 0,  $\mu\text{m}$ . Un tratamiento posterior, a temperaturas entre  $70$  y  $90^{\circ}\text{C}$  da origen a la subcapa porosa, que presenta huecos relativamente pequeños (0,1-0,5  $\mu\text{m}$ ) (Hernández, 1990). La capa superior determina el grado de transporte de masa, mientras que la capa porosa sirve como soporte mecánico.

Durante la formación de la piel, el disolvente tiende a difundir hacia afuera de la estructura, mientras que el agua lo hace hacia adentro, pasando a ser un constituyente integral de estas membranas. Por ello, deben mantenerse siempre húmedas, si se dejan secar, se generan tensiones capilares internas que pueden colapsar las delgadas paredes de los huecos (Hernández, 1990). Desde un punto de vista práctico, el mantenimiento de las membranas húmedas puede ser un problema durante el almacenamiento y transporte de las mismas, además de hacerlas susceptibles al ataque microbiano.

### 3.1.2 Membranas de capa fina, TFC.

Las membranas TFC para osmosis inversa, se definen como una bicapa formada en dos pasos. En la primera etapa de síntesis, se forma la capa porosa no selectiva, la cual es cubierta en su superficie por una capa densa y delgada. Las dos capas son diferentes en sus composiciones químicas (Petersen, 1993).

Las membranas compuestas poseen aspectos ventajosos en relación a las membranas asimétricas. En las membranas compuestas de capa fina, cada capa puede ser optimizada por separado para sus respectivas funciones, es decir, la capa densa y delgada puede ser optimizada para la combinación flujo de permeado y rechazo de solutos (Greenlee *et al.*, 2009; D. Li *et al.*, 2010; Malaeb *et al.*, 2011), mientras que la capa de soporte porosa puede ser optimizada para la maximizar su resistencia a esfuerzos de corte y compresión, y a su vez, minimizar la resistencia al flujo de permeado (Greenlee *et al.*, 2009; Petersen, 1993; Y. Yang *et al.*, 2007). Es posible utilizar una variada gama de compuestos químicos que pueden formar la capa superficial densa y delgada, incluidos polímeros lineales o de entrecruzamiento, los cuales pueden exhibir superior hidrofiliidad, que se traduce en una mayor permeabilidad de agua, y superior resistencia química en comparación con el uso exclusivo de polímeros lineales (Petersen, 1993)(H. Zou *et al.*, 2010), además, la formación de membranas asimétricas está limitada al uso de polímeros lineales y solubles. Solo unos pocos polímeros lineales pueden lograr la correcta combinación de flujo de permeado y rechazo de solutos, las cuales por ejemplo son, acetato de celulosa y poliamidas aromáticas lineales (Elimelech *et al.*, 1997).

Comparadas con las membranas de celulosa, las membranas TFC muestran superior flujo de permeado (agua) y rechazo de solutos (sales), resistencia a presión de compactación, mayores rangos de operación para temperatura y pH y mayor estabilidad a ataques biológicos (Li *et al.*, 2010). Sin embargo, las membranas TFC son susceptibles al ataque de compuestos clorados y formación de incrustaciones.

## 3.2 Incrustaciones

Las incrustaciones varían dependiendo del origen de la solución a tratar, pero en general, se encuentran sales solubles, sustancias orgánicas disueltas, material particulado, material coloidal, y microorganismos. Dentro de los materiales coloidales se pueden encontrar cenizas, sílice coloidal, aceites, materiales orgánicos y precipitados de carbonato de calcio. Dentro la gama de incrustantes, para OI los principales causantes de incrustaciones son el material coloidal y los microorganismos.

Durante la formación de incrustaciones por material coloidal en las membranas para OI, los coloides se acumulan en la superficie de la membrana e incrementan la resistencia al flujo de permeado a través de la membrana (Elimelech *et al.*, 1997). Se han desarrollado diversos estudios para comprender la relación entre las propiedades químicas y físicas de las membranas para OI, y

la formación de incrustaciones. Es así como, Hirose *et al.* sugirieron una relación aproximadamente lineal entre la rugosidad superficial de las membranas y el flujo de permeado, para las membranas formadas por poliamidas aromáticas entrecruzadas, en las cuales la permeabilidad aumenta cuando aumenta la rugosidad (Hirose *et al.*, 1996). Mas, Vrijenhoek *et al.* concluyeron que la principal característica fisicoquímica de las superficies de membranas, que está relacionada con el incrustamiento, corresponde a, la rugosidad de la superficie. Demostraron, por medio del análisis AFM, que las partículas se depositan preferentemente en los valles de las membranas rugosas, produciendo obstrucciones en los valles y mayores declives en el flujo que en las membranas lisas (Vrijenhoek *et al.*, 2001).

En general, las diferencias métricas en el eje z entre valles y montes para las membranas TFC, varían en el orden de los varios cientos de nanómetros (Elimelech *et al.*, 1997).

La hidrofiliidad es otra propiedad fisicoquímica de las membranas que guarda relación con la formación de incrustaciones. Muchos de los compuestos incrustantes se clasifican como hidrofóbicos, por tanto, aumentar la hidrofiliidad de las membranas prevendría la formación de incrustaciones de origen proteico y compuestos hidrofóbicos (Rana *et al.*, 2011). Sin embargo, aumentos en la hidrofiliidad superficial de las membranas podrían tener un efecto negativo con respecto a la formación de incrustaciones por deposición de compuestos hidrófilos.

Finalmente, la carga superficial de las membranas es otro factor a considerar. Si las membranas tienen la misma carga que los compuestos incrustantes en las aguas a tratar, se produciría un efecto de repulsión de carga entre la superficie de la membrana y los incrustantes, impidiendo así, la formación de deposiciones.

### 3.2.1 Bioincrustaciones.

Como se ha mencionado anteriormente, la formación de incrustaciones en las superficies de membranas para OI es un problema que compromete los rendimientos de operación para tratamientos de diversas aguas (de origen marino, industrial, aguas residuales domésticas, etc.). Sin embargo, el problema se acrecienta cuando las aguas a tratar contienen altas concentraciones de bacterias, compuestos orgánicos disueltos y nutrientes (como es el caso del agua de mar). En dichos casos, además de las incrustaciones, las membranas son propensas a la formación de bioincrustaciones (Subramani *et al.*, 2010)(Yang *et al.*, 2009).

Cuando las aguas son pre-tratadas con desinfectantes o se encuentran privadas de nutrientes, se previene el crecimiento bacteriano; sin embargo, la formación de incrustaciones ocurrirá por la deposición de residuos celulares y compuestos orgánicos. En el caso contrario, en que las aguas posean altas concentraciones de nutrientes y no hayan sido tratadas con desinfectantes, la formación de bioincrustaciones será responsabilidad del crecimiento bacteriano y la formación de sustancias poliméricas extracelulares, que posteriormente formarán una película de origen biológico. El cual, es responsable de que la adhesión bacteriana en las superficies de membranas

sea irreversible, incluso sin la disponibilidad de nutrientes en el medio (Subramani & Hoek, 2008, 2010).

Las deposiciones biológicas ocurren por diversos motivos: proteínas presentes en la solución podrían interactuar con la superficie de la membrana y formar una capa proteica que facilite las interacciones bacteria-compuesto orgánico con la capa de poliamida. En general las proteínas establecen interacciones hidrofóbicas, por ende, las membranas hidrofóbicas serán atacadas favorablemente por proteínas en comparación a superficies hidrofílicas (Huisman *et al.*, 2000).

Otros factores relevantes relacionados con la deposición de microorganismos son altos flujos de permeado, rechazo de sales y formación de gradientes de concentración en zonas cercanas a la superficie (polarización de concentraciones de solutos) (Subramani *et al.*, 2008), los cuales son factores inherentes de la operación de equipos de osmosis inversa, por tanto, de difícil modificación. Sin embargo factores como la hidrofobicidad de membranas y rugosidad de las superficies de membranas, también son factores relacionados con la formación de bioincrustaciones (Subramani & Hoek, 2008), y que pueden ser modificados introduciendo variaciones a las membranas convencionales (Subramani & Hoek, 2008, 2010; H. L. Yang *et al.*, 2009; Y. Yang *et al.*, 2007) con el objetivo de mejorarles la resistencia a químicos biocidas u otorgarles propiedades biocidas.

El uso de compuestos clorados como pre-tratamiento de las aguas es frecuente para prevenir la formación de incrustaciones de origen biológico, sin embargo, se encuentra reportado que el cloro reacciona con las aminas primarias y secundarias de la estructura polimérica de poliamida de las membranas tipo TFC (Subramani *et al.*, 2010), provocando la pérdida de su estructura, o en otras palabras, desde deficiencia en las propiedades operacionales de las membranas (flujo de permeado y rechazo de sales), hasta, daños irreparables en ellas.

### **3.3 Modificaciones a membranas de tipo TFC.**

Con la finalidad de aumentar la resistencia a la deposición de incrustaciones en las membranas tipo TFC, en la última década se han investigado diversas modificaciones, tales como: modificar los monómeros utilizados para la reacción de polimerización, introducción de mejoras en la reacción de polimerización interfacial, modificaciones físicas y químicas a las membranas tradicionales TFC, y síntesis de híbridos membranas/nanopartículas. Ejemplos de estos, se detallan a continuación:

#### **3.3.1 Modificación de monómeros para reacción de polimerización interfacial.**

Li *et al.* utilizaron tricloruro de 3,4',5-bifeniltricarbonilo (BTRC) y tetracloruro de 3,3', 5,5'-bifeniltetrarbonilo (BTEC) en vez, de utilizar de tricloruro de 1, 3,5-bencentricarbonilo (TMC). Para ambos monómeros, BTRC y BTEC, se lograron obtener superficies más lisas y con similar hidrofiliidad que las membranas sintetizadas a partir de TMC, sin embargo, los autores no

reportaron experiencias para corroborar el efecto de los monómeros sobre la capacidad anti-incrustante de las membranas, por tanto, no fue posible determinar si MPD/BTRC o MPD/BTEC tendrán mayor resistencia a incrustaciones que las membranas sintetizadas a partir de MPD y TMC (L. Li, *et al.*, 2007)

Liu *et al.*, sintetizaron cloruro de isoftaloilo 5-isocianato (ICIC), un nuevo monómero con tres grupos funcionales, incluidos  $-N=C=O$  y  $-COCl$ . ICIC junto con MPD fueron utilizados para sintetizar membranas del tipo TFC, por medio del método de polimerización interfacial sobre un soporte de polisulfona. Las membranas sintetizadas fueron sometidas a estudios de permeabilidad incluyendo porcentaje de rechazo a sales y flujo de permeado. Se analizó la composición química superficial mediante las técnicas de XPS y FTIR-ATR.

Los resultados obtenidos mostraron que la capa superficial y activa está compuesta por una poliamida aromática con enlaces de urea ( $-NHCONH-$ ) y carbonilo-amida ( $-CONH-$ ) y grupos funcionales como amidas ( $-NH_2$ ) y carboxílicos ( $-COOH$ ). La microscopia de barrido arrojó que el grosor de la capa densa de poliamida en promedio no superó los  $0,2 \mu m$  y su morfología superficial está compuesta por valles y montes, según el análisis por AFM (Liu *et al.*, 2006). En comparación con las membranas tradicionales MPD/TMC, las membranas MPD/ICIC presentaron menor ángulo de contacto y rugosidad promedio. Además, presentaron un mejor comportamiento anti-incrustante, el cual los autores atribuyeron a la mayor hidrofiliidad y menor rugosidad de las membranas (Liu *et al.*, 2006). Dado lo anterior, Liu *et al.* proponen que la capacidad anti-incrustante de las membranas está directamente correlacionada con la hidrofiliidad y rugosidad de las estas: aumento en la hidrofiliidad y disminución en la rugosidad de la superficie logra una mayor resistencia a incrustaciones.

### 3.3.2 Mejoras en la polimerización interfacial.

Distintos autores han desarrollado mejoras a las membranas tipo TFC, introduciendo compuestos a la fase acuosa (MPD) o fase orgánica (TMC), para mejorar la superficie durante la síntesis de la capa densa de poliamida (para mayor claridad observar Ilustración 6). Por ejemplo, Tarboush *et al.* y Rana *et al.* adicionaron 4,4-metil bis (fenil isocianato) (MDI) y poli-etilenglicol (PEG) en la fase orgánica, para así, introducir modificadores de superficie hidrofílicos *in situ* en la membrana TFC. En los estudios de incrustaciones con incrustantes modelos (partículas de sílice, sodio humidificado y cloroformo) realizados por los autores, se observó un declive en el flujo de permeado en las membranas modificadas, producto de una disminución en la rugosidad superficial de estas, versus la membrana tradicional. Lo anterior les permitió concluir que los modificadores lograron una mejoría en el rendimiento anti-bioincrustante (Rana *et al.*, 2011; Tarboush *et al.*, 2008). Por otra parte, An *et al.* también lograron mejorar la resistencia a bioincrustaciones, pero incorporaron alcohol polivinilo (PVA) en la solución de piperazina para sintetizar membranas para nanofiltración (An *et al.*, 2011).

Wei *et al.* utilizaron los grupos carboxílicos ( $-COOH$ ) reactivos de la superficie de las capas de poliamida en formación, cubriéndolos con derivados de hidontoínas y recubriendo estos con

modificadores hidrofílicos 3-monometinol-5,5-dimetilhidantoína (MDMH). El ángulo de contacto bajó de 57,7°; para membranas no modificadas, a 50,4 - 31,5° para superficies modificadas, evidenciando un aumento de la hidrofiliidad de las superficies. Además usando bacterias *E. coli* se verificó un aumento en la prevención de deposiciones bacterianas, el cual estaría asociado al aumento de hidrofiliidad. Finalmente, se constató que las membranas modificadas con MDMH adquieren resistencia al ataque químico por cloro (Wei *et al.* 2010a, 2010b).

Otro grupo de investigadores, también usaron los grupos reactivos de las superficies de las membranas TFC en formación, sin embargo, introdujeron las modificaciones en solución acuosa de MPD. Se obtuvo una disminución de la reflectancia, por medio del análisis de FTIR-ATR, y de las emisiones de XPS. Ambos análisis revelaron que la superficie activa de la membrana modificada contenía mayores cantidades de grupos  $-NH_2$ , en comparación con las membranas normales. La microscopia de barrido mostró superficies más lisas, y en estudios de incrustaciones se comprobó que las mejoras a la superficie permitieron incrementar su rendimiento en comparación a las membranas tradicionales (H. Zou *et al.*, 2010).

### 3.3.3 Modificaciones post síntesis a membranas TFC.

#### 3.3.3.1 Modificaciones físicas.

Wilbert *et al.* modificaron la superficie de las membranas TFC utilizando compuestos surfactantes. Sus partes hidrofóbicas poseen energía favorable de atracción con la superficie polimérica, provocando la adsorción y cambios en las características de las membranas. Los resultados de los análisis realizados para caracterizar las nuevas membranas modificadas, arrojaron una reducción de su rugosidad y mejoras en la capacidad anti-incrustante (Wilbert *et al.*, 1998). Las mejoras se deberían a que los compuestos surfactantes una vez adsorbidos expondrían su parte hidrofilia al medio provocando repulsiones con incrustantes hidrofóbicos, previniendo así, incrustaciones de compuestos hidrofóbicos.

El uso de polielectrólitos, por ejemplo polietilamina (PEI), provocaría un cambio de la carga superficial de las membranas TFC, mejorando su resistencia a incrustaciones de cationes. La interacción entre las moléculas modificadores de carga y las superficies de membranas sería por interacciones electrostáticas que mediarían la adsorción de las moléculas (Zhou *et al.*, 2009). Los investigadores corroboraron que aumentos en la repulsión electrostática mejora la hidrofiliidad de las superficies.

#### 3.3.3.2 Modificaciones químicas.

Kulkarni *et al.*, realizaron un tratamiento de hidrofiliación a las membranas TFC. El cual consistió en hacer reaccionar los grupos más hidrófilos ( $-NH_2$  y  $-COOH$ ) de la estructura polimérica de poliamida con soluciones acidas para lograr hidrolizarlos parcialmente. Los autores observaron aumentos en la hidrofiliidad de las superficies de membrana con un método fácil y reproducible (Kulkarni *et al.*, 1996). Sin embargo, al realizar reacciones de hidrolización parcial, se debe tener

cuidado con la concentración de los ácidos y el tiempo de exposición para evitar romper la estructura polimérica, provocando aumentos en la permeabilidad de sales. Por otra parte, los autores no presentaron estudios que corroboraran cambios en la capacidad anti-incrustante de las membranas modificadas.

El método de polimerización por plasma consiste en el uso de plasma para depositar polímeros modificantes sobre superficies de membranas para OI, y corresponde al primer paso del tratamiento de plasma a membranas TFC. El segundo paso lo constituye la inducción de polimerización por plasma, en el que se usa el plasma para la generación de grupos óxidos e hidróxidos en la superficie en polimerización, para ser usados en los métodos de polimerización convencionales. Zou *et al.*, utilizaron la polimerización por plasma para modificar membranas TFC, con la cual lograron mejorar la resistencia a incrustaciones de partículas orgánicas, manteniendo su eficiencia tras realizar lavados a las membranas. Sin embargo, el tratamiento aumento la rugosidad de la superficie (L. Zou *et al.*, 2011) lo que es perjudicial para la resistencia a incrustaciones coloidales y bacterianas (Elimelech *et al.*, 1997).

Yang *et al.*, mediante la técnica de iniciación de deposición por vapor sintetizaron un copolímero compuesto por grupos zwitterones polisulfatados, los cuales se unieron covalentemente a la superficie de la membrana para su modificación. Usando pruebas de adhesión celular con el modelo bacteriano *E. coli*, los autores demostraron una mejora en el rendimiento anti-bioincrustante (Yang *et al.*, 2011).

Las modificaciones superficiales son una manera eficaz de adaptar propiedades de la capa activa de filtración (carga, rugosidad e hidrofiliidad), mejorando sus funcionamientos al aumentar la resistencia a incrustaciones en la superficie (formación de películas). Sin embargo, la modificación de superficie a través de métodos químicos o físicos, en general, provocan la disminución del flujo de agua que soportan las membranas.

Por otra parte, las modificaciones de membranas antes mencionadas se llevan a cabo agregando pasos a la producción, traduciéndose en un aumento de la dificultad de elaboración y/o costos de operación. Es así que, los métodos que provoquen mejoras en la resistencia a incrustaciones en las membranas que se realicen durante la síntesis de estas, sin añadir etapas en las metodologías, se han transformado en interés de estudio (Kang & Cao, 2012).

### **3.4 Modificación de membranas incorporando nanopartículas: Dióxido de Titanio.**

La principal modificación *in situ* de las membranas se realiza incorporando nanopartículas inorgánicas dentro de las membranas, ya sea, depositando las nanopartículas sobre la superficie o incorporándolas dentro de la estructura de la membrana durante el proceso de polimerización interfacial. Ambos procesos, según Jeong *et al.*, permiten combinar las propiedades importantes

de las membranas de polímeros convencionales TFC (alto rendimiento de desalinización, flexibilidad y facilidad de fabricación) con la funcionalidad de los tamices moleculares (hidrofilicidad modificable, densidad de carga, estructura de poros y capacidad antimicrobiana junto con una mejor estabilidad mecánica, química y térmica) (Jeong *et al.*, 2007).

Las nanopartículas de plata han sido reconocidas por su actividad antimicrobial, de hecho han sido utilizadas como biocidas en muchos procesos de desinfección, incluidos productos para medicina y tratamientos de agua. Yang *et al.*, utilizaron nanopartículas de plata para depositarlas directamente en la superficie de membranas TFC para OI, mediante reacciones de óxido reducción. A las membranas modificadas se les realizaron estudios de comportamiento operacional (rechazo de sales y caída de flujo de permeado), además de pruebas de adhesión bacteriana. Se obtuvieron mejores rendimientos operacionales en términos de menos tasa de decaimiento de flujo de permeado y rechazo de sales, para las membranas con plata en comparación a las membranas no modificadas. Y en cuanto al comportamiento bacteriano, observaron que las membranas modificadas tuvieron menores cantidades de adhesión bacteriana ( $7 \times 10^4$  células/cm<sup>2</sup>) a los diez días de operación en comparación a las membranas no modificadas ( $1,5 \times 10^5$  células/cm<sup>2</sup>), demostrando que la incorporación de nanopartículas de plata mejoró la capacidad anti-bioincrustante en comparación a las membranas tradicionales (Y. Yang *et al.*, 2007).

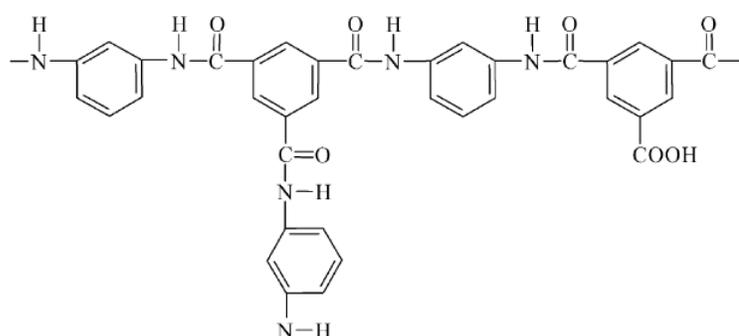
El dióxido de titanio es una de las nanopartículas más utilizada en membranas mixtas (TFC con partículas inorgánicas). Debido a que tienen la capacidad de: degradar materia orgánica, producir estructuras más hidrófilas y descomponer bacterias. Aunque se ha informado que el dióxido de titanio es más eficiente en la degradación de bacterias Gram negativas, sobre las Gram positivas, debido a que estas últimas tienen la capacidad de formar esporas haciéndolas más resistentes a agentes desinfectantes (Mollahosseini & Rahimpour, 2014).

Además de los beneficios del dióxido de titanio como semiconductor foto catalítico, presenta áreas superficiales por unidad de volumen de 50m<sup>2</sup>/gr y alta resistencia a materiales abrasivos cuando se encuentran cubriendo un material objetivo (Mills & Hunte, 1997). Más, se ha reportado que el TiO<sub>2</sub> resiste a las condiciones de operaciones de OI (Kim *et al.*, 2003) y sus propiedades superficiales han sido descritas como un amortiguador ácido-base, debido a sus grupos hidroxilos superficiales (-OH). Su punto isoeléctrico oscila entre los pH 4,5 y 6,8; y a los 1,5 forma un catión estable (Matijevic *et al.*, 1977).

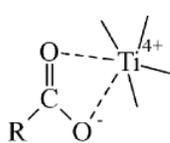
Varios investigadores han desarrollado membranas para OI con incorporación de nanopartículas de dióxido de titanio, sumergiendo membranas TFC en una solución coloidal de TiO<sub>2</sub> previamente dispersada en un baño ultrasónico (Kim *et al.*, 2003; Kwak *et al.*, 2001). Se reportó que la incorporación de las nanopartículas a la superficie de las membranas poliméricas con grupos COOH, sería a través de dos mecanismos distintos de interacción: el primero sería que el TiO<sub>2</sub> se enlazaría con dos átomos de oxígenos del grupo carboxilo (COO-) mediante una coordinación bidentada con el catión Ti<sup>4+</sup>, como se esquematiza en la Ilustración 7b.

El segundo mecanismo de interacción sería mediante un puente de hidrógeno entre el grupo carbonilo de la superficie de la red polimérica y un grupo hidroxilo de la superficie de la estructura cristalina del dióxido de titanio, como se esquematiza en la Ilustración 7c (Kim *et al.*, 2003; Kwak & Kim, 2001).

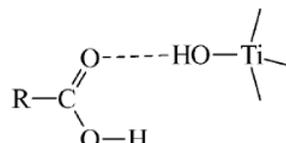
La incorporación de nanopartículas en las membranas comerciales TFC es una metodología simple, que permite producir un nuevo tipo de membranas híbridas para OI con mejoramiento en sus capacidades anti-incrustantes verificadas (Kim *et al.*, 2003; Kwak *et al.*, 2001). Sin embargo, el método es vulnerable a la desorción de las partículas de  $\text{TiO}_2$  de la matriz polimérica, y por tanto, a la disminución de concentración de ellas en la superficie de las membranas.



a. Esquema red polimérica de poliamida en membranas TFC.



b. Coordinación bidentada entre carboxilo y  $\text{Ti}^{4+}$



c. Puente de hidrógeno entre grupo carbonilo y grupo hidroxilo de superficie de  $\text{TiO}_2$

Ilustración 7: Esquemas de coordinación de dióxido de titanio con red polimérica de poliamida en membranas TFC [modificado de (Kim *et al.*, 2003)].

Lee *et al.* reportaron la incorporación *in situ* de nano partículas de dióxido de titanio en membranas de poliamida mediante la síntesis vía polimerización interfacial. La formación de la poliamida ocurrió en la interface entre la fase acuosa compuesta por MPD y la fase orgánica formada por TMC, en la que, se dispersaron homogéneamente partículas de  $\text{TiO}_2$  en 1,1-dicloro-1-fluoretano. La incorporación de las nanopartículas fue confirmada por microscopia de barrido electrónico (SEM), espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) y difracción de rayos X (XRD). Además, se estudiaron los efectos de distintas condiciones de preparación, como tiempo y temperatura de curado. La membrana que fue curada a  $70^\circ\text{C}$  por 5 minutos mostró el mayor valor de rechazo a sales, en más de 95% con respecto a la cantidad de  $\text{MgSO}_4$  y un flujo de permeado de  $9,1 \text{ L/m}^2\text{hr}$ . Esto debido a que, la reacción de entrecruzamiento en la polimerización interfacial a altas temperaturas produce estructuras de membranas densas y más rígidas.

Finalmente los autores concluyeron que la incorporación de nano partículas de  $\text{TiO}_2$  en la poliamida produce un incremento del flujo de permeado debido al mejoramiento de la hidrofiliidad de las membranas (Lee *et al.*, 2008).

La metodología utilizada por Lee y sus colaboradores, produce el confinamiento de las nanopartículas tanto en la superficie de la capa de poliamida como también, cubiertas por cadenas de ella. Asegurándose que la interacción de las partículas sea perdurable en el tiempo, en comparación a la adsorción por recubrimiento.

Las metodologías antes descritas por Kwak *et al.*, Kim *et al.* y Lee *et al.*, tienen una deficiencia en cuanto a lograr un esparcimiento homogéneo de las nanopartículas de dióxido de titanio. Debido a que, es muy difícil mantener buenas dispersiones del metal hidrófilo en disolventes orgánicos no polares o soluciones acuosas, durante los procesos de síntesis de membranas (Emadzadeh *et al.*, 2014).

Yang Y. *et al.* agregaron el dióxido de titanio en la solución casting para sintetizar membranas de polisulfona para ultrafiltración, logrando dispersiones homogéneas. Previo a la preparación de solución casting, se modificó la superficie de las nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  con SDS para evitar la agregación del metal y aumentar su dispersión. La adición de las nanopartículas resultó en un incremento del número de poros en la superficie de la membrana, en comparación con las membranas de polisulfona tradicionales. Los cambios en la morfología del soporte de polisulfona podrían atribuirse a la rápida tasa de cambio entre el disolvente orgánico (NMP) y no disolvente (agua), durante el proceso de inversión de fase. En comparación con la solución precursora de polisulfona tradicional, la adición de nanopartículas hidrófilas de  $\text{TiO}_2$  en la solución facilitaría la difusión del agua, del baño de coagulación, en la película de polímero fundido, provocando la formación de huecos en forma de dedos largos y la mejora de la porosidad global del soporte (Emadzadeh *et al.*, 2013; Emadzadeh *et al.*, 2014; Razmjou *et al.*, 2011). Sin embargo, altas concentraciones de dióxido de titanio (mayores a 3%) inducen un fenómeno aparentemente de agregación, produciendo un aumento considerable de poros en la superficie alrededor de los aglomerados del metal. Las micrografías de corte transversal ilustraron una morfología de *macrovoids* (poros) que crecen a bajas concentraciones de partículas, pero que desaparecen para concentraciones mayores al 3% del metal. Finalmente los autores concluyeron por medio de los análisis XRD, DSC y esfuerzo mecánico que existen interacciones entre el polímero y las nano partículas de  $\text{TiO}_2$  (Y. Yang *et al.*, 2007).

Un posible mecanismo de interacción entre las nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  y la polisulfona sería, por medio de puentes de hidrógenos entre los grupos hidroxilos superficiales de la Titania y el átomo de oxígeno del grupo S=O (Emadzadeh *et al.*, 2014). Esta propuesta de interacción, corresponde a una analogía de uno de los tipos de coordinación entre el polímero de poliamida y el dióxido de titanio (Ilustración 7).

Se han realizado una vasta variedad de investigaciones sobre adsorciones de compuestos surfactantes y metales oxidados, para prevenir la aglomeración o inducir su auto organización,

cuando las partículas de metales interactúan con otras moléculas o materiales (Kickelbick & Schubert, 2003). La forma en cómo interactúan las moléculas surfactantes y los metales oxidados dependen de la naturaleza superficial del metal. Algunos modelos propuestos sugieren interacciones del tipo electrostáticas, enlaces covalentes, formaciones de bicapas o micelas a altas concentraciones. El dióxido de titanio es un metal oxidado, como se mencionó anteriormente, con problemas de dispersión en soluciones acuosas y disolventes orgánicos no polares. De hecho, su suspensión en agua es más estable en condiciones ácidas que en básicas, ya que, las nano partículas de dióxido de titanio tienden a tener carga positiva en su superficie (Dunphy Guzman *et al.*, 2006).

En la literatura se ha reportado que la interacción entre especies sulfatas, como es el caso del SDS, con la superficie del dióxido de titanio será a través de coordinaciones bidentadas, tras tratamientos a altas temperaturas, mientras que a temperaturas menores a 200°C solo se han encontrado interacciones del tipo electrostáticas (Amin *et al.*, 2009).

De acuerdo a los estudios desarrollados por Raza *et al.*, y en base a los resultados obtenidos del análisis FTIR, los investigadores propusieron que el modelo de interacción entre el SDS y nanopartículas de dióxido de titanio sería del tipo electrostática entre las cargas negativas del sulfato y la cargas positivas superficiales de  $\text{TiO}_2$  (ver Ilustración 8), la cual se destruye a altos valores de pH (Raza *et al.*, 2014). La interacción entre el sufractante SDS y las nanopartículas de  $\text{TiO}_2$ , permitiría que estas ultimas no se agregaran, debido a que, la molecula sufractante por su larga cadena radical, provocaría impedimentos estéricos entre las partículas de dióxido de titanio.

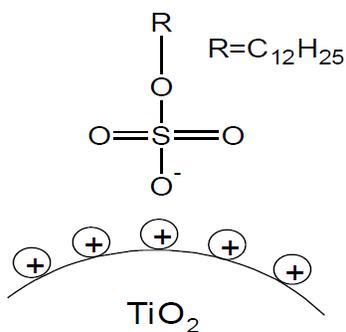


Ilustración 8: Esquema de interacción electrostática entre SDS y superficie de nano partículas de dióxido de titanio [Modificado de (Raza *et al.*, 2014)].

# Capítulo 4

---

## 4 Metodología

En el presente capítulo se presentan primeramente, las herramientas utilizadas en el análisis químico y morfológico de las membranas sintetizadas. Segundo, se detallan las metodologías seguidas para la síntesis de membranas para OI con incorporación de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  en distintas configuraciones, las cuales fueron optimizadas en etapas previas a este trabajo. Finalmente, se detallan los procedimientos para las biológicas que incluyeron: protocolo para conteo de unidades formadoras de colonias y test de adherencia bacteriana.

### 4.1 Herramientas utilizadas

#### 4.1.1 Difracción de Rayos X (XRD)

La caracterización por difracción de rayos X (XRD) permite identificar la fase cristalina de un material con un alto grado de certidumbre, en el sentido que el espectro XRD es único para cada material. Además proporciona información adicional como orientación cristalina, parámetros de red, nivel de esfuerzos residuales, tamaño de cristal, entre otros. El fundamento de esta técnica reside en el fenómeno conocido como dispersión de una radiación X cuando incide sobre la materia. Este fenómeno consiste en que parte de la radiación X incidente se desvía de su dirección original por interacción con el material irradiado (Correa & Aguirre, 2014).

Con la técnica de difracción de rayos X se determinó la cristalinidad de  $\text{TiO}_2$  una vez incorporadas en las membranas, evaluándose mediante la comparación de las intensidades de sus reflexiones principales con las de muestras de referencia obtenidas (Measurement, 2012).

Las medidas de las muestras de membranas, se realizaron en un difractor Bruker D8 Advance utilizando una fuente de Cu sin requerimiento de mono cromado. Además, se utilizó un detector lineal Lynxeye con geometría  $\theta$ - $2\theta$ , un filtro de níquel para la línea  $K\alpha_1$  del cobre, potencia de 40kV e intensidad de corriente de 30mA. Estas mediciones se llevaron a cabo en Laboratorio de Cristalografía en las dependencias de la Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas de la Universidad de Chile.

#### 4.1.2 Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier.

La absorción en el infrarrojo se produce por interacción de la radiación incidente con los niveles vibracionales de las moléculas. La intensidad de la absorción depende de las variaciones que produce la oscilación en el momento dipolar. Según el fenómeno espectroscópico que

provoca la absorción de energía por parte de la materia, podemos dividir esta región en tres zonas: infrarrojo cercano, medio y lejano.

Según la estructura que presente una molécula (lineal o angular), existen varios tipos fundamentales de vibración. Entre estos modos fundamentales cabe destacar las vibración de tensión (cambian las longitudes de los enlaces), las vibraciones de flexión en el plano (cambian los ángulos de enlace) y las vibraciones de flexión fuera del plano (un átomo oscila a través del plano definido por, al menos, tres átomos vecinos). Así mismo, las frecuencias de vibración dependerán de la constante de fuerza de los enlaces entre los átomos y las masas de los mismos. Cada uno de los modos normales de vibración está asociado a una variación de energía potencial y consecuentemente a un conjunto de niveles energéticos (Correa & Aguirre, 2014).

En resumen, cada tipo de enlace transmite energía según su tipo de vibración, por lo que el análisis FTIR permitió determinar la formación de la capa de poliamida mediante, el conocimiento previo de, las longitudes de ondas asociadas a sus enlaces característicos. Los análisis se realizaron en el espectrofotómetro Nicolet, modelo iS10 ubicado en las dependencias del Centro de Ingeniería de Materiales y Nanotecnología, del Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas (IVIC).

#### **4.1.3 Microscopía electrónica de barrido, SEM y espectroscopia de energía dispersa por rayos X, EDX**

El fundamento del SEM radica en que los electrones emitidos por un cátodo de tungsteno pasan a través de una columna en la que se ha hecho un vacío de alrededor de  $10^{-7}$  Torr. En ella, el haz inicial es concentrado por una serie de lentes electromagnéticas que disminuyen su diámetro desde 25.000 a 50.000nm hasta unos 10nm, es decir el haz de electrones se hace casi puntual. Al mismo tiempo, la intensidad de corriente aumenta desde unos  $10^{-14}$  A hasta  $10^{-10}$ - $10^{-12}$  A. Esta disminución en la intensidad implica una menor cantidad de electrones primarios ya que la intensidad inicial de  $10^{-14}$  A supone una emisión de 1015 e<sup>-</sup>/s, mientras que en la definitiva, de  $10^{-12}$  A es de 6,106 e<sup>-</sup>/s. El haz electrónico con estas últimas características, es decir puntual, es desplazado sobre toda la superficie de la muestra a modo de un pincel que barrerá la muestra con continuas idas y venidas. Esta movilidad del haz se consigue gracias a un sistema de bobinas de barrido situadas en la columna del instrumento.

En la interacción del haz electrónico con la superficie de la muestra se producen e<sup>-</sup> secundarios que, tras ser captados por un detector, son amplificados o, dicho de otro modo, una amplificación de la información sobre la muestra suministrada de dichos e<sup>-</sup>. Los e<sup>-</sup> secundarios, finalmente, previo paso por un video-amplificador, son dirigidos hacia un tubo semejante a un osciloscopio de rayos catódicos sobre cuya, pantalla se producirá la imagen (Renau-Piqueras & Faura, 1965). Para realizar el análisis es necesario que las muestras sean conductoras, de lo contrario, las muestras deben ser recubiertas con una película delgada de un material conductor (Carbono, Plata o Cromo).

La interacción de la radiación con la superficie de la muestra también produce radiaciones del tipo rayos X que pueden ser recogidas por un detector (cristal de silicio). La absorción individual de cada rayo X genera un fotoelectrón que lleva a la formación de un par hueco-electrón y este forma un pulso de carga. Un amplificador convierte los pulsos de carga en pulsos de voltaje, y este se amplifica y se convierte en un histograma en el que se representa la intensidad vs energía, lo que permite determinar con precisión la naturaleza y cantidad de los elementos presentes en la muestra. Este análisis adicional del SEM se conoce como Espectroscopia de Energía Dispersa por rayos X (EDX). La desventaja de esta técnica radica en que las intensidades de las radiaciones son pequeñas y la resolución energética es baja, por tanto, dificulta la identificación de ciertos elementos.

Gracias a esta técnica, se analizaron la morfología y composición elemental de las superficies de las membranas sintetizadas. Además, a las membranas soportadas en polisulfona de elaboración propia (PSL) se les realizó una fractura transversal tras ser sumergidas en nitrógeno líquido por una hora, que permitió estudiar su morfología y composición a lo largo del corte. Las membranas soportadas en polisulfona de origen comercial (PSC) no pudieron ser fracturadas debido a la presencia de poliéster en su estructura, el cual otorga mayor resistencia a esfuerzos de corte a la capa de polisulfona, impidiendo así su fractura.

Los análisis se realizaron en el microscopio electrónico de barrido INSPECT F-50 de la compañía FEI y el espectrómetro EDAX modelo APOLLO-X (sistema Microanálisis y software Genesis V6.33 del 16 de marzo del 2012, TEAM V3.02), los cuales se encuentran en las dependencias del Centro de Ingeniería de Materiales y Nanotecnología, del Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas (IVIC).

#### 4.1.4 Microscopia de Fuerza Atómica, AFM.

El microscopio de fuerza atómica (AFM, de sus siglas en inglés Atomic Force Microscope) es un instrumento mecano-óptico capaz de detectar fuerzas del orden de los nanonewtons. Al rastrear una muestra, es capaz de registrar continuamente su topografía mediante una sonda o punta afilada de forma piramidal o cónica. La sonda va acoplada a un listón o palanca microscópica muy flexible de sólo unos 200 $\mu$ m. En la se esquematiza el funcionamiento de un microscopio de AFM.

El principio de funcionamiento del AFM se basa en la Ley de Hooke (ver la Ecuación 1). Un resorte de constante elástica conocida es comprimido por una fuerza F arbitraria. La compresión  $\Delta z$  del resorte es una medida directa de la fuerza ejercida. El resorte utilizado en el AFM es una micropalanca flexible que típicamente posee una rigidez de 0,01N/m a 50N/m. Si una punta muy afilada se adjunta a la micropalanca, es posible medir la fuerza de interacción entre la punta y la muestra a través de la flexión de dicha micropalanca (López *et al.*, 2014).

$$F_z = k\Delta z$$

*Ecuación 1: expresión matemática para Ley de Hooke.*

El microscopio de fuerza atómica puede realizar dos tipos de medidas: imagen y fuerza. En el modo de imagen la superficie es barrida en el plano de la superficie (x-y) por la punta. Durante el barrido la fuerza interatómica entre los átomos de la punta y los átomos en la superficie muestral provoca una flexión del listón. Esta flexión es registrada por un sensor adecuado (normalmente balanza óptica) y la señal obtenida se introduce en un circuito o lazo de realimentación. Este último controla un actuador piezoeléctrico que determina la altura (z) de la punta sobre la muestra de forma que la flexión del listón se mantenga a un nivel constante (Normalmente introducido por el operador). Representando la altura de la punta (z) frente a su posición sobre la muestra (x, y) es posible trazar un mapa topográfico de la muestra  $z=z(x, y)$ . La fuerza interatómica se puede detectar cuando la punta está muy próxima a la superficie de la muestra (López *et al.*, 2014).

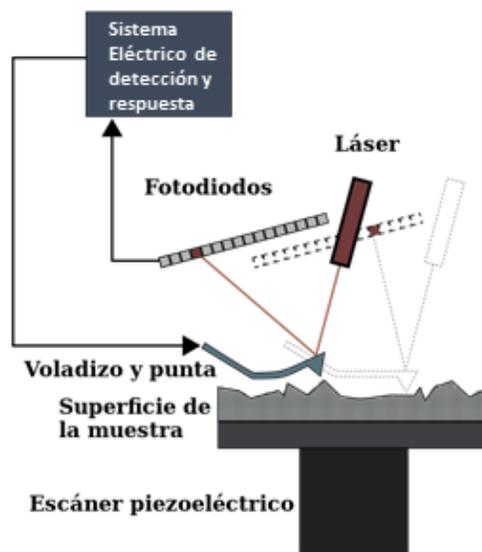


Ilustración 9: Diagrama de mecanismo de funcionamiento de microscopio de AFM [modificado de (López *et al.*, 2014)].

En medidas de fuerza la punta se hace oscilar verticalmente mientras se registra la flexión del listón. La medida se expresa entonces representando fuerza (F) frente a altura (z) sobre la muestra. Las medidas de fuerza son útiles en estudios de fuerzas de adhesión y permiten estudiar a nivel de una sola molécula interacciones específicas entre moléculas (ej.: interacción antígeno-anticuerpo, interacción entre hebras complementarias de ADN) o interacciones estructurales de las biomoléculas (plegado de proteínas) así como caracterizar la elasticidad de polímeros. También es útil en estudios de identificación de materiales blandos (polímeros) que permitan caracterizar propiedades elásticas de la muestra como el módulo de elasticidad o visco-elásticas (López *et al.*, 2014).

El microscopio de fuerza atómica se utilizó para determinar la rugosidad de las superficies de las membranas sintetizadas.

## 4.2 Procedimientos

### 4.2.1 Modificación de Dióxido de Titanio con Dodecil Sulfato de Sodio (SDS).

- Agregar 1gr de  $\text{TiO}_2$  en 190ml de agua destilada, bajo fuerte agitación.
- Preparar solución de dodecil sulfato de sodio: agregar 1,4gr de SDS en 5ml de agua destilada y 5ml de etanol, bajo agitación.
- Agregar solución de SDS gota a gota en dispersión de  $\text{TiO}_2$  bajo fuerte agitación.
- Agitar fuertemente por 24hr.
- Separar por centrifugación a 10.000 RPM por 15 min.
- Lavar 4 veces con agua destilada.
- Masar vaso precipitado y trasvasijar el sólido sedimentado.
- Secar por 12hr a  $60^\circ\text{C}$ .

### 4.2.2 Síntesis de Membranas TFC

A continuación se detallan los procedimientos para síntesis de membranas con incorporación de nanopartículas:  $\text{TiO}_2$  o  $\text{TiO}_2$ -SDS en la capa poliamida o en el soporte de polisulfona. En la sección Anexo 0: Matrices de experimentos, se presenta un resumen de las metodologías y la nomenclatura utilizada para nombrar a las membranas sintetizadas.

La configuración expuesta en la Ilustración 10a corresponde a las membranas sintetizadas según los procedimientos de los Casos 1 y 2. Para el Caso 3 su configuración corresponde a la esquematizada en la Ilustración 10b.

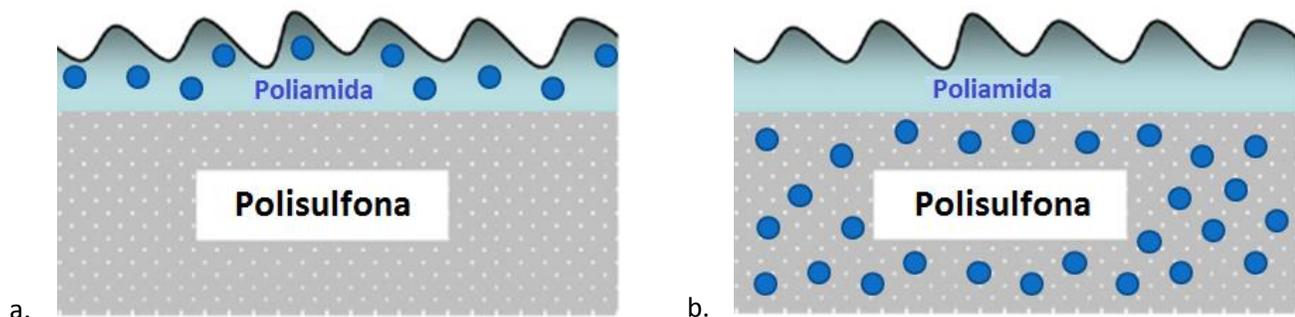


Ilustración 10: Configuraciones de membranas sintetizadas. En (a) poliamida con incorporación de nanopartículas, sobre soporte de polisulfona de origen comercial o de elaboración propia. En (b) poliamida sobre soporte de polisulfona de elaboración propia, al que se le incorporaron nanopartículas.

#### 4.2.2.1 Caso 1: Síntesis de membranas TFC para OI con incorporación de nanopartículas de $\text{TiO}_2$ o $\text{TiO}_2$ -SDS en la capa densa de poliamida, sobre soporte de polisulfona comercial.

- Preparar solución acuosa de MPD en agua al 2% p/p.
- Añadir a la solución acuosa, 1,5% p/p de  $\text{TiO}_2$  o  $\text{TiO}_2$ -SDS.
- Sonicar solución MPD/nanopartícula al 1,5% por 1 hora.
- Preparar solución orgánica de TMC en hexano al 0,1% p/p.

- Verter sobre soporte de polisulfona, solución MPD/nanopartícula. Dejar sumergido el soporte por 2 minutos. Retirar. Luego, sumergir por 60 segundos en solución TMC/Hexano y finalmente, retirar.
- Curar a 75°C por 8 minutos.
- Lavar durante 60 segundos.

#### ***4.2.2.2 Caso 2: Síntesis de membranas TFC para OI con incorporación de nano partículas de TiO<sub>2</sub> o TiO<sub>2</sub>-SDS en la capa densa de poliamida, sobre soporte de polisulfona sintetizado en laboratorio.***

- Síntesis de soporte de polisulfona.
  - Disolver polisulfona en solución DMF/NMP, según la relación 16% p/p, con agitación durante 2 horas a 50°C.
  - Dispersar solución casting sobre placa de vidrio utilizando un cuchillo con 200µm de espesor.
  - Realizar baño de coagulación en agua destilada durante 1 min.
  - Lavar en agua durante 24 horas.
  - Secar por 24 horas.
- Síntesis de capa densa de poliamida con incorporación de nanopartículas sobre soporte de polisulfona.
  - Preparar solución acuosa de MPD en agua al 2% p/p.
  - Añadir a la solución acuosa, 1,5% p/p de TiO<sub>2</sub> o TiO<sub>2</sub>-SDS.
  - Sonicar solución MPD/nanopartícula por 1 hora.
  - Preparar solución orgánica de TMC en hexano al 0,1% p/p.
  - Verter sobre soporte de polisulfona, solución MPD/nanopartícula. Dejar sumergido el soporte por 2 minutos. Retirar. Luego, sumergir por 60 segundos en solución TMC/Hexano y finalmente, retirar.
  - Curar a 75°C por 8 minutos.
  - Lavar durante 60 segundos.
  - Secar por 24 horas.

#### ***4.2.2.3 Caso 3: Síntesis de membranas TFC para OI con incorporación de nano partículas de TiO<sub>2</sub> o TiO<sub>2</sub>-SDS en el soporte de polisulfona.***

- Síntesis de soporte de polisulfona con incorporación de nanopartículas.
  - Disolver la polisulfona en solución DMF/NMP según la relación 16% p/p, con agitación durante 2 horas a 50°C.
  - Incorporar a la solución casting 1,5% p/p de TiO<sub>2</sub> o TiO<sub>2</sub>-SDS.
  - Sonicar durante 1 hora a 50°C.
  - Dispersar la solución casting sobre placa de vidrio, utilizando un cuchillo con 200µm de espesor.
  - Realizar baño de coagulación en agua destilada durante 60 segundos.

- Lavar en agua durante 24 horas.
  - Secar por 24 horas.
- b. Síntesis de capa de poliamida sobre soporte de polisulfona modificado.
- Preparar solución acuosa de MPD en agua al 2% p/p
  - Preparar solución orgánica TMC en hexano al 0,1% p/p
  - Verter solución acuosa de MPD sobre soporte de polisulfona modificado, dejar sumergido por 2 minutos. Retirar. Luego, sumergir soporte en solución orgánica de TMC durante 60 segundos y finalmente, retirar.
  - Curar a 75°C por 8 minutos.
  - Lavar durante 60 segundos.
  - Secar por 24 horas.

#### 4.2.3 **Conteo de colonias viables sobre placa (Prueba anti-bactericida)**

##### 4.2.3.1 **Preparación buffer PBS a pH 7,4**

En agua destilada agregar:

- Cloruro de sodio (NaCl) para lograr concentración de 8 gr/L.
- Cloruro de potasio (KCl) para lograr concentración de 0,2 gr/L.
- Fosfato ácido de sodio ( $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ) para alcanzar concentración de 1,44 gr/L.
- Fosfato di ácido de potasio para lograr concentración de 0,25 gr/L.

##### 4.2.3.2 **Preparar cultivo de *Eschericcia coli***

- Preparar medio de cultivo TBS: caldo de triptona y soja.
- Autoclavar por 15 min a 121°C.
- Inocular 5ml de medio TBS con colonia de *E. coli* extraída de cepario.
- Incubar por 18hr a 30°C con agitación.

##### 4.2.3.3 **Cultivos con membranas**

- Cortar membranas a 2x2 cm
- Inocular 10ml de medio PBS con 100µl de cultivo de *E. coli*, para obtener una concentración celular de  $10^7$  ufc/ml.
- Introducir membrana al medio PBS inoculado.
- Incubar por 4hr a 30°C, con agitación 400 rpm.

##### 4.2.3.4 **Preparación placas de cultivo con agar.**

- Preparar medio LB en agua destilada, a una concentración de 40 g/L.
- Autoclavar.
- Colocar 30ml de medio en cada placa de cultivo.
- Dejar enfriar.

#### 4.2.3.5 *Conteo de colonias*

- Realizar serie de diluciones de mix célula-membrana, hasta tener el factor de dilución  $10^{-7}$ .
- Sembrar 100µl de diluciones en placas (factores de dilución  $10^{-6}$  y  $10^{-7}$ )
- Incubar en estufa a 35°C por 18hr.
- Contar colonias.
- Calcular unidades formadoras de colonias por ml.
- Calcular tasa de muerte bacteriana.

#### 4.2.4 **Pruebas anti-adhesión bacteriana.**

- Preparar cultivos de bacterias según se indicó en el procedimiento *Preparar cultivo de Eschericcia coli*.
- Cultivar trozos de membranas de 1x1cm en suspensión de bacterias a 30°C, bajo agitación por 4 horas.
- Remover membranas de suspensión y lavar con buffer PBS.
- Fijar bacterias adheridas a membranas sumergiendo los trozos de estas en solución de PBS con formaldehído al 4% v/v. Almacenar por 1 hora a -4°C.
- Añadir marcador fluorescente 4',6-diamino-2-fenilindol (DAPI) a las superficies de los trozos de membranas, por 5 min en oscuridad.

Las muestras de membranas tratadas fueron montadas en porta objetos y observadas con un microscopio de epifluorescencia Zeiss AxioLAB modelo A1 ubicado en el Laboratorio de Biohidrometalurgia, perteneciente a la Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas, Universidad de Chile. Las células adheridas fueron contadas y para finalmente calcular la densidad celular por unidad de área.

# Capítulo 5

---

## 5 Resultados y Discusiones

En este capítulo, se presentarán los resultados obtenidos sobre composición química y morfología de las membranas tipo TFC sintetizadas, según las metodologías antes descritas. Además, se presentaran los resultados de los ensayos biológicos que sirvieron para dilucidar la capacidad anti-bioincrustante de las membranas sintetizadas.

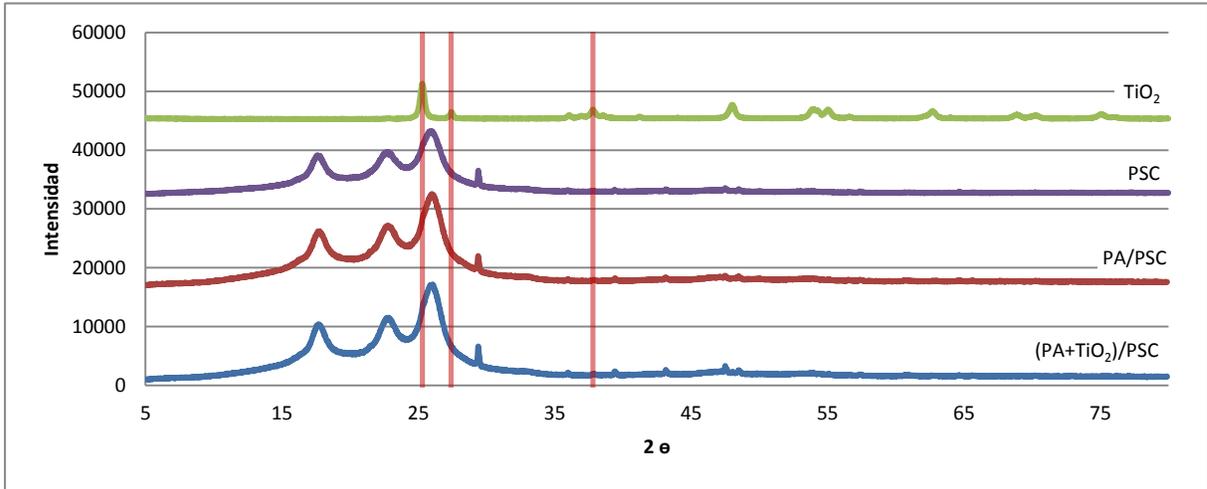
### 5.1 Espectros de difracción por rayos X (XRD)

El objetivo de este análisis, fue corroborar las fases cristalinas del dióxido de titanio tras su incorporación en las membranas, para lo cual, se graficaron los espectros de cada membrana junto con el espectro del dióxido de titanio utilizado. En Figura 1, se exponen los espectros XRD para las membranas: (a) poliamida con nanopartículas sobre polisulfona de origen comercial (PA+TiO<sub>2</sub>/PSC), (b) poliamida con nanopartículas sobre polisulfona de elaboración propia (PA+TiO<sub>2</sub>/PSL) y (c) poliamida sobre polisulfona, a la cual se le agregaron nanopartículas (PA/PSL+TiO<sub>2</sub>).

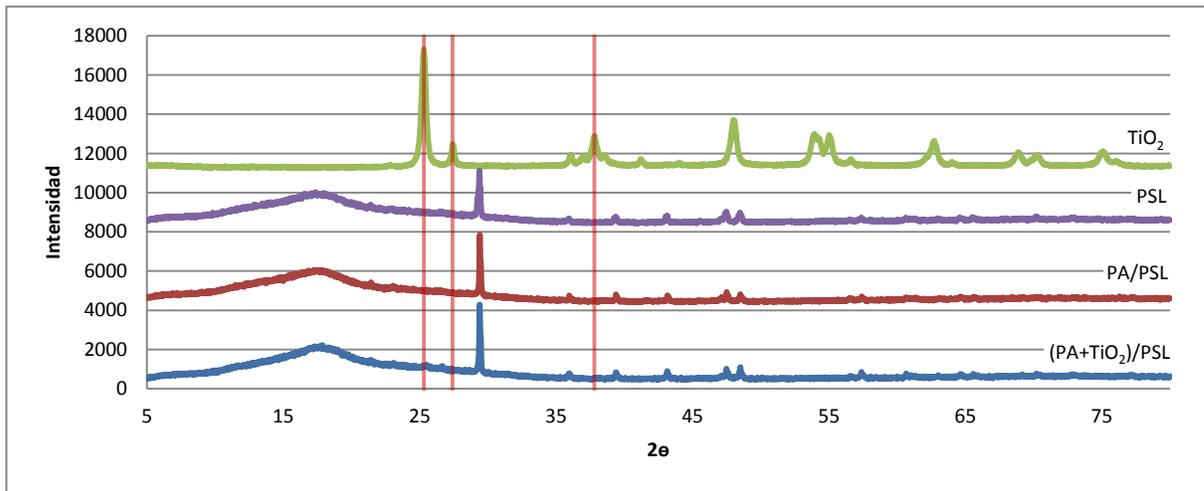
Como se mencionó anteriormente, para la síntesis de membranas se empleó dióxido de titanio modificado con SDS, con la intención de mejorar la dispersión de las nanopartículas en las soluciones a las que fueran incorporadas (solución de MPD o solución casting). En la Figura 2, se exponen los espectros XRD para las membranas: (a) poliamida con nanopartículas modificadas sobre polisulfona de origen comercial (PA+TiO<sub>2</sub>-SDS/PSC), (b) poliamida con nanopartículas modificadas sobre polisulfona de elaboración propia (PA+TiO<sub>2</sub>-SDS/PSL) y (c) poliamida sobre polisulfona, a la cual se le agregaron nanopartículas modificadas (PA/PSL+TiO<sub>2</sub>-SDS).

En los seis espectros se marcaron con líneas rojas los ángulos de difracción característicos de las fases cristalinas del dióxido de titanio: anatasa y rutilio, previamente identificados en 37,5 ° y 25,5°; respectivamente (Measurement, 2012).

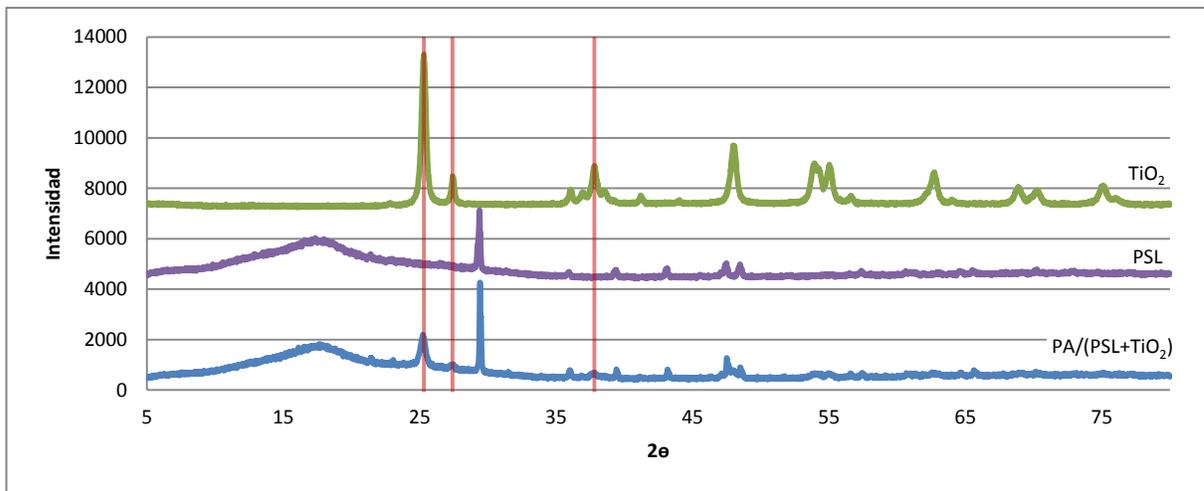
En las Figuras 1 y 2, se observaron los picos principales de las fases cristalinas del dióxido de titanio: anatasa y rutilio. Cuando se incorporaron las nanopartículas de TiO<sub>2</sub> en la capa de poliamida (PA) o polisulfona (PS), no se muestran cambios en las fases cristalinas del metal, por tanto, se descartan posibles transiciones de fases de este, tras su incorporación durante la formación de los polímeros PA o PS.



a.

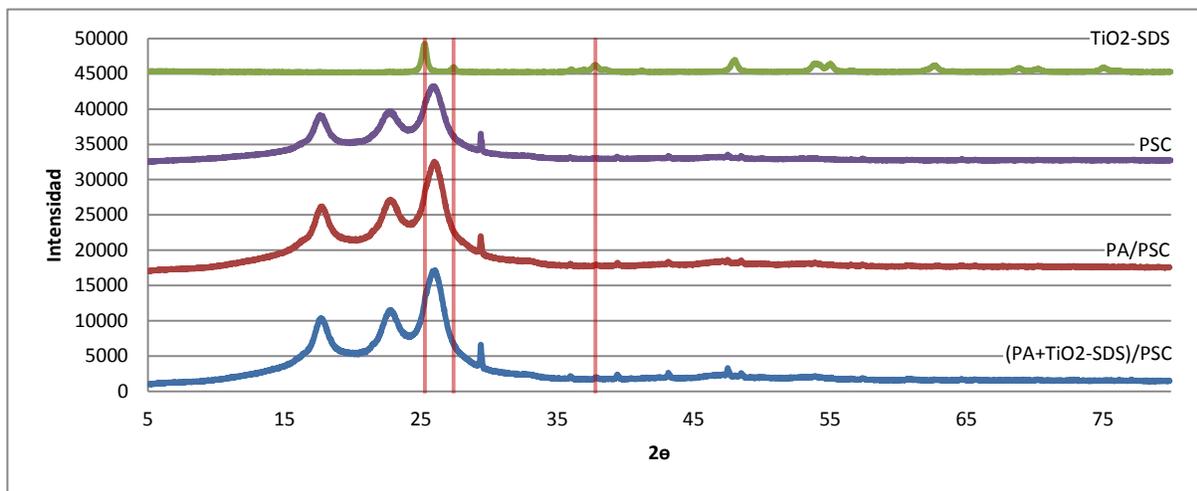


b.

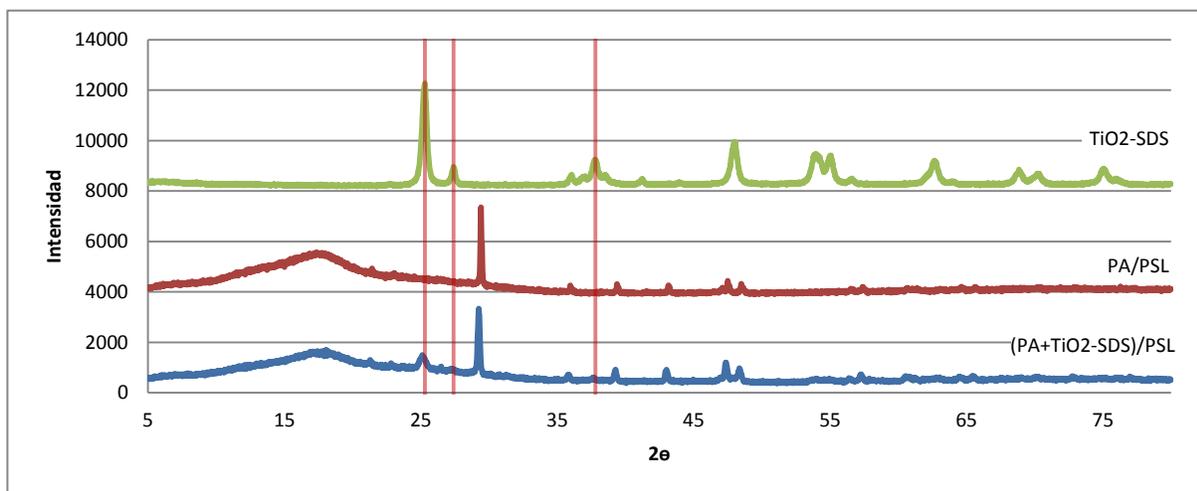


c.

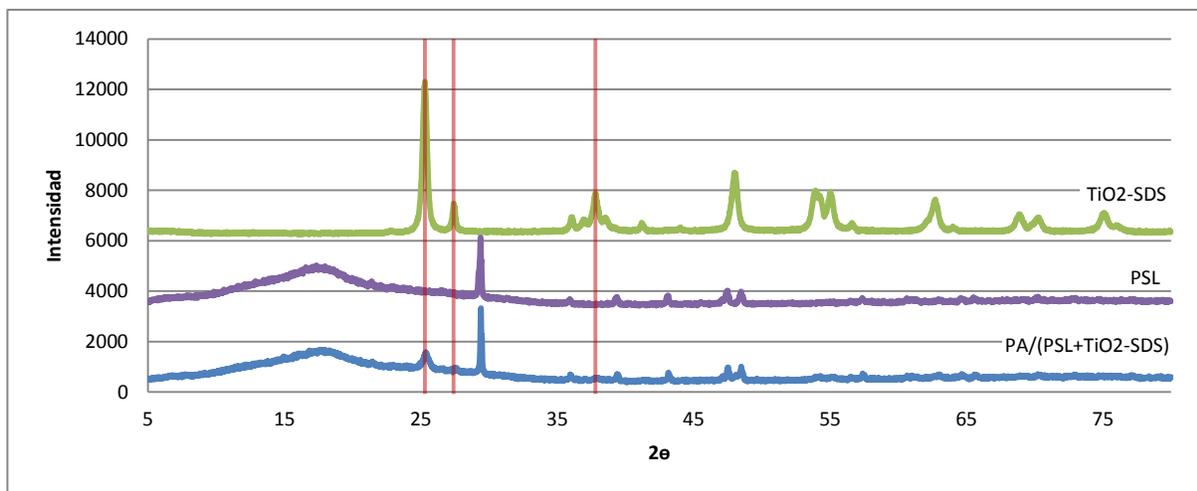
Figura 1: Espectros de XRD para membranas compuestas por (a) poliamida con incorporación de dióxido de titanio sobre soporte de polisulfona de origen comercial,  $(PA+TiO_2)/PSC$ . (b) poliamida con incorporación de dióxido de titanio sobre soporte de polisulfona de elaboración propia,  $(PA+TiO_2)/PSL$ . (c) poliamida sobre soporte de polisulfona de con incorporación de dióxido de titanio,  $PA/(PSL+TiO_2)$ .



a.



b.



c.

Figura 2: Espectros de XRD para membranas compuestas por (a) poliamida con incorporación de  $\text{TiO}_2\text{-SDS}$  sobre soporte de polisulfona de origen comercial,  $(\text{PA}+\text{TiO}_2\text{-SDS})/\text{PSC}$ . (b) poliamida con incorporación de  $\text{TiO}_2\text{-SDS}$  sobre soporte de polisulfona de elaboración propia,  $(\text{PA}+\text{TiO}_2\text{-SDS})/\text{PSL}$ . (c) poliamida sobre soporte de polisulfona con incorporación de  $\text{TiO}_2\text{-SDS}$ ,  $\text{PA}/(\text{PSL}+\text{TiO}_2\text{-SDS})$ .

Las membranas que fueron sintetizadas completamente en el laboratorio (PSL), presentan un pico de intensidad atribuido al porta muestra del equipo, el cual provoca una intensidad marcada en los  $29,4^\circ$  correspondiente a carbonato cálcico, compuesto utilizado para fijar las membranas analizadas al porta muestra del equipo. En el caso de las membranas que fueron sintetizadas utilizando como capa soporte polisulfona comercial (PSC), los picos de mayor intensidad en los ángulos  $25,3^\circ$  y  $27,4^\circ$  correspondientes a las fases cristalinas: anatasa y rutilio, respectivamente, se solapan con el espectro asociado a la polisulfona comercial, para el cual se desconoce su composición al estar protegido por patentes.

Cabe mencionar que se verificó que el espectro de estructura cristalina del  $\text{TiO}_2$  no fuera modificado al funcionalizarlo con SDS, lo cual es observable en Figura 3.

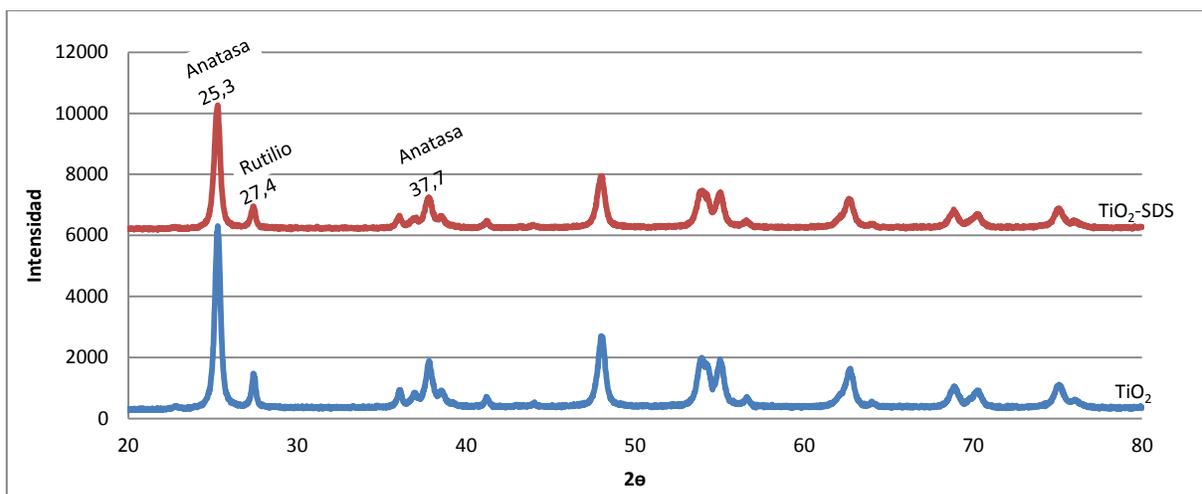


Figura 3: Espectros de difracción de rayos X para las nanopartículas de dióxido de titanio y nanopartículas de dióxido de titanio modificado con SDS.

## 5.2 Espectros Infrarrojos por Transformada de Fourier (FTIR).

El análisis FTIR fue realizado para obtener los espectros de vibración de los enlaces presentes en las membranas sintetizadas. En específico, se buscaban las longitudes de ondas para los enlaces característicos de la capa densa de poliamida, los cuales se enlistan en la Tabla 2.

Tabla 2: Longitudes de ondas para enlaces característicos de poliamida (Lee et al., 2008)(Rajaeian et al, 2013).

| Enlace  | Longitud de onda [ $\text{cm}^{-1}$ ] |
|---|---------------------------------------|
| C-N   | 1407                                  |
| Deformación en el plano de aminas primarias (N-H) | 1541                                  |
| Anillos aromáticos (C=O)                          | 1610                                  |
| C=O   | 1660                                  |

En las Figura 4a, 4b y 4c, se muestran las gráficas para los espectros de las membranas a las que se les incorporó dióxido de titanio. Para los casos: (a) capa de poliamida con dióxido de titanio sobre soporte de polisulfona de origen comercial, (PA+TiO<sub>2</sub>)/PSC, (b) capa de poliamida con dióxido de titanio sobre soporte de polisulfona de elaboración propia, (PA+TiO<sub>2</sub>)/PSL y (c) capa de poliamida sobre soporte de polisulfona, al cual se le incorporó dióxido de titanio, PA/(PSL+TiO<sub>2</sub>); se observan intensidades de transmitancias en las longitudes de ondas correspondientes a los enlaces N-H, C=O y anillos aromáticos. Los cuales, corresponden a los enlaces característicos de la estructura polimérica de la capa de poliamida (ver la Ilustración 6), por tanto, con este análisis se logró demostrar que existe una capa de poliamida en las superficies de las membranas sintetizadas.

Para las membranas sintetizadas con incorporación de TiO<sub>2</sub> modificado con SDS, se presentan los espectros infrarrojos en Figura 5. Para los casos (a): poliamida con nanopartículas modificadas sobre el soporte de origen comercial, (PA+TiO<sub>2</sub>-SDS)/PSC, (b): poliamida con nanopartículas modificadas sobre soporte de polisulfona de elaboración propia, (PA+TiO<sub>2</sub>-SDS)/PSL, y (c): poliamida sobre soporte de polisulfona de elaboración propia con incorporación de nanopartículas modificadas; se observaron picos de transmitancias a los 1541, 1610 y 1660  $\text{cm}^{-1}$  correspondientes a los enlaces N-H, C=O y anillos aromáticos, respectivamente. Lo cual demuestra, que también se logró sintetizar una capa de poliamida sobre el soporte poroso.

En los casos que se utilizó un soporte de polisulfona de origen comercial (PSC) se hace distintiva la amplitud de transmitancia a los 1407  $\text{cm}^{-1}$ , longitud asociada al enlace C-N, para los espectros de las membranas con poliamida (curvas naranjas y azules en las Figuras 4a y 5a) en comparación a los espectros de los soportes de polisulfona (curvas grises).

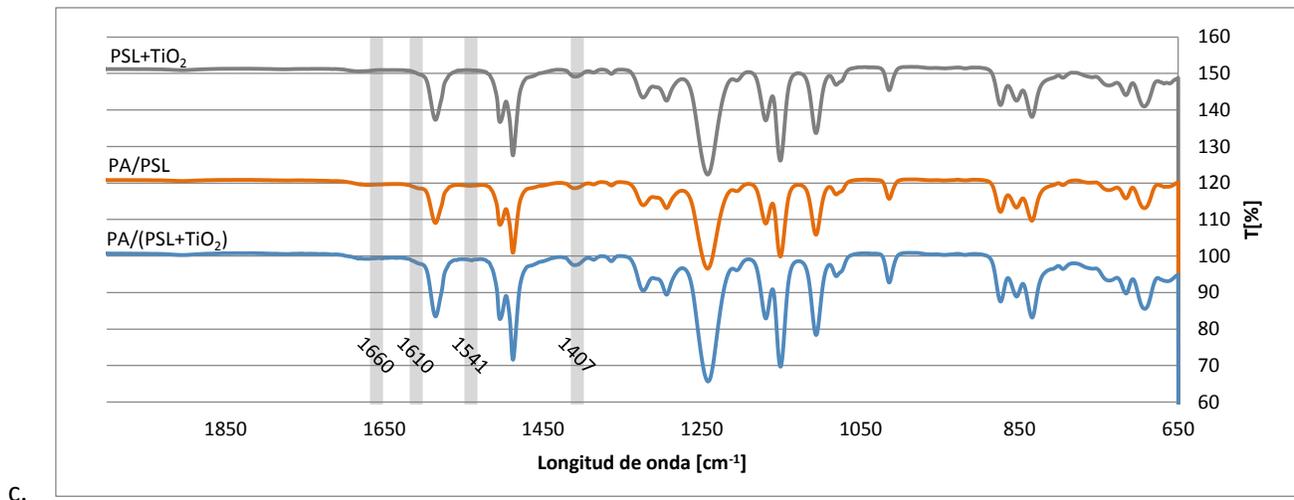
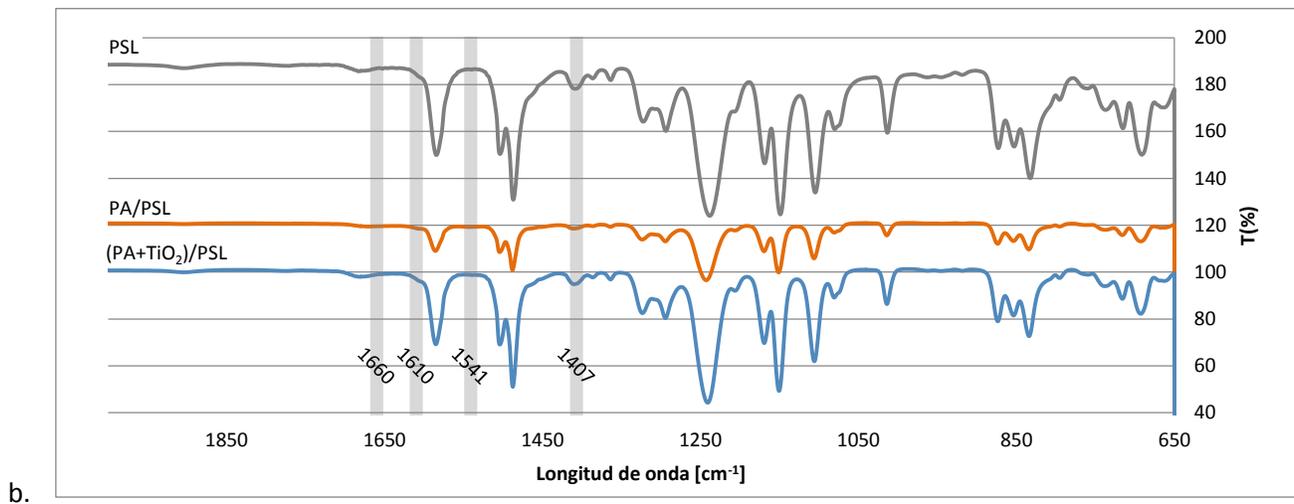
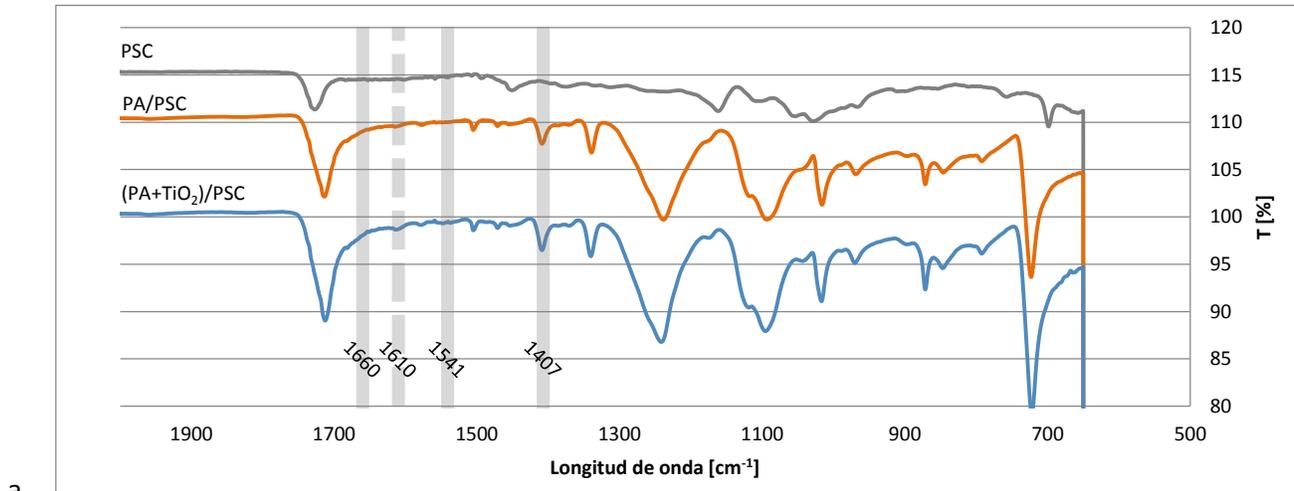
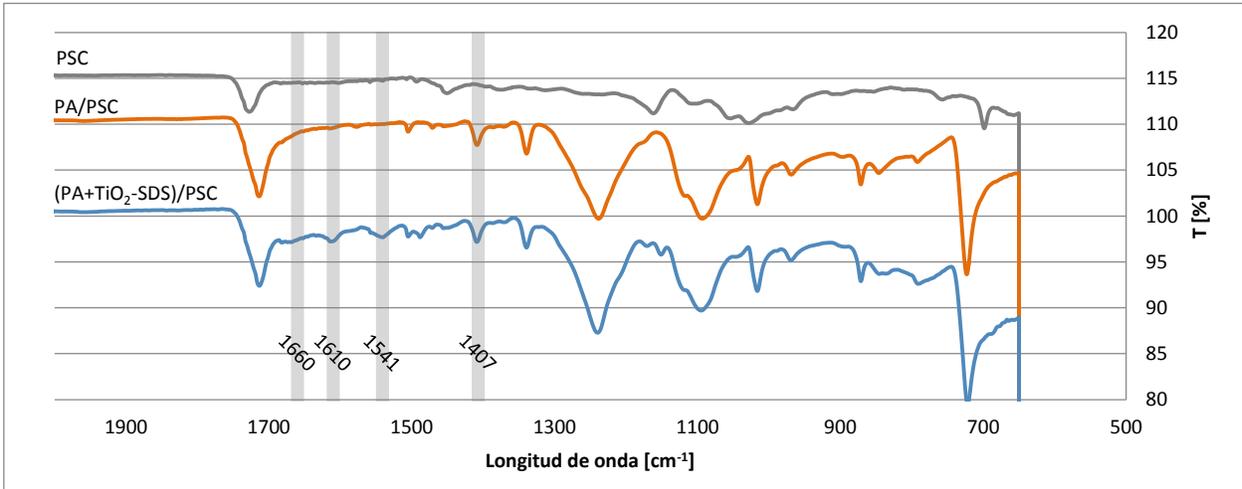
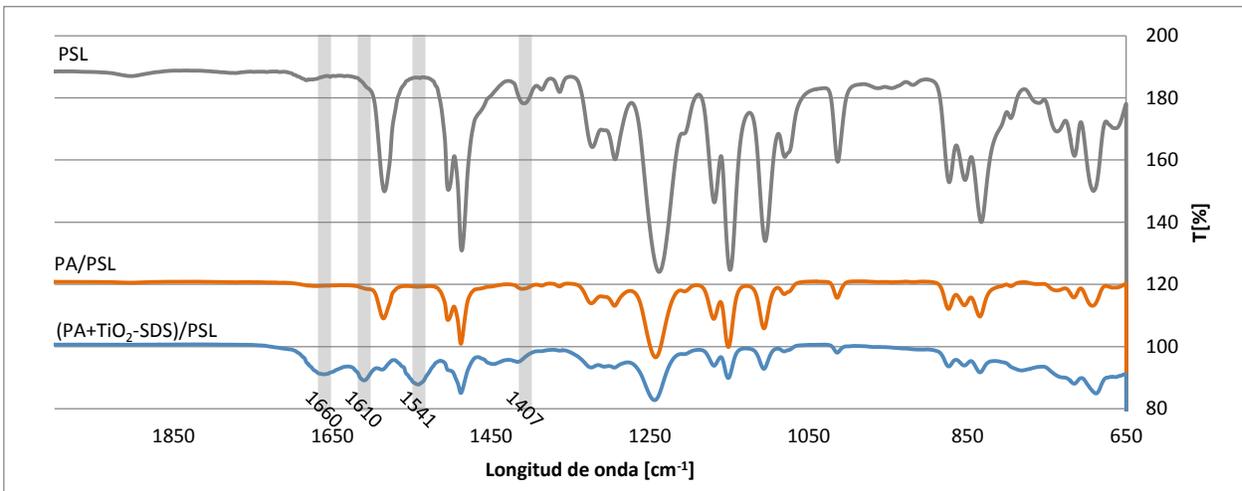


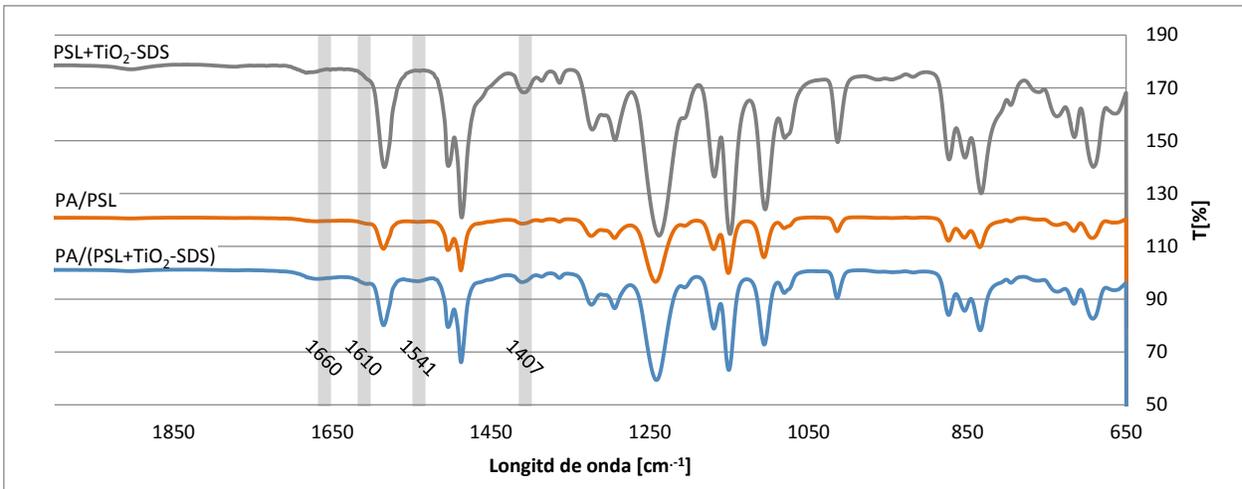
Figura 4: Espectros infrarrojos para membranas compuestas por (a) poliamida con incorporación de dióxido de titanio sobre soporte de polisulfona de origen comercial. (b) poliamida con incorporación de dióxido de titanio sobre soporte de polisulfona de origen laboratorio y (c) poliamida sobre soporte de polisulfona con incorporación de nano partículas de dióxido de titanio. Las líneas discontinuas marcan las longitudes de onda características de la capa de poliamida.



a.



b.



c.

Figura 5: Espectros infrarrojos para membranas compuestas por (a) poliamida con incorporación de  $\text{TiO}_2$  modificado con SDS sobre soporte de polisulfona de origen comercial. (b) poliamida con incorporación de  $\text{TiO}_2$  modificado con SDS sobre soporte de polisulfona de origen laboratorio y (c) poliamida sobre soporte de polisulfona con incorporación de  $\text{TiO}_2$  modificado con SDS. Las líneas discontinuas marcan las longitudes de onda características de la capa de poliamida.

En los espectros de membranas que fueron sintetizadas utilizando un soporte de polisulfona de elaboración propia, se observan picos de transmitancias en los  $1407\text{ cm}^{-1}$  tanto para los soportes como, para las membranas con poliamida sobre el soporte. La longitud de onda de  $1407\text{ cm}^{-1}$  al estar asociada al enlace C-N no debería aparecer en los espectros de PSL, ya que, el nitrógeno no está presente en la estructura polimérica de la polisulfona, como se expone en la Ilustración 5. Sin embargo, en la longitud de  $1410\text{ cm}^{-1}$  transmite el enlace C=C de los anillos aromáticos (Saleh & Gupta, 2012), por tanto, los soportes PSL presentan acoplamiento de las señales asociadas a las longitudes de onda de  $1407\text{ cm}^{-1}$  y  $1410\text{ cm}^{-1}$ .

### 5.3 Micrografías por microscopio electrónico de barrido (SEM) y Espectros de energía dispersa por rayos X (EDX).

La microscopía electrónica de barrido permitió dilucidar la morfología superficial y transversal de las membranas. Además, con el análisis EDX se logró determinar la composición elemental de las superficies de membrana.

En la Figura 6, se muestran las micrografías superficiales para las membranas blancas, es decir, a las cuales no se les incorporaron nanopartículas. La Figura 6a corresponde a una membrana compuesta por una capa de poliamida sobre un soporte de polisulfona de origen comercial, PA/PSC. La Figura 6b muestra la superficie de una membrana compuesta por una capa de poliamida sobre un soporte de polisulfona de elaboración propia, PA/PSL. En ambos casos se observaron redes poliméricas densas.

Los resultados de análisis de composición elemental de las superficies de las membranas dianas se enlistan en las Tabla 3 y Tabla 4. La formación de la capa de poliamida en la superficie de los soportes de polisulfona, siguiendo la metodología descrita anteriormente, se corroboró mediante la técnica de FTIR discutida previamente, por tanto, para ambos tipos de membrana, se esperaría observar nitrógeno en sus composiciones y no azufre, ya que, el primer elemento es uno de los constituyentes de la capa de poliamida y el segundo compone la capa soporte de polisulfona, tal como se expone en la Ilustración 5.

La ausencia de nitrógeno se podría explicar por dos fenómenos: el primero corresponde a que, su señal de emisión también se encuentra en el rango en el que emiten carbono y oxígeno, por tanto, al estar estos últimos en mayor proporción porcentual de masa (alrededor del 95%) y cantidad de átomos (aproximadamente del 98%) se superpondrían a la señal de nitrógeno.

La segunda explicación es argumento para la ausencia de nitrógeno y presencia de azufre. Los equipos utilizados para medir la composición de superficies mediante EDX penetran 400nm a 5kV, 1330nm a 10kV, 4200nm a 20kV y 8400nm a 30kV en compuestos en base a carbono (FEI, n.d.), como es el caso de las membranas en estudio. Por tanto, si para los análisis se utilizó como mínimo 10kV de voltaje, se estará analizando la composición del soporte, compuesto por carbono, oxígeno y azufre; debido a que, según reportes previos la capa de poliamida debería tener un espesor de 200nm (Kim *et al.*, 2003; Kwak *et al.*, 2001; D. Li *et al.*, 2010; Petersen, 1993; Sotto, 2008).

Tabla 3: Composición elemental de membrana compuesta por capa de poliamida sobre soporte de polisulfona de origen comercial.

| Elemento | % de masa | % de átomos |
|----------|-----------|-------------|
| C        | 84.61     | 89.79       |
| O        | 10.27     | 8.18        |
| S        | 4.94      | 1.96        |

Tabla 4: Composición elemental de membrana compuesta por capa de poliamida sobre soporte de polisulfona sintetizado en laboratorio.

| Elemento | % de masa | % de átomos |
|----------|-----------|-------------|
| C        | 82.88     | 89.06       |
| O        | 10.03     | 8.09        |
| S        | 7.09      | 2.85        |

Además, se realizaron micrografías para cortes transversales al soporte de polisulfona sintetizado en el laboratorio y, al mismo, una vez cubierto por la capa de poliamida, las cuales se muestran en la Figura 7. Al visualizar las Figuras 7a y 7b, se observa que el soporte de polisulfona tiene la estructura esperada de poros en forma de dedos según los autores Rajaeian *et al.*, 2013 y Y. Yang *et al.*, 2007.

De acuerdo a la metodología descrita en la sección 4.2.2, se esperaba obtener una capa densa de poliamida de unos 200nm de espesor. Para medir el grosor de la capa de poliamida, se utilizó una micrografía con una amplificación de 50.000x, y tras realizar un escalamiento, se determinó que el grosor de la capa de poliamida obtenida, según los procedimientos establecidos para el desarrollo de este estudio es, en promedio, de 230nm (ver la Figura 7d).

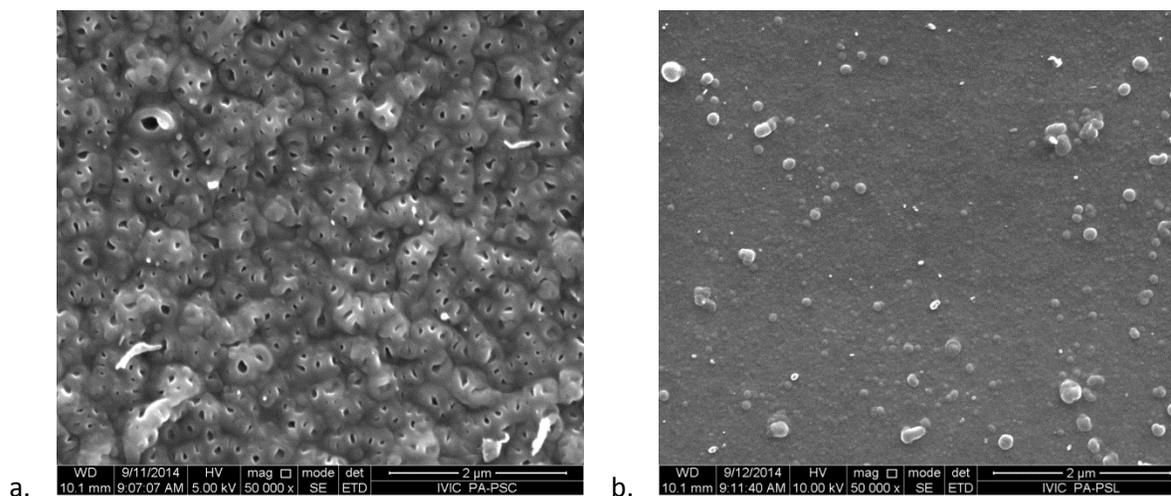


Figura 6: Micrografías para membranas blancas. (a): micrografía superficial de membrana compuesta por una capa de poliamida sobre soporte de polisulfona de origen comercial, PA/PSC. (b): micrografía superficial de membrana compuesta por una capa de poliamida sobre soporte de polisulfona de elaboración propia, PA/PSL.

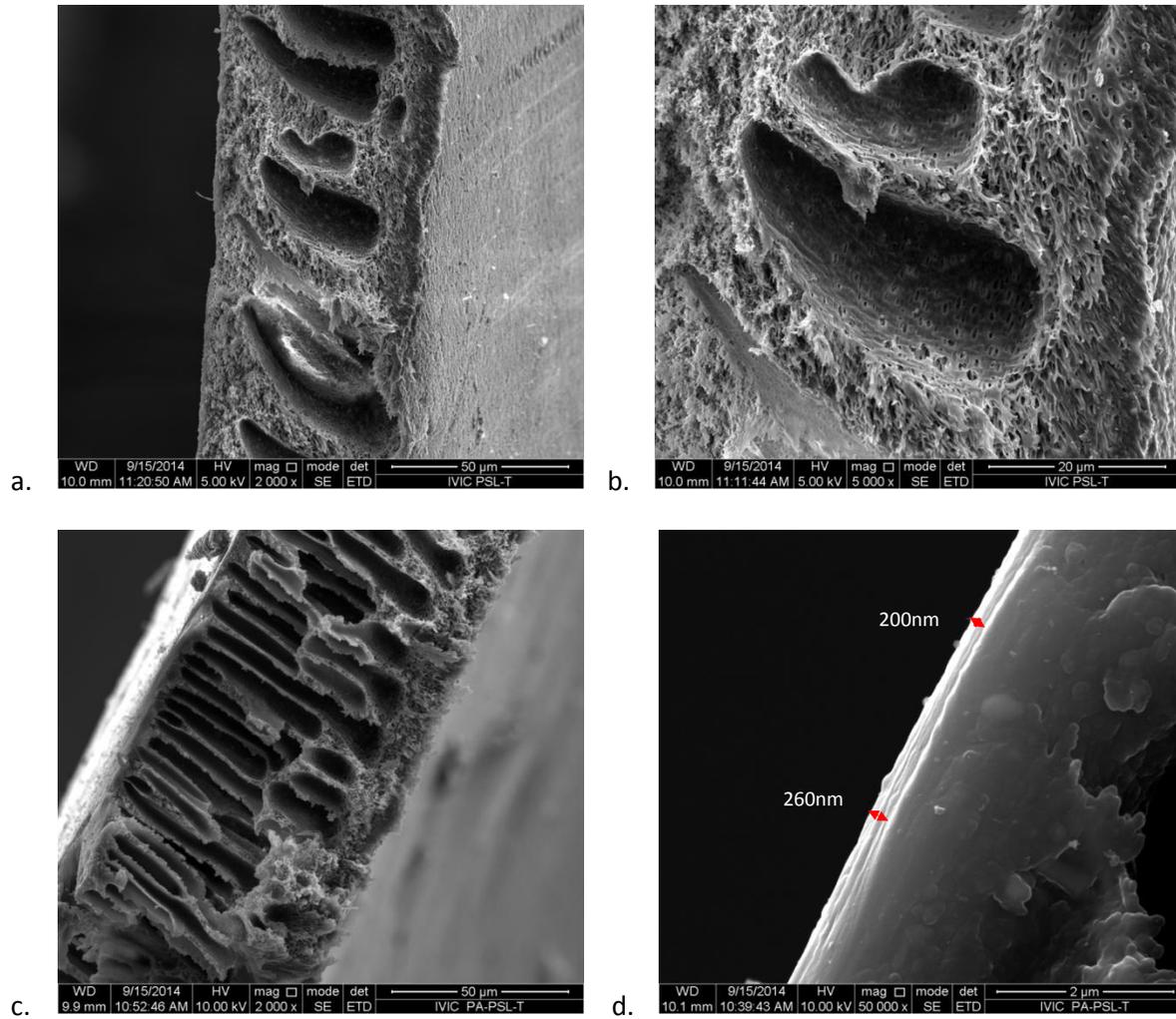


Figura 7: Micrografías de cortes transversales para (a) y (b): soporte poroso de polisulfona hecho en laboratorio. Y (c) y (d): para poliamida sobre soporte de polisulfona sintetizado en laboratorio.

### 5.3.1 Modificación de membranas por incorporación de nanopartículas.

#### 5.3.1.1 Incorporación de dióxido de titanio.

##### 5.3.1.1.1 Membranas de poliamida con incorporación de dióxido de titanio, sobre soporte de polisulfona de origen comercial: (PA+TiO<sub>2</sub>)/PSC.

En las Figura 8a y 8b se observa la superficie de la membrana (PA+TiO<sub>2</sub>)/PSC. En ambas micrografías se visualiza una red polimérica densa con las irregularidades características de una morfología superficial denominada: valle y monte; propia de los polímeros de poliamida sintetizados vía polimerización interfacial (Emadzadeh *et al.*, 2014). En (c) se muestra la micrografía utilizada para realizar el análisis de composición química mostrado en (d), y tabulado en la Tabla 5.

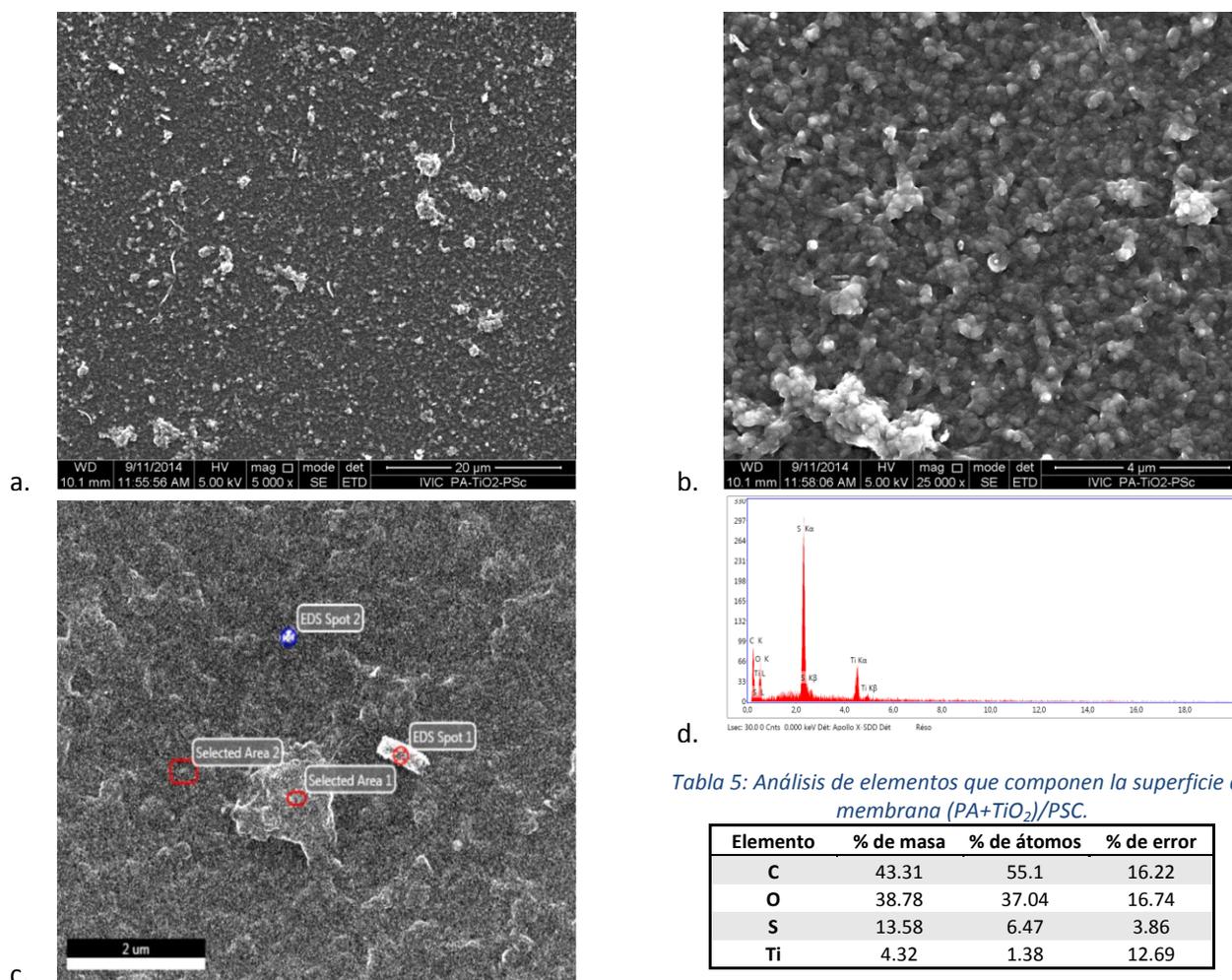


Tabla 5: Análisis de elementos que componen la superficie de membrana (PA+TiO<sub>2</sub>)/PSC.

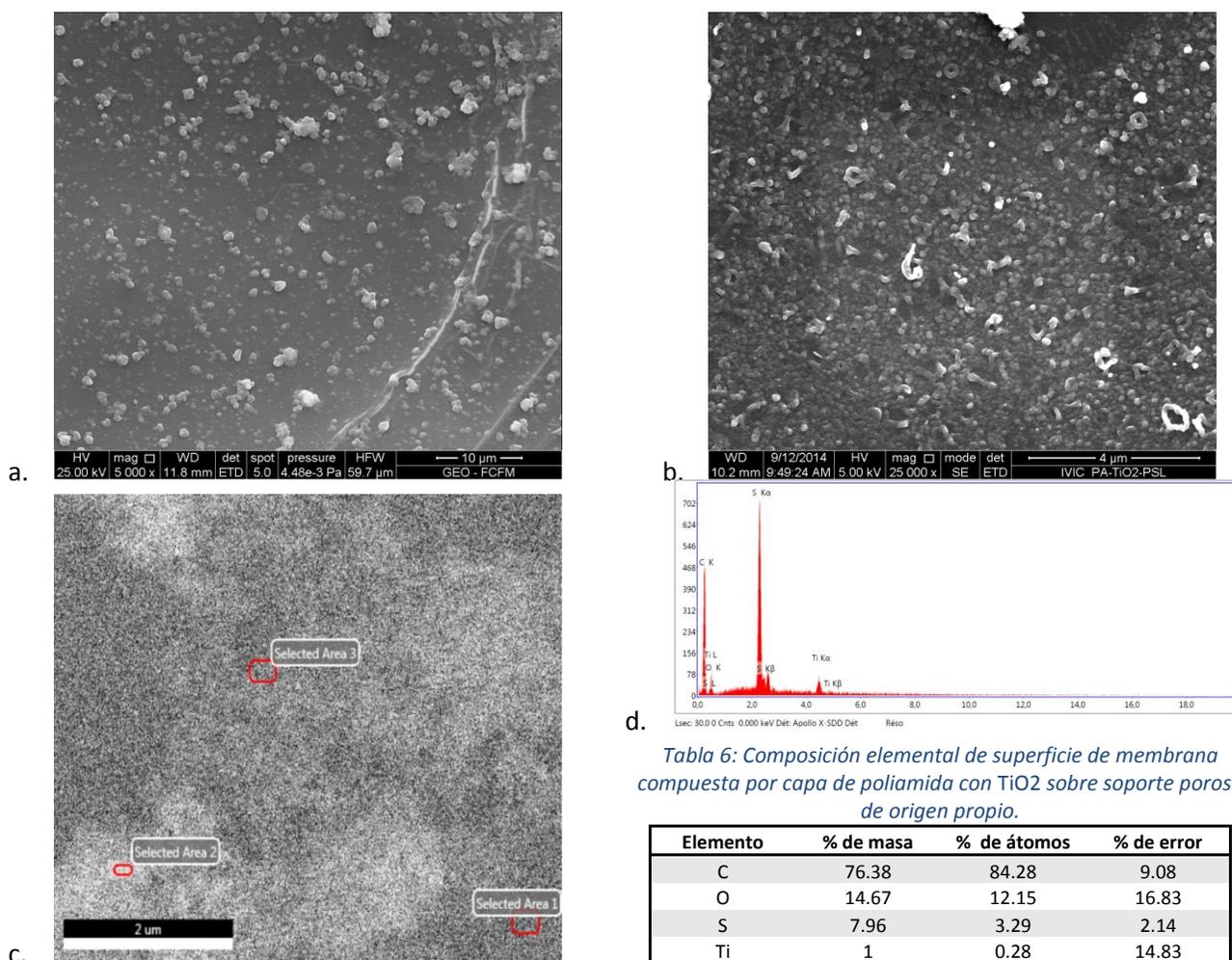
| Elemento | % de masa | % de átomos | % de error |
|----------|-----------|-------------|------------|
| C        | 43.31     | 55.1        | 16.22      |
| O        | 38.78     | 37.04       | 16.74      |
| S        | 13.58     | 6.47        | 3.86       |
| Ti       | 4.32      | 1.38        | 12.69      |

Figura 8: Micrografías de (PA+TiO<sub>2</sub>)/PSC. En (a) se expone micrografía superficial con una amplificación 5.000x. En (b) micrografía superficial con amplificación 25.000x. En (c) se expone micrografía superficial a la cual se le realizo análisis EDX. En (d) se muestra espectro obtenido con análisis EDX de área 1 demarcada en la micrografía (c).

La presencia atómica porcentual de dióxido de titanio en la superficie de la membrana es de un 1,4%, y siendo el carbono el elemento de mayor abundancia con un 55% de átomos en la superficie, como era de esperarse por el tipo de compuestos que forman las membranas TFC.

### 5.3.1.1.2 Membranas compuestas por poliamida con incorporación de dióxido de titanio, sobre soporte de polisulfona de elaboración propia: (PA+TiO<sub>2</sub>)/PSL.

En la Figura 9 se exponen los análisis de morfología superficial y composición química para la membrana (PA+TiO<sub>2</sub>)/PSL. Las micrografías (a) y (b) muestran la superficie con magnificaciones de 5.000x y 20.000x, respectivamente. En las cuales se observan redes poliméricas entrecruzadas que forman la capa superficial, con morfología de valles y montes, al igual que el caso anterior.



d. *Tabla 6: Composición elemental de superficie de membrana compuesta por capa de poliamida con TiO<sub>2</sub> sobre soporte poroso de origen propio.*

| Elemento | % de masa | % de átomos | % de error |
|----------|-----------|-------------|------------|
| C        | 76.38     | 84.28       | 9.08       |
| O        | 14.67     | 12.15       | 16.83      |
| S        | 7.96      | 3.29        | 2.14       |
| Ti       | 1         | 0.28        | 14.83      |

*Figura 9: Micrografías de membrana (PA+TiO<sub>2</sub>)/PSL. En (a) se expone micrografía superficial con una amplificación 5.000x. En (b) micrografía superficial con amplificación 20.000x. En (c) se expone micrografía superficial a la cual se le realizó análisis EDX. En (d) se muestra espectro obtenido con análisis EDX de área 3 demarcada en la micrografía (c).*

La micrografía utilizada para análisis EDX se expone en la Figura 9c y su respectivo espectro de energía de difusión por rayos x se muestra en la Figura 9d. La composición elemental de la

superficie se enlista en la Tabla 6, en la cual se observa la presencia de átomos de carbono, oxígeno, titanio y azufre.

### 5.3.1.1.3 Membrana de poliamida sobre soporte de elaboración propia, al que se le incorporó dióxido de titanio: PA/(PSL+TiO<sub>2</sub>).

Las micrografías superficiales para la membrana TFC compuesta por poliamida sobre soporte de polisulfona, al cual se le incorporaron nano partículas de TiO<sub>2</sub>, se exponen en las Figura 10a y 10b. En la primera de ellas se visualiza una superficie con aglomeración de partículas, mientras que en la segunda se logra apreciar una red polimérica densa. Para las zonas delimitadas en la Figura 10c, se determinaron la composición elemental mediante EDX, y se expone en la Figura 10d el espectro obtenido para el área 1 demarcada en la Figura 10c. Al igual que en las membranas previamente caracterizadas (Figuras 8 y 9), la composición del área analizada arroja la presencia de carbono, oxígeno, azufre y titanio, Tabla 7.

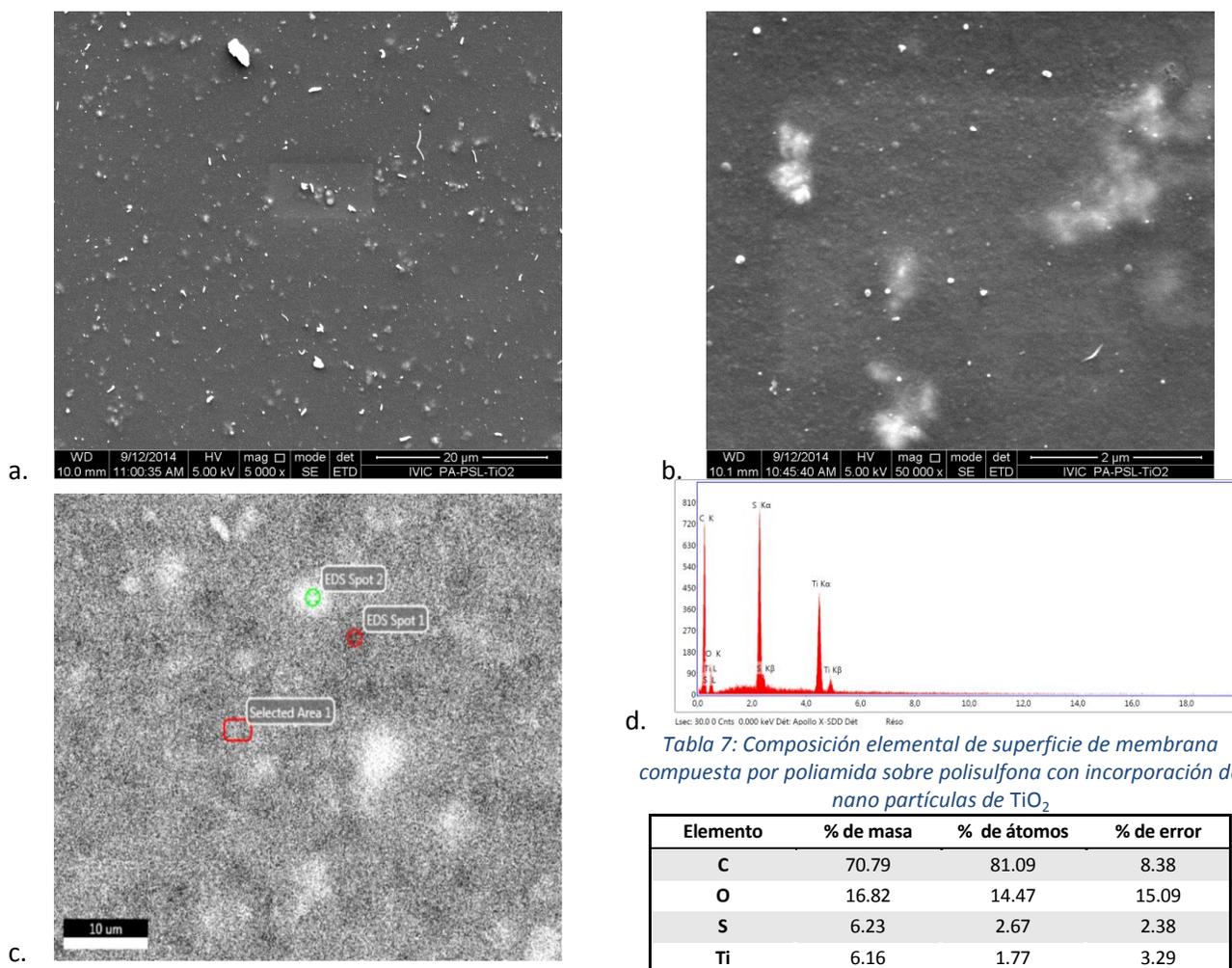


Figura 10: Micrografías de superficie de membranas TFC compuestas por poliamida sobre polisulfona con incorporación de nano partículas de dióxido de titanio. En (a) micrografía con magnificación de 5000x de superficie de membrana. En (b) micrografía superficial de membrana con amplificación de 50.000x. En (c) micrografía a la que se realizó análisis EDX. En (d) espectro obtenido con EDX de área 1 marcada en (c).

Para la configuración de membrana poliamida sobre soporte con incorporación de nano partículas de  $\text{TiO}_2$ , fue posible analizar por SEM una sección transversal, Figura 11, en la que se observan la formación de poros en forma de dedos y una capa densa y delgada sobre ellos, a la cual no fue posible medirle el grosor. La presencia de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  en solución precursora de polisulfona provoca la formación de poros más alargados extendidos desde la parte superior a la inferior de la sección transversal del soporte (curvas azules en la Figura 11), en comparación a los poros del soporte blanco (ver la Figura 6). Los cambios en la morfología del soporte de polisulfona podrían atribuirse a la rápida tasa de cambio entre el disolvente orgánico (NMP) y no disolvente (agua), durante el proceso de inversión de fase. En comparación con la solución precursora de polisulfona pura (blanco), la adición de nanopartículas hidrófilas de  $\text{TiO}_2$  en la solución facilitarían la difusión del agua del baño de coagulación en la película de polímero fundido, provocando la formación de huecos en forma de dedos largos y la mejora de la porosidad global del soporte (Emadzadeh *et al.*, 2013; Emadzadeh *et al.*, 2014; Razmjou *et al.*, 2011).

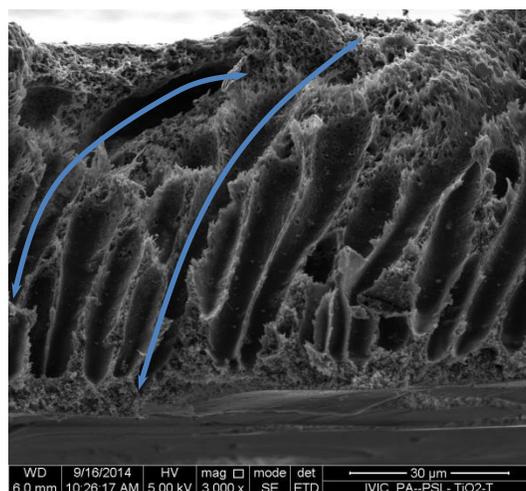


Figura 11: Micrografía SEM para corte transversal de membrana TFC, compuesta por capa de poliamida sobre soporte de polisulfona, al que se le agregaron nanopartículas de  $\text{TiO}_2$ .

Para las tres configuraciones de membranas sintetizadas con incorporación de nanopartículas de dióxido de titanio, no se logró verificar la presencia de nitrógeno; como se discutió previamente. Sin embargo, la formación de poliamida se realizó por sus respectivos espectros infrarrojos, por medio del análisis FTIR, como se muestra en la Figura 4.

### 5.3.1.2 Incorporación de dióxido de titanio modificado con SDS.

#### 5.3.1.2.1 Membranas de poliamida con incorporación de dióxido de titanio modificado con SDS, sobre soporte de polisulfona de origen comercial: (PA+ $\text{TiO}_2$ -SDS)/PSC.

Para la membrana (PA+ $\text{TiO}_2$ -SDS)/PSC, se realizó un estudio de morfología y química superficial, el cual se presenta en la Figura 12. La morfología superficial se expone en la Figura 12a,

en la cual se observa una red polimérica entrecruzada. En la Figura 12b, se presenta la zona de membrana a la cual se le realizó el análisis de química superficial, EDX. El espectro obtenido para el área 3, demarcada en la Figura 12b, se muestra en la Figura 12c, y la composición elemental respectiva se enlista en la Tabla 8.

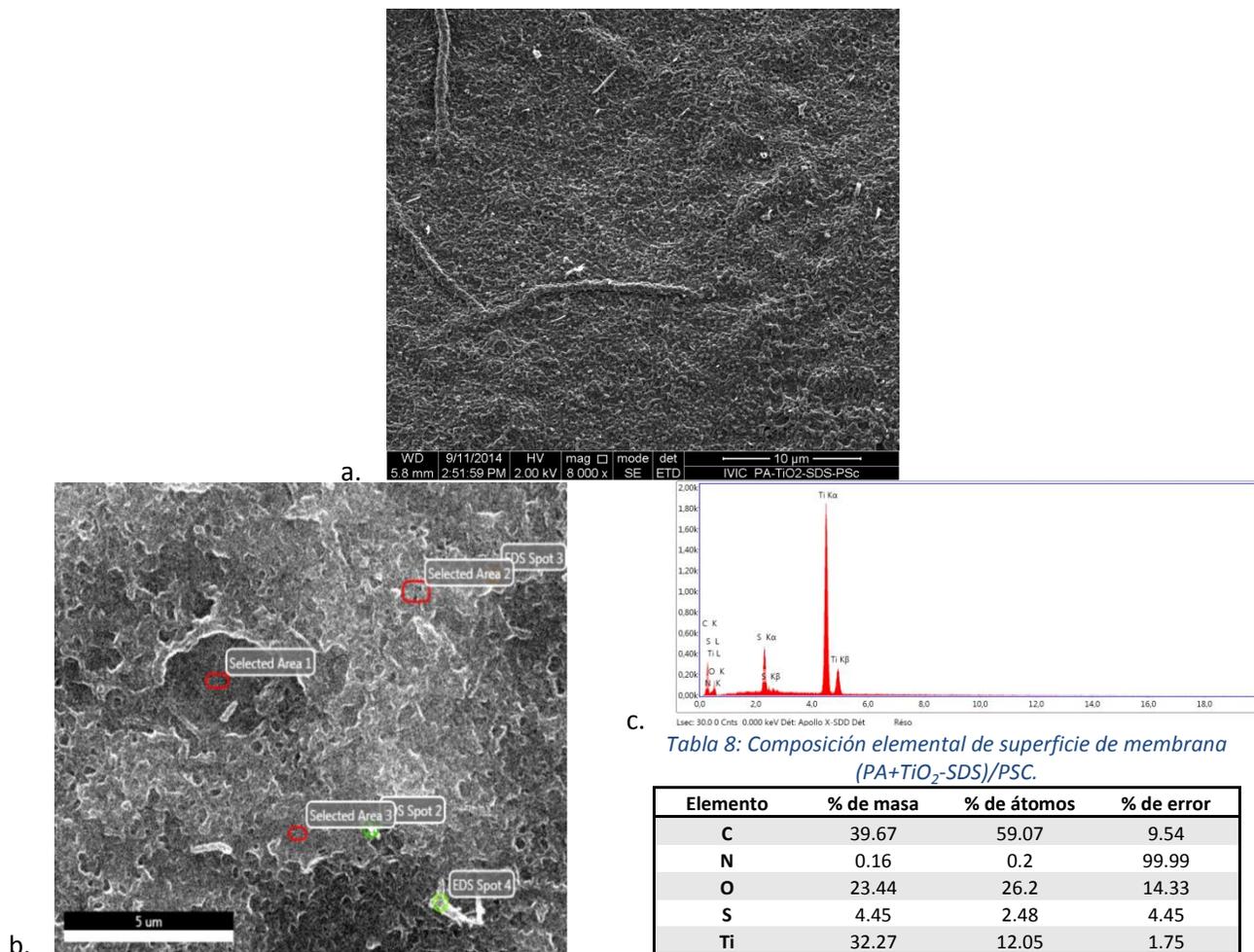


Figura 12: Micrografías superficiales para membrana (PA+TiO<sub>2</sub>-SDS)/PSC. En (a) se expone micrografía superficial de membrana con amplificación de 8000x. En (b) se expone micrografía de zona de membrana sometida al análisis EDX. En (c) se muestra espectro de análisis EDX para área 3 marcada en (b).

De acuerdo a los elementos presentados en Tabla 8, la zona estudiada está compuesta principalmente por: carbono, oxígeno y titanio; y secundariamente por azufre y nitrógeno. Los cinco elementos son los componentes de las estructuras de poliméricas de poliamida y polisulfona, por tanto su presencia corrobora la presencia de dichas capas en la estructura, tal como se hizo con la información del tipo de enlaces de la estructura presentada en la Figura 5a.

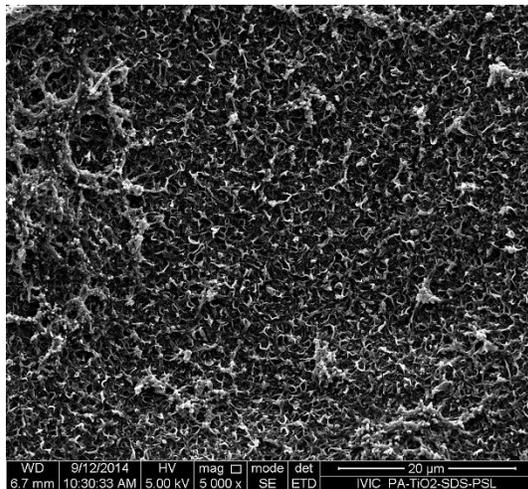
A diferencias de las lecturas mediante EDX realizada para las membranas antes analizadas, se observó nitrógeno en la composición de la membrana (PA+TiO<sub>2</sub>-SDS)/PSC (ver la Tabla 8). Esta diferencia se debería a las superposiciones de señales de carbono, oxígeno y nitrógeno, que se encuentran en la misma zona del espectro, y los dos primeros al estar en mayor cantidad

bloquearían la señal de nitrógeno. Más aún, la ausencia de nitrógeno en la lectura tendría relación con la profundidad en la que se realizó el análisis, como se mencionó anteriormente.

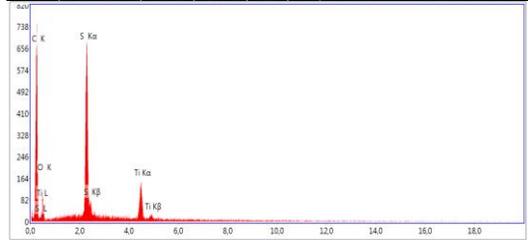
### 5.3.1.2.2 Membrana de poliamida con incorporación de dióxido de titanio modificado con SDS, sobre soporte de polisulfona de elaboración propia: (PA+TiO<sub>2</sub>-SDS)/PSL.

En la Figura 13, se presentan: (a) micrografía SEM de superficie de membrana, (b) micrografía de zona sometida a análisis EDX, en (c) y (d) espectros EDX para puntos 2 y 3 marcados en (b), respectivamente; para membrana (PA+TiO<sub>2</sub>-SDS)/PSL. La Figura 13a muestra una red polimérica entrecruzada y con morfología superficial de “valles y montes”.

En las Tabla 9 y 10, se enlistan las composiciones determinadas según los espectros mostrados en las Figura 13c y 13d, y en las cuales se vuelve a observar el fenómeno de ausencia de nitrógeno y presencia de azufre, explicado anteriormente.



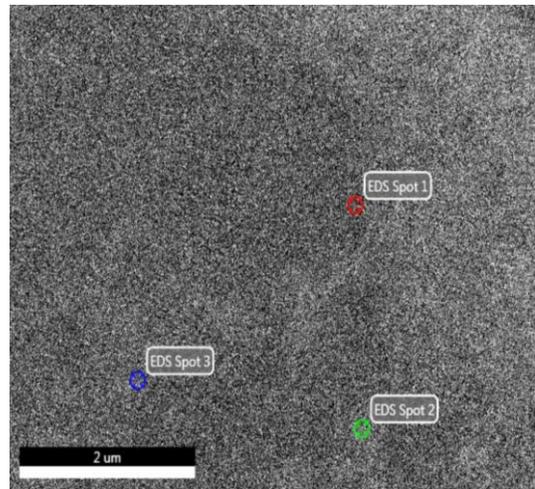
a. WD 9/12/2014 HV mag mode det 20 µm  
6.7 mm 10:30:33 AM 5.00 kV 5 000 x SE ETD VIC PA-TiO<sub>2</sub>-SDS-PSL



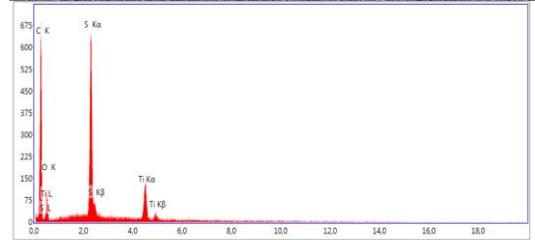
c. Line: 30.0 e Cnts 0.000 keV Det: Apollo X-SDO Det Riso

Tabla 9: Composición elemental de membrana (PA+TiO<sub>2</sub>-SDS)/PSL para punto 2 marcado en (b).

| Elemento | % de masa | % de átomos | % de error |
|----------|-----------|-------------|------------|
| C        | 76.34     | 84.12       | 8.17       |
| O        | 15.46     | 12.79       | 15.77      |
| S        | 6.03      | 2.49        | 2.24       |
| Ti       | 2.17      | 0.6         | 7.29       |



b. 2 µm



d. Line: 30.0 e Cnts 0.000 keV Det: Apollo X-SDO Det Riso

Tabla 10: Composición elemental de membrana (PA+TiO<sub>2</sub>-SDS)/PSL, para punto 3 marcado en (b).

| Elemento | % de masa | % de átomos | % de error |
|----------|-----------|-------------|------------|
| C        | 73.76     | 81.92       | 8.3        |
| O        | 17.9      | 14.92       | 15.16      |
| S        | 6.06      | 2.52        | 2.32       |
| Ti       | 2.29      | 0.64        | 6.33       |

Figura 13: Micrografías superficiales para membrana (PA+TiO<sub>2</sub>-SDS)/PSL. En (a) se expone micrografía superficial de membrana con magnificación de 5000x. En (b) se muestra micrografía a la que se le realizó análisis EDX en los puntos marcados. En (c) y (d) se muestran espectros obtenidos con EDX para los puntos 2 y 3 marcados en (b), respectivamente.

5.3.1.2.3 Membranas de poliamida sobre soporte de polisulfona de elaboración propia, con incorporación de nanopartículas de dióxido de titanio modificadas con SDS: PA/(PSL+TiO<sub>2</sub>-SDS).

Para la membrana PA/(PSL+TiO<sub>2</sub>), se realizaron análisis de morfología y química superficial que se exponen en la Figura 14. En las Figuras 14a y 14b se visualiza la morfología superficial de la membrana, formada por una red polimérica entrecruzada, densa y con morfología de “valles y montes”.

En la Figura 14c, se muestra la zona de la membrana en estudio sometida al análisis de EDX, en particular, se expone el espectro asociado al punto 2 en la Figura 14d, y en Tabla 11 se enlistan los elementos encontrados. Al igual que para los casos anteriores de membranas sintetizadas no hay presencia de nitrógeno, pero sí de azufre y el elemento de interés: titanio. Las razones de la ausencia de nitrógeno se han mencionado anteriormente para las distintas configuraciones de membranas en las que se observó el mismo fenómeno.

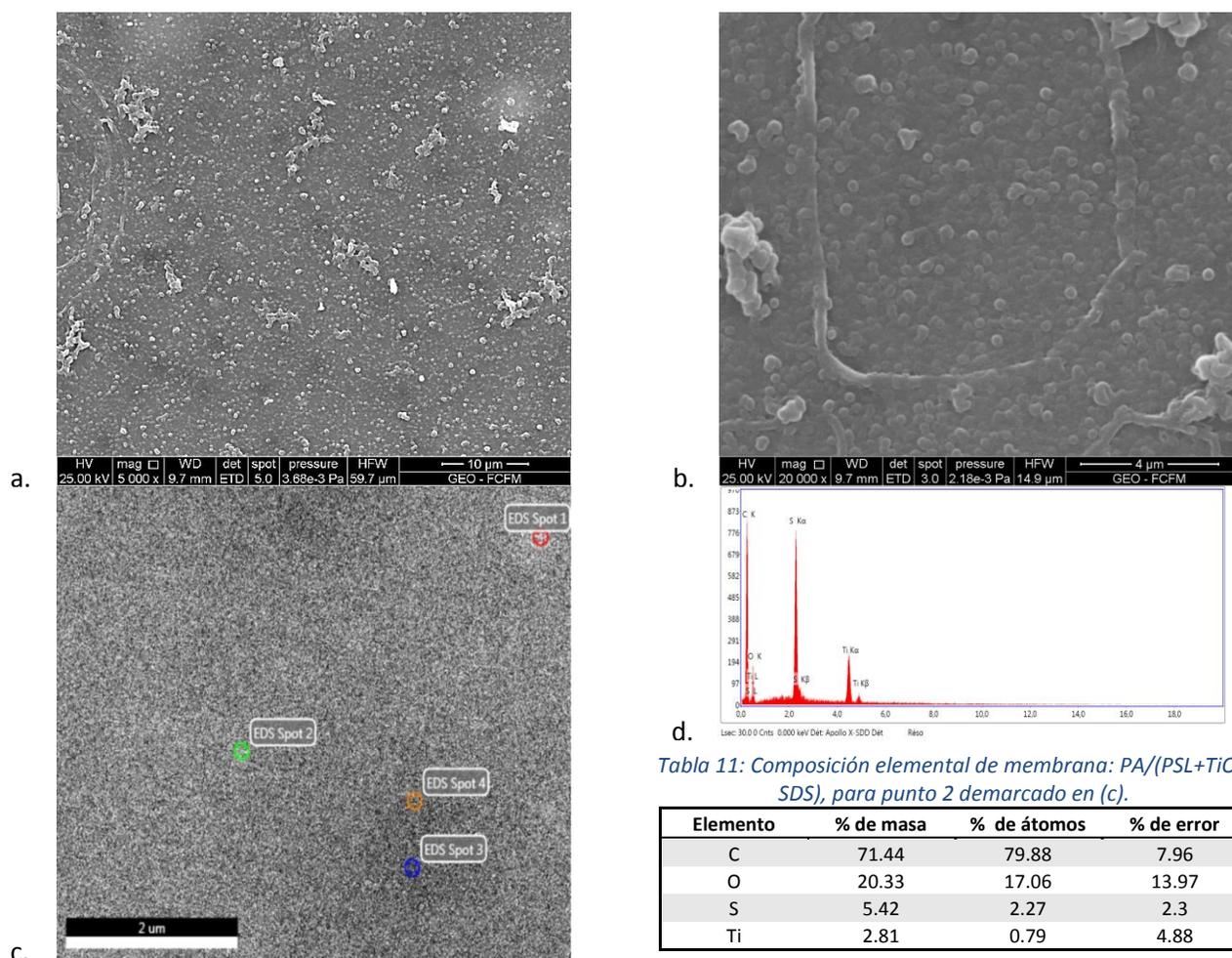


Tabla 11: Composición elemental de membrana: PA/(PSL+TiO<sub>2</sub>-SDS), para punto 2 demarcado en (c).

| Elemento | % de masa | % de átomos | % de error |
|----------|-----------|-------------|------------|
| C        | 71.44     | 79.88       | 7.96       |
| O        | 20.33     | 17.06       | 13.97      |
| S        | 5.42      | 2.27        | 2.3        |
| Ti       | 2.81      | 0.79        | 4.88       |

Figura 14: Micrografía para membrana PA/(PSL+TiO<sub>2</sub>-SDS). En (a) se muestra micrografía SEM superficial de la membrana con amplificación de imagen de 5.000x. En (b) se expone micrografía SEM de superficie de membrana con magnificación de imagen de 20.000x. En (c) se expone zona de membrana a la que se realizó análisis EDX y su respectivo espectro se muestra en (d).

Adicionalmente, a la membrana PA/(PSL+TiO<sub>2</sub>-SDS), fue posible realizarle un corte transversal, por tanto, en la Figura 15 se expone las micrografías de corte transversal, en las que es posible observar la formación de una capa densa de poliamida, demostrada anteriormente con los análisis de FTIR, y una capa porosa, con poros más alargados y mayor cantidad, que los poros presentes en el soporte blanco (Figura 7a y 7b). Se constató el mismo fenómeno de formación de poros transversales extendidos desde la superficie hacia el fondo de la sección transversal del soporte de polisulfona, que el observado en la membrana PA/(PSL+TiO<sub>2</sub>).

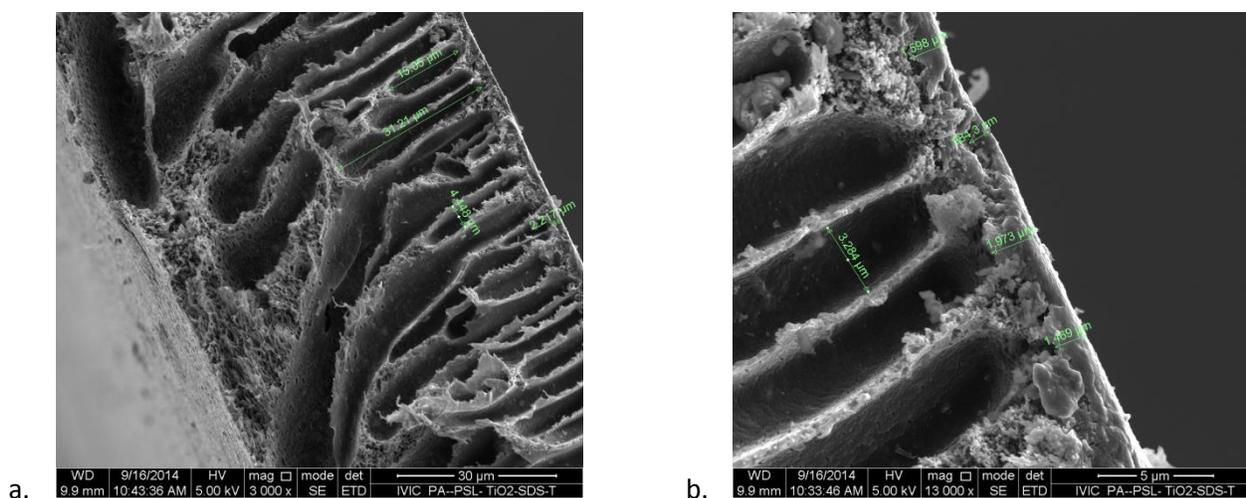


Figura 15: micrografías SEM para cortes transversales de membrana PA/(PSL+TiO<sub>2</sub>-SDS).

La adición del compuesto surfactante SDS en las nanopartículas de dióxido de titanio se llevó a cabo para mejorar la dispersión del metal oxidado, lo cual puede favorecer la homogeneidad del TiO<sub>2</sub> en las membranas, para así, favorecer su comportamiento anti-bioincrustamiento.

Es necesario recordar que las membranas con soporte de origen comercial se sumergen verticalmente en las soluciones de MPD y TMC; mientras que las membranas con soportes sintetizados en el laboratorio se sumergen horizontalmente. Realizar la inmersión en dicha dirección, acarrea problemas de operación, debido a que, los soportes se torcían con facilidad provocando, muchas veces, arrastre de los films formados sobre el soporte de polisulfona, lo que provocaría bajas dispersiones de ellas en las membranas, razón por la que se utilizó SDS. Su uso mejoró la dispersión de las nanopartículas en las soluciones, hecho que se verificó por inspección visual de las soluciones utilizadas, tal como se expone en la Figura 21 (Apéndice C: Resultados Adicionales) Por lo tanto, la incorporación del metal oxidado en términos de dispersión fue más exitosa en aquellas membranas en las que se incorporó modificado con SDS y durante la síntesis de la capa de poliamida.

En síntesis, las seis membranas sintetizadas presentan dióxido de titanio en su estructura, tal como se corrobora con las micrografías superficiales presentadas en la Figura 16. En cuanto a su morfología, las seis membranas estudiadas presentan una estructura polimérica entrecruzada y densa; con una morfología superficial de “valles y montes”.

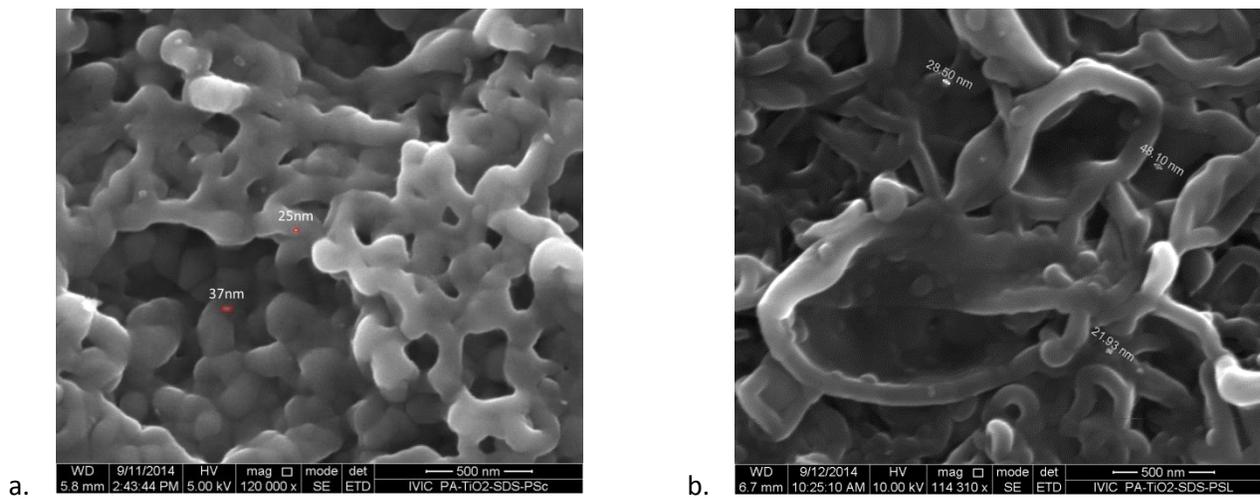


Figura 16: Micrografías superficiales de membranas compuestas por capa de poliamida con incorporación de nano partículas de TiO<sub>2</sub>-SDS sobre (a) soporte comercial y (b) soporte sintetizado en laboratorio.

## 5.4 Microscopia de fuerza atómica: AFM.

Para dilucidar las diferencias en cuanto a la rugosidad superficial de las membranas cuando se le incorporó nanopartículas de dióxido de titanio, se realizaron mapas topográficos superficiales de las membranas: PA/PSC y (PA+TiO<sub>2</sub>)/PSC, las cuales se exponen en las Figura 17 y 19, respectivamente. La membrana PA/PSC presenta una diferencia de altura entre valles y montes, en promedio, de 47,5nm; mientras que la membrana (PA+TiO<sub>2</sub>)/PSC presenta una variación de 30nm. La disminución de variación de altura en la membrana a la cual se le incorporó nanopartículas en la capa de poliamida, con respecto a la membrana blanco, demuestra que la presencia de TiO<sub>2</sub> disminuye la rugosidad de las membranas.

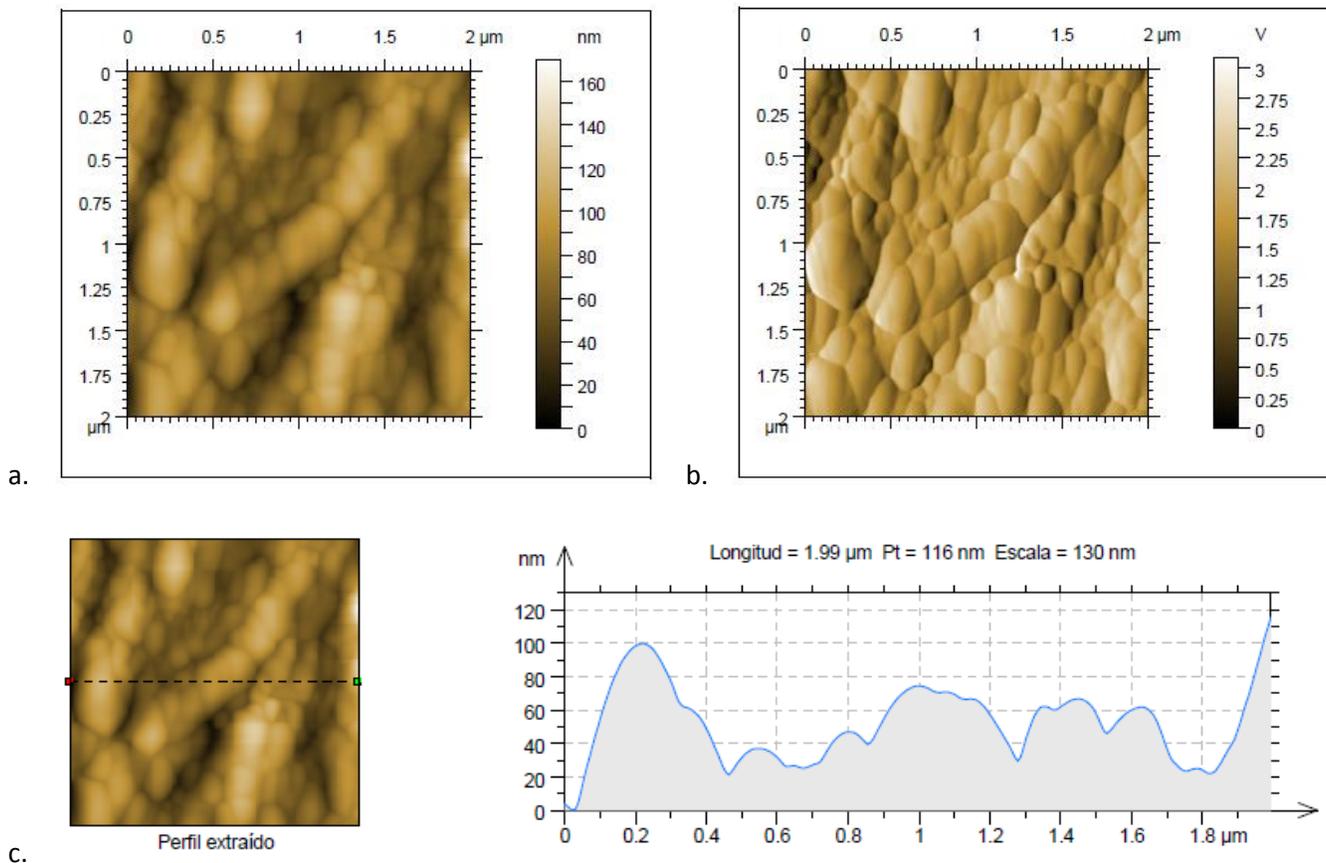


Figura 17: Micrografías de fuerza atómica para membrana PA/PSC. En (a) micrografía con escala en nanómetros. En (b) micrografía con escala en Voltaje. En (c) perfil de altura para desplazamiento en sentido horizontal.

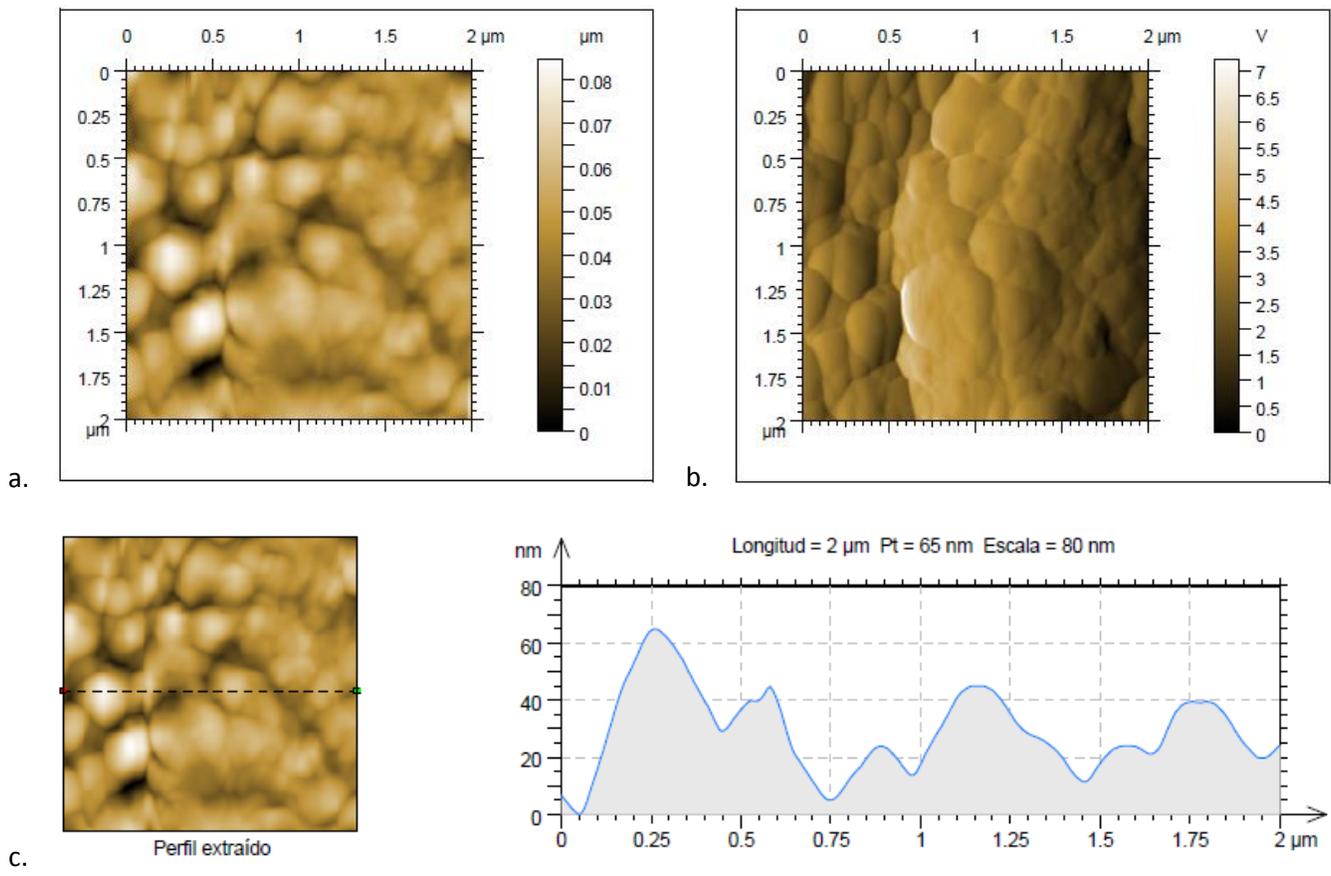


Figura 18: Micrografías de fuerza atómica para membrana (PA+TiO<sub>2</sub>)/PSC. En (a) micrografía con escala en nanómetros. En (b) micrografía con escala en Voltaje. En (c) perfil de altura para desplazamiento en sentido horizontal.

Si bien solo se realizaron análisis AFM para las membranas soportadas en polisulfona de origen comercial, los resultados obtenidos son extrapolables a las membranas sintetizadas con soporte de polisulfona de elaboración propia, debido a que, visualmente estas últimas son menos rugosas que los soportes comerciales (ver la Figura 22, en la sección Apéndice C: Resultados adicionales). Además, como se verá más adelante, las membranas soportadas en polisulfona de elaboración propia mostraron un mejor comportamiento anti-bioincrustante. Y como se ha reportado previamente, la disminución de la rugosidad es uno de los factores que provocan un mejoramiento en la capacidad anti-bioincrustante en las membranas tipo TFC.

## 5.5 Ensayos biológicos

Para verificar la capacidad anti-bioincrustante de las membranas sintetizadas, se realizó un ensayo de conteo de unidades formadoras de colonias en placa, como se describió en el capítulo 4: Metodología. En la Figura 19, se graficaron los valores obtenidos realizando el cálculo expuesto en Apéndice B: Memoria de cálculo. A partir de los valores de ufc/ml, se calcularon las tasas de muerte bacteriana, los cuales se enlistan en la Tabla 12.

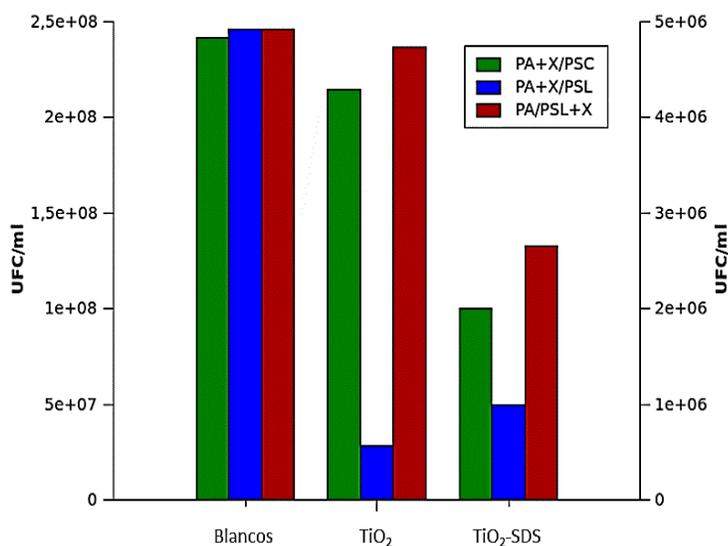


Tabla 12: Tasas de muerte bacteriana en presencia de membranas sintetizadas.

| Tipo de membrana                | Tasa de muerte [%] |
|---------------------------------|--------------------|
| (PA+TiO <sub>2</sub> )/PSC      | 11,0               |
| (PA+ TiO <sub>2</sub> -SDS)/PSC | 58,6               |
| (PA+ TiO <sub>2</sub> )/PSL     | 88,6               |
| (PA+ TiO <sub>2</sub> -SDS)/PSL | 79,6               |
| PA/(PSL+ TiO <sub>2</sub> )     | 3,7                |
| PA/(PSL+ TiO <sub>2</sub> -SDS) | 46,1               |

Figura 19: Resultados de ensayo de conteo de unidades formadoras de colonias en placa para las membranas sintetizadas. Las barras verdes se graficaron utilizando el eje de la izquierda, para las barras restantes se utilizó el eje de la derecha. Las X en la leyenda representa el tipo de nano partícula incorporada a la membrana.

Como se constata en la Figura 19, al modificar las membranas incorporándoles nanopartículas de dióxido de titanio sin y con modificación, se observa un efecto biocida en comparación a no modificarlas. Además se observa que el uso del soporte de polisulfona de elaboración propia (PSL) favorece el efecto biocida independiente de la nanopartícula utilizada.

La incorporación de dióxido de titanio modificado con SDS favorece la capacidad bactericida en aquellas membranas en la que la capa de poliamida se soportó en una capa de polisulfona de origen comercial (PSC) y cuando las nanopartículas se incorporaron en la capa de polisulfona. Para el primer caso se reportó un mejoramiento de la tasa de muerte bacteriana desde un 11% al 59%, y para el segundo caso un aumento desde un 3,7% a un 46,1%.

La incorporación de nanopartículas modificadas con SDS, no provoca un cambio en la capacidad biocida de las membranas soportadas en polisulfona del tipo PSL, demostrando que el SDS no es un elemento tóxico para las bacterias, y que la muerte de estas no está asociada a la presencia de SDS si no que, a la presencia de dióxido de titanio en las membranas.

Con el objetivo de dilucidar la razón por la cual las bacterias mueren si se cultivan con membranas, se realizó un ensayo de adhesión bacteriana en la superficie de las membranas que presentaron las mejores tasas de muerte bacteriana, correspondientes a las membranas compuestas por: poliamida con incorporación de nano partículas  $\text{TiO}_2$ -SDS, sobre soporte de polisulfona de origen comercial (PA+ $\text{TiO}_2$ -SDS/PSC) y poliamida con incorporación de nano partículas  $\text{TiO}_2$ -SDS, sobre soporte de polisulfona de elaboración propia (PA+ $\text{TiO}_2$ -SDS/PSL). Los resultados obtenidos se exponen en la Figura 20. En la cual, se observan micrográficas superficiales de fluorescencia, en las que se contaron las células adheridas (manchas fluorescentes). Obteniendo los resultados que se enlistan en la Tabla 13.

Para la membrana compuesta por: poliamida con incorporación de dióxido de titanio modificado con SDS soportado en capa de polisulfona de origen comercial (Figura 20b), se obtuvo una disminución del 99,3% de células adheridas por  $\text{mm}^2$ , respecto a la membrana blanco (Figura 20a). Para el caso de la membrana de poliamida con incorporación de dióxido de titanio modificado con SDS, soportado en polisulfona de elaboración propia (Figura 20d), se obtuvo una disminución del 98,7% de adherencia celular por unidad de área, con respecto, a la membrana blanco (Figura 20c).

Se encuentra extensamente reportado que las propiedades superficiales: hidrofiliidad (Kim *et al.*, 2003; Kwak *et al.*, 2001; Lee *et al.*, 2008), carga eléctrica (Gilbert *et al.*, 1991) y rugosidad (Emadzadeh *et al.*, 2013; Mollahosseini *et al.*, 2014), guardan relación con la prevención de bioincrustaciones.

En la literatura se ha reportado, que la superficie de las bacterias *E. coli* es hidrofóbica y de carga negativa (Gilbert *et al.*, 1991). Por otra parte, también se ha reportado que la incorporación de dióxido de titanio en las membranas tipo TFC aumentan la hidrofiliidad de sus superficies (Kim *et al.*, 2003; Kwak *et al.*, 2001; Lee *et al.*, 2008; Mollahosseini *et al.*, 2014; Rajaeian *et al.*, 2013; Raza *et al.*, 2014; Y. Yang *et al.*, 2007), por lo tanto, la repulsión entre las superficies bacterianas y de las membranas, que impide la adhesión entre ellas, sería de origen hidrofóbico.

Como se mencionó en la sección Marco Teórico, las membranas más lisas son menos propensas a la formación de incrustaciones en sus superficies. Por AFM se demostró que la rugosidad de las membranas disminuye cuando se incorporan nanopartículas en su estructura, y también, cualitativamente, se determinó que las membranas compuestas por una capa de polisulfona de elaboración propia son menos rugosas que aquellas membranas con capa de polisulfona de origen comercial.

La disminución de la adherencia celular en las superficies de las membranas sería una de las razones de por qué las células se mueren cuando son cultivadas con las membranas sintetizadas. Ya que, las bacterias en ausencia de nutrientes en el medio deben adherirse a superficies, para así comenzar a producir moléculas extracelulares que formaran un biopelícula que les permitiría sobrevivir en condiciones adversas (Subramani & Hoek, 2008, 2010).

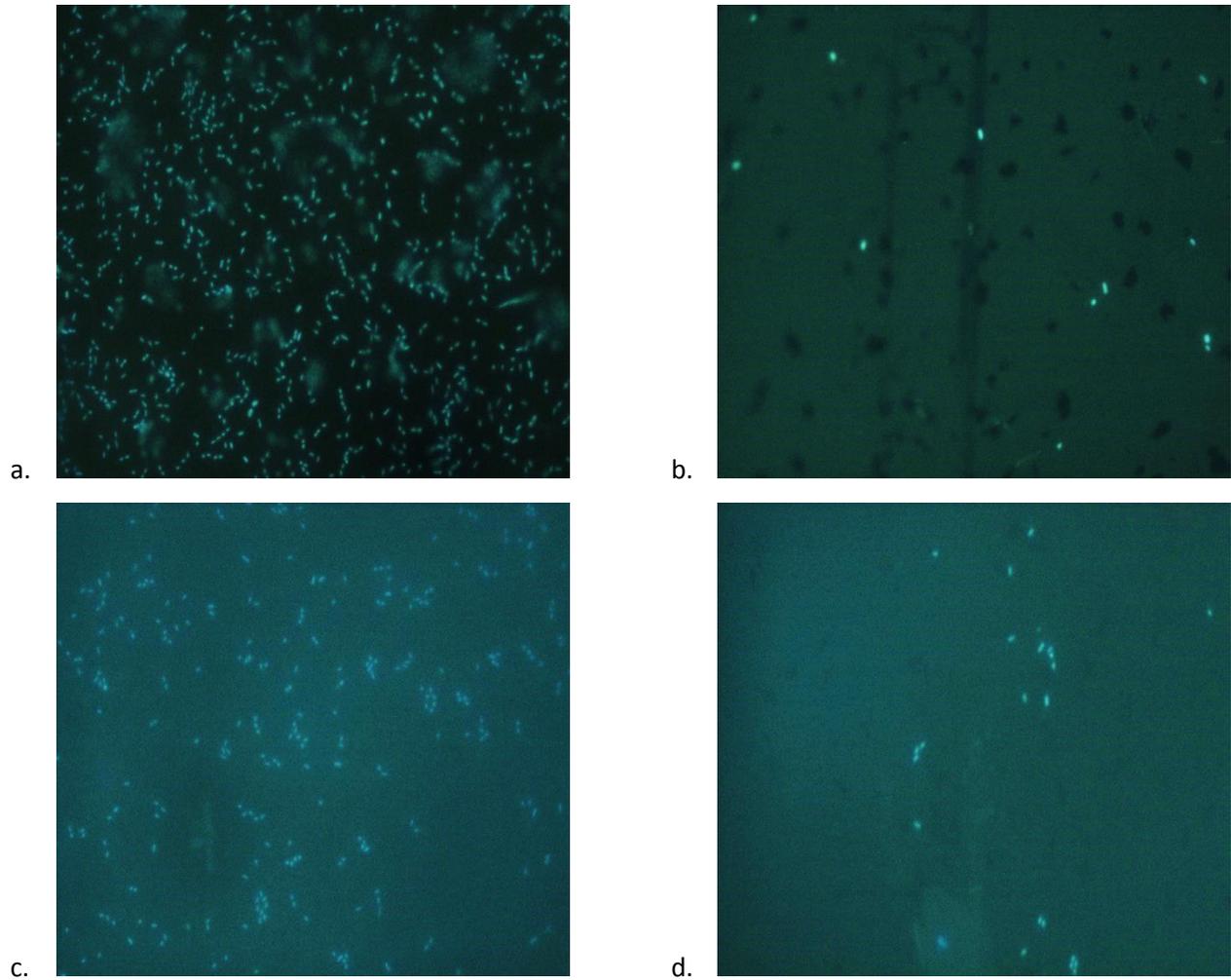


Figura 20: Micrografías de fluorescencia de superficies de membranas. En (a): membrana de poliamida sobre soporte de polisulfona de origen comercial. En (b): membrana de poliamida con  $\text{TiO}_2\text{-SDS}$ , sobre soporte de origen comercial. En (c): membrana de poliamida sobre soporte de polisulfona de elaboración propia. Y en (d): membrana de poliamida con  $\text{TiO}_2\text{-SDS}$ , sobre soporte de polisulfona de elaboración propia.

Tabla 13: Valores de células adheridas a membranas, obtenidos a partir de conteo de micrografías de fluorescencia.

| Tipo de membrana                   | Adherencia celular [células/ $\text{mm}^2$ ] |
|------------------------------------|--|
| PA/PSC                             | 210.000                                      |
| PA+ $\text{TiO}_2\text{-SDS}$ /PSC | 1.400  |
| PA/PSL                             | 133.333                                      |
| PA+ $\text{TiO}_2\text{-SDS}$ /PSL | 1.800  |

Pruebas adicionales de cultivos bacterianos de luz y oscuridad, mostraron que el dióxido de titanio incorporado en las membranas estaría foto activándose en las condiciones de experimentación bajo luz visible. Por tanto, además de producirse muerte bacteriana por disminución de adherencia bacteriana por modificaciones de hidrofiliidad y rugosidad de las membranas TFC producto de la incorporación de dióxido de titanio, también la muerte se produciría por la propiedad fotocatalítica antibacterial del dióxido de titanio.

Dicho lo anterior, las membranas sintetizadas presentarían una combinación de efectos de anti-adhesión bacteriana y bactericida que en conjunto otorgan capacidad anti-bioincrustante.

# Capítulo 6

---

## 6 Conclusiones

En el presente trabajo se sintetizaron seis membranas del tipo TFC con incorporación de dos tipos de nanopartículas: dióxido de titanio y dióxido de titanio modificado con dodecil sulfato sodio (SDS). Las configuraciones de membranas hechas, corresponden a: poliamida con incorporación de  $\text{TiO}_2$  o  $\text{TiO}_2$ -SDS, sobre soporte de polisulfona de origen comercial; poliamida con incorporación de  $\text{TiO}_2$  o  $\text{TiO}_2$ -SDS, sobre soporte de polisulfona de elaboración propia; y poliamida sobre soporte de polisulfona de elaboración propia con incorporación de  $\text{TiO}_2$  o  $\text{TiO}_2$ -SDS. Adicionalmente, se sinterizaron las membranas blancas o dianas (TFC tradicionales): poliamida sobre soporte de polisulfona comercial y poliamida sobre soporte de polisulfona de elaboración propia.

Mediante la técnica de análisis XRD se corroboró que las fases cristalinas del dióxido de titanio no sufrieron transiciones al modificar el metal con SDS, y tampoco cuando se incorporó en las distintas capas (PA/PS) de las membranas. Con la técnica de análisis FTIR, se comprobó la formación de la capa de poliamida para todas las membranas sintetizadas, corroborando la validez de la metodología implementada para la síntesis de membranas TFC. Con la microscopía de barrido, SEM, se determinó que la metodología para la reacción de formación de poliamida (reacción de polimerización interfacial) permite la síntesis de capas densas de poliamida con grosores aproximados de 200nm. Superficialmente se observaron, redes poliméricas entrecruzadas y con morfología de “valles y montes”. Los cortes transversales permitieron observar las formaciones de la capa de poliamida y el soporte poroso de polisulfona, cuando estos últimos, fueron elaborados en el laboratorio.

Con el análisis EDX se constató la incorporación de las nanopartículas de dióxido de titanio en las distintas capas (PA/PSL) de las membranas sintetizadas. El análisis AFM arrojó que la incorporación de nanopartículas en la capa de poliamida disminuye la rugosidad superficial de las membranas en comparación a las membranas no modificadas.

La incorporación de dióxido de titanio otorgó propiedades bactericidas a las membranas sintetizadas, en comparación a las membranas tradicionales. Más aún, se constató una disminución de la adhesión bacteriana a las membranas con incorporación de  $\text{TiO}_2$  en la capa de poliamida. La disminución de adhesión de bacterias en las superficies de las membranas se debería a la disminución de la rugosidad y aumento de la hidrofiliidad superficial de las membranas, logrado por la incorporación de nanopartículas, en contraste a las membranas tradicionales. El efecto anti-bacterial sería provocado por la combinación de: las propiedades biocida del dióxido

de titanio fotoactivado en el espectro visible y la disminución de la adhesión bacteriana provocada por las modificaciones en la superficie de las membranas por la incorporación de nanopartículas.

Gracias a la capacidad bactericida y anti-adhesión bacteriana constatadas para las membranas sintetizadas se concluye que las membranas modificadas por incorporación de nanopartículas de dióxido de titanio en sus distintas capas PA/PS, poseen capacidad anti-bioincrustante, siendo la membrana compuesta por poliamida con incorporación de dióxido de titanio modificado con SDS, sobre soporte de polisulfona de elaboración propia (PA+TiO<sub>2</sub>-SDS/PSL), la que presentó el mejor comportamiento.

## 6.1 Recomendaciones

La capacidad anti-bioincrustante de las membranas se logró, entre otros motivos antes mencionados, mejorando la hidrofiliidad y rugosidad de la superficie de estas, sin embargo, la carga también juegan un rol en las interacciones entre incrustantes y superficies de membranas. Por lo que se recomienda para futuros trabajos, determinar cómo afecta la incorporación de nanopartículas de TiO<sub>2</sub>, en términos de carga superficial a las membranas.

Con el afán de comprender cabalmente las diferencias en términos de rugosidad entre las membranas soportados en polisulfona de origen comercial y de elaboración propia, se requeriría realizar análisis AFM a estos últimos, para así, comparar las distancias promedios entre “valles y montes” con las obtenidas para los soportes de origen comercial.

Para cuantificar los cambios en cuanto a hidrofiliidad superficial de las membranas cuando son modificadas, en comparación a las no modificadas, se recomienda medir el ángulo de contacto en la superficie de las membranas.

Conocer la carga superficial de las membranas, permitiría extrapolar las capacidades anti-bioincrustante a otros sistemas biológicos si se conocieran, también, sus cargas superficiales.

Finalmente sería importante comprobar los parámetros operacionales: velocidad de flujo permeado y porcentaje de rechazo de sales, de las membranas sintetizadas. Y tras sus usos en una planta piloto, corroborar nuevamente el estado de la incorporación de las nanopartículas y las variaciones de las propiedades de superficie: hidrofiliidad, carga y rugosidad.

## 7 Bibliografía

- Amin, H., Yacoub, N., Ramadan, A., & Ragai, R. (2009). A comparative study of sulfated and phosphated titanium oxides prepared by hydrolysis from titanium ethoxide. *Special Publishing Social Chemical*(318), 326-333.
- Banco Central de Chile. (2013). *Cuentas Nacionales de Chile 2008-2013*. Recuperado el 28 de Junio de 2014, de [http://www.bcentral.cl/estadisticas-economicas/publicaciones-digitales/anuario\\_ccnn/listado2013/ACN002H\\_2013\\_Coment.pdf](http://www.bcentral.cl/estadisticas-economicas/publicaciones-digitales/anuario_ccnn/listado2013/ACN002H_2013_Coment.pdf)
- Dunphy Guzman, K., Finnegan, M., & Banfield, J. F. (2006). Influence of surface potential on aggregation and transport of titania nanoparticles. *Environment Science Technolgt*(40), 1788-1798.
- Hernández, A. (1990). Microfiltración, ultrafiltración y nanofiltración. Murcia: Universidad de Murcia. Recuperado el 5 de Mayo de 2015
- Hirose, M., Ito, H., & Kamiyama, Y. (1996). Effect of skin layer surface structures on the flux behaviour of RO membranes. *Journal of Membrane Science*(121), 209-215.
- Jeong, B. H., Hoek, E., Yan, Y., & Huang, A. X. (2007). Interfacial polymerization of thin film nanocomposites: a new concept for reverse osmosis membranes. *Journal of Membrane Science*, 294, 1-7.
- Kang, G.-d., & Cao, Y.-m. (2012). Development of antifouling reverse osmosis membranes for water treatment. *Water Research*, 46, 584-600.
- Kickelbick, G., & Schubert, U. (2003). Organic functionalization of metal oxide nanoparticles. *Synthesis, Functionalization ans Surface Treatment of Nanoparticles*, 91.
- Lee, H. S., Im, S. J., Kim, J. H., Kim, H. J., & Kim, J. P. (2008). Polyamide thin-film nanofiltration membranes containing TiO<sub>2</sub> nanoparticles. *Desalination*, 48-56.
- Matijevic, E., Budnik, M., & Meites, L. (1977). *Journal of Colloid Interface Science*(302), 61.
- Mills, A., & Hunte, S. (1997). *Journal of Photochemical and Photobiological. A: chemical*.
- Ministerio de Obras Públicas. (2013). *Estrategia Nacional de Recursos Hídricos*. Santiago: Gobierno de Chile.
- Mollahosseini, A., & Rahimpour, A. (2013). Interfacially polymerized thin film nanofiltration membranes on TiO<sub>2</sub> coated polysulfone substrate. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 1-8.

- Peterson, R. J. (1993). Composite Reverse osmosis and nanofiltration membranes. *Journal of Membrane Science*, 83, 81-150.
- Rifkin, J. (2009). *Soluciones de energías renovables para enfrentarse al cambio climático y a la próxima crisis mundial del agua*. Zaragoza: Auntamiento de Zaragoza.
- Saleh, T., & Gupta, V. (2012). Synthesis and characterization of alumina nano-particles polyamide membrane with enhanced flux rejection performance. *Separation and Purification Technology*(89), 245-251.
- Sotto, A. D. (2008). *APLICACIÓN DE LA TECNOLOGÍA DE MEMBRANAS DE NANOFILTRACIÓN Y ÓSMOSIS INVERSA PARA EL TRATAMIENTO DE DISOLUCIONES ACUOSAS DE COMPUESTOS FENÓLICOS Y ÁCIDOS CARBOXÍLICOS*. Universidad Rey Juan Carlos.
- Wei, X. Y., Wang, Z., J. C., Wang, J. X., & Wang, S. (2010 a). A novel method of surface modification on thin film composite reverse osmosis membrane by grafting hydantoin derivative. *Journal of Membrane Science*, 346, 154-162.
- Wei, X. Y., Wang, Z., Zhang, Z., Wang, J. X., & Wang, S. (2010b). surface modification of commercial aromatic polyamide reverse osmosis membrane by graft polymerization of 3-allyl-5,5-dimethylhydantion. *Journal of Membrane Science*, 351, 222-233.
- Wittbecker, E. L., & Morgan, P. W. (1959). *Polymer Chemistry*. New York: Interscience Publishers.
- Zhou, Y., S.C., Y., Gao, C., & Feng, X. (2009). Surface modification of thin film composite polyamide membranes by electrostatic self deposition of polycations for improved fouling resistance. *Separation and Purification Techology*(66), 287-294.
- An, Q., Li, F., Ji, Y., & Chen, H. (2011). Influence of polyvinyl alcohol on the surface morphology, separation and anti-fouling performance of the composite polyamide nanofiltration membranes. *Journal of Membrane Science*, 367(1-2), 158–165.  
<http://doi.org/10.1016/j.memsci.2010.10.060>
- Ávila, P., Brantes, R., & Pérez, P. (2013). *Sin Agua no hay minería: Impacto de la desalinización en la posición competitiva de la industria chilena de cobre*. Antofagasta.
- Correa, J. C., & Aguirre, C. (2014). *Obtención, Caracterización y Actividad Fotocatalítica del óxido de titanio dopado con nitrógeno a partir de urea y nitrato de amonio para su utilización en la región del visible del espectro electromagnético*. Universidad Tecnológica de Pereira.
- Elimelech, M., Zhu, X., Childress, A. E., & Hong, S. (1997). Role of membrane surface morphology in colloidal fouling of cellulose acetate and composite aromatic polyamide reverse osmosis membranes. *Journal of Membrane Science*, 127(1), 101–109. [http://doi.org/10.1016/S0376-7388\(96\)00351-1](http://doi.org/10.1016/S0376-7388(96)00351-1)

- Emadzadeh, D., Lau, W. J., & Ismail, a. F. (2013). Synthesis of thin film nanocomposite forward osmosis membrane with enhancement in water flux without sacrificing salt rejection. *Desalination*, *330*, 90–99. <http://doi.org/10.1016/j.desal.2013.10.003>
- Emadzadeh, D., Lau, W. J., Matsuura, T., Rahbari-Sisakht, M., & Ismail, a. F. (2014). A novel thin film composite forward osmosis membrane prepared from PSf-TiO<sub>2</sub> nanocomposite substrate for water desalination. *Chemical Engineering Journal*, *237*, 70–80. <http://doi.org/10.1016/j.cej.2013.09.081>
- FEI. (n.d.). Depth Penetration Quantrainx50. Oregon.
- Gilbert, P., Evans, D. J., Evans, E., Duguid, I. G., & Brown, M. R. (1991). Surface characteristics and adhesion of Escherichia coli and Staphylococcus epidermidis. *The Journal of Applied Bacteriology*, *71*(1), 72–77.
- Greenlee, L. F., Lawler, D. F., Freeman, B. D., Marrot, B., & Moulin, P. (2009). Reverse osmosis desalination: Water sources, technology, and today's challenges. *Water Research*, *43*(9), 2317–2348. <http://doi.org/10.1016/j.watres.2009.03.010>
- Herzberg, M., & Elimelech, M. (2007). Biofouling of reverse osmosis membranes: Role of biofilm-enhanced osmotic pressure. *Journal of Membrane Science*, *295*(1-2), 11–20. <http://doi.org/10.1016/j.memsci.2007.02.024>
- Huisman, I. H., Prádanos, P., & Hernández, A. (2000). The effect of protein – protein and protein – membrane interactions on membrane fouling in ultrafiltration, *179*, 79–90.
- 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*(1-2), 1–7. <http://doi.org/10.1016/j.memsci.2007.02.025>
- Kang, G., & Cao, Y. (2012). Development of antifouling reverse osmosis membranes for water treatment: A review. *Water Research*, *46*(3), 584–600. <http://doi.org/10.1016/j.watres.2011.11.041>
- Kim, S. H., Kwak, S. Y., Sohn, B. H., & Park, T. H. (2003). Design of TiO<sub>2</sub> nanoparticle self-assembled aromatic polyamide thin-film-composite (TFC) membrane as an approach to solve biofouling problem. *Journal of Membrane Science*, *211*(1), 157–165. [http://doi.org/10.1016/S0376-7388\(02\)00418-0](http://doi.org/10.1016/S0376-7388(02)00418-0)
- Knops, F., Kahne, E., Mata, M. G. D. La, & Fajardo, C. M. (2012). Seawater desalination off the Chilean coast for water supply to the mining industry. *Desalination and Water Treatment*, (January), 1–8. <http://doi.org/10.1080/19443994.2012.694233>
- Kulkarni, A., Mukherjee, D., & Gill, W. N. (1996). Flux enhancement by hydrophilization of thin film composite reverse osmosis membranes. *Journal of Membrane Science*, *114*(1), 39–50. [http://doi.org/10.1016/0376-7388\(95\)00271-5](http://doi.org/10.1016/0376-7388(95)00271-5)

- Kwak, S. Y., & Kim, S. H. (2001). Hybrid Organic / Inorganic Reverse Osmosis ( RO ) Membrane for Preparation and Characterization of TiO<sub>2</sub> Nanoparticle Self-Assembled Aromatic Polyamide Membrane, *35*(11), 2388–2394.
- Lee, H. S., Im, S. J., Kim, J. H., Kim, H. J., Kim, J. P., & Min, B. R. (2008). Polyamide thin-film nanofiltration membranes containing TiO<sub>2</sub> nanoparticles. *Desalination*, *219*(1-3), 48–56. <http://doi.org/10.1016/j.desal.2007.06.003>
- Li, D., & Wang, H. (2010). Recent developments in reverse osmosis desalination membranes. *Journal of Materials Chemistry*, *20*(22), 4551. <http://doi.org/10.1039/b924553g>
- Li, L., Zhang, S., Zhang, X., & Zheng, G. (2007). Polyamide thin film composite membranes prepared from 3,4,4',5'-biphenyl triacyl chloride, 3,3',4,4',5,5'-biphenyl tetraacyl chloride and m-phenylenediamine. *Journal of Membrane Science*, *289*(1-2), 258–267. <http://doi.org/10.1016/j.memsci.2006.12.007>
- Liu, L. F., Yu, S. C., Wu, L. G., & Gao, C. J. (2006). Study on a novel polyamide-urea reverse osmosis composite membrane (ICIC-MPD). II. Analysis of membrane antifouling performance. *Journal of Membrane Science*, *283*(1-2), 133–146. <http://doi.org/10.1016/j.memsci.2006.06.033>
- Liu, L. F., Yu, S. C., Zhou, Y., & Gao, C. J. (2006). Study on a novel polyamide-urea reverse osmosis composite membrane (ICIC-MPD). I. Preparation and characterization of ICIC-MPD membrane. *Journal of Membrane Science*, *281*(1-2), 88–94. <http://doi.org/10.1016/j.memsci.2006.03.012>
- López, E. A., & Solares, S. D. (2014). El microscopio de fuerza atómica: métodos y aplicaciones. *Revista de La Universidad Del Valle Guatemala*, 14–28.
- Malaeb, L., & Ayoub, G. M. (2011). Reverse osmosis technology for water treatment: State of the art review. *Desalination*, *267*(1), 1–8. <http://doi.org/10.1016/j.desal.2010.09.001>
- Measurement, I. N. (2012). *XRD phase analysis of TiO<sub>2</sub> sunscreens*. Australia.
- Ministerio De Obras Publicas. (2012). Estrategia Nacional de Recursos Hídricos 2012 - 2025, 40. Retrieved from [http://www.mop.cl/Documents/ENRH\\_2013\\_OK.pdf](http://www.mop.cl/Documents/ENRH_2013_OK.pdf)
- Mollahosseini, A., & Rahimpour, A. (2014). Interfacially polymerized thin film nanofiltration membranes on TiO<sub>2</sub> coated polysulfone substrate. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, *20*(4), 1261–1268. <http://doi.org/10.1016/j.jiec.2013.07.002>
- Montes, C. (Dirección D. E. y P. P., & Cantallopts, J. (Dirección de E. y P. P. (2014). *Proyección de consumo de agua en la minería del cobre 2014-2025*.
- Petersen, R. J. (1993). Composite reverse osmosis and nanofiltration membranes, *83*, 81–150.

- Rajaeian, B., Rahimpour, A., Tade, M. O., & Liu, S. (2013). Fabrication and characterization of polyamide thin film nanocomposite (TFN) nanofiltration membrane impregnated with TiO<sub>2</sub> nanoparticles, *313*, 176–188.
- Rana, D., Kim, Y., Matsuura, T., & Arafat, H. a. (2011). Development of antifouling thin-film-composite membranes for seawater desalination. *Journal of Membrane Science*, *367*(1-2), 110–118. <http://doi.org/10.1016/j.memsci.2010.10.050>
- Raza, M., Bachinger, A., Zahn, N., & Kickelbick, G. (2014). Interaction and UV-Stability of Various Organic Capping Agents on the Surface of Anatase Nanoparticles, 2890–2912. <http://doi.org/10.3390/ma7042890>
- Razmjou, A., Mansouri, J., & Chen, V. (2011). The effects of mechanical and chemical modification of TiO<sub>2</sub> nanoparticles on the surface chemistry, structure and fouling performance of PES ultrafiltration membranes. *Journal of Membrane Science*, *378*(1-2), 73–84. <http://doi.org/10.1016/j.memsci.2010.10.019>
- Renau-Piqueras, J., & Faura, M. (1965). Principios básicos del Microscopio Electrónico de Barrido, 73–92.
- Rifkin, J. (2008). Soluciones de energías renovables para enfrentarse al cambio climático ya la próxima crisis mundial del agua, 1–24. Retrieved from [http://www.zaragoza.es/contenidos/medioambiente/cajaAzul/palabras/Rifkin\\_ES.pdf](http://www.zaragoza.es/contenidos/medioambiente/cajaAzul/palabras/Rifkin_ES.pdf)
- Sotto, A. (2008). ARCADIO SOTTO DÍAZ Diciembre de 2008, 258. Retrieved from [http://ciencia.urjc.es/bitstream/10115/4605/1/Tesis ARCADIO SOTTO DÍAZ.pdf](http://ciencia.urjc.es/bitstream/10115/4605/1/Tesis%20ARCADIO%20SOTTO%20DÍAZ.pdf)
- Subramani, A., & Hoek, E. M. V. (2008). Direct observation of initial microbial deposition onto reverse osmosis and nanofiltration membranes. *Journal of Membrane Science*, *319*(1-2), 111–125. <http://doi.org/10.1016/j.memsci.2008.03.025>
- Subramani, A., & Hoek, E. M. V. (2010). Biofilm formation, cleaning, re-formation on polyamide composite membranes. *Desalination*, *257*(1-3), 73–79. <http://doi.org/10.1016/j.desal.2010.03.003>
- Tarboush, B. J. A., Rana, D., Matsuura, T., Arafat, H. a., & Narbaitz, R. M. (2008). Preparation of thin-film-composite polyamide membranes for desalination using novel hydrophilic surface modifying macromolecules. *Journal of Membrane Science*, *325*(1), 166–175. <http://doi.org/10.1016/j.memsci.2008.07.037>
- Vrijenhoek, E. M., Hong, S., & Elimelech, M. (2001). Influence of membrane surface properties on initial rate of colloidal fouling of reverse osmosis and nanofiltration membranes. *Journal of Membrane Science*, *188*(1), 115–128. [http://doi.org/10.1016/S0376-7388\(01\)00376-3](http://doi.org/10.1016/S0376-7388(01)00376-3)
- Wilbert, M. C., Pellegrino, J., & Zydney, A. (1998). Bench-scale testing of surfactant-modified reverse osmosis/nanofiltration membranes. *Desalination*, *115*(1), 15–32. [http://doi.org/10.1016/S0011-9164\(98\)00022-8](http://doi.org/10.1016/S0011-9164(98)00022-8)

- Yang, H. L., Lin, J. C. T., & Huang, C. (2009). Application of nanosilver surface modification to RO membrane and spacer for mitigating biofouling in seawater desalination. *Water Research*, 43(15), 3777–3786. <http://doi.org/10.1016/j.watres.2009.06.002>
- Yang, R., Xu, J., Ozaydin-Ince, G., Wong, S. Y., & Gleason, K. K. (2011). Surface-tethered zwitterionic ultrathin antifouling coatings on reverse osmosis membranes by initiated chemical vapor deposition. *Chemistry of Materials*, 23(5), 1263–1272. <http://doi.org/10.1021/cm1031392>
- Yang, Y., Zhang, H., Wang, P., Zheng, Q., & Li, J. (2007). The influence of nano-sized TiO<sub>2</sub> fillers on the morphologies and properties of PSF UF membrane. *Journal of Membrane Science*, 288(1-2), 231–238. <http://doi.org/10.1016/j.memsci.2006.11.019>
- Zou, H., Jin, Y., Yang, J., Dai, H., Yu, X., & 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. <http://doi.org/10.1016/j.seppur.2010.01.019>
- Zou, L., Vidalis, I., Steele, D., Michelmore, a., Low, S. P., & Verberk, J. Q. J. C. (2011). Surface hydrophilic modification of RO membranes by plasma polymerization for low organic fouling. *Journal of Membrane Science*, 369(1-2), 420–428. <http://doi.org/10.1016/j.memsci.2010.12.023>

# Anexos

---

## Apéndice A

### Matrices de experimentos

Tabla 14: Casos 1 y 2. Incorporación de nanopartículas en capa de poliamida.

| Experimento                 | Condiciones Fijas  | Tipo de TiO <sub>2</sub> | %   |
|-----------------------------|--|--------------------------|-----|
| (PA+TiO <sub>2</sub> )/PSC  | (MPD/H <sub>2</sub> O (2% p/p + % TiO <sub>2</sub> ) - Sonicar por 1h – Inmersión por 2min en MPD - TMC/Hexano 0,1% p/p - Inmersión en TMC por 1 min - Curado a 75°C por 8 min – Lavar por 1 min – Secar por 24hr. | TiO <sub>2</sub>         | 0   |
|                             |  |                          | 0.5 |
|                             |  |                          | 1.5 |
|                             |  | TiO <sub>2</sub> -SDS    | 0.5 |
|                             |  |                          | 1.5 |
| (PA+ TiO <sub>2</sub> )/PSL | (MPD/H <sub>2</sub> O (2% p/p + % TiO <sub>2</sub> ) - Sonicar por 1h – Inmersión por 2min en MPD - TMC/Hexano 0,1% p/p - Inmersión en TMC por 1 min - Curado a 75°C por 8 min – Lavar por 1 min – Secar por 24hr. | TiO <sub>2</sub>         | 0   |
|                             |  |                          | 0.5 |
|                             |  |                          | 1.5 |
|                             |  | TiO <sub>2</sub> -SDS    | 0.5 |
|                             |  |                          | 1.5 |

Tabla 15: Caso 3 Incorporación de nanopartículas en soporte de polisulfona.

| Experimento                 | Condiciones Fijas   | Tipo de Ti TiO <sub>2</sub> | %   |
|-----------------------------|---|-----------------------------|-----|
| PSL+ TiO <sub>2</sub>       | PS/DMF (16%p/p + % TiO <sub>2</sub> ) - Sonicar por 1hr - Pasar por baño de coagulación por 1 min - Lavado en H <sub>2</sub> O por 24hr - Secado por 24hr | TiO <sub>2</sub>            | 0   |
|                             |   |                             | 0.5 |
|                             |   |                             | 1.5 |
|                             |   | TiO <sub>2</sub> -SDS       | 0.5 |
|                             |   |                             | 1.5 |
| PA/(PSL+ TiO <sub>2</sub> ) | PS/DMF (16%p/p + % TiO <sub>2</sub> ) - Sonicar por 1hr - Pasar por baño de coagulación por 1 min - Lavado en H <sub>2</sub> O por 24hr - Secado por 24hr | TiO <sub>2</sub>            | 0   |
|                             |   |                             | 0.5 |
|                             |   |                             | 1.5 |
|                             |   | TiO <sub>2</sub> -SDS       | 0.5 |
|                             |   |                             | 1.5 |

## Apéndice B

### Memoria de Cálculo

#### Cálculo de unidades formadoras de colonias por ml.

$$x \frac{cfu}{ml} = \frac{n^{\circ} \text{ de colonias}}{\text{Volumen de solución de E. coli} * \text{factor de dilución}}$$

*Ecuación 2: cómo calcular unidades formadoras de colonias por ml*

$$\% \text{ de muerte bacteriana} = \frac{N_B - N_S}{N_B} * 100$$

*Ecuación 3: expresión matemática para cálculo de % de muerte bacteriana, donde  $N_B$  = ufc/ml en placa control y  $N_S$  = ufc/ml en placa objetivo*

## Apéndice C

### Resultados adicionales



a.



b.

Figura 21: Fotografías de soluciones acuosas de MPD con incorporación de nanopartículas de: (a) dióxido de titanio y (b) dióxido de titanio modificado con SDS.



a.



b.

Figura 22: Fotografías de soportes de polisulfona. En (a) PS de origen comercial (PSC). En (b) PS de elaboración propia (PSL).