

UCH-Fc
Q. Ambiental
N. 322
C. 1



FACULTAD DE CIENCIAS
UNIVERSIDAD DE CHILE

**“PREPARACIÓN DE NUEVAS MEMBRANAS POLIMERO/ARCILLA,
BIODEGRADABLES Y POTENCIAL APLICACIÓN EN TRATAMIENTO DE
AGUAS CONTAMINADAS”**

Seminario de Título entregado a la Universidad de Chile en cumplimiento parcial de los requisitos para optar al Título de:

Químico Ambiental

Sebastián Armando Navarro Lara

Director de Seminario de Título: Dr. Guillermo Gonzalez M..

Enero 2015

Santiago – Chile

ESCUELA DE PREGRADO – FACULTAD DE CIENCIAS – UNIVERSIDAD DE CHILE



INFORME DE APROBACIÓN SEMINARIO DE TITULO

Se informa a la Escuela de Pregrado de la Facultad de Ciencias, de la Universidad de Chile que el Seminario de Título, presentado por la candidata:

SEBASTIAN ARMANDO NAVARRO LARA

“PREPARACIÓN DE NUEVAS MEMBRANAS POLIMERO/ARCILLA,
BIODEGRADABLES Y POTENCIAL APLICACIÓN EN TRATAMIENTO DE
AGUAS CONTAMINADAS.”

Ha sido aprobado por la Comisión de Evaluación, en cumplimiento parcial de los requisitos para optar al Título de Químico Ambiental

COMISIÓN DE EVALUACIÓN

Dr. Guillermo González M.
Director Seminario de Título

Dr. Guillermo González M.
Profesor Patrocinante

Dr. Marcela Urzúa
Presidente

Dr. Víctor Manríquez
Corrector

Santiago de Chile, Enero de 2015

FACULTAD DE CIENCIAS
BIBLIOTECA
CENTRAL
U. DE CHILE



Dedicado a mis padres y hermano...

Gracias a ellos y a mi familia por el constante apoyo y preocupación

INDICE

1. Introducción	2
1.1.1 Principios de separación por membranas	3
1.1.2 Procesos de separación utilizando membranas	4
1.1.3 Uso de membranas en procesos industriales	5
1.1.4 Uso de membranas en tratamiento de aguas	7
1.1.4.1.1 Nanofiltración (NF)	8
1.1.4.1.2 Membranas NF para tratamiento de aguas industriales	9
1.1.5 Materiales utilizados en preparación de membranas	11
1.1.5.1 Rellenos inorgánicos	12
1.1.5.2 Pluronic, copolímeros en bloque	14
1.1.6 Metodología para la preparación de membranas poliméricas mixtas	15
1.1.7 Caracterización de las propiedades de la membrana	17
1.1.8 Recuperación y limpieza de membranas	20
1.2 Antecedentes específicos	21
1.2.1 Tecnologías de membranas y contexto ambiental chileno	21
1.2.2 Contaminación por colorantes presentes en RILes y su dificultad de remoción	22
1.4 Hipótesis de trabajo	24
1.5 Objetivos	24
1.5.1 Objetivo general	24
1.5.2 Objetivos específicos	24
2. Materiales y métodos	25
2.1 Materiales	25

2.2 Método Experimental	28
2.2.1 Preparación de membranas	28
2.2.2 Caracterización de las propiedades estructurales de la membrana	29
2.2.3 Ensayo de sorción de Rojo Congo	31
3. Resultados y análisis	33
3.1 Características y propiedades de las membranas sintetizadas	33
3.1.1 Análisis de grupos funcionales	33
3.1.2 Morfología. Análisis SEM	36
3.1.3 Estabilidad térmica de la membrana. Análisis termogravimétrico	41
3.1.4 Interacción con agua. Ángulo de contacto	42
3.2 Capacidad de retención de colorantes. Ensayo de sorción de RC.	43
3.3 Discusión de resultados	47
3.3.1 Factores determinantes en la capacidad de retención de la membrana	
3.3.2 Efecto de los materiales empleados para moldear la membrana	47
3.3.2.1 Pluronic	47
3.3.2.2 C20A	50
4. Conclusiones	53
5. Bibliografía	54

NOMENCLATURA

PES: Poli (éter sulfona)

F127: Pluronic F127.

C20A: Cloisita20A.

PEO: *poly (etilene oxide)* o poli (óxido de etileno).

PPO: *poly (propilene oxide)* o poli (óxido de propileno).

CMC: Concentración micelar crítica.

T_g : Temperatura de transición vítrea.

Casting: moldeo, proceso donde se moldea una solución polimérica.

Fouling: Incrustación u obstrucción, relativo a las membranas.

Membranas NF: membranas de nanofiltración.

IR-FT: *InfraRed Fourier Transformate* o Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier.

SEM: *ScanningEletronicMicroscope* o Microscopia de barrido electrónico.

Compósitos: material constituyente entre 2 o más especies distintas, que combinados adquieren diferentes características que sus partes individuales.

TGA: *ThermoGravimetricAnalysis* o análisis termogravimétrico.

RC: Rojo Congo, colorante muy bien conocido en la industria textil.

Material mesoporoso: Material con poros de tamaño entre 1 a 50 nm de diámetro.

Anfifílico: molécula o compuesto que está conformado de una sección hidrófoba y otra hidrófila.

Surfactante: Sustancias que influyen en la superficie de contacto de un material, por medio de la tensión superficial de este.

Sorción: Retención de una sustancia por otra cuando están en contacto.

Sputtering: proceso por el cual se expulsan átomos de un material blanco en estado sólido, debido al bombardeo de éste por partículas energéticas.

RESUMEN

Hoy en día, las membranas juegan un rol importante como herramienta de separación en muchos procesos industriales, entre otros, para la producción de agua pura y la recuperación de reactivos o el tratamiento de aguas residuales. Por ejemplo, la tecnología de membranas de nanofiltración (NF) ha sido ampliamente utilizada para separar, remover o recuperar colorantes orgánicos, utilizados principalmente en industrias para la tinción de textiles o de alimentos, donde sus efluentes pueden afectar severamente los recursos hídricos. En este trabajo se prepararon nuevas membranas compósitas, poliméricas y polímero/arcilla, mediante el método de inversión de fase. Para ello, se utilizó como base una poli (éter sulfona) (PES) --polímero amorfo ampliamente utilizado en la preparación de membranas NF. Con el fin de optimizar las propiedades de las membranas PES fueron modificadas utilizando dos aditivos biodegradables diferentes; a saber, un copolímero en bloque anfifílico, Pluronic F127, y una montmorillonita modificada, Cloisita 20A. La morfología y composición de las membranas compósitas obtenidas se determinaron utilizando microscopía de barrido electrónico (SEM) y microscopía infrarroja con transformada de Fourier (IR-FT), respectivamente. Para evaluar la hidrofobicidad de las membranas se realizaron mediciones de ángulo de contacto. Para evaluar la hidrofobicidad superficial de las membranas se realizaron mediciones del ángulo de contacto de una gota de agua. La capacidad de retención de colorantes en medios acuosos de los productos se probó midiendo la sorción de un colorante modelo, Rojo Congo. A la luz de los resultados obtenidos se analiza finalmente la potencial aplicación de este tipo de membranas en remediación de efluentes acuosos contaminados con materiales orgánicos.

Abstract

Today, membranes play an important role as a separation process in many industries, such as production of pure water, recovery of chemical reagents or wastewater treatment. For example, membrane technology nanofiltration (NF) has been widely method to separate, remove or recover organic dyes from industries. The effluents of these industries could be affecting severely water resources. In this work, polymer and polymer / clay membranes were prepared by inversion phase method, using the properties of PES membranes (matrix polymer), which were modified using two different biodegradable additives; an amphiphilic block copolymer Pluronic F127, and modified montmorillonite call Cloisita 20A. The morphology and composition of composites membranes were determined using scanning electron microscopy (SEM) and Fourier transform infrared microscopy (FT-IR), respectively. Furthermore, water contact angle measurements were performed to evaluate the hydrophobicity of the membrane surface. Retention capacity of dyes in aqueous media of the products was tested by measuring the sorption of a model dye, Congo Red. Finally, it discussed the potential application of these novel membranes in wastewater treatment, especially which contains organic materials.

1. INTRODUCCIÓN

1.1 Antecedentes Generales

Hoy en día el agua representa un problema crítico a nivel mundial, ya que la escasez hídrica afecta tanto a la agricultura como al consumo humano. Además del llamado “cambio climático”, atribuido en parte a la contaminación atmosférica y que se traduce en la prolongación de los tiempos de sequía e intensificación de las temperaturas extremas; también es importante resaltar el creciente uso de agua en procesos industriales productivos (*Worldmapper*, 2006).

En Chile, las industrias minera, forestal y alimenticia, que son un importante soporte de la economía chilena, utilizan grandes volúmenes de agua en sus procesos que luego se descargan como residuos líquidos industriales (RILes) que contaminan ríos y acuíferos (*CDAyV*, 2009). Esta situación es particularmente crítica en el Norte del país, donde la supervivencia de la biota y las pequeñas comunidades agrícolas dependen de la disponibilidad de agua apta para consumo y regadío.

La implementación de nuevas tecnologías para el tratamiento de aguas es actualmente una necesidad imperiosa ya que permite aprovechar mejor el recurso hídrico y minimizar el impacto ambiental de los RILes. Una de las tecnologías más recientes en uso para el tratamiento de aguas es la filtración de efluentes a través de membranas semipermeables.

Esta es un área de investigación relativamente joven y dinámica ya que tiene un componente empírico importante, pues las membranas pueden ser de origen biológico (membrana celular) o químico (naturales o artificiales) lo cual incide en sus características estructurales y por ende funcionales.

1.1.1 Principios de separación por membranas

El principio de separación por membrana es bastante simple: la membrana actúa como un filtro muy específico que deja pasar el agua, reteniendo los sólidos suspendidos y otras sustancias en solución.

Una vez establecido un flujo de alimentación (Figura 1), el grado de permeado relativo de los solutos se produce por características propias de la membrana, tales como el tamaño del poro o como la solubilidad y difusión en la membrana. También la carga superficial juega un papel importante, ya que las membranas cargadas permiten separar iones de distintas características presentes en una disolución.

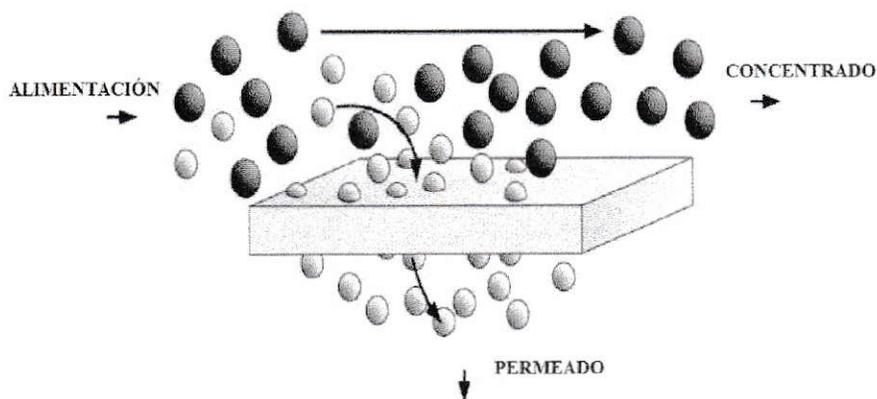


Figura 1: Esquema representativo de una membrana semi-permeable.

La separación depende de parámetros fisicoquímicos tales como la presión osmótica, la concentración, el gradiente electroquímico y la temperatura de las moléculas o de los solutos en ambas fases, así como la permeabilidad de la membrana para cada soluto. Algunas de las propiedades fisicoquímicas de los solutos que afectan la interacción con las membranas son su carga iónica, peso molecular, grado de disociación, polaridad y grado de hidratación.

1.1.2 Procesos de separación utilizando membranas

La aplicación de tecnología de membrana para separar fluidos y mejorar su calidad o pureza, permite disminuir los costos de material y del proceso, lo cual ha promovido su uso en países de bajos recursos hídricos, cortos de energía y medio ambientes deteriorados.

Entre las principales ventajas generales de la utilización de membranas como técnica de separación se cuentan (Mulder 1996):

1. La separación se realiza de forma continua,
2. El consumo de energía es pequeño
3. Los procesos son fácilmente combinables con otros procesos de separación,
4. El escalado de los procesos es sencillo,
5. Las propiedades de las membranas son ajustables y
6. No es preciso añadir aditivos.

La validez y extensión de esas ventajas para cada proceso, están determinadas por condiciones de borde propias del mismo, así como en la aplicación a la que esté destinado. Así por ejemplo, aquellos casos particulares en que el proceso de separación

requiere inyectar energía (p.e. en electrodiálisis) pueden ser inadecuados para algunas aplicaciones industriales,

La conveniencia y eficiencia de un sistema de separación con membranas depende no sólo de la membrana misma, sino que también de la interacción de ésta con el medio. Así como ejemplo, la diversa variedad de especies químicas que están presentes en aguas naturales y aguas residuales incluyendo iones, compuestos orgánicos, y partículas coloidales (Crozes y col. 1993; Costa y col. 2006), puede obligar al uso de aditivos que eviten la incrustación (*fouling*) u obstrucción que afectan el funcionamiento de la membrana. La variedad de tipos membranas actualmente es muy amplia y la modificación de las mismas en general son sencillas. Sin embargo, la búsqueda de materiales ideales para determinados procesos continúa con ahínco.

1.1.3 Uso de membranas en procesos industriales.

En la industria, los procesos que utilizan membranas son teóricamente simples ya que idealmente sólo incluyen dos fluidos (*caudal de alimentación o concentrado; y fase de recuperación o permeado*) y un elemento separador (*membrana*). Frecuentemente se utilizan en sistemas de filtrado de espiral (Figura 2), los cuales permiten aprovechar al máximo las características de las membranas.

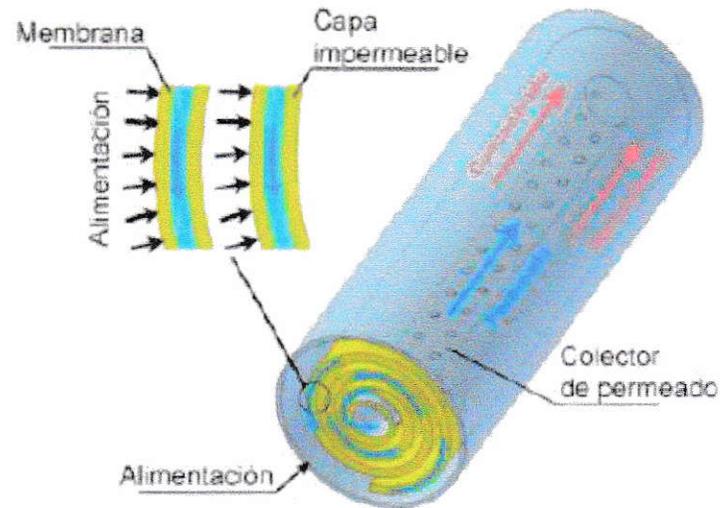


Figura 2: Membrana espiral, utilizada típicamente en la industria de alimentos, textil, y otras (Montanos, 2013)

Las membranas son muy sensibles a las condiciones de alimentación. Si el caudal de alimentación no es el adecuado pueden modificarse sus características de flujo o de eliminación de sales.

Además, cabe señalar que la utilización de estas membranas en procesos industriales permite recuperar la pureza de los solventes utilizados, filtrando sus efluentes y logrando así “reciclarlos”. Así, utilizando materiales específicos y para un determinado proceso, permitirá minimizar los costos ambientales y la sobreutilización de recursos del mismo. En la tabla 1, se consignan algunos ejemplos de las aplicaciones de membranas de tipo NF en diversos tipos de industria.

Tabla 1. Aplicaciones de membranas NF en diversos procesos industriales.

Industria	Aplicación
Alimentaria	Desmineralización parcial de lactosuero
	Concentración de proteínas
	Desmineralización de disoluciones azucaradas
	Reciclado de nutrientes en procesos fermentativos
	Separación de solventes de aceites vegetales
	Recuperación de soluciones de limpieza
	Purificación de ácidos orgánicos
	Concentración de zumos
Textil	Eliminación del color de los efluentes de tintado
	Separación de aminoácidos
	Recuperación de agua y de sales
	Recuperación de las aguas de blanqueo
Papelera	Eliminación de lignina, lignosulfatos y derivados clorados
	Recuperación de agua
Química	Eliminación de sulfatos
	Obtención de bromuro
	Recuperación de sosa
Galvanoplastia	Separación de metales pesados de disoluciones ácidas
	Recuperación de níquel, cromo y aluminio
	Separación de metales de baños concentrados
Producción de agua potable	Eliminación de los precursores de desinfección
	Eliminación de calcio y magnesio
	Eliminación de la materia orgánica
	Eliminación de pesticidas y plaguicidas
Agricultura	Tratamiento de agua salobre
	Eliminación de fosfatos, nitratos y sulfatos
	Eliminación de selenio de las aguas residuales

1.1.4 Uso de membranas en tratamiento de aguas.

Los procesos de tratamiento de agua emplean varios tipos de membranas, que están diseñadas para eliminar solutos de un tamaño cada vez mayor.: membranas de

microfiltración (MF), de ultrafiltración (UF), de nanofiltración (NF) y de ósmosis inversa (OR).

Las membranas de MF tienen el mayor tamaño de poro y suelen rechazar las partículas grandes y diversos microorganismos. Las membranas de UF tienen poros más pequeños que las membranas de MF y, por lo tanto, además de las partículas grandes y microorganismos, pueden rechazar bacterias y macromoléculas tales como las proteínas solubles. Las membranas de OR prácticamente carecen de poros y por lo tanto excluyen partículas e incluso muchas especies de baja masa molar como los iones de sal, sustancias orgánicas, etc. (Perry y col. 1997).

1.1.4.1 Nanofiltración (NF)

La NF es una operación de presión media-baja que deja pasar solo las partículas de tamaño menores de 1 nanómetro (10 Å), de aquí el término NF. La historia de NF data desde los años 70 cuando se logró que las membranas de OR operasen con un flujo de agua razonable a relativamente bajas presiones. Estas membranas, en ese entonces, con bajas retenciones de especies disueltas pero con una alta permeabilidad de agua, fueron el inicio de importantes mejoras en las tecnologías de separación.

La técnica de NF se estableció ya en la segunda mitad de los 80, apareciendo pronto sus primeras aplicaciones (Conlon y col. 1989; Schaep y col. 1998).

La nanofiltración presenta en general un rechazo elevado de iones divalentes y carbono orgánico total y un bajo rechazo de iones monovalentes (sodio, potasio, bicarbonatos, nitratos), lo que permite obtener un permeado de mayor contenido en sales que en la ósmosis inversa, y operar a presiones inferiores. Las membranas de nanofiltración operan típicamente entre 7 y 10 bar con tasas de conversiones del 85%.

Las membranas de NF son relativamente nuevas y se llaman a veces membranas «sueitas» de ósmosis inversa. Son membranas porosas, pero dado que los poros tienen un tamaño de diez angstroms (Å) o menos, su nivel de filtración se sitúa entre la capacidad de las membranas de RO y UF. (Sagle y col. 2004). Las membranas NF operan en rangos de corte de peso molecular más altos (300 – 500 g/mol) que las membranas de osmosis reversa; siendo estas últimas menos permeables.

Entre las propiedades fisicoquímicas de las especies que influyen en su interacción con las membranas NF son la carga iónica, peso molecular, grado de disociación, polaridad y grado de hidratación. Las membranas NF ofrecen ventajas tales como relativamente baja presión de operación, altos flujos, alta retención de sales aniónicas multivalentes y moléculas orgánicas grandes, así como costos en operación y mantención relativamente bajos (Yang y col. 2006; Chaudhry y col. 2008).

1.1.4.2 Membranas NF para tratamiento de aguas industriales.

Considerando la dimensión ambiental, los procesos de NF involucran la utilización de materiales y herramientas que permiten devolver un líquido o efluente contaminado a su estado original o incluso a uno más puro. Por ende, la utilización de membranas NF en procesos de limpieza de aguas requiere utilizar materiales eficientes, reutilizables y/o biodegradables, para ahorrar costos económicos y, sobre todo, ambientales.

En la última década, las membranas NF han sido utilizadas en eliminación de color causado por ácidos húmicos y fúlvicos en aguas superficiales y subterráneas, además de la eliminación de precursores de trihalometanos y de microcontaminantes orgánicos (Fu y col. 1994).

En este sentido, las membranas NF ofrecen una excelente barrera física frente a moléculas orgánicas disueltas; además, permiten la reducción del COT (Carbono orgánico total) así como de precursores de la formación de THM (Trihalometanos) (GALLEGO y col. 2003).

Así, la nanofiltración ha sido utilizada en casos de contaminación crónica por plaguicidas tales como atrazina, simazina o terbutilazina, así como en la reducción de subproductos de la cloración y micropolucionantes orgánicos emergentes, tales como disruptores endocrinos (Wittmann y col. 1998).

La selectividad de las membranas NF depende de la naturaleza química del material polimérico del que están compuestas. Algunos polímeros pueden ser hidrófobos o hidrófilos. Las membranas más recomendables para trabajar con disoluciones acuosas son las que presentan características hidrofílicas, puesto que aquellas con características hidrofóbicas tienden a “ensuciarse” más rápidamente (Kull y col. 2005; Rahimpour y col. 2009).

En la Figura 3 se ilustra un sistema ingenieril de filtración a base de membranas de nanofiltración.

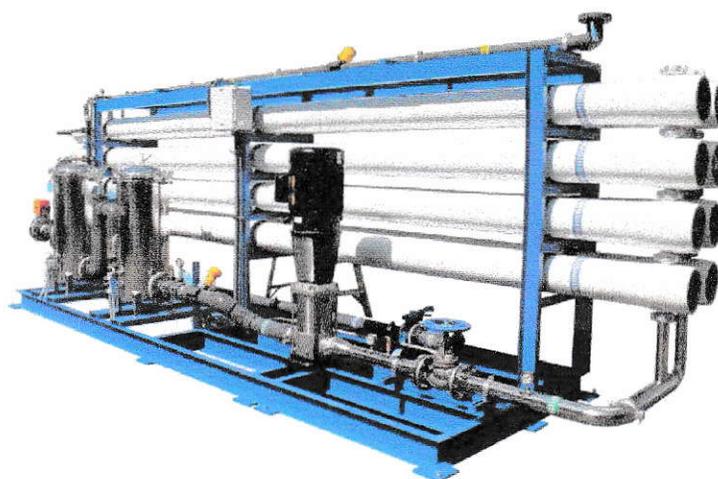


Figura 3: Sistema nanofiltrador utilizado para recuperar agua en procesos industriales

(Aquafiltek, 2014)

1.1.5 Materiales utilizados en la fabricación de membranas NF

Uno de los materiales más utilizados es la poli (éter sulfona) (PES). Este es un polímero conocido por su excelente estabilidad térmica, dureza y alta resistencia al vapor de agua, cloruros y ácidos minerales. Además, las membranas PES son compatibles con material biológico y sanguíneo. Su fase amorfa provee flexibilidad, mientras que su fase cristalina le proporciona la estabilidad térmica deseada (Kull y col. 2005; Rahimpour y col. 2007; Rahimpour y col. 2009).

La principal desventaja de estas membranas PES es su alta hidrofobicidad, provocando *fouling* superficial debido a la incrustación y aglomeración del material filtrado, dificultando el normal funcionamiento del proceso. Por lo tanto, se hace necesario modificarlas de manera de reducir la fijación de suciedad superficial y así mejorar la eficiencia de las mismas (Rahimpour y col. 2008; Zhao y col. 2008; Houari y col. 2009). Una de las alternativas para solucionar ese problema es la adición de aditivos anfífilos, rellenos

inorgánicos u otros que permitan modificar convenientemente las características estructurales y funcionales de la membrana.

1.1.5.1 Rellenos inorgánicos

Entre los variados rellenos inorgánicos (zeolitas (Boom y col. 1998), óxidos inorgánicos y cerámicos, etc.), usados para preparar membranas compósitas y películas, los silicatos laminares merecen mayor atención por sus habilidades de dispersión en matrices poliméricas a nivel nanométrico. Los silicatos laminares más utilizados para la preparación de nanocompósitos provienen de la familia 2:1 de silicatos laminares o filosilicatos. La estructura cristalina de estos materiales consiste en láminas que están compuestas de 2 unidades tetraédricas de átomos de silicio coordinados, y entre ellas una unidad octaédrica que tiene bordes de hidróxido de aluminio o magnesio, como se muestra en la Figura 4 y 5:

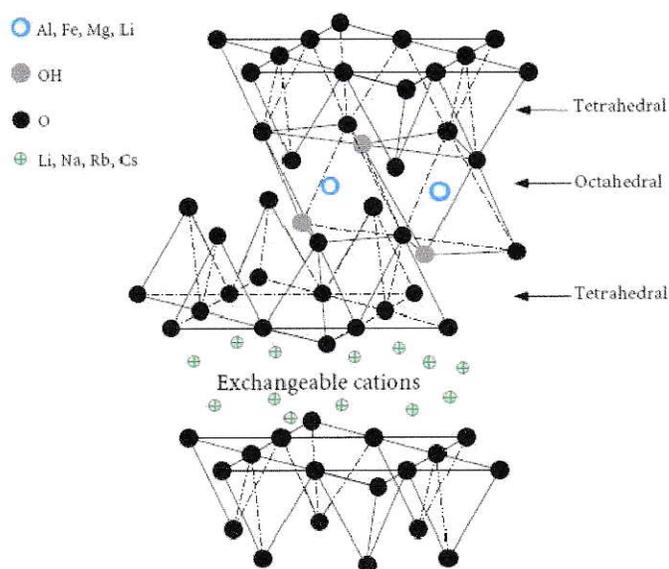


Figura 4: Estructura filosilicatos de la familia 2:1.

Las arcillas o aluminosilicatos se utilizan frecuentemente como materiales de relleno de polímeros para regular sus propiedades, principalmente mecánicas y permeabilidad. Entre estos aditivos se cuentan arcillas laminares como las bentonitas, y particularmente la montmorillonita, debido a sus propiedades morfológicas, baja reactividad química, biocompatibilidad, inocuidad ambiental y bajo costo.

Las montmorillonitas (MMT) son aluminosilicatos laminares cuyas láminas tienen carga negativa permanente debido a la sustitución isomorfa, comúnmente, Mg^{2+} por Al^{3+} o, raramente, Al^{3+} por Si^{4+} . La carga negativa neta de las láminas está balanceada por cationes --sodio y potasio, entre otros-- ubicados, en el espacio interlaminar. Estos iones están débilmente unidos a las láminas de silicato y son intercambiables. Ello proporciona la posibilidad de modificar los silicatos con cationes orgánicos para formar complejos orgánico-inorgánicos. (Auerbach y col. 2004). La ruptura de enlaces en el borde de la lámina, son fenómenos comunes de silicatos en capas y dan lugar a la formación de grupos hidroxilo (Shi y col. (1996); (Yariv y col. 2001).

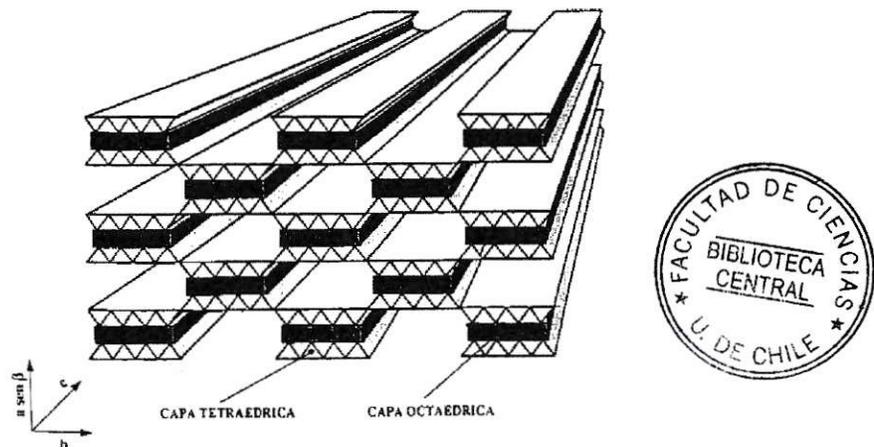


Figura 5: Estructura laminar de montmorillonita.

En general, los nanocompuestos polímero/silicato laminar exhiben mejoras en las propiedades mecánicas y químicas del material, tales como : altos módulos tensivos e incremento de la resistencia a ruptura, aumenta la estabilidad térmica, decrece la flamabilidad, e incrementa la biodegradabilidad (Ray y col. 2005).

Recientemente se ha informado la utilización de membranas compósitas porosas que llevan como aditivo una arcilla tipo montmorillonita modificada por intercalación de surfactantes orgánicos, conocida comercialmente como Cloisita 30B (Monticelli y col. 2007). Estas membranas presentan altos niveles de flujo de agua y baja retención de otros compuestos.

También se observó que la permeabilidad de agua aumenta con el incremento del contenido de silicato intercalado, mientras la retención decrece, alcanzando esta última un valor cero cuando se la cantidad de arcilla sobrepasa el 5 %m/m. Sin embargo, las membranas con baja concentración de Cloisita 30B (2 %m/m) tienen características interesantes para aplicaciones de ultrafiltración (por ejemplo altos flujos y retención aceptable). Además los módulos de tensión y la tendencia a quebrarse decrecen con la adición de la arcilla, en forma similar a otros sistemas polímero/arcilla estudiados anteriormente (Delozier y col. 2002; Ghaemi y col. 2011).

1.1.5.2 Pluronic, copolímeros en bloque

En el contexto de las membranas NF, el copolímero en bloque Pluronic F127 ha sido utilizado como aditivo del acetato de celulosa para membranas NF como un agente formador de poros (Lv y col. 2007). El Pluronic F127 ha sido utilizado también, según trabajos bastante recientes, incorporándolo en membranas PES para mejorar las propiedades de separación de proteínas y colorantes(Wang y col. 2006; Wang y col. 2006; Zhang y col. 2011).

Las características del Pluronic F127 como agente formador de poros para preparar membranas de nanofiltración se logra mediante un proceso de mezcla en disolución y depósito (moldeo o *casting*) en condiciones que permitan la formación de agregados, micelas, anclados en la membrana de PES a nivel superficial (Zhao y col. 2008). Con ello se logra que la membrana *mezcla PES/Pluronic* presente alta eficiencia de retención de moléculas pequeñas y una resistencia al *fouling* de hasta un 94,6%, permitiendo así una limpieza casi completa mediante lavados hidráulicos (Peng y col. 2010).

Es importante destacar las propiedades de ambos tipos de segmentos de Pluronic F127. Los segmentos del óxido de polipropileno (PPO), hidrofóbicos, tienden a quedar anclados a la matriz del polímero soporte, mientras que los segmentos de óxido de polietileno hidrófilos (PEO) de Pluronic F127 dotan a la superficie de las membranas de un mayor carácter hidrofílico (Wang y col. 2006).

Lo anterior permite obtener membranas con superficies que tienen la capacidad de sorber colorantes de bajo peso molecular. La adición de Pluronic F127 también mejora la humectabilidad y la porosidad, donde el agua puede entrar con mayor facilidad hacia los canales intermembrana a causa de la atracción capilar (Zhang y col. 2011).

1.1.6 Metodología para la preparación de membranas NF poliméricas mixtas

La técnica más común para preparar este tipo de membranas sintéticas poliméricas es la inversión de fase (Figura 6). El procedimiento está basado en el cambio de fase de un polímero, el que pasa de manera controlada de fase líquida a estado sólido. Existen diferentes formas de precipitar una solución de polímero; entre ellas: presencia de un no-solvente, evaporación del disolvente, o cambios de temperatura (congelación).

La morfología de la membrana puede ser controlada regulando las condiciones de precipitación. El proceso más habitual de inversión de fase es la precipitación por inmersión. Este método de solidificación se produce al cambiar el entorno del polímero desde una disolución a una mezcla de dos disolventes miscibles entre sí, en que uno de ellos es un no-solvente del polímero (Hernández 1990; Mulder 1996). La membrana se forma tras introducir una solución del polímero distribuida uniformemente sobre un soporte en un baño de coagulación (generalmente agua).

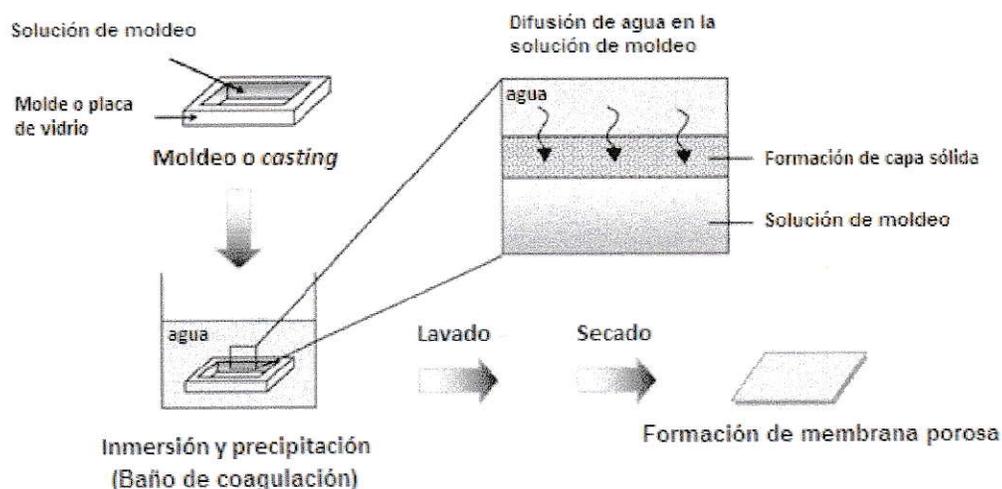


Figura 6: Metodología de preparación de membranas NF mixtas polímero/arcilla (imagen modificada de Oh y col. (Oh y col. 2006))

Este proceso da lugar a una membrana asimétrica compuesta de una capa superior densa y una subcapa porosa. La formación de la subcapa es controlada regulando diversas variables de la solución de polímero; entre ellas, la composición, la temperatura del coagulante y aditivos orgánicos/inorgánicos (Van de Witte y col. 1996). Para lograr membranas con la morfología y el rendimiento deseados, se requiere que el proceso de inversión de fase sea cuidadosamente controlado (Rahimpour y col. 2007).

1.1.7 Caracterización de las propiedades de la membrana

Cuando se sintetiza una membrana polimérica mixta a partir de nuevos materiales, se debe someter a diversos tipos de análisis a fin de caracterizar sus propiedades físicas y químicas. Las técnicas de análisis más frecuentes se describen a continuación.

- **Microscopía de barrido electrónico (SEM).** Esta técnica permite la observación y caracterización superficial de materiales inorgánicos y orgánicos, ofreciendo información morfológica del material analizado. El microscopio electrónico de barrido, también conocido como Scanning o SEM (*ScanningElectronMicroscopy*), es un microscopio que usa electrones y no luz para formar una imagen. Tiene una gran profundidad de campo, la cual permite que se enfoque una gran parte de la muestra. También reproduce imágenes de alta resolución. Características espacialmente cercanas en la muestra pueden ser examinadas a una alta magnificación (escala nanométrica).

La preparación de las muestras es relativamente fácil pero la técnica de SEM sólo requiere que estas sean conductoras.

- **Método de *Sputtering* para muestras no conductoras.** Este método, consiste en bombardear la superficie blanco que se quiere evaporar con iones gaseosos muy energéticos, para que éstos transmitan su energía a la superficie del blanco, formando un plasma de átomos del mismo. Esos átomos se condensan sobre un sustrato para formar láminas delgadas o recubrimientos en muestras no conductoras. Este recubrimiento es necesario para eliminar o reducir la carga eléctrica que se acumula rápidamente en una especie no conductora cuando se bombardea con un haz de electrones de alta energía. Un dispositivo de revestimiento por bombardeo iónico se utiliza para depositar capas delgadas de

metales tales como el oro, el oro-paladio, platino, cromo, y de carbono en la preparación de muestras para SEM.

- **Análisis por espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FT-IR).** El análisis por espectroscopia infrarroja (IR) evalúa la interacción de radiación infrarroja con una muestra, y permite entre otros reconocer la presencia de grupos funcionales en ésta. La zona de radiación infrarroja corresponde a longitudes de onda comprendidas entre 0,5 mm y 1 mm ($50\text{-}12500\text{ cm}^{-1}$).

La radiación más empleada en la práctica es la correspondiente al infrarrojo medio, entre 2 y 20 mm ($4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$) que es la más apropiada para el análisis de compuestos orgánicos. Esta técnica aporta información relacionada con las vibraciones características de conjuntos de átomos. La frecuencia de la radiación infrarroja cubre el rango de absorción de energía necesaria para las vibraciones de los enlaces de las moléculas. La frecuencia de vibración depende de la fuerza de los enlaces la que, a su vez depende naturaleza química de los átomos implicados así como del tipo de vibración (Ortega, 1982).

La cantidad de radiación absorbida se mide como el porcentaje de transmitancia o directamente como absorbancia. Teniendo en cuenta que cada molécula o grupo funcional tiene una o varias absorciones características, i.e. absorbe a longitudes de onda determinadas, partir del espectro IR podremos identificar los grupos funcionales presentes en la membrana.

- **Análisis termogravimétrico.** La Termogravimetría (TG) se basa en la medida de la variación de la masa de un material cuando es sometido a un programa de temperatura en una atmósfera controlada. La variación puede ser una pérdida de masa o una ganancia de masa. Los instrumentos comerciales modernos

empleados en termogravimetría constan de: i) una balanza analítica sensible; ii) un horno; iii) un sistema de gas de purga para proporcionar una atmósfera inerte y iv) un microprocesador/microordenador para el control del instrumento, la adquisición de datos y visualización de estos (UC3M, 2008).

- **Angulo de Contacto.** Cuando una pequeña cantidad de un líquido se coloca sobre una superficie plana, la forma de la gota dependerá de su naturaleza y de la magnitud de fuerzas existentes entre las moléculas de líquido y el sólido (sustrato). Si esa interacción es débil respecto a la existente entre las moléculas en el líquido, se observa una especie de repulsión entre este y el sustrato, el líquido tenderá a formar un glóbulo de manera de disminuir el área de contacto con el sustrato.

El ángulo entre superficie y la tangente de curvatura, “ángulo de contacto”, es una medida de la afinidad relativa entre las moléculas del líquido con el material de la superficie. Un ángulo de contacto elevado indica poca afinidad entre ambas fases, por lo tanto el líquido “no moja” la superficie. Por el contrario, si la adhesión entre la gota de líquido y el sólido es favorable, el ángulo de contacto será pequeño, la gota se extiende, y se dice que el sólido es “mojado” por el líquido.

Para el caso de una membrana sobre la que se coloca una gota de agua, la forma de la gota, i.e. el ángulo de contacto resultante, es una medida de la interacción de la fase acuosa con la superficie de la membrana (Figura 7). La afinidad entre la gota de agua y la superficie de la membrana corresponde al grado hidrofobicidad de esta última. En el caso de membranas, la medida del ángulo de contacto resulta útil para determinar el balance hidrofóbico/hidrofílico de las mismas.

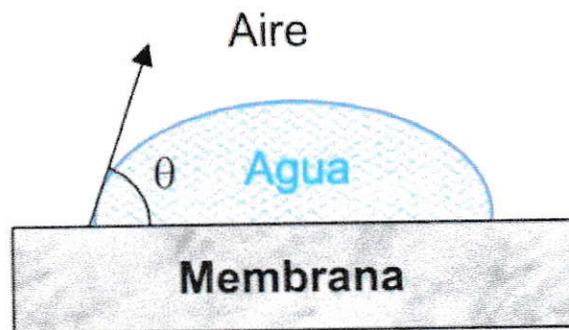


Figura 7: Medida de ángulo de contacto: principio físico

1.1.8 Recuperación y limpieza de membranas

A menudo, las membranas son susceptibles de ensuciarse, generándose el fenómeno denominado *fouling* causando problemas operacionales. Por *fouling* (ensuciamiento) se entiende la acumulación de materiales extraños en la capa activa de la membrana. El término *fouling* es muy general e incluye otros tipos de problemas como el *scaling* (sales minerales u óxidos metálicos), coloides (partículas cargadas eléctricamente) y *biofouling* (sustancias biológicas)

Las posibilidades de recuperar las propiedades de la membrana sucia o dañada dependen de la rapidez con la que se detecte y solucione el problema. Por ejemplo, si la membrana trabaja sucia durante mucho tiempo, el atascamiento o *fouling* produce caminos preferenciales en la misma provocando que la limpieza posterior no actúe correctamente. A la vez se debe considerar que una alta frecuencia de limpieza produce deterioro de la membrana, reduciendo su vida útil. La limpieza puede ser osmótica con agua a presión o química, i.e. disolución química que disuelva precipitados y restos de depósitos. El lavado químico que debe utilizarse depende del tipo de *fouling*. Cada tipo de *fouling* tiene sus

efectos y productos óptimos que determinan el tratamiento más adecuado (Ramírez Gómez 2006). En general, se utilizan dos tipos de lavado:

- Lavado ácido para eliminar los precipitados inorgánicos.
- Lavado alcalino para eliminar el ensuciamiento debido a la materia orgánica.

En muchos casos se desconoce la causa del *fouling* o bien es una combinación de varios tipos. En este último caso el procedimiento más recomendado es realizar primero una limpieza alcalina. Si el resultado no es suficientemente satisfactorio o hay precipitados de carbonato cálcico u óxido de hierro se procede a la limpieza ácida. Dado que la limpieza ácida es más agresiva, ya que reacciona con los materiales de la superficie de la membrana disminuyendo su rendimiento, se deja como último recurso.

1.2 Antecedentes Específicos

1.2.1. Tecnologías de membranas y el contexto ambiental chileno

La nanofiltración es una tecnología que aún no ha sido implementada en el sector industrial chileno. Algunos rubros como celulosa, termoeléctricas o extracción minera utilizan grandes cantidades de agua para fabricar sus productos. En los últimos años, se ha cuestionado la calidad de los residuos líquidos o aguas tratadas vertidas en el ambiente, porque estos residuos de todas maneras contaminan el suelo y los cuerpos de agua (Senado, 2014), ya que la legislación actual permite que las empresas devuelvan efluentes acuosos tratados al medio ambiente con niveles de contaminación superiores a los recomendados por la OMS; por ejemplo, elementos como Arsénico, Cadmio, Plomo, Cianuro y otros (OAS, 2006).



Las tecnologías de tratamiento de efluentes o residuos productivos son las mismas de hace 20 años. Por ello es primordial mejorar las técnicas de tratamiento de agua residual para evitar el deterioro en el entorno ambiental de estas industrias.

Si bien la tecnología de nanofiltración no mejora el rendimiento y eficiencia de los procesos, disminuye considerablemente los niveles de contaminación de los efluentes industriales al nivel, inclusive, de poder reutilizar el agua utilizada impactando los costos de operación (Gehlert y col. 2007).

Invertir en estos procesos de filtración permitiría seguir utilizando la misma tecnología productiva y, además, solucionar tanto problemas ambientales como económicos. Actualmente, en países como Argentina y México se producen nanofiltros industriales, la implementación de esta tecnología de tratamiento está a la *vuelta de la esquina*.

1.2.1. Contaminación por colorantes presentes en RILes y su dificultad de remoción.

Los colorantes, debido a su compleja estructura química y origen sintético, son en general bastante estables descomponiéndose sólo en menor medida por efecto del agua, exposición a luz y/o reacción con otros compuestos. En los procesos industriales de empresas del área textil, cuero, papel y plásticos, que utilizan colorantes como reactivos (Ravikumar y col. 2005), se puede encontrar hasta un 50% del producto utilizado, disuelto en los RILes efluentes, dada su relativamente alta solubilidad en agua (Messina y col. 2006).

En consideración a la toxicidad de los compuestos orgánicos que contienen anillos aromáticos (fenol, amina, toluenos, etc), la descarga de estos Riles genera una preocupación ambiental importante debido a su efecto sobre la biota acuática (Papić y col.

2004). Además, sus productos de reacción, e.g. aminas aromáticas, son agentes mutagénicos y cancerígenos, y provocan disfunciones en riñones, sistema reproductivo, hígado, cerebro, y en el sistema nervioso central (Sivaraj y col. 2001; Kadirvelu y col. 2003). Finalmente, la descarga de tintes al medio ambiente es preocupante no sólo por razones toxicológicas sino que también estéticas (Métivier-Pignon y col. 2003).

Para la remoción de colorantes desde efluentes industriales se emplea tecnologías tales como: coagulación-floculación con agentes químicos, tratamientos oxidantes, procesos biológicos, o separación mediante el uso de membranas (Chakraborty y col. 2003; Purkait y col. 2004; Purkait y col. 2006). También la tecnología de sorción se ha utilizado con eficacia para la eliminación de colorantes de las aguas residuales en los últimos años (Allen y col. 1994; Choy y col. 1999; Nandi y col. 2009). Todos esos procesos tienen sus propias ventajas y limitaciones.

Por ejemplo, el carbón activado es un reconocido adsorbente por su alta área superficial y alta eficiencia, sin embargo, su elevado coste hace que ese proceso resulte a menudo demasiado oneroso para aplicaciones industriales (Mane y col. 2007). Por otra parte, la eliminación por sorción o adsorción utilizando membranas, surge como una alternativa interesante, principalmente porque el relativamente bajo coste de las mismas permite que el proceso sea económicamente factible.

1.3 Hipótesis de Trabajo

La sinergia de las propiedades de los polímeros PES, Pluronic F127 y una arcilla modificada como componentes de un sistema ternario, permitirá la preparación de nuevas membranas de nanofiltración con características versátiles que por su eficiencia, amigabilidad ambiental y bajo costo, serán competitivas en procesos y tratamientos de efluentes industriales. Estas membranas permitirán remover sustancias de difícil tratamiento, por ejemplo colorantes orgánicos.

1.4 Objetivos

1.4.1 Objetivo general

Contribuir al desarrollo de filtrado y tratamiento de aguas contaminadas mediante la preparación de una nueva membrana de nanofiltración utilizando el biopolímero Pluronic 127, la arcilla Cloisita 20A y el polímero poli (éter sulfona) como matriz; y el método de inversión de fase.

1.4.2 Objetivos específicos

1. Preparar membranas NF por método de inversión con mezclas binarias PES/Pluronic F127, PES/Cloisita 20A, y ternaria PES/F127/C20A.
2. Caracterizar las propiedades de las membranas preparadas mediante espectroscopia infrarroja, ángulo de contacto, análisis termogravimétrico (TGA) y microscopía electrónica de barrido (SEM).
3. Establecer las características morfológicas y químicas de una membrana que sean relevantes en el proceso de sorción del colorante Rojo Congo.

4. Determinar el efecto de cada componente del nuevo sistema ternario en el proceso de sorción de colorantes
5. Comparar la eficiencia, degradabilidad e impacto ambiental de los métodos y materiales utilizados con aquellos necesarios para el desarrollo de otros tipos de membranas o tratamientos.

2 MATERIALES Y MÉTODOS

2.1. Materiales

- **Matriz polimérica.** Para este trabajo se utilizó como polímero soporte una poli (éter sulfona) (PES) de tipo comercial, llamado *Ultrason E 6020 P* --peso molecular es 51.000 g/mol, densidad 1,37 g/ml-- suministrado por BASF (Alemania). En la Figura 8 se muestra la estructura molecular de PES.

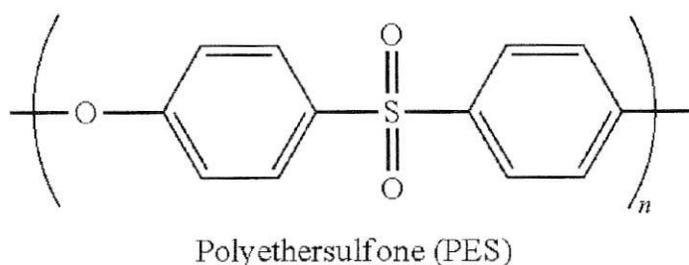


Figura 8. Unidad monomérica de PES.

- **Arcilla modificada.** Como aditivo inorgánico se utilizó una clase de arcilla modificada llamada Cloisita 20A abastecido por *SouthernClayProducts*. Ésta es una arcilla natural tipo montmorillonita modificada con amonio cuaternario. La estructura y propiedades de la Cloisita 20A se ilustran y consignan a en la Figura 9 y Tabla 2, respectivamente.

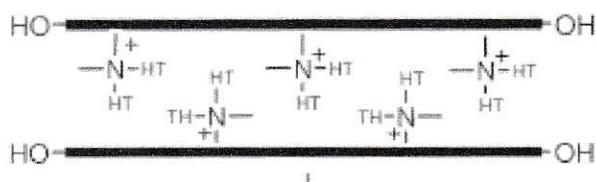


Figura 9. Estructura laminar de Cloisita 20A(Mansoori y col. 2011).

Tabla 2. Características fisicoquímicas de Cloisita 20A.

Tratamiento /Propiedades	Modificador orgánico	Concentración del modificador	Humedad (%)	Pérdida de peso por ignición (%)
Cloisite®20A	2M2HT(*)	95 meq/100g de arcilla	< 2	38%

(*): 2M2HT: Dimetil, radical alquílico, amonio cuaternario. Donde HT es un radical alquílico (~65% C18; ~30% C16; ~5% C14). Anión: Cloruro.

- **Copolímero en bloque, Pluronic F127.** Se utilizó Pluronic F127 (Sigma-Aldrich), un copolímero en bloque constituido por oligómeros de óxido de etileno (POE) y de óxido de propileno (PPO). Este es un polímero termoplástico, reconocido como agente formador de poros en membranas NF. Pluronic F127 tiene un peso molecular de 12.600 g/mol y composición $EO_{100}PO_{64}EO_{100}$.

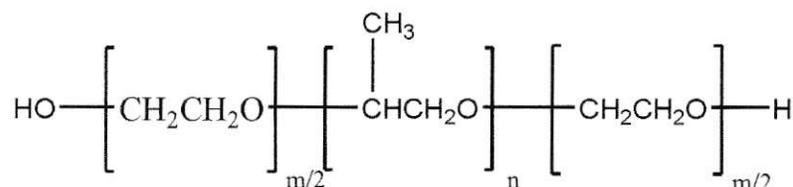


Figura 10: Estructura molecular de los copolímeros en bloque de la familia de los poloxámeros, compuesto por bloques poliméricos PEO-PPO-PEO.

2.2. Método Experimental

2.2.1. Preparación de membranas NF

Para la preparación de las membranas se utilizó el método de inversión de fase, utilizando como polímero soporte principal PES y como aditivos el copolímero Pluronic F127 y la arcilla Cloisita 20A.

Los compósitos se prepararon utilizando una adaptación del método de inversión de fase propuesto por Zhao y col, (Zhao y col. 2008). Esto es, preparar soluciones precursoras del moldeo o del *casting* con PES al 18% m/m, PluronicF127 al 18% m/m (Wang, y col. 2006; Zhang, y col. 2011) y Cloisita 20A al 2% (Monticelli y col. 2007), que se consignan en la tabla 3.

El proceso experimental se basa en hacer mezclas binarias o ternarias de los distintos aditivos, utilizando DMF como solvente. PES y distintas proporciones de Pluronic y/o Cloisita 20A los que son diluidos con DMF y agitados vigorosamente con un magneto a 60°C durante 5 horas, para asegurar una mezcla homogénea y remover completamente las burbujas de la solución.

Luego, se vacía la mezcla a una placa de vidrio (15mm de diámetro) donde es moldeada con una espátula de acero hasta homogenizar la solución sobre la superficie de la placa, dejando enfriar a temperatura ambiente.

Posteriormente, las placas son inmersas en un baño de coagulación con agua desionizada (20°C) durante 5 minutos (Peng y col. 2010). En este proceso la mezcla precipita o coagula, formándose una capa sólida. Finalmente, las membranas son removidas del baño de coagulación con una pinza y se le realizan lavados

consecutivos con agua desionizada para remover el solvente residual. Las membranas se secan a temperatura ambiente (20 a 25°C durante 7 días (Zhang y col. 2011).

Tabla 3: Formación de las soluciones de moldeo para la preparación de las membranas NF.

membrana	Composición de las soluciones de moldeo				peso total (g)
	PES (g)	Pluronic F127 (g)	Cloisita 20A (g)	DMF (g)	
#1	1.8			8.2	10
#2	1.8		0.2	8.0	10
#3	1.8	1.8		6.4	10
#4	1.8	1.8	0.2	6.2	10

2.2.2. Caracterización de las propiedades estructurales de la membrana

- Microscopía de barrido electrónico (SEM).** En el caso de las membranas, esta técnica permite determinar la estructura superficial e interna de las mismas, así como estimar la porosidad y la distribución de tamaño de poro. Esta estimación se consigue mediante el uso de programas de tratamiento estadístico de imágenes. Para realizar el análisis SEM, la muestra se recubre con una capa de metal delgado y es barrida con electrones enviados desde un cañón de electrones, luego éstos son captados por un receptor que genera la imagen de la muestra.
- Método de *Sputtering* para muestras no conductoras.** Para poder observar la morfología de las membranas preparadas, se utilizó el método de *sputtering*, el cual permite cubrir las superficies no conductoras de una muestra con metal, incrementando su conductividad y, así, poder observarlas por SEM.

En este experimento, se cortaron pequeños trozos de las muestras realizadas en sección horizontal (superficie) y transversal (interno); luego se realizó *sputtering* con una lámina de oro para recubrir las muestras. El bañado de oro (*Target gold*

57mm Dia x 0,1 mm) se realizó con un *Sputter Coater* marca Pelco SC-6 (Figura 11). Se coloca la muestra en un portamuestra; luego se somete a vacío para eliminar el aire. Para la ionización del cátodo se utilizó gas Argón. Por último, se realiza el bañado de oro durante 30 segundos a 25 mA.



Figura 11: *Sputter Coater Pelco SC-6.*

- **Análisis Espectroscópico** Se prepararon pastillas de KBr y fueron analizadas en un equipo *Bruker Tensor 27*. Para ello, se cortaron finamente pequeños trozos de las membranas en estudio; luego se mezclaron con aprox. 100 mg de KBr en polvo. Con un mortero se homogenizó la mezcla cuidadosamente, luego, la mezcla se compacta en un pastillero a cierta presión para formar una pastilla (Figura 12). Se utilizó una prensa a 700 kg/cm^2 hasta obtener un disco transparente. Por último el disco se coloca en la trayectoria del haz instrumento para su examen espectroscópico. A continuación se procesan los datos con transformada de Fourier, utilizando el software *IR-espectra*.

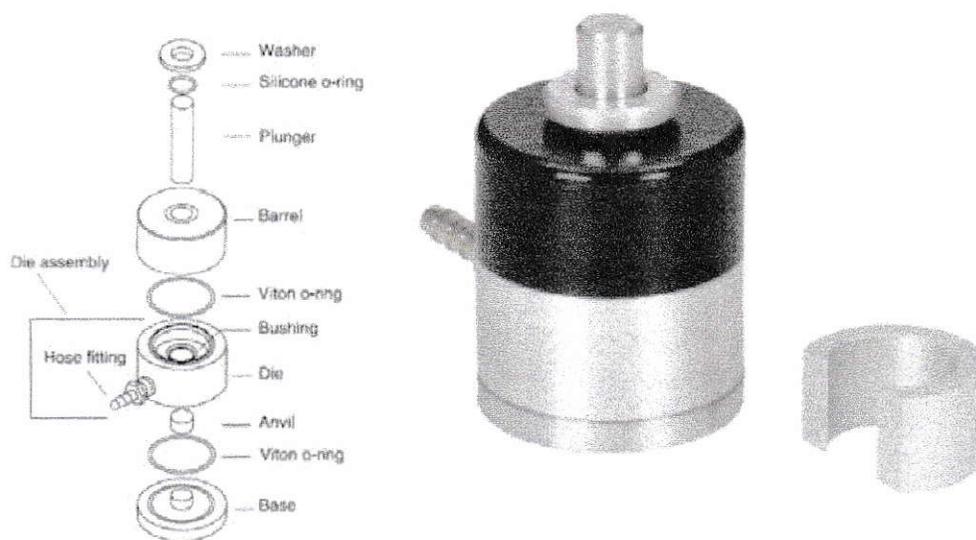


Figura 12: Representación de pastillero utilizado para la preparación de muestras IR-FT.

- **Análisis Termogravimetrico.** Para las mediciones se utilizó el equipo *Mettler Toledo TGA/DSC 1*. Se utilizaron crisoles de alúmina para colocar las muestras, Nitrógeno (N_2) como gas de purga y un programa de temperatura de 25 a 800°C, con velocidad de aumento de temperatura de 2°C por minuto.
- **Medida del ángulo de contacto.** Las medidas de ángulo de contacto se realizaron con un equipo *ThePocketGoniometerPG-2*.

2.2.3 Ensayo de sorción de Rojo Congo (RC)

Para determinar la capacidad de retención de colorante en las membranas preparadas, se realizó un ensayo de la sorción de RC en una cantidad determinada de membrana desde una solución acuosa del colorante (20 mg/L) en agua destilada. Los experimentos se realizaron por inmersión de una porción de membrana en 20 mL de solución de conocida de RC en un tubo falcon (Figura 13).

Los tubos son sometidos a centrifugado (*HEMLET 2206A*) a 3000 rpm durante 5 días a temperatura ambiente, tras ello se retiran las membranas. La concentración de colorante restante en la solución se determina por espectrofotometría UV-Visible. La concentración de RC absorbida por la membrana se determina por diferencia. Para estos experimentos se utilizó un espectrofotómetro *PERKINELMER Lambda 35 UV-VIS Espectrofotometer*, con el software *UV-WinLab*, observando los espectros en el rango 200 - 700 nm.

Utilizando el programa *HiperChem* determinó que la molécula colorante tiene un tamaño aproximado de 2,5 nm.

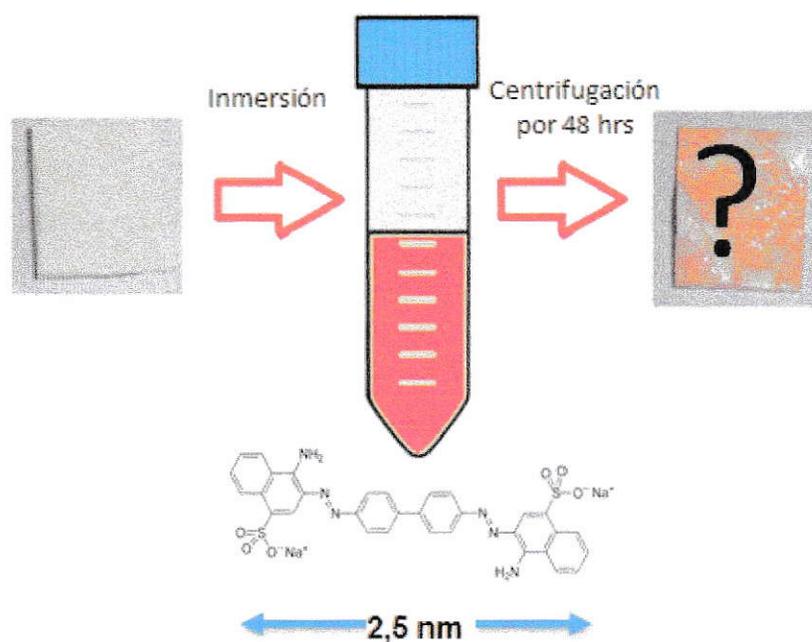


Figura 13: Representación del ensayo de sorción de Rojo Congo.

3. RESULTADOS Y ANÁLISIS

3.1. Características y propiedades de las membranas sintetizadas

3.1.1 Análisis de grupos funcionales

En el espectro FT-IR de la membrana control PES 18% (m/m) (Figura 14) se distingue un pico o máximo de absorción a 1616 cm^{-1} (Wang y col. 2006), que corresponde a una vibración de estiramiento o *stretching* del enlace C-H, característico del material PES. A 1386 cm^{-1} se observa un máximo de absorción que corresponde al modo de flexión (*bending*) del enlace C-H. Además, se puede apreciar una banda intensa en 3454 cm^{-1} , característica del estiramiento O-H del agua, ocluida en la estructura de membrana, que posteriormente se elimina en la etapa de secado debido a la baja porosidad superficial que tiene la membrana PES control.

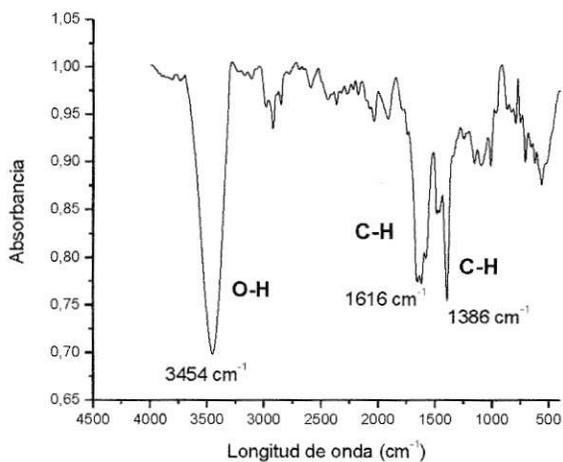


Figura 14: Espectro IR-FT correspondiente a la membrana control PES 18% m/m.

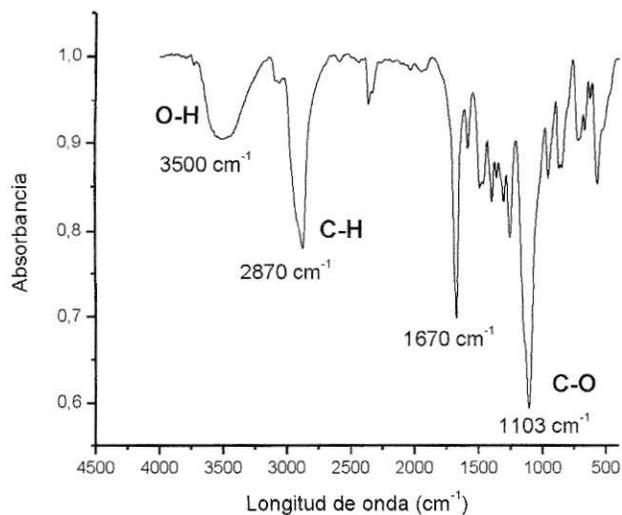


Figura 15: Espectro IR-FT correspondiente a la membrana PES/F127.

En el espectro IR-FT de la mezcla PES/F127 18% (m/m) (Figura 15), se observa una banda intensa en 1670 cm^{-1} , característica del *stretching* del enlace C-H de PES, y también una aguda en 1103 cm^{-1} que, de acuerdo a la literatura, corresponde al *stretching* del enlace C-O en un poliéter, confirmando la presencia de F127 (Wang y col. 2006).

A aproximadamente 3500 cm^{-1} se observa una banda ancha y relativamente pequeña característica del enlace O-H de agua. Además, a 2870 cm^{-1} se puede apreciar una banda intensa que corresponde al *bending* del grupo C-H del F127.

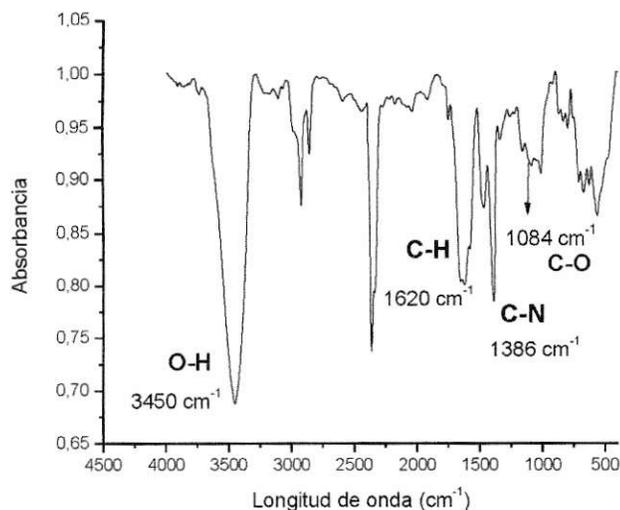


Figura 16: Espectro IR-FT correspondiente a la membrana PES/C20A.

En el espectro de la mezcla PES/C20A el estiramiento del grupo C-H de PES se puede observar claramente a 1620 cm^{-1} (Figura 16). La banda a 3450 cm^{-1} representa el estiramiento del grupo O-H del mismo como componente debida a la presencia de agua en el interior de la membrana. La presencia una banda intensa a 1388 cm^{-1} sugiere la presencia del *stretching* del grupo C-N del amonio cuaternario del surfactante intercalado en la arcilla, mientras que la banda en 1084 cm^{-1} se asigna al *stretching* del grupo éter C-O de F127.

El espectro de la mezcla ternaria PES/F127/C20A se muestra en la Figura 17. Se distinguen bandas intensas muy similares a las observadas en los espectros anteriores, que indican la presencia de distintos grupos funcionales, en 1665 cm^{-1} relacionado con PES, 1099 cm^{-1} relacionado con F127, y en 2358 cm^{-1} debido a la presencia de C20A.

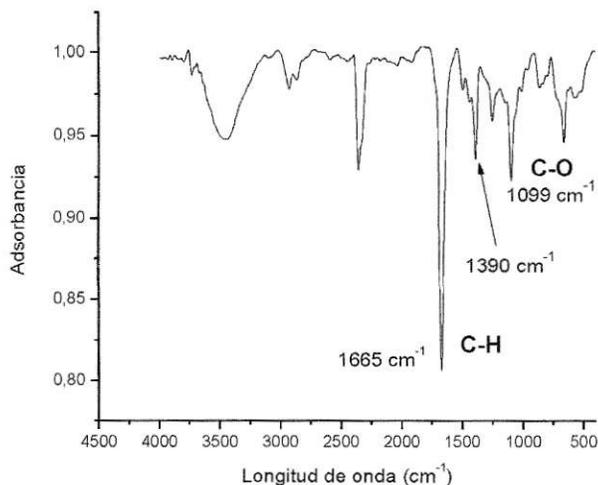


Figura 17: Espectro IR-FT correspondiente a la membrana PES/F127/C20A.

Es importante mencionar que algunas membranas preparadas en este trabajo tienen agua ocluida en su interior, como lo indican sus espectros IR-FT (Figuras 16 y 17). Esto indica que las membranas no estarían siempre suficientemente secas. Pero más allá de eso, esa presencia de agua podría deberse a que, el tiempo de inmersión de las membranas (5 minutos) pudo haber sido insuficiente para que algunos poros superficiales permanecieran abiertos, cerrándose al momento de retirar la membrana del baño coagulador y dejando el agua retenida en el interior de estas.

3.1.2 Morfología. Análisis SEM

Como se puede ver en la Figura 18, la membrana control PES se caracteriza por la morfología de su superficie, amorfa y rugosa. Además, se observa que su estructura interna es poco definida. Ello se debe posiblemente a que, al tratar la membrana en el



baño coagulador, el agua no es capaz de penetrar en la membrana e impide que se forme una estructura regular.

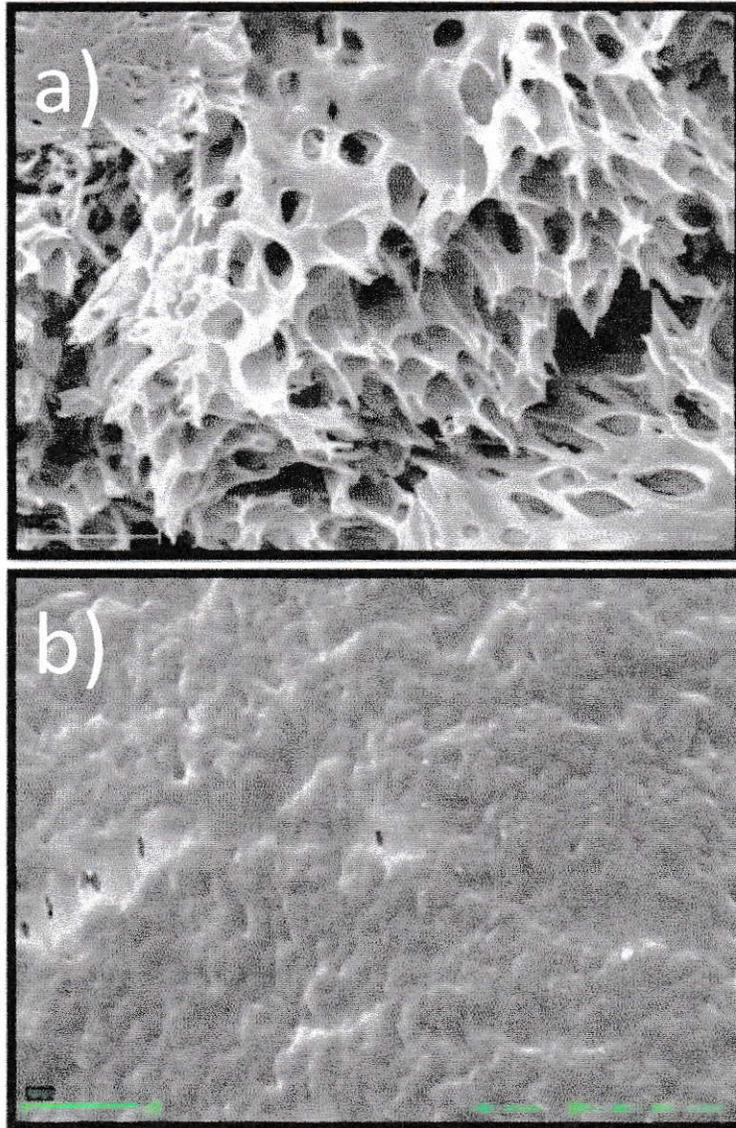


Figura 18: Imágenes SEM correspondientes a la membrana control PES, en corte a) transversal y b) superficial.

La imagen SEM del corte transversal de la membrana PES/F127 (Figura 19) muestra una estructura asimétrica con una capa delgada en la superficie con largas cavidades con forma de dedo que penetran, desde la superficie, a lo ancho de la membrana, terminando en una capa inferior con microcavidades más desarrolladas. Estas estructuras se forman por la acción del baño coagulador no solvente, o sea, por el agua que atraviesa los poros en la membrana (Wang y col. 2006; Zhang y col. 2011).

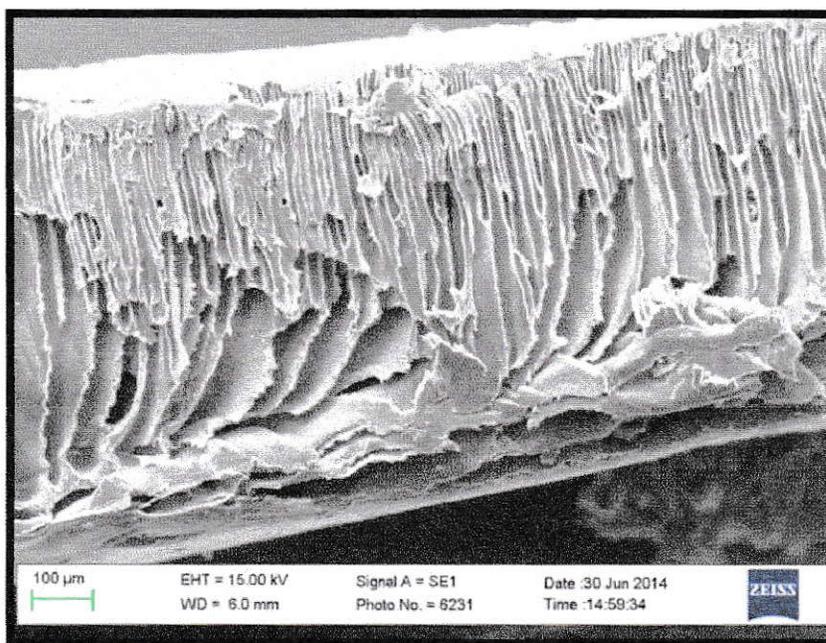


Figura 19: Imagen SEM de corte transversal de la membrana compuesta PES/F127.

Como se ha informado en otros trabajos (Shi y col. 2008), las características de las cadenas de PEO permiten que éstas se segreguen en la superficie de la membrana, debido a la interacción favorable con agua. Así, la morfología de las membranas exhibe una típica estructura asimétrica que es concordante con lo observado en la Figura 19. El incremento del espesor de la subcapa porosa en la estructura asimétrica está directamente relacionado con el aumento en la cantidad de PluronicF127 introducida. Por ello en este trabajo se utilizó una alta concentración de F127 como principal surfactante.

La superficie de la membrana PES/C20A (Figura 20), presenta poros de algunos micrómetros de diámetro de morfología circular u ovalada. Estos se formarían por efecto de la C20A que sería un agente formador de poros, similar a otros tipos de arcillas modificadas (Ghaemi y col. 2011; Mansoori y col. 2011). Sin embargo, no se observa una estructura regular al interior de la membrana, sino pequeños orificios a lo largo y ancho de la membrana, donde la arcilla, al estar en menor proporción con respecto a PES, no influye en la formación de microcavidades.

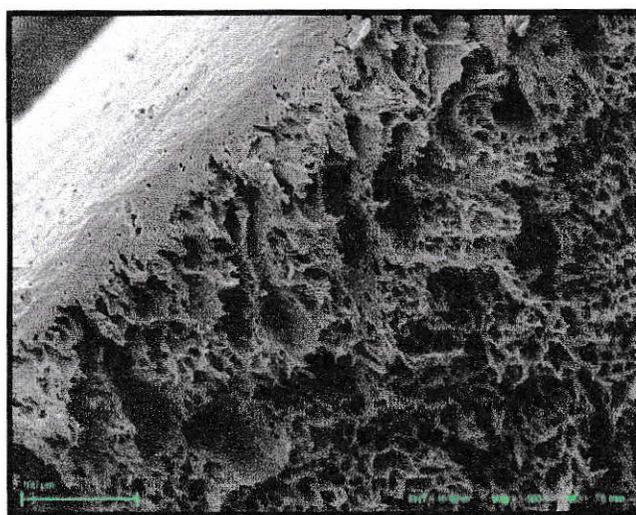


Figura 20: Imagen SEM de una membrana mixta PES/C20A, donde se observa la formación de poros superficiales y microcanales internos.

La adición de la arcilla (Figura 20 y 21) a la mezcla PES/F127 no cambia considerablemente la morfología, comparado con la mezcla polimérica. Se forman microcavidades de unos cuantos micrometros los cuales se propagan hacia el interior de la membrana. Sin embargo, en la mezcla ternaria polímero/arcilla, estas estructuras con forma de dedo no se forman completamente a lo ancho de la membrana, sino que mantienen la misma estructura definida hasta la mitad de la estructura. Ello no obstante, se puede observar la formación de pequeños poros en el interior de las microcavidades,

de tamaño aproximado entre 50 a 200 nanómetros y los cuales se distribuyen homogéneamente.

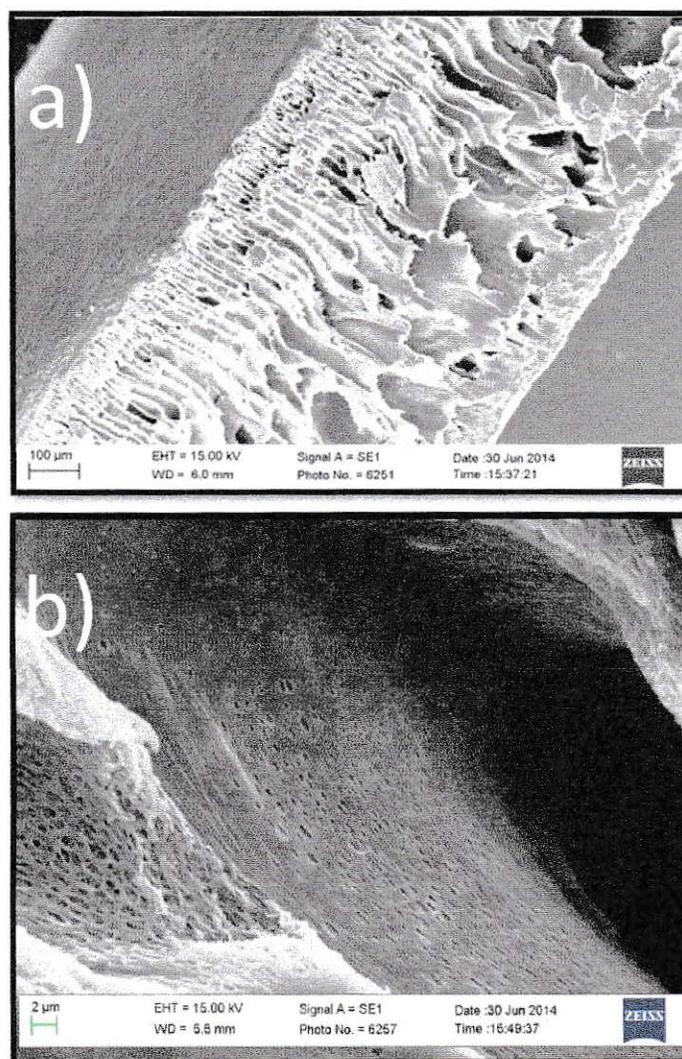


Figura 21: Imágenes SEM en la sección transversal de la membrana PES/F127/C20A. a) Estructura regular de microcavidades formados por la acción del baño coagulador, b) Estructura interna porosa de las microcavidades.

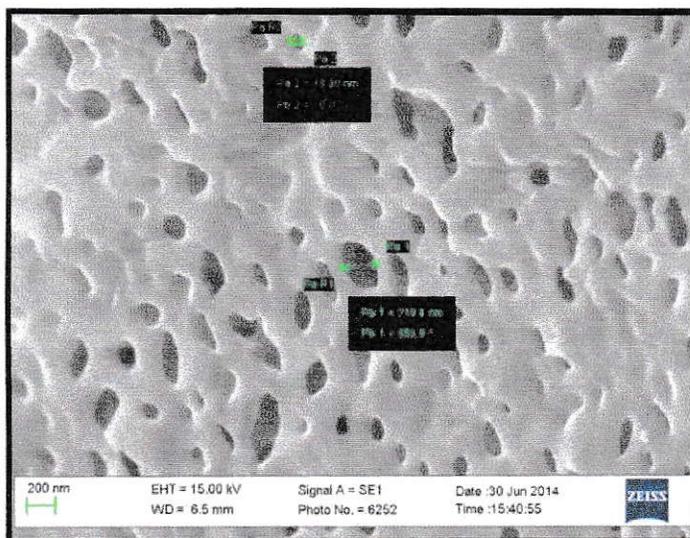


Figura 22: Imagen SEM aumentada donde se distingue la porosidad interna de la membrana, su distribución y tamaños.

3.1.3 Estabilidad térmica de la membrana. Análisis termogravimétrico

En la Figura 23 se muestra los termogramas TGA de las muestras analizadas. Se puede observar que las muestras PES, PES/C20A y PES/F127/C20A presentan pequeñas pérdidas de masa alrededor de 100°C debido a la presencia de agua.

La membrana control PES presentó una notoria pérdida de masa a partir de 500°C en forma similar a lo informado en otros trabajos (Li y col. 2008). Además, las membranas que contienen F127, presentaron pérdida de masa a partir de 350 °C. El Pluronic disminuye la resistencia térmica del sistema polimérico.

Por último, la presencia de arcilla en las membranas no influyó mayormente en la resistencia térmica del sistema, posiblemente debido a la baja cantidad de la misma. Sin embargo, en los termogramas se aprecia que la arcilla es el último componente que se degrada en los sistemas estudiados. Se puede decir que los aditivos añadidos no

disminuyen significativamente la resistencia térmica de las membranas, las que son estables hasta 300°C.

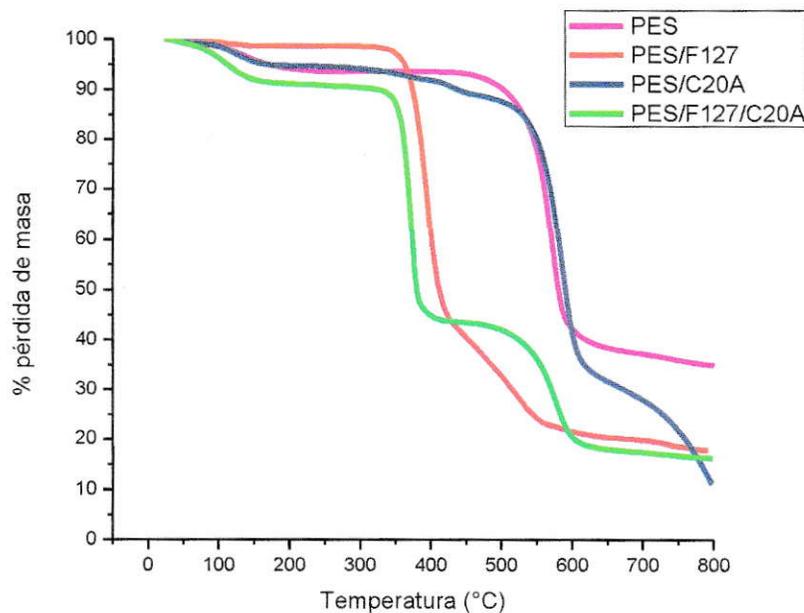


Figura 23: Termograma TGA de las membranas compósitas.

3.1.4. Interacción con agua. Angulo de contacto

En la Tabla 4, se muestran los datos obtenidos en las medidas de ángulo de contacto en las membranas preparadas. La membrana control PES presenta un ángulo de contacto mayor, indicando el carácter hidrofóbico de ésta, ya que los anillos aromáticos de la cadena de PES impiden que la molécula se polarice.

La adición de la arcilla y el copolímero modifican las características de la membrana, aumentando el carácter hidrofílico de la superficie de la membrana respecto al del control PES, evidenciado, por el bajo ángulo de contacto de agua observado. Esto se debe a que

los grupos de poli (óxido de etileno) de F127 se polarizan en presencia de agua, al igual que el grupo amino que tiene la arcilla C20A.

Sin embargo, cabe destacar que el aporte de F127 como agente modificador hidrofílico de la membrana es mayor que el de la C20A. Ello posiblemente debido a que el copolímero se encuentra en mayor proporción que la arcilla. Por último, como era de esperar, la membrana PES/F127/C20A fue la que presentó menor ángulo de contacto, siendo esta la muestra con mayor carácter hidrofílico.

Tabla 4: Medidas de ángulo de contacto de agua en las muestras preparadas.

Muestra	PES	PES/F127	PES/C20A	PES/F127/C20A
Ángulo de contacto (°)	65 ±3	43±4	52±2	33±3

3.2. Capacidad de retención de colorantes. Ensayo de sorción de RC.

En la Figura 24, se muestra el espectro de absorción UV de RC en solución acuosa. Se distinguen claramente 2 bandas de absorción: a 344 cm^{-1} (banda de menor intensidad) y a 499 cm^{-1} (banda de mayor intensidad). Los análisis descritos a continuación se realizaron considerando la banda de mayor absorción. La cuantificación se efectuó utilizando la curva de calibración de RC en agua destilada mostrada en la Figura 25.

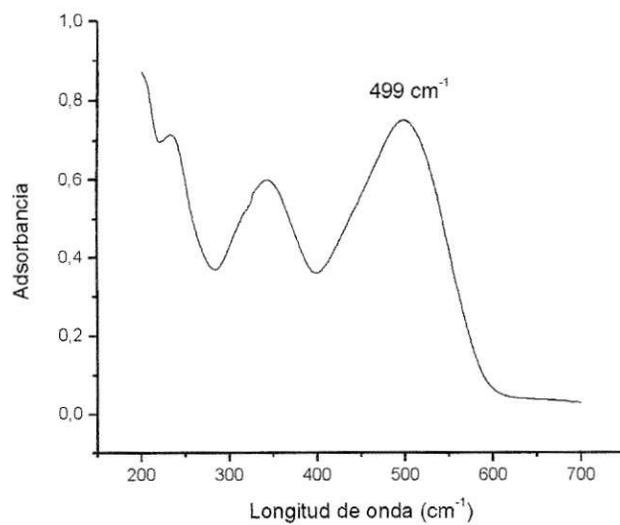


Figura 24: Espectro de absorción de RC en solución acuosa. La banda de mayor intensidad está centrada en 499 cm^{-1} .

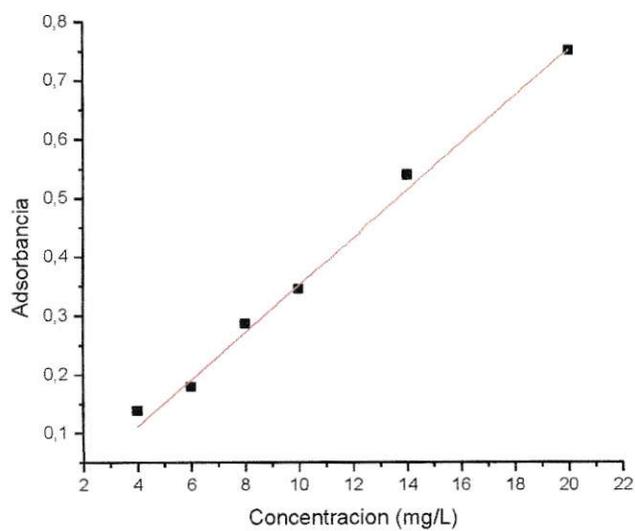


Figura 25: Curva de calibración de RC en agua destilada.

En las Figuras 26 y 27 se comparan los resultados del ensayo de sorción de RC con las diferentes membranas. Los porcentajes relativos de retención del colorante en función de la membrana utilizada se presentan en Tabla 5 .

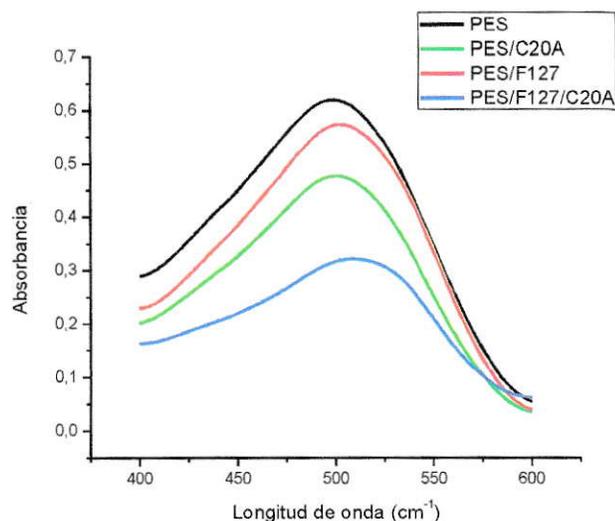


Figura 26: Espectro de absorción de la solución de RC luego del centrifugado en contacto con las membranas preparadas.

Tabla 5: Porcentaje relativo de sorción de colorante RC en las membranas preparadas.

Muestra	PES	PES/F127	PES/20A	PES/F127/C20A
Porcentaje de sorción (%)	16,33	22,33	37,9	54,33

La solución de membrana control PES es la que presenta mayor absorción, por ende, es la que retiene menor cantidad de RC en su estructura como se aprecia en la Figura 27, lo cual es concordante con sus características químicas y morfológicas. Así, de acuerdo a la morfología SEM y el ángulo de contacto, la membrana PES es altamente hidrófoba y sin formación de poros, lo cual impide la retención del colorante dentro de su estructura, y

tampoco la adhesión en superficie debido a la baja afinidad química superficial con el colorante.

En la membrana polimérica PES/F127 aumenta la cantidad de sorción de RC (22,33%) lo que es consistente con la coloración rosada que adquiere la membrana, indicando que el colorante se distribuye en cantidades pequeñas, pero de forma homogénea.

En el caso de PES/C20A, en cambio, el colorante se concentró en lugares donde la membrana no es homogénea; quedando retenido superficialmente en los defectos morfológicos, visualizados por SEM.

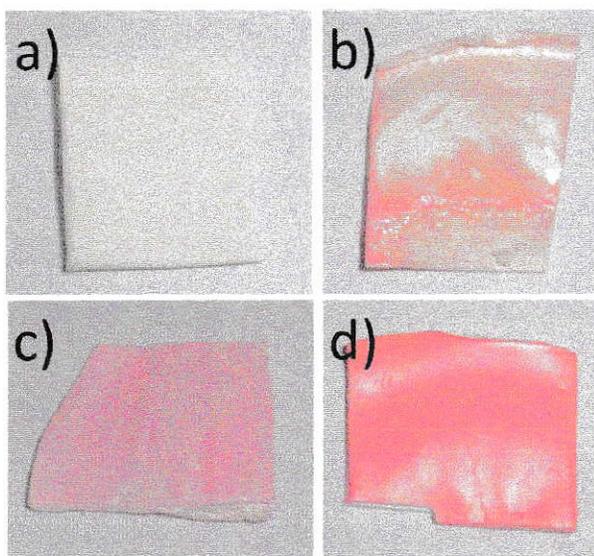


Figura 27: Trozos de membranas utilizadas luego del ensayo de sorción de RC de las mezclas a) PES 18% m/m, b) PES/F127 18% m/m, c) PES/C20A 2% m/m, d) PES/F127/C20A.

Por último, se puede observar que tanto en la Figura 27 como en la curva de absorción, la membrana polímero/arcilla PES/F127/C20A es la que logra remover la mayor cantidad de colorante, sorbiendo 54,33% del colorante en solución. En esta membrana se observa una distribución superficial homogénea del colorante lo cual también es un indicio de que la

mezcla de los tres materiales otorga una mayor capacidad de retención relativa, en comparación a los otros materiales

3.3. Discusión de Resultados

3.3.1. Factores determinantes en la capacidad de retención de la membrana

La capacidad de sorción de Rojo Congo en la membrana se explica por varios mecanismos:

- 1) **La porosidad de la membrana.** El tamaño de la molécula de colorante permite entrar libremente al interior de la membrana producto de la porosidad de esta misma,
- 2) **Retención del colorante dentro de las microcavidades.** Las pequeñas moléculas de Rojo Congo quedan retenidas al interior de las microcavidades con forma de dedo y además en los poros intermembrana, generando un verdadero laberinto en el cual la molécula queda retener al interior de la membrana.
- 3) **La afinidad eléctrica de la molécula con la membrana.** El colorante Rojo Congo es una molécula de carga eléctrica negativa, que al entrar en contacto con la arcilla catiónica, permite atraer a la molécula por afinidad eléctrica.

3.3.2. Efecto de los materiales empleados para moldear la membrana

3.3.2.1. Pluronic F127.

La incorporación de Pluronic F127 en la solución de moldeo podría tener tres efectos diferentes en el proceso de formación de membrana, que se muestran esquemáticamente en la Figura 28:

- **Formación de agregados PES/Pluronic (Figura 28 a).** Los bloques hidrofóbicos de PPO en Pluronic F127 tienden a asociarse con el PES

(Yamasaki y col. 2000). Esta interacción produce una envoltura de Pluronic F127 sobre PES.

- **Adsorción superficial.** El Pluronic F127 es anfifílico, mientras que el agua (no solvente) y el DMF (solvente) son hidrofílicos; por lo tanto la capa de moléculas de Pluronic F127 se formaría en la etapa de interfase o baño de coagulación, entre el solvente (DMF) y el no solvente (agua).

Las características de Pluronic F127, otorgan hidrofília a la superficie de la membrana, incrementando así la velocidad de difusión interna del no solvente o agua. Cuando el DMF y agua contactan en la preparación de la membrana, gran cantidad del no solvente desolvata rápidamente dentro de la disolución de moldeo, provocando mayor formación de núcleos (micelas) y el crecimiento del polímero altamente concentrado en la capa inferior, simultáneamente.

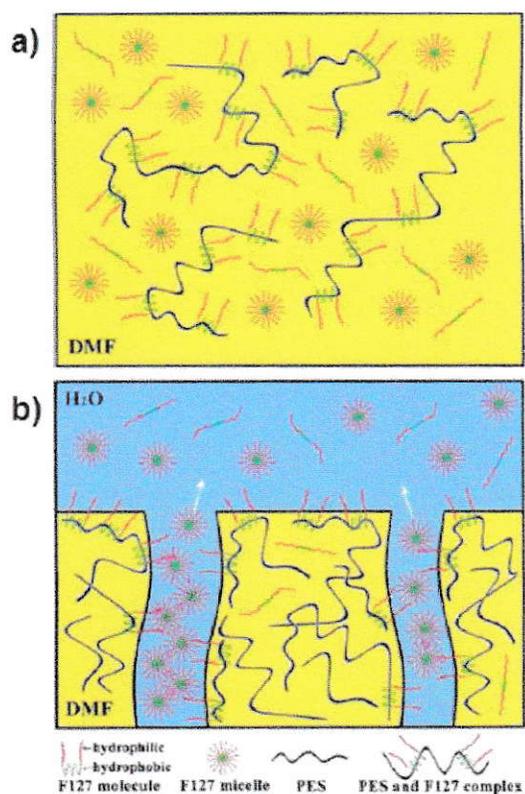


Figura 28: Ilustración representativa del rol de Pluronic F127 en el proceso de formación de membranas. A) Se muestra el autoensamblaje de los polímeros debido a las tres formas que adopta Pluronic F127 en la solución de moldeo. B) Inmersión de la película en el baño de agua, produciendo la separación de fases y la formación de estructuras ordenadas y poros en las membranas.

- **Micelización del copolímero Pluronic F127** (Figura 28 b). Las unidades hidrofóbicas de PPO se distribuyen más cerca del centro de la micela (corazón), mientras que las unidades hidrofílicas de PEO, tienden a localizarse en las capas externas (corona).

La formación de micelas de Pluronic F127 permite una flexibilidad ajustable al tamaño de los poros de la capa superficial. Ya que la adición del no solvente ha

causado una variación en la composición, el primer núcleo de la micela de Pluronic F127 y PES dará la forma del poro en la capa superficial. Las micelas de Pluronic F127 estarán atrapadas en la capa superficial durante el proceso de coagulación. Cuando estas micelas son extraídas desde la membrana por el no solvente, las regiones faltantes determinan el tamaño del poro de las membranas. Por lo tanto, el tamaño de las micelas de Pluronic F127 afectará el diámetro del poro en la capa superficial, y constituye una forma indirecta para el cambio de la estructura del poro (Zhao y col. 2008).

3.3.2.2. C20A

Para entender la dispersión de la arcilla en la mezcla, se debe tener en cuenta que las capas minerales de arcilla son dispersadas por las cadenas poliméricas cuando la solución es agitada.

Cuando la película se sumerge en el baño no disolvente, el disolvente se va intercambiando por el agua (no disolvente) con una velocidad de difusión decreciente. Las capas de arcilla, rodeadas de cadenas de polímeros en forma aleatoria, dan lugar a la formación de las estructuras intercaladas / exfoliadas (Figura 29), en la medida que la difusión se vea obstaculizada por la superficie coagulada (Anadão y col. 2010).

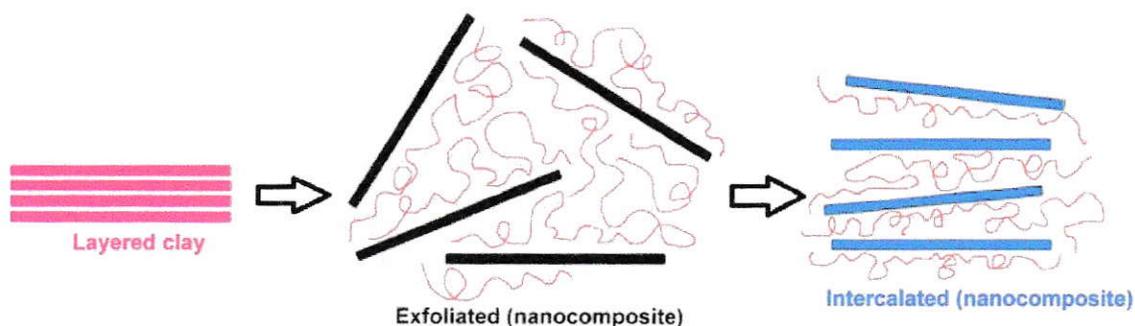


Figura 29: Dispersión de arcillas laminares en materiales poliméricos, a bajas concentraciones de arcilla se obtiene una dispersión exfoliada (caótica) y a altas concentraciones de arcilla se obtiene una estructura intercalada.

En altas concentraciones de arcilla, la difusión de las cadenas poliméricas (PES y F127) entre las capas minerales se dificulta, lo que causa la formación de estructuras intercaladas regulares; sin embargo, en este caso, se utilizaron bajas concentraciones de arcilla, donde se producen una exfoliación entre cadenas poliméricas y capas de arcilla (Ghaemi y col. 2011).

La exfoliación de las cadenas podría ser la explicación a la formación de los pequeños poros intermembrana, permitiendo que las moléculas de RC queden atrapadas en estos poros, aumentando la capacidad de sorción en la membrana y su distribución en ella.

Para terminar, podemos observar que es posible modificar las características del polímero matriz PES con materiales biodegradables, como lo son el copolímero Pluronic F127 y la arcilla Cloisita 20A. Así, la fabricación de membranas NF con materiales biodegradables incluye un aspecto fundamental para el desarrollo de nuevas tecnologías, donde la utilización de materiales inocuos al medio ambiente son necesarios para el contexto actual.

Además, es importante señalar que estas membranas poseen la capacidad de utilizarse en varios ciclos de alimentación, se ha informado que estas se pueden utilizar al menos 3 veces con razonables porcentaje de retención de sustancias (Zhao y col. 2008) y además operar en flujos de baja presión, incluyendo una alta eficiencia del material por bajo costo económico y ambiental, comparado con las tecnologías más tradicionales en descontaminación de aguas.



4. CONCLUSIONES

- En este trabajo fue posible desarrollar nuevas membranas NF por el método de inversión de fase mediante la formulación de un sistema ternario en el que se incorpora una arcilla y sistemas binario copolímero en bloque/polímero matriz PES conocidos.
- En estas membranas ternarias se logra una nueva morfología. En ellas se conjugan los efectos del Pluronic que origina microcavidades, con el de la arcilla modificada, que aumenta la porosidad y a la vez incrementa la capacidad de sorción de la membrana. Esto último se observa claramente en ensayos de sorción simples, que indican que la capacidad de sorción de la membrana ternaria desarrollada es aproximadamente tres veces el de la binaria bajo condiciones experimentales similares.
- Las características de las membranas ternarias aquí descritas serían una alternativa real a los procesos de limpieza de efluentes industriales con contaminantes orgánicos. Ello tanto por su eficiencia como por la utilización de materiales biodegradables y amigables con el entorno, un problema fundamental tanto en el presente y como para el futuro.

5. BIBLIOGRAFÍA

Allen, S., M. Murray, P. Brown and O. Flynn (1994). "Peat as an adsorbent for dyestuffs and metals in wastewater." Resources, conservation and recycling **11**(1): 25-39.

Anadão, P., L. F. Sato, H. Wiebeck and F. R. Valenzuela-Díaz (2010). "Montmorillonite as a component of polysulfone nanocomposite membranes." Applied Clay Science **48**(1): 127-132.

Aquafiltek, Sistema de Nanofiltration (2014). Consultado online en diciembre de 2014. www.aquafiltekwatersolutions.com

Auerbach, S. M., K. A. Carrado and P. K. Dutta (2004). Handbook of layered materials. New York, CRC Press.

Boom, J., I. Pünt, H. Zwijnenberg, R. De Boer, D. Bargeman, C. Smolders and H. Strathmann (1998). "Transport through zeolite filled polymeric membranes." Journal of Membrane Science **138**(2): 237-258.

Conlon, W. J. and S. A. McClellan (1989). "Membrane softening: a treatment process comes of age." Journal of the American Water Works Association **81**(11): 47-51.

Coordinación por la defensa del agua y la vida (CDAyV), Contaminación del río Choapa por minera los Pelambres (2009). Consultado en diciembre del 2014. www.derechoalagua.cl.

Costa, A. R., M. N. de Pinho and M. Elimelech (2006). "Mechanisms of colloidal natural organic matter fouling in ultrafiltration." Journal of Membrane Science **281**(1): 716-725.

Crozes, G., C. Anselme and J. Mallevalle (1993). "Effect of adsorption of organic matter on fouling of ultrafiltration membranes." Journal of Membrane Science **84**(1): 61-77.

Chakraborty, S., M. Purkait, S. DasGupta, S. De and J. Basu (2003). "Nanofiltration of textile plant effluent for color removal and reduction in COD." Separation and Purification Technology **31**(2): 141-151.

Chaudhry, Q., M. Scotter, J. Blackburn, B. Ross, A. Boxall, L. Castle, R. Aitken and R. Watkins (2008). "Applications and implications of nanotechnologies for the food sector." Food Addit Contam Part A Chem Anal Control Expo Risk Assess **25**(3): 241-258.

Choy, K. K., G. McKay and J. F. Porter (1999). "Sorption of acid dyes from effluents using activated carbon." Resources, conservation and recycling **27**(1): 57-71.

Delozier, D. M., R. Orwoll, J. Cahoon, N. Johnston, J. Smith Jr and J. Connell (2002). "Preparation and characterization of polyimide/organoclay nanocomposites." Polymer **43**(3): 813-822.

Fu, P., H. Ruiz, K. Thompson and C. Spangenberg (1994). "Selecting membranes for removing NOM and DBP precursors." Journal-American Water Works Association **86**(12): 55-72.

GALLEGO, L. G. and J. S. ATAZ (2003). NANOFILTRACIÓN APLICADA A LA ELIMINACIÓN DE COMPUESTOS ORGÁNICOS DE AGUAS SUPERFICIALES CON DESTINO A CONSUMO HUMANO. Vivendi Water Systems. Publicación online XXIII Jornada AEAS (Salamanca, Junio 2003). www.veoliawatersystems.es.

Gehlert, G., H. Wienands, J. García and Á. Cambiella (2007). "Reutilización de aguas residuales en procesos industriales." Ingeniería Química **443**: 70-83.

Ghaemi, N., S. S. Madaeni, A. Alizadeh, H. Rajabi and P. Daraei (2011). "Preparation, characterization and performance of polyethersulfone/organically modified montmorillonite nanocomposite membranes in removal of pesticides." Journal of Membrane Science **382**(1): 135-147.

Hernández, A. (1990). Libro, Microfiltración, ultrafiltración y ósmosis inversa, Editum. Ediciones de la Universidad de Murcia. Volumen 4 Procesos de transporte y separación en membranas.

Houari, A., H. Habarou, M. Djafer, V. Heim and P. Di Martino (2009). "Effect of storage of NF membranes on fouling deposits and cleaning efficiency." Desalination and water treatment **1**(1-3): 307-311.

Kadirvelu, K., M. Kavipriya, C. Karthika, M. Radhika, N. Vennilamani and S. Pattabhi (2003). "Utilization of various agricultural wastes for activated carbon preparation and application for the removal of dyes and metal ions from aqueous solutions." Bioresource technology **87**(1): 129-132.

Kull, K. R., M. L. Steen and E. R. Fisher (2005). "Surface modification with nitrogen-containing plasmas to produce hydrophilic, low-fouling membranes." Journal of Membrane Science **246**(2): 203-215.

Li, J. F., Z. L. Xu, H. Yang, C. P. Feng and J. H. Shi (2008). "Hydrophilic microporous PES membranes prepared by PES/PEG/DMAc casting solutions." Journal of applied polymer science **107**(6): 4100-4108.

Lv, C., Y. Su, Y. Wang, X. Ma, Q. Sun and Z. Jiang (2007). "Enhanced permeation performance of cellulose acetate ultrafiltration membrane by incorporation of Pluronic F127." Journal of membrane science **294**(1): 68-74.

Mane, V. S., I. Deo Mall and V. Chandra Srivastava (2007). "Kinetic and equilibrium isotherm studies for the adsorptive removal of Brilliant Green dye from aqueous solution by rice husk ash." Journal of Environmental Management **84**(4): 390-400.

Mansoori, Y., A. Akhtarparast, M. Reza Zamanloo, G. Imanzadeh and T. M. Masooleh (2011). "Polymer–montmorillonite nanocomposites: Chemical grafting of polyvinyl acetate onto Cloisite 20A." Polymer Composites **32**(8): 1225-1234.

Messina, P. V. and P. C. Schulz (2006). "Adsorption of reactive dyes on titania–silica mesoporous materials." J Colloid Interface Sci **299**(1): 305-320.

Métivier-Pignon, H., C. Faur-Brasquet and P. Le Cloirec (2003). "Adsorption of dyes onto activated carbon cloths: approach of adsorption mechanisms and coupling of ACC with ultrafiltration to treat coloured wastewaters." Separation and Purification Technology **31**(1): 3-11.

Montanos, Tipos de configuración de membranas para nanofiltración (2013). Pagina web consultada en diciembre de 2014. emontanos.wordpress.com

Monticelli, O., A. Bottino, I. Scandale, G. Capannelli and S. Russo (2007). "Preparation and properties of polysulfone–clay composite membranes." Journal of applied polymer science **103**(6): 3637-3644.

Mulder, M. (1996). Basic Principles of Membrane Technology Second Edition, Kluwer Academic Publishers. Dordrecht, The Netherlands, 1991.

Nandi, B., A. Goswami and M. Purkait (2009). "Adsorption characteristics of brilliant green dye on kaolin." Journal of hazardous materials **161**(1): 387-395.

Oh, S. H., J. H. Kim, J. M. Kim and J. H. Lee (2006). "Asymmetrically porous PLGA/Pluronic F127 membrane for effective guided bone regeneration." Journal of Biomaterials Science, Polymer Edition **17**(12): 1375-1387.

Organization of American States, Armonización de los estándares de agua potable en las Américas, Paola Andre Truque (2006), Documento visitado en noviembre del 2014. www.oas.org.

Papić, S., N. Koprivanac, A. Lončarić Božić and A. Meteš (2004). "Removal of some reactive dyes from synthetic wastewater by combined Al (III) coagulation/carbon adsorption process." *Dyes and Pigments* **62**(3): 291-298.

Peng, J., Y. Su, W. Chen, Q. Shi and Z. Jiang (2010). "Effects of coagulation bath temperature on the separation performance and antifouling property of poly (ether sulfone) ultrafiltration membranes." *Industrial & Engineering Chemistry Research* **49**(10): 4858-4864.

Perry, R. H., D. Green and J. Maloney (1997). "Perry's Handbook of Chemical Engineering." *Perry's Handbook of Chemical Engineering*. 5th edition. Mc-Graw-Hill, New York. USA.

Purkait, M., S. DasGupta and S. De (2004). "Removal of dye from wastewater using micellar-enhanced ultrafiltration and recovery of surfactant." *Separation and Purification Technology* **37**(1): 81-92.

Purkait, M., S. DasGupta and S. De (2006). "Micellar enhanced ultrafiltration of eosin dye using hexadecyl pyridinium chloride." *Journal of hazardous materials* **136**(3): 972-977.

Rahimpour, A. and S. Madaeni (2007). "Polyethersulfone (PES)/cellulose acetate phthalate (CAP) blend ultrafiltration membranes: preparation, morphology, performance and antifouling properties." *Journal of Membrane Science* **305**(1): 299-312.

Rahimpour, A., S. Madaeni and S. Mehdipour-Ataei (2008). "Synthesis of a novel poly (amide-imide)(PAI) and preparation and characterization of PAI blended polyethersulfone (PES) membranes." *Journal of Membrane Science* **311**(1): 349-359.

Rahimpour, A., S. S. Madaeni, M. Jahanshahi, Y. Mansourpanah and N. Mortazavian (2009). "Development of high performance nano-porous polyethersulfone ultrafiltration membranes with hydrophilic surface and superior antifouling properties." *Applied Surface Science* **255**(22): 9166-9173.

Ramírez Gómez, W. (2006). Consideraciones básicas y viabilidad de procesos de membranas de ósmosis inversa y nanofiltración como alternativa para el tratamiento de agua en Colombia, Universidad Nacional de Colombia-Sede Manizales. Tesis. DB-UNC; CO136.3.

Ravikumar, K., B. Deebika and K. Balu (2005). "Decolourization of aqueous dye solutions by a novel adsorbent: application of statistical designs and surface plots for the optimization and regression analysis." Journal of hazardous materials **122**(1): 75-83.

Ray, S. S., M. Bousmina and K. Okamoto (2005). "Structure and Properties of Nanocomposites Based on Poly (butylene succinate-co-adipate) and Organically Modified Montmorillonite." Macromolecular Materials and Engineering **290**(8): 759-768.

Sagle, A. and B. Freeman (2004). "Fundamentals of membranes for water treatment." the future of desalination in Texas **2**: 137-154.

Schaep, J., B. Van der Bruggen, S. Uytterhoeven, R. Croux, C. Vandecasteele, D. Wilms, E. Van Houtte and F. Vanlerberghe (1998). "Removal of hardness from groundwater by nanofiltration." Desalination **119**(1): 295-301.

Senado, Republica de Chile. Contaminación de agua por arsénico en el norte del país: proponen estudios independientes (2014). Noticia en pagina web, visitada en noviembre de 2014. www.senado.cl.

Shi, H., T. Lan and T. J. Pinnavaia (1996). "Interfacial effects on the reinforcement properties of polymer-organoclay nanocomposites." Chemistry of materials **8**(8): 1584-1587.

Shi, Q., S. Ye, C. Kristalyn, Y. Su, Z. Jiang and Z. Chen (2008). "Probing molecular-level surface structures of polyethersulfone/Pluronic F127 blends using sum-frequency generation vibrational spectroscopy." Langmuir **24**(15): 7939-7946.

Sivaraj, R., C. Namasivayam and K. Kadirvelu (2001). "Orange peel as an adsorbent in the removal of acid violet 17 (acid dye) from aqueous solutions." Waste Management **21**(1): 105-110.

Van de Witte, P., P. Dijkstra, J. Van den Berg and J. Feijen (1996). "Phase separation processes in polymer solutions in relation to membrane formation." Journal of Membrane Science **117**(1): 1-31.

Wang, Y.-Q., Y.-L. Su, X.-L. Ma, Q. Sun and Z.-Y. Jiang (2006). "Pluronic polymers and polyethersulfone blend membranes with improved fouling-resistant ability and ultrafiltration performance." Journal of Membrane Science **283**(1-2): 440-447.

Wang, Y., Y. Su, Q. Sun, X. Ma, X. Ma and Z. Jiang (2006). "Improved permeation performance of Pluronic F127–polyethersulfone blend ultrafiltration membranes." Journal of Membrane Science **282**(1): 44-51.

Wittmann, E., P. Côté, C. Medici, J. Leech and A. Turner (1998). "Treatment of a hard borehole water containing low levels of pesticide by nanofiltration." Desalination **119**(1): 347-352.

Worldmapper, Agua Para Uso Industrial (2006). Documento online visitado en diciembre de 2014. www.worldmapper.org.

Yamasaki, A., R. Tyagi, A. Fouda, K. Jonnason and T. Matsuura (2000). Effect of Surfactant as an Additive on the Formation of Asymmetric Polysulfone Membranes for Gas Separation.

Yang, S. Y., I. Ryu, H. Y. Kim, J. K. Kim, S. K. Jang and T. P. Russell (2006). "Nanoporous Membranes with Ultrahigh Selectivity and Flux for the Filtration of Viruses." Advanced Materials **18**(6): 709-712.

Yariv, S. and H. Cross (2001). Organo-clay complexes and interactions, CRC Press.

Zhang, Y., Y. Su, W. Chen, J. Peng, Y. Dong and Z. Jiang (2011). "A feasible post-treatment of drying and rewetting for preparation of high-flux Pluronic F127/polyethersulfone nanofiltration membranes." Industrial & Engineering Chemistry Research **50**(8): 4678-4685.

Zhao, W., Y. Su, C. Li, Q. Shi, X. Ning and Z. Jiang (2008). "Fabrication of antifouling polyethersulfone ultrafiltration membranes using Pluronic F127 as both surface modifier and pore-forming agent." Journal of Membrane Science **318**(1-2): 405-412.