



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

**DESARROLLO DE MEMBRANAS POLIMÉRICAS MODIFICADAS POR
INCORPORACIÓN DE NANOPARTÍCULAS FOTOTÉRMICAS PARA MITIGACIÓN DE
POLARIZACIÓN POR TEMPERATURA EN PROCESO DE DESTILACIÓN POR
MEMBRANA**

MEMORIA PARA OPTAR AL TÍTULO DE INGENIERA CIVIL QUÍMICA

JAVIERA ISIDORA MELLA LATORRE

PROFESOR GUÍA:
FRANCK QUERO

PROFESORA CO-GUÍA:
ANDREINA GARCÍA GONZÁLEZ

COMISIÓN:
FELIPE DÍAZ ALVARADO

Este trabajo ha sido parcialmente financiado por:
Proyecto Fondecyt Regular N° 1220088 y Proyecto Basal AFB180004 -L9P2 del AMTC

SANTIAGO DE CHILE

2022

**DESARROLLO DE MEMBRANAS POLIMERICAS MODIFICADAS POR
INCORPORACIÓN DE NANOPARTÍCULAS FOTOTÉRMICAS PARA MITIGACIÓN
DE POLARIZACIÓN POR TEMPERATURA EN PROCESO DE DESTILACIÓN POR
MEMBRANA**

La destilación por membrana (MD) es un proceso de separación que, utilizando la diferencia de presión de vapor a través de una membrana hidrofóbica como fuerza motriz, permite obtener un permeado de agua ultrapura y un rechazo de sales y metales concentrados que pueden ser revalorizados. La MD se ve afectada por polarización por temperatura (TP), fenómeno que provoca una baja eficiencia del proceso. Para mitigar la TP, el uso de membranas fototérmicas, capaces de transformar la luz en calor y localizarlo en su superficie, es una de las alternativas más prometedoras.

Luego, el presente trabajo tiene como objetivo la síntesis, caracterización y evaluación del efecto fototérmico de membranas poliméricas de PVDF modificadas por la incorporación de nanopartículas (NPs) fototérmicas en concentraciones de 0,5, 1,0 y 2,5 %p/p mediante el método de inversión de fases.

Para cumplir lo anterior se estudian NPs de plata (Ag), óxido de cobre (CuO) y dióxido de estaño (SnO₂) de origen comercial, mediante las técnicas DRX, FTIR, DLS, FESEM, DRS y pruebas fototérmicas. Como principal resultado se obtuvo que las NPs de Ag tiene un efecto fototérmico despreciable; las NPs de CuO se activan en los rangos UVC e IR y las NPs de SnO₂ presentan efecto fototérmico desde el rango UVC al Visible. Ante esto, en las membranas de destilación solo se incorpora las NPs de CuO y SnO₂.

Las membranas sintetizadas fueron analizadas por DRX y FTIR, corroborando la incorporación de las NPs en éstas. Micrografías SEM de las membranas indica que la modificación aumenta su tamaño de poro, lo que podría ser beneficioso para el proceso de MD en términos de permeabilidad. Por AFM se obtiene que la rugosidad de las membranas disminuye con el aumento de carga de NPs, asociado al método de síntesis. Mediciones de ángulo de contacto indican que la modificación con NPs no influye en la hidrofobicidad de las membranas. En cuanto al efecto fototérmico, como principal resultado se obtiene que las membranas modificadas con 2,5 %p/p de CuO y SnO₂ son capaces de aumentar la temperatura del medio 1,8 y 5,0°C más que una membrana blanco, en los rango UVC y UVA-Visible, respectivamente. El mejor comportamiento de las NPs de SnO₂ puede ser atribuido a la menor aglomeración que presentan dichas NPs en comparación a las de CuO, según lo obtenido en el análisis EDX de las membranas.

Finalmente, se concluye que la modificación con NPs de CuO y SnO₂ permite obtener membranas fototérmicas sin afectar negativamente las propiedades morfológicas de las membranas. Se recomienda que el material desarrollado en este trabajo sea puesto a prueba en una planta de MD, para conocer su desempeño en términos de recuperación de agua ultrapura.

*Para **Josefina**,
que llegó a iluminar mis días.*

Agradecimientos

Llegar a este momento, en donde finaliza una importante etapa de mi vida, me llena de emoción y quiero aprovecharlo para agradecer a todos quienes me han acompañado en este camino.

En primer lugar, agradezco profundamente a mi familia. Todo lo que he logrado es gracias a su esfuerzo y enseñanza. Gracias a Marcela, mi mamá, por cuidarme y regalarme siempre, tu amor incondicional es lo más lindo que tengo. A Ismael, mi papá, por acompañarme en cada momento, gracias por tu apoyo y buena voluntad, que sé que es tu forma de demostrarme tu cariño. A Daniela, por ser la hermana más genial que podría tener, por escucharme y ser mi cómplice. Gracias por tu confianza y hacerme madrina de Josefina, la bebé más linda del mundo.

Agradezco a Fresia, mi lela, por su cariño demostrado en cada plato de comida caliente que me espera cuando llego a casa. Gracias a *los precisos*, tías, tíos, primas, sobrinos y tatas, por todos los lindos momentos en familia que hemos vivido, por cada palabra de aliento que me han dado y por el inmenso amor que demuestran en cada uno de sus actos.

Asimismo, quiero dar gracias a las amigas que me han acompañado desde hace ya un largo tiempo. Al *Imperio Marujista*, en especial a Danae y Maru, por todas las risas y buenos momentos que hemos pasado desde el colegio hasta ahora. Ambas me han enseñado mucho y han sido parte fundamental en mi crecimiento, les tengo un cariño inmenso.

Doy gracias por los amiguis que me dejó la universidad. A *Somos 12*, por hacer de la etapa universitaria un período demasiado entretenido. Gracias por cada almuerzo en las mesas de química, los viajes y carretes, de todos me llevo recuerdos que me sacan una sonrisa. Mención especial a Cami y Paz, las mejores amiguitas que me pude hacer. Gracias por su apoyo, por las conversaciones acompañadas de tecitos o mojitos y por las vidas en Candy Crush, son lo máximo. También agradecer a la personas que conocí en química, en particular a la Fran. Gracias por ser una gran compañera de estudio, carretes y copuqueo, y por estar siempre dispuesta a explicarme todo de nuevo. Hiciste de especialidad una gran etapa.

Agradezco también a Jorge, por tu complicidad desde el día uno de la universidad, por el camino recorrido y por el amor que nos tuvimos. Gracias por siempre impulsarme a ser más independiente, eso te lo debo en gran parte a ti.

Desde lo académico, quiero agradecer a los docentes que me acompañaron en la realización del presente trabajo. Agradezco a Andreina, por depositar tu confianza en mí desde el primer momento y darme la oportunidad de trabajar en tu equipo. Gracias al profesor Franck Quero, por su buena disposición en todo este período, y a Felipe Díaz que, si bien no fue parte directa de la tesis, me apoyó en lo turbulento que fue el inicio de este proceso. Gracias por tu comprensión y escucha.

Agradezco profundamente a Marcela Quintero, la Marce, por todos los aprendizajes durante este último período de la universidad, has sido una gran guía. Trabajar contigo ha sido un placer, las risas no han faltado. También dar las gracias a todo el equipo de trabajo del Laboratorio de Sustentabilidad del DIMIN, quienes me hicieron sentir muy acogida desde un principio. En particular, agradecer a Vania Rojas y Natalia Vicencio, quienes me entrenaron y acompañaron en el trabajo de laboratorio, además de darme grandes consejos para mi vida profesional.

Finalmente, agradecer a los proyectos que hicieron posible la realización de este trabajo: al Proyecto Fondecyt Regular N° 1220088 y Proyecto Basal AFB180004 -L9P2 del AMTC, por el financiamiento. Al proyecto de fortalecimiento para equipamiento científico y tecnológico LE20-03 y proyecto UTM1999 del Programa Institucional de Fomento a la I+D+i de la Universidad Tecnológica Metropolitana, por el uso del microscopio de fuerza atómica y por los análisis de FESEM, respectivamente.

Tabla de Contenido

1. Introducción	1
2. Objetivos	6
3. Marco teórico y estado del arte	7
3.1. Destilación por membrana	7
3.2. Membranas de destilación	9
3.2.1. Principales características	9
3.2.2. Materiales utilizados en su fabricación	10
3.2.3. Métodos de síntesis de membranas	10
3.2.3.1. Sinterización	10
3.2.3.2. Estiramiento	11
3.2.3.3. Inversión de fases	11
3.3. Membranas de destilación fototérmicas y espectro solar	12
3.4. Nanomateriales fototérmicos	14
3.4.1. Nanoestructuras metálicas	15
3.4.2. Materiales semiconductores	16
3.4.3. Materiales poliméricos y a base de carbón	16
3.5. Técnicas de caracterización de nanopartículas y membranas	17
3.5.1. Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)	17
3.5.2. Difracción de rayos X (DRX)	17
3.5.3. Dispersión dinámica de la luz (DLS)	17
3.5.4. Espectroscopia de reflectancia difusa UV-Vis (DRS)	18
3.5.5. Microscopía electrónica de barrido (SEM) y microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FESEM)	20
3.5.6. Espectroscopia de rayos X de energía dispersiva (EDX)	20
3.5.7. Microscopía de fuerza atómica (AFM)	20
3.5.8. Ángulo de contacto	21
4. Metodología	22
4.1. Selección de nanopartículas fototérmicas	22
4.1.1. Caracterización de nanopartículas	22

4.1.2.	Evaluación de efecto fototérmico de nanopartículas	23
4.2.	Síntesis de membranas de destilación	24
4.3.	Caracterización de membranas	25
4.4.	Evaluación de efecto fototérmico de membranas	26
5.	Resultados	28
5.1.	Nanopartículas fototérmicas	28
5.1.1.	Caracterización química y morfológica	28
5.1.1.1.	Estructura molecular de nanopartículas: XRD y FTIR	28
5.1.1.2.	Tamaño de partícula: DLS y FESEM	31
5.1.1.3.	Rangos de absorbancia de luz y banda de energía prohibida: DRS	32
5.1.2.	Evaluación de efecto fototérmico	34
5.2.	Membranas de destilación modificadas con nanopartículas fototérmicas	36
5.2.1.	Caracterización química y morfológica	36
5.2.1.1.	Estructura molecular de membranas: XRD y FTIR	36
5.2.1.2.	Morfología y composición elemental de membranas: SEM-EDX	38
5.2.1.3.	Topografía de la superficie de membranas: AFM	42
5.2.1.4.	Hidrofobicidad de membranas: ángulo de contacto	43
5.2.2.	Evaluación de efecto fototérmico	43
6.	Conclusiones	48
	Bibliografía	51

Índice de Tablas

4.1.	Set de lámparas utilizados en pruebas fototérmicas según rango espectral de interés. .	23
4.2.	Resumen concentraciones de soluciones poliméricas.	25
4.3.	Matriz de pruebas fototérmicas realizadas.	26
5.1.	Tamaño de partículas y PDI según análisis de dispersión dinámica de la luz (DLS). .	31
5.2.	Rango espectral de absorción de luz de nanopartículas.	33
5.3.	Variación de temperatura (°C) de nanopartículas de Ag, CuO y SnO ₂ en suspensión y solución blanco bajo irradiación.	34
5.4.	Rugosidad de membranas blanco y modificadas, obtenidas por AFM.	42
5.5.	Ángulo de contacto de membranas blanco y modificadas.	43
5.6.	Termografías obtenidas al inicio y al final de las pruebas fototérmicas de las membranas blanco y modificadas con 0,5, 1,0 y 2,5 % p/p de CuO bajo irradiación UVC, UVA e IR. Se incluye la variación de temperatura (ΔT) alcanzada en cada prueba y la escala de temperatura de cada imagen térmica que va desde la temperatura inicial (Ti) hasta 10°C sobre ésta, para los rangos UVC y UVA, y hasta 20°C sobre la temperatura inicial para el rango IR.	44
5.7.	Termografías obtenidas al inicio y al final de las pruebas fototérmicas de las membranas blanco y modificadas con 0,5, 1,0 y 2,5 % p/p de SnO ₂ bajo irradiación UVC, UVA, UVA-Vis y Visible. Se incluye la variación de temperatura (ΔT) alcanzada en cada prueba y la escala de temperatura de cada imagen térmica que va desde la temperatura inicial (Ti) hasta 10°C sobre ésta, para todos los rangos.	46

Índice de Figuras

1.1.	Esquematzación del proceso de destilación por membrana.	2
1.2.	Esquematzación del perfil de temperatura de la MD.	3
3.1.	Esquematzación del método de síntesis NIPS.	12
3.2.	Esquematzación del perfil de temperatura de la MD al utilizar una membrana fototérmica.	13
3.3.	Espectro solar y su distribución energética.	14
3.4.	Esquematzación de los mecanismos de conversión fototérmica.	15
3.5.	Método de estimación de E_g a partir de gráfico de Tauc.	19
3.6.	Esquematzación de la medición de ángulo de contacto.	21
4.1.	Montaje experimental de pruebas fototérmicas de nanopartículas en suspensión.	24
4.2.	Montaje experimental de pruebas fototérmicas de membranas de destilación.	27
5.1.	Espectros de difracción de rayos X de nanopartículas de CuO, SnO ₂ y Ag.	29
5.2.	Espectros infrarrojo por transformada de Fourier de nanopartículas de CuO, SnO ₂ y Ag.	30
5.3.	Micrografías electrónicas de barrido de emisión de campo de nanopartículas y distribución de tamaño de partícula de CuO, SnO ₂ y Ag.	31
5.4.	Espectros UV-Visible por reflectancia difusa y gráfico de Tauc de nanopartículas.	33
5.5.	Variación de temperatura de nanopartículas en suspensión y solución blanco (agua) en oscuridad y bajo irradiación UVC, UVA, UVA-Vis, Vis e IR.	34
5.6.	Espectros de difracción de rayos X de membrana blanco, de membrana modificada con 2,5 % p/p de CuO y SnO ₂ NPs y de ambas nanopartículas.	36
5.7.	Espectros infrarrojo por transformada de Fourier de membrana blanco, de membranas modificadas con 0,5, 1,0 y 2,5 % p/p de CuO y SnO ₂ y de cada nanopartícula.	37
5.8.	Micrografías electrónicas de barrido y energía dispersiva de electrones (SEM-EDX) de la superficie de membranas sintetizadas.	38
5.9.	Micrografías electrónicas de barrido y energía dispersiva de electrones (SEM-EDX) de la sección transversal de membranas sintetizadas.	39
5.10.	Razón entre largo de poro y espesor de membrana junto al tamaño de poro para las distintas concentraciones de NPs de CuO y SnO ₂	40
5.11.	Imágenes obtenidas por AFM de la topología de la superficie de las membranas.	42
5.12.	Variación (Δ) de temperatura de agua, membrana blanco de PVDF y membranas modificadas con nanopartículas de CuO bajo irradiación UVC, UVA e IR.	44

5.13. Variación (Δ) de temperatura de agua, membrana blanco de PVDF y membranas modificadas con nanopartículas de SnO₂ bajo irradiación UVC, UVA, UVA-Vis y Visible. 46

Capítulo 1

Introducción

Desde hace varios años que la escasez hídrica es una de las problemáticas globales más graves que afecta a la humanidad [1]. Las Naciones Unidas estiman que 1.800 millones de personas viven actualmente en países con severa escasez de agua [2]. En vista del acelerado crecimiento demográfico y el aumento constante de la industrialización, se prevé que las tendencias actuales de consumo de agua conduzcan a un déficit cercano al 40% en el suministro de agua dulce para 2030 [2, 3, 4]. Este fenómeno suscita una necesaria y urgente diversificación de las fuentes de obtención de agua fresca, así como también el desarrollo de tecnologías que permitan su reutilización.

Las tecnologías de desalinización pueden ayudar a aliviar el estrés hídrico extrayendo agua dulce desde una serie de fuentes salinas o contaminadas, como el agua de mar, las aguas subterráneas salobres y las aguas residuales. Hasta la fecha, las tecnologías más utilizadas para la desalinización corresponden a la destilación térmica y la osmosis reversa (RO, por sus siglas en inglés) [5, 6].

La primera tecnología mencionada, consiste en la producción de vapor mediante la ebullición de la mezcla líquida que se desea separar y la condensación de dichos vapores. Por su parte, la osmosis reversa 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 [7].

Sin embargo, dichos procesos de desalinización tradicionales tienen importantes desventajas, que al largo plazo los transforman en opciones poco convenientes [8]. Por ejemplo, la destilación térmica se ve especialmente afectada por corrosión y posee un uso intensivo e ineficiente de energía, aumentando la generación de gases de efecto invernadero en vista de que la matriz energética que predomina hoy en día se compone en gran parte por combustibles fósiles [9, 10].

Por su parte, si bien el avance que ha tenido la RO durante las últimas décadas en materia de eficiencia energética constituye una ventaja frente a la destilación térmica, el ensuciamiento de la membrana sigue siendo un desafío que implica su lavado y reemplazo frecuente, lo que resulta en

una menor eficiencia de desalinización. Además, las salmueras descargadas desde los módulos de RO son difíciles de tratar y frecuentemente reencauzadas al mar, acción que posee un potencial impacto medioambiental [8, 11, 12].

Ante esto, actualmente el desarrollo de tecnologías se ha orientado a procesos que no solo garanticen el acceso a agua fresca, sino que también sean capaces de minimizar el consumo de energía y la producción de residuos con impacto ambiental.

Es en este contexto, que sistemas de tratamiento alternativos como la destilación por membrana (MD, por sus siglas en inglés) han cobrado un mayor interés. Dicho sistema es un proceso de separación por membrana impulsado térmicamente, que destaca como una tecnología prometedora puesto que, además de tratar efluentes, permite la concentración de sales y la recuperación de agua ultrapura, todo esto utilizando fuentes energéticas de bajo grado [13, 14].

La MD es un sistema de tratamiento que utiliza la diferencia de presión de vapor entre las superficies de la membrana como su fuerza motriz [13, 15]. Tal como se esquematiza en la Figura 1.1, en la MD se pone en contacto una solución de alimentación con una membrana hidrofóbica, microporosa y típicamente polimérica, que permite solo el paso de vapor de agua. De esta forma, el proceso permite obtener por el lado del rechazo una solución rica en sales minerales, y por el lado del permeado, un flujo de agua ultrapura proveniente de la condensación del vapor que traspasa la membrana [13, 15].

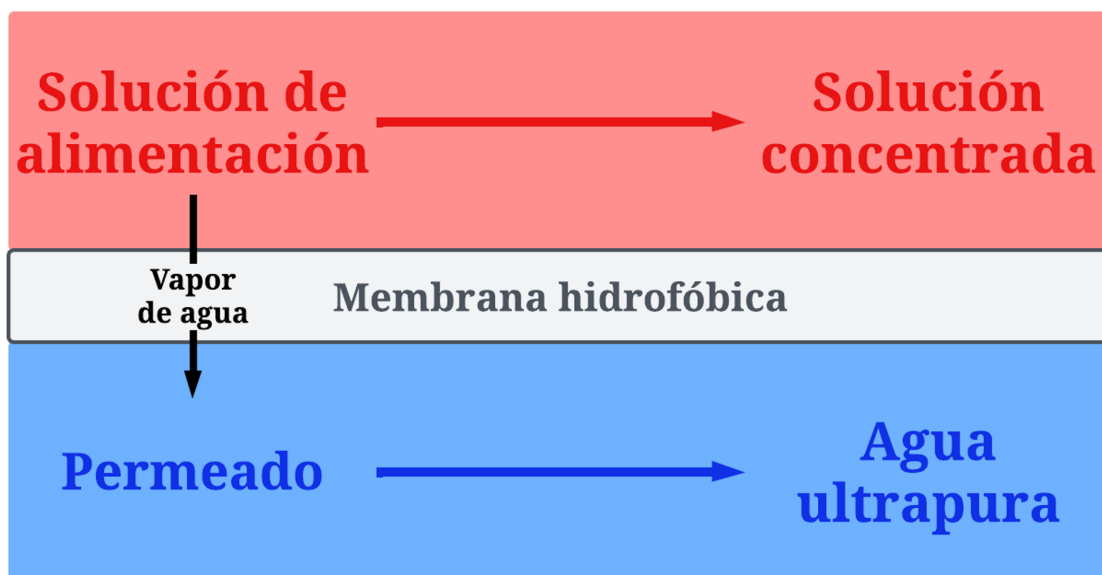


Figura 1.1: Esquemática del proceso de destilación por membrana. Elaboración propia.

A pesar de lo prometedora que es la MD, aún enfrenta desafíos técnicos que limitan su aplicación industrial, siendo la polarización de la temperatura (o TP, por sus siglas en inglés) una de las principales limitantes [16, 17].

El fenómeno de la TP, ilustrado en la Figura 1.2, está relacionado con la evaporación del agua en el lado de alimentación, que provoca una disminución de la temperatura de la solución en contacto con la superficie de la membrana (T_{fm}) respecto a la temperatura del seno de la solución (T_f) y, por lo tanto, la pérdida de la fuerza motriz ($T_{fm}-T_{pm}$). De esta forma, disminuye el flujo transmembrana y aumenta el consumo energético, generando en última instancia una baja eficiencia en el proceso [13, 16, 17].

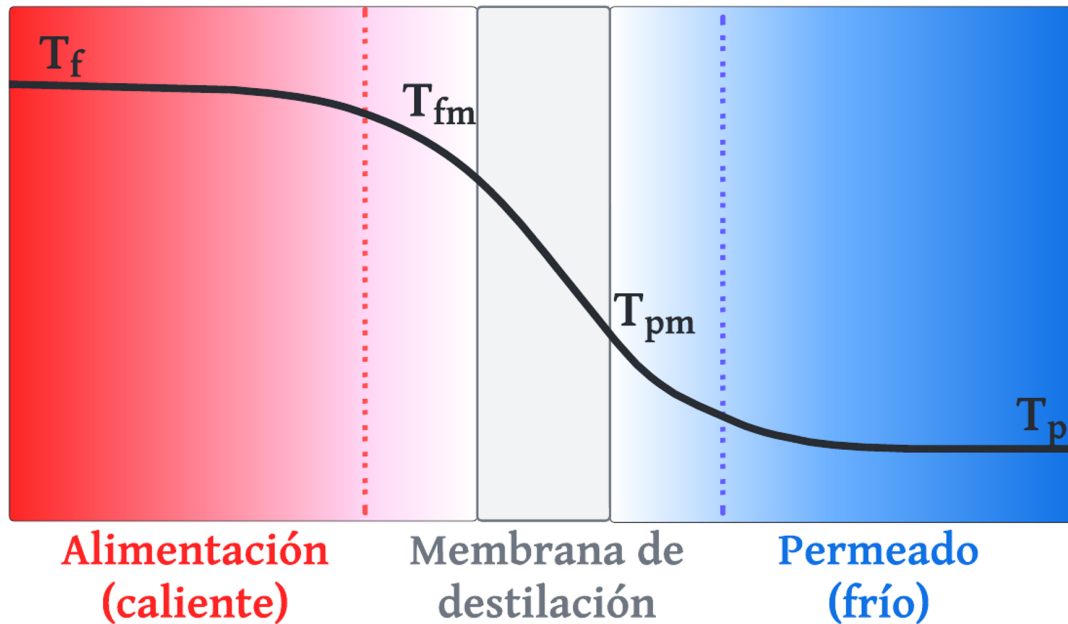


Figura 1.2: Esquematación del perfil de temperatura de la MD (línea negra). En la imagen se indican las temperaturas de alimentación (T_f), de la interfaz alimentación – membrana (T_{fm}), de la interfaz permeado – alimentación (T_{pm}) y del permeado (T_p). Elaboración propia.

Para superar este desafío, diversas opciones de mitigación se han desarrollado, tales como el uso de promotores de flujo para mejorar la transferencia de masa en la interfaz, la modificación de las membranas para mejorar las características térmicas de su superficie y el desarrollo de módulos de MD auto-calentables con energía solar o electricidad, entre otros [16].

Ahora bien, es importante reiterar que el proceso de evaporación que provoca la TP ocurre en la superficie de la membrana, por lo que dirigir los esfuerzos en localizar el calor en esta zona resulta más eficiente que aumentar la temperatura en el seno de la solución. Ante esto, es indudable la necesidad de innovación en el diseño de membranas con propiedades específicas que permitan contrarrestar el fenómeno de la polarización por temperatura y, que a su vez, presenten un flujo de permeado y un rechazo de sales aceptables a largo plazo.

Dentro de las alternativas de modificación de la superficie de la membrana, una de las opciones más novedosas y prometedoras respecto a su potencial escalamiento corresponde al uso de materiales fototérmicos [16, 18, 19]. Dichos materiales, al ser irradiados con luz, son capaces de

transformar la energía de ésta en calor. Luego, permiten localizar calor en la superficie de la membrana, aumentando su temperatura y la del medio circundante, reduciendo así la polarización de la temperatura [16, 18, 20].

Distintas investigaciones han reportado que efectivamente la incorporación de materiales con capacidad fototérmica en membranas poliméricas ha mejorado la eficiencia del proceso de destilación por membrana [21, 22, 23, 24, 25, 26].

Los materiales fototérmicos pueden ser a base de carbono, polímeros, metales o semiconductores. Los materiales a base de carbono, como grafeno y nanotubos de carbono, exhiben una excelente absorción de luz, lo que resulta en una alta eficiencia de conversión fototérmica. Sin embargo, su alto costo de producción limita sus aplicaciones prácticas [27]. Por otra parte, los materiales poliméricos también exhiben buenas eficiencias de conversión fototérmica, pero tienen inconvenientes en su estabilidad y reciclabilidad a largo plazo [27].

En cuanto a los materiales metálicos, se ha reportado muy recientemente que incorporar nanopartículas (NPs) de plata (Ag) en membranas de fluoruro de polivinilideno (PVDF) a escala de laboratorio, convierte a estas últimas en membranas auto-calentables, capaces de mitigar la polarización por temperatura [26]. Sin embargo, se han utilizado altas concentraciones de plata para este fin (de hasta un 25 %p/p) y se desconoce si en menores concentraciones se presenta un comportamiento similar.

Este último punto es de interés puesto que el alto valor comercial de las NPs de metales nobles, como la plata, dificulta su aplicación práctica. Además, el uso de altas concentraciones de NPs de características químicas y morfológicas particulares, dificulta la reproductibilidad del material y se convierte en una limitación para la escalabilidad del proceso de producción de membranas [27].

Por otra parte, en el caso de los semiconductores, distintas nanoestructuras han sido aplicadas en el área de evaporación solar y MD, como MXene, NPs de nitruro de titanio y óxido de hierro, entre otros [27]. A su vez, existen otros dos materiales que exhiben altas conversiones fototérmicas: las nanopartículas de óxido de cobre (CuO) y de dióxido de estaño (SnO₂). Si bien, ambos semiconductores tienen un reconocido efecto fototérmico que ha sido aprovechado en aplicaciones médicas [28, 29], hasta la fecha no existen reportes sobre dicho efecto al incorporarlos en membranas de destilación. Luego, investigar su efecto fototérmico en aplicaciones de MD se vuelve una oportunidad de innovación, que este trabajo busca aprovechar.

De esta forma, en base a los antecedentes mencionados, el presente trabajo de título estudia la modificación de membranas de destilación de base polimérica mediante la incorporación de nanopartículas fototérmicas de origen metálico como Ag y semiconductoras como SnO₂ y CuO, en bajas concentraciones (0,5 %, 1,0 % y 2,5 %p/p).

En primer lugar, se caracteriza y estudia el efecto fototérmico en distintos rangos espectrales de tres nanopartículas de origen comercial: plata, óxido de cobre y dióxido de estaño. Lo anterior, con el propósito de seleccionar aquellas nanopartículas que presenten el mayor efecto fototérmico para ser incorporadas en las membranas de destilación. Además, se selecciona el rango espectral en el que deben ser irradiadas las membranas para evidenciar la localización de calor en su superficie debido a la modificación.

En segundo lugar, el estudio contempla la síntesis –por el método de inversión de fases inducido por no solvente–, la caracterización y la evaluación del efecto fototérmico de las membranas modificadas con nanopartículas fototérmicas. Lo anterior, con el objetivo de conocer de qué manera la modificación altera sus propiedades morfológicas y su hidrofobicidad, así como también, conocer en qué magnitud la incorporación de las nanopartículas les confiere propiedades fototérmicas a las membranas, en comparación a una sin modificar.

Capítulo 2

Objetivos

El objetivo general de este trabajo es sintetizar, caracterizar y evaluar el efecto fototérmico de membranas de destilación poliméricas modificadas por la incorporación de nanopartículas comerciales fototérmicas.

Para el cumplimiento del objetivo general, se plantean los siguientes objetivos específicos:

1. Caracterizar nanopartículas comerciales en sus propiedades químicas, morfológicas y fototérmicas mediante espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR), difracción de rayos X (XRD), microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FESEM), dispersión dinámica de luz (DLS), espectroscopía de reflectancia difusa por UV-Visible (DRS) y pruebas fototérmicas.
2. Sintetizar membranas microporosas hidrofóbicas de destilación de base polimérica de fluoruro de polivinilideno (PVDF) y modificarlas mediante la incorporación de nanopartículas fototérmicas mediante el método de inversión de fases.
3. Caracterizar química y morfológicamente las membranas sintetizadas, mediante las técnicas: espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR), difracción de rayos X (XRD), espectroscopia de rayos X de energía dispersiva (EDX), microscopía electrónica de barrido (SEM), microscopía de fuerza atómica (AFM) y ángulo de contacto.
4. Evaluar el efecto fototérmico de las membranas modificadas mediante el estudio de la temperatura de su superficie y la del medio, al exponerlas a radiación de luz.

Capítulo 3

Marco teórico y estado del arte

3.1. Destilación por membrana

La destilación por membrana es un proceso de separación que utiliza la diferencia de presión de vapor transmembrana como su fuerza motriz, la que es generada debido a una diferencia de temperatura entre una solución de alimentación caliente (30 – 60°C) y un destilado frío (20 – 25°C) [13, 15].

En este proceso, la alimentación es puesta en contacto directo con una membrana hidrofóbica y microporosa, que permite solo el paso de moléculas en fase gaseosa. De esta forma, las moléculas de agua presentes en la solución se evaporan en el lado de la alimentación y, gracias a la fuerza motriz, son transportadas a través de la membrana, para luego ser condensadas en el lado del destilado (o permeado) bajo una de las cuatro configuraciones operativas que posee la MD [12, 13, 15, 30]. Dichas configuraciones son:

- i) Destilación por membrana de contacto directo (DCMD), en donde el permeado frío fluye directamente en contacto con la membrana, siendo la configuración más sencilla y popular para uso experimental.
- ii) Destilación por membrana con espacio de aire (AGMD), en la que existe una capa de aire entre la membrana y una superficie de condensación, con el objetivo de reducir las pérdidas de calor por conducción a través de la membrana.
- iii) Destilación por membrana con gas de barrido (SGMD): en donde el vapor permeado es retirado por medio del flujo de un gas inerte, para luego ser condensado fuera del sistema.
- iv) Destilación por membrana al vacío (VMD): en la que se aplica vacío en el lado del destilado para mantener una presión parcial baja, maximizando así la fuerza motriz y la transferencia de masa. En este caso la condensación se realiza fuera del sistema.

La destilación por membrana destaca por tener notables ventajas respecto a otros procesos de separación, como por ejemplo presentar un rechazo de compuestos no volátiles cercano al 100%,

lo que permite operar incluso con soluciones altamente salinas [13, 15].

En comparación a la destilación tradicional, la MD tiene una menor temperatura de operación, puesto que no es necesario alcanzar la ebullición del líquido para su funcionamiento. Lo anterior constituye una ventaja para la MD, puesto que puede utilizar fuentes de calor residual y/o renovables como la energía solar o geotérmica, lo que se traduce en menores costos energéticos [13, 14, 15]. Asimismo, la MD requiere de una menor área de vapor, generando un ahorro de espacio respecto a la destilación tradicional [15].

Por otra parte, en comparación a las tecnologías de membranas convencionales, como la osmosis inversa, nano y ultrafiltración, la MD requiere de una baja presión de operación incluso cuando se tratan soluciones hipersalinas, lo que aumenta la seguridad del proceso y reduce el costo del equipo [13, 14, 15]. Además, dado que las membranas de destilación son hidrofóbicas, el ensuciamiento y la incrustación en la MD es limitado y no constituye un problema grave como sí ocurre en el caso de los procesos convencionales de membrana, donde generalmente se necesitan pretratamientos de la solución de alimentación para evitar este inconveniente [14].

Las ventajas descritas anteriormente, convierten a la MD en un proceso de separación eficiente y adecuado para diversas aplicaciones, como lo son la producción de agua fresca mediante procesos de desalinización, el procesamiento y concentración de soluciones como leche y jugo en la agroindustria alimentaria, y el tratamiento de aguas residuales provenientes de industrias tales como la minera, textil, farmacéutica e, incluso, la nuclear [12, 14, 31, 32].

En particular, en el caso del tratamiento de aguas residuales, la MD ha cobrado un gran interés en el último tiempo puesto que, en comparación a los sistemas convencionales, posee la ventaja de recuperar agua ultrapura para su reutilización dentro de los mismos procesos industriales, además de generar una solución concentrada desde donde posteriormente se pueden recuperar recursos valiosos, tales como ácidos y metales. De esta forma, al utilizar MD, la industria transita hacia un modelo de gestión de vertido cero o “*zero liquid discharge*” [33, 34].

Sin embargo, a pesar de las múltiples ventajas mencionadas, hasta ahora la aplicación de la MD a nivel industrial se ha visto obstaculizada por una serie de desafíos técnicos, como lo son la polarización por temperatura, la polarización por concentración y la humectabilidad del poro de la membrana hidrofóbica. En particular, contrarrestar la polarización por temperatura es uno de los desafíos más urgentes y fundamentales que se enfrentan, puesto que es la principal causa de la obtención de un bajo flujo de permeado y de la elevación del consumo energético del proceso [16].

La polarización por temperatura es una condición en donde la temperatura de la interfaz alimentación – membrana es menor que en el seno de la alimentación [13, 16]. Dicho fenómeno está asociado a la remoción del calor latente del agua durante su evaporación en la superficie de la membrana, lo que enfría el líquido de la interfaz y genera una disminución en la fuerza motriz, debido a

la relación directa entre la presión de vapor y la temperatura [26]. De esta forma, la TP es un factor relevante que debe ser controlado en pos de una mejor eficiencia del proceso de MD.

3.2. Membranas de destilación

Una membrana se define como una barrera delgada que se interpone entre dos fases y controla la transferencia de masa entre ellas [35].

En la MD, la membrana actúa solo como una barrera física que sostiene las interfaces donde se intercambian simultáneamente calor y masa. Los compuestos volátiles presentes en la solución de alimentación se transportan a través de los poros de la membrana según el principio de equilibrio vapor-líquido, luego la membrana no interviene en los fenómenos de transporte en base a sus propiedades selectivas [30].

3.2.1. Principales características

Las membranas utilizadas en el proceso de destilación por membrana, además de cumplir con el requisito crucial de ser hidrofóbicas, deben exhibir una serie de atributos para un desempeño adecuado en el proceso. Entre dichos atributos se destacan:

- Alta porosidad, puesto que aumenta tanto la resistencia térmica como la permeabilidad de las membranas de destilación, por lo que, tanto la eficiencia térmica como el flujo de permeado, se incrementan [13, 15, 36].
- Tamaño de poro óptimo, lo suficientemente grande para tener una buena permeabilidad, pero sin llegar al límite donde el líquido pueda penetrar la membrana y humectar sus poros [14, 36]. Se ha reportado que un valor óptimo de tamaño de poro suele estar entre 0,1 y 0,6 μm [13, 36].
- Baja conductividad térmica para evitar pérdida de calor a través de la membrana [13, 15].
- Buena estabilidad térmica y una alta resistencia a agentes químicos, como ácidos y bases, puesto que la solución de alimentación corresponde típicamente a un efluente contaminante que está a alta temperatura y en contacto directo con una de las caras de la membrana [13, 15].
- Espesor adecuado, cuya elección debe considerar el balance entre dos fenómenos opuestos (uno negativo y otro positivo) que se manifiestan al aumentar su valor: el primero es una disminución del flujo de permeado, al existir una mayor resistencia a la transferencia de masa a través de la membrana, y el segundo, una reducción de la pérdida de calor, debido a la existencia de una mayor resistencia térmica [14, 36]. El valor óptimo de espesor varía dependiendo de las condiciones de operación de la MD, habiendo membranas comerciales de espesores que van de 20 a 200 μm [37].

3.2.2. Materiales utilizados en su fabricación

Según lo reportado en literatura, los materiales más utilizados para la fabricación de membranas de destilación son materiales poliméricos hidrofóbicos como fluoruro de polivinilideno (PVDF), politetrafluoroetileno (PTFE) y polipropileno (PP) [14, 36, 38].

De estos materiales, el PTFE es aquel con mayor hidrofobicidad, tiene una muy buena resistencia química y estabilidad térmica. Sin embargo, tiene la mayor conductividad térmica ($0,25 - 0,29 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$) y es insoluble en la mayoría de los disolventes, siendo esto último una complicación para la fabricación de membranas, limitando los métodos de síntesis a estiramiento de películas finas y sinterizado de polvo de PTFE [36].

Por su parte, el PP también presenta una buena resistencia química y estabilidad térmica, y si bien tiene una menor conductividad térmica que el PTFE ($0,1 - 0,22 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$), su hidrofobicidad es menor [14, 36]. Además, el PP es insoluble en la mayoría de los disolventes a temperatura ambiente e incluso a altas temperaturas son escasos los disolventes que podrían utilizarse para su disolución. Sus métodos de síntesis se limitan a la inversión de fases inducida térmicamente (TIPS) y al estiramiento [36].

En cuanto al PVDF, ha sido el material en el que gran parte de las investigaciones se han centrado, debido a su alta resistencia química y mecánica, estabilidad térmica idónea, bajo costo y baja conductividad térmica ($0,17 - 0,21 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$) [14, 36, 38]. Además, el PVDF es soluble en disolventes comunes como N-metil-2-pirrolidona (NMP), dimetilformamida (DMF) y dimetilacetamida (DMAC); y en comparación al PP y al PTFE, presenta la ventaja de poder sintetizarse mediante el método de inversión de fases inducida por no solventes (NIPS), que se caracteriza por su simplicidad y que permite obtener una morfología de membrana asimétrica, lo que es importante para lograr una alta permeabilidad de las membranas de destilación [36, 38, 39].

3.2.3. Métodos de síntesis de membranas

Entre los principales métodos de síntesis de membranas de destilación se encuentran la sinterización, el estiramiento y la inversión de fases.

3.2.3.1. Sinterización

La sinterización corresponde a un método donde las partículas de polímero se pulverizan y al polvo resultante se le aplica presión y alta temperatura – sin llegar al punto de fusión – de tal manera que el material se compacta y forma una pieza sólida, correspondiente a la membrana [14, 36]. La porosidad de las membranas sintetizadas por este método está dentro del rango de 10 % a 40 % [14]. Este método es aplicado en la fabricación de membranas de PTFE.

3.2.3.2. Estiramiento

El estiramiento es un método donde un polvo polimérico es llevado a una temperatura cercana a su punto de fusión para luego ser estirado rápidamente formando una película por extrusión. La porosidad de las membranas sintetizadas por este método es cercana al 90% [14]. Este método es aplicado en la fabricación de membranas de PTFE y PP.

3.2.3.3. Inversión de fases

La inversión de fases es un método que involucra la conversión de una solución polimérica homogénea en un sistema bifásico compuesto por una fase sólida rica en polímero – que corresponde a la membrana – y una fase pobre en polímero a través de la cual migra el solvente y permite la formación de los poros en la membrana. La inversión de fases puede ser alcanzada a través de diversos procedimientos, siendo los más comunes la inversión de fases inducida térmicamente (TIPS) e inducida por no solventes (NIPS) [40].

▪ Inversión de fases inducida térmicamente

En el método TIPS se prepara una solución polimérica a elevadas temperaturas en un solvente adecuado y luego se moldea en una película. A continuación, se enfría la solución mediante evaporación, extracción o liofilización hasta un punto de separación, en el que se produce la inversión de fases y, por lo tanto, la formación de la membrana [36, 40].

▪ Inversión de fases inducida por no solventes

El método NIPS corresponde a la metodología más utilizada para la síntesis de membranas de destilación, siendo aplicado en la fabricación de membranas de PVDF y permitiendo alcanzar porosidades cercanas al 80% [14].

En la metodología NIPS, tal como lo esquematiza la Figura 3.1, se prepara una solución polimérica disolviendo el polímero de interés en un solvente que presente un fuerte poder de disolución junto con una alta volatilidad.

A continuación, utilizando un cuchillo de espesor ajustable, la solución es vertida sobre un soporte o placa y es extendida en ésta formando una película. En seguida, la película moldeada se pone en contacto con un líquido no solvente (generalmente agua) al sumergirla en un baño de coagulación, donde se produce la solidificación del film polimérico, formando así la membrana [41, 42].

En el baño de coagulación el no solvente se difunde en la película de polímero, mientras que el solvente se difunde fuera de ella. Es decir, la transferencia de masa de solvente y no solvente da lugar a que la concentración de no solvente en la película de polímero aumente.

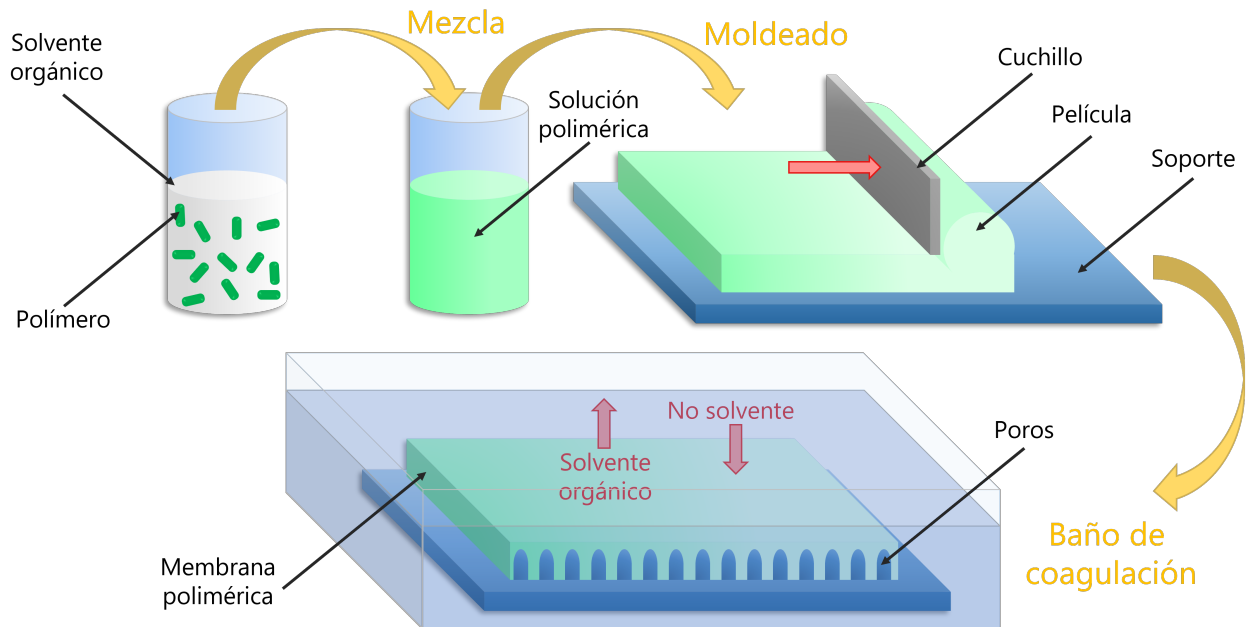


Figura 3.1: Esquemización del método de síntesis NIPS. Adaptado de [43]

La forma en que el proceso de síntesis es realizado repercute directamente en las características de las membranas obtenidas, existiendo factores claves que influyen en la estructura morfológica y porosidad de la membrana. Dentro de estos factores se encuentran [36]:

- Concentración de polímero en la solución, puesto que al aumentar provoca que el tamaño de los poros y la porosidad de la membrana se reduzcan y, en consecuencia, el flujo de permeado disminuya. Además, si la concentración es alta, la membrana tiende a formar una estructura tipo esponja.
- Elección de un solvente adecuado, puesto que si la solubilidad del polímero es baja se formará una membrana con baja porosidad.
- Incorporación de aditivos de alto peso molecular en la solución polimérica, los que pueden mejorar las propiedades de la membrana, además de acelerar la separación de fases en el baño de coagulación y aumentar la viscosidad de la solución.
- Tiempo y temperatura del baño de coagulación, puesto que, al aumentar sus valores, el tamaño de los poros tiende a crecer.

3.3. Membranas de destilación fototérmicas y espectro solar

Como se menciona en la Sección 3.1, el fenómeno de la polarización por temperatura provoca una disminución en la eficiencia de la MD, y la modificación de la superficie de las membranas de destilación es una forma efectiva de contrarrestarla [16, 17].

En particular, una novedosa forma de mitigar la polarización por temperatura que actualmente está teniendo un creciente interés corresponde al uso de materiales fototérmicos para modificar las membranas de destilación poliméricas, los cuales son capaces de absorber radiación de luz y convertirla en calor [16, 18, 20, 26].

Utilizar dichos materiales permite obtener membranas auto-calentables capaces de asegurar la localización del calor en su superficie, en donde incluso la temperatura de la interfaz alimentación – membrana (T_{fm}) puede llegar a ser mayor que en el seno de la alimentación (T_m), tal como lo esquematiza la Figura 3.2. De esta forma, la diferencia de la temperatura entre ambas superficies de la membrana aumenta ($T_{fm} - T_{pm}$), implicando una mayor fuerza motriz y por lo tanto, un mayor flujo de permeado.

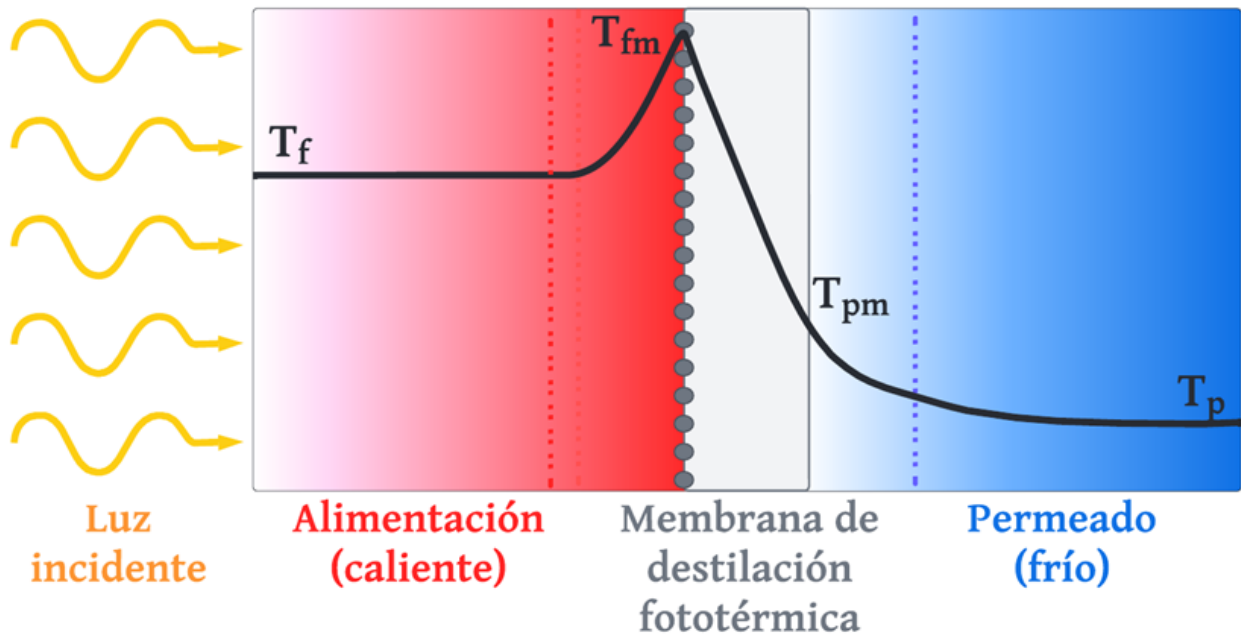


Figura 3.2: Esquemización del perfil de temperatura de la MD al utilizar una membrana fototérmica (línea negra). En la imagen se indican las temperaturas de alimentación (T_f), de la interfaz alimentación – membrana (T_{fm}), de la interfaz permeado – alimentación (T_{pm}) y del permeado (T_p).
Elaboración propia.

Los sistemas de destilación con membranas fototérmicas destacan porque además de mitigar la polarización por temperatura, son capaces de aprovechar uno de los recursos más abundantes en el planeta: la luz solar.

La luz solar corresponde al espectro de radiación electromagnética proveniente del sol, que va desde 100 a 10^6 nm y se divide en 5 regiones de longitud de onda [43]:

- i) Ultravioleta C (UVC), desde 100 a 280 nm.
- ii) Ultravioleta B (UVB), desde 280 a 315 nm.
- iii) Ultravioleta A (UVA), desde 315 a 400 nm.

iv) Luz Visible, desde 400 a 700 nm.

v) Infrarrojo, desde 700 a 10^6 nm.

A continuación, en la Figura 3.3 se presenta la gráfica del espectro solar además de su distribución energética, de donde se destaca que la región infrarroja y la luz visible son aquellas con mayor contribución (51 % y 47 % respectivamente).

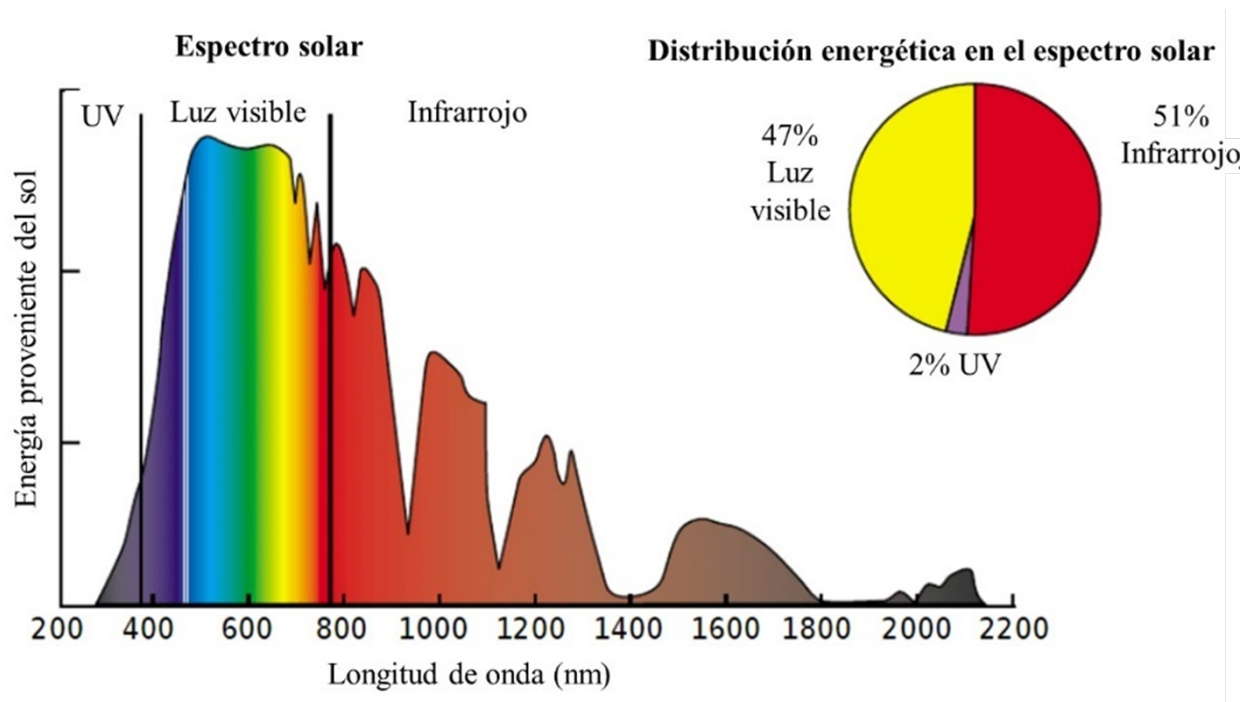


Figura 3.3: Espectro solar y su distribución energética. Adaptado de [43].

3.4. Nanomateriales fototérmicos

Los materiales fototérmicos que han sido investigados en el desarrollo de membranas fototérmicas son clasificados en cuatro grupos: nanoestructuras metálicas, materiales semiconductores, materiales absorbentes de luz a base de carbono y materiales poliméricos [18].

Su mecanismo de conversión fototérmica depende de las diferentes interacciones luz-materia que existen, pudiendo clasificarse en tres grupos principales: resonancia plasmónica superficial localizada, generación y relajación de pares electrón-hueco, y vibración térmica de las moléculas [18]. En la Figura 3.4 se esquematizan dichos mecanismos.

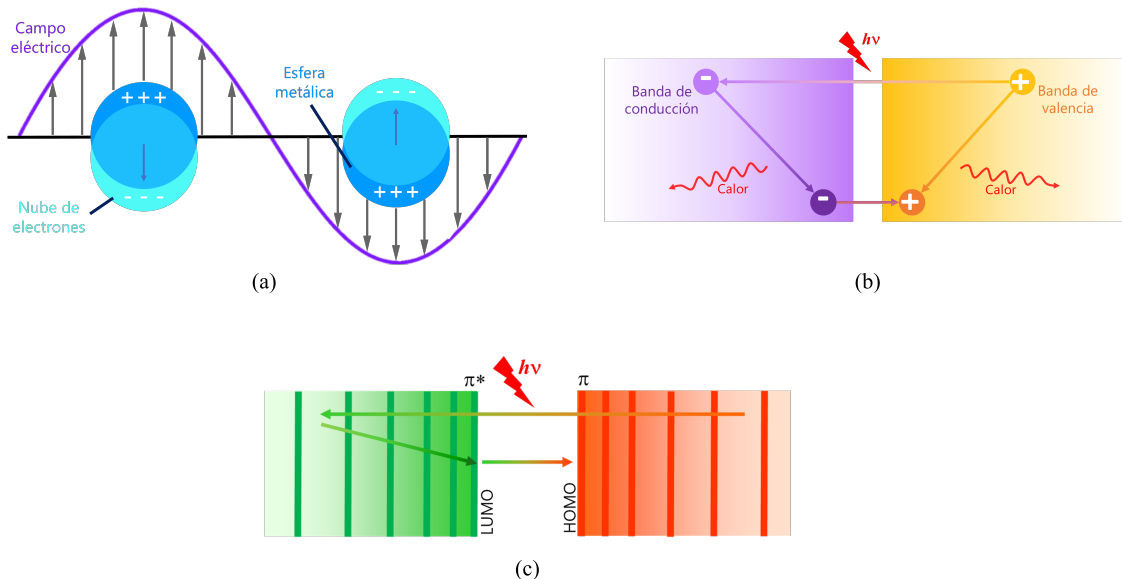


Figura 3.4: Esquematación de los mecanismos de conversión fototérmica: (a) resonancia plasmónica superficial localizada, (b) generación y relajación de pares electrón-hueco y (c) vibración térmica de las moléculas. Adaptado de [18].

3.4.1. Nanoestructuras metálicas

En el caso de las nanoestructuras metálicas, la conversión de luz en calor se produce por efecto de la resonancia plasmónica superficial localizada (LSPR, por sus siglas en inglés) [18, 44]. Un plasmón es una onda cuantizada de un conjunto de electrones móviles producido cuando gran parte de éstos son perturbados respecto a su posición de equilibrio y vibran a una frecuencia característica dada [44]. El efecto LSPR se produce cuando la nanoestructura metálica absorbe una radiación de frecuencia igual o mayor a la frecuencia característica de sus plasmones. Esto provoca la excitación y vibración de los electrones que, al chocar entre ellos y con otras estructuras, transforman su energía cinética en calor [18].

Los materiales metálicos fototérmicos más comunes son la plata y el oro. En particular, las nanopartículas de plata son de mayor interés puesto que su efecto fototérmico es 10 veces mayor que el de nanopartículas de oro [45].

Respecto a su aplicación en MD, estudios de vanguardia de Politano *et al.* muestran que la modificación de membranas de PVDF por incorporación de NPs de plata es beneficioso, logrando mitigar la TP [26]. Al exponer las membranas a radiación UV de longitud de onda cercana a la intensidad plasmónica de las NPs de Ag, estas últimas se convirtieron en nano-calentadores capaces de localizar calor en la superficie de la membrana y, por tanto, hubo un aumento de la temperatura de la interfaz membrana-alimentación. Además, la energía térmica producida por las NPs de Ag aumentó la temperatura de salida de la alimentación hasta 4°C más que su temperatura de entrada, mientras que, para la membrana blanco la temperatura de la alimentación en la salida era inferior a

la de entrada, como resultado de las pérdidas de calor a lo largo de la longitud de la membrana. En cuanto al flujo transmembrana se obtuvo que, bajo la configuración VMD y tratando una solución 0,5M de cloruro de sodio (NaCl), las membranas de PVDF cargadas con 25 % p/p de NPs de plata presentan un flujo hasta 9 veces mayor que el de la membrana blanco [26].

3.4.2. Materiales semiconductores

Los semiconductores producen el efecto fototérmico bajo el mecanismo de generación y relajación de pares electrón-hueco. Al excitar el material con fotones de energías mayores o iguales a su banda de energía prohibida se generan pares de electrones y huecos. Luego, los electrones excitados se relajan, volviendo a sus estados de bajo nivel y liberando energía en forma de calor [18].

Dentro de las nanoestructuras semiconductoras cuyo efecto fototérmico se ha estudiado al ser incorporadas en membranas de PVDF, y aplicadas en MD y/o evaporación solar, se encuentra el MXene, las NPs de nitruro de titanio (TiN) y óxido de hierro (Fe_3O_4), las ATO NPs, compuestas de dióxido de estaño (SnO_2) dopado con antimonio (Sb_2O_3), entre otros [18, 21, 22].

Por ejemplo, las ATO NPs fueron incorporadas en membranas de PVDF operadas en VMD, formando membranas de nanofibras híbridas con comportamiento fototérmico bajo radiación IR. Se obtuvo un significativo aumento en la temperatura de la superficie de la membrana (13°C más que la membrana blanco), logrando mitigar la TP. Además, si bien la incorporación de las NPs de ATO disminuyó la resistencia mecánica y la porosidad de las membranas, se obtuvo que al irradiarlas, el flujo de permeado aumentaba alrededor de un 200 % en comparación a las membranas no irradiadas [21].

Otro material semiconductor que ha exhibido altas eficiencias en conversión fototérmica son las nanopartículas de óxido de cobre, siendo aplicadas en terapia contra el cáncer debido a su destacado efecto fototérmico en las regiones roja e infrarroja cercana [28]. También, se ha estudiado su efecto fototérmico en nanofluidos, pudiendo ser utilizadas para la absorción directa de radiación solar en colectores térmicos [46]. En cuanto a aplicaciones en MD, un estudio ha mostrado que su incorporación en membranas poliméricas es beneficioso en términos de flujo transmembrana [47]. Sin embargo, solo características morfológicas de la membrana de destilación han sido estudiadas, y no así su efecto fototérmico en el proceso de MD.

3.4.3. Materiales poliméricos y a base de carbón

Los materiales poliméricos y a base de carbón utilizan como mecanismo de conversión fototérmica la vibración térmica de sus moléculas. Se han reportado diversas aplicaciones de materiales poliméricos con efecto fototérmico en MD. Por ejemplo, en un estudio se utilizó polidopamina (PDA) como recubrimiento fototérmico en membranas de PVDF operadas en DCMD bajo radiación solar, obteniendo un flujo de permeado 3,8 veces mayor que la membrana sin modificar [23].

Por otra parte, en el caso de materiales fototérmicos basados en el carbono, se destaca el uso de nanotubos de carbono (CNT), el grafeno, el óxido de grafeno, el negro de carbón (CB), entre otros [18]. Se han reportado tendencias similares a lo obtenido con los materiales poliméricos al incorporar nanopartículas de CB con efecto fototérmico en nanofibras de alcohol polivinílico (PVA) [24] y al inmovilizarlas en una membrana de PVDF utilizando PDA como aglutinante [25].

3.5. Técnicas de caracterización de nanopartículas y membranas

3.5.1. Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)

La espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier es una técnica que permite identificar las moléculas presentes en una muestra.

En este método se hace pasar radiación infrarroja (IR) a través de una muestra, obteniéndose que parte de la luz es absorbida y otra transmitida. Cuando la energía de enlace vibratorio interatómico de las moléculas que componen la muestra y la luz infrarroja son equivalentes, el enlace puede absorber dicha energía. Los diversos enlaces de una molécula vibran con energías diferentes y, por lo tanto, absorben longitudes de onda distintas de la radiación IR. La posición (frecuencia) e intensidad de cada una de estas bandas de absorción forman un espectro infrarrojo que representa una “huella digital” o identificación característica de cada material [48, 49].

3.5.2. Difracción de rayos X (DRX)

La difracción de rayos X (DRX, o XRD, por sus siglas en inglés) es un método que permite obtener información estructural cuantitativa de una muestra y, en muchos casos, su estructura molecular completa [50]. A partir de esta técnica es posible identificar la fase cristalina de un material, su orientación cristalina, parámetros de red, nivel de esfuerzos residuales, tamaño de cristal, entre otros [51].

Este procedimiento consiste en lanzar un haz de rayos X de una determinada longitud de onda sobre la muestra, el cual al incidir en el material es dispersado en todas las direcciones, dando origen a interferencia constructiva en algunos ángulos de donde se dispersaron los rayos X. Luego, se distinguen los elementos que componen a la muestra debido a que cada uno posee su propio patrón de ángulos de reflexión [50].

3.5.3. Dispersión dinámica de la luz (DLS)

La dispersión dinámica de luz (o DLS, por sus siglas en inglés) es una técnica que permite determinar la distribución de tamaños de partículas en suspensión.

Dicha medición se realiza dirigiendo un haz de luz monocromática a la muestra que, al colisionar con las partículas, se dispersa en todas las direcciones. La luz que fue dispersada se detecta durante un cierto período de tiempo para determinar el tamaño de la partícula y el coeficiente de difusión [52, 53]. En la medida en que las partículas son más pequeñas, la velocidad a la que se mueven es mayor, haciendo que la dispersión de luz fluctúe más en el tiempo. Por el contrario, las partículas más grandes llevan a variaciones más lentas en la dispersión de luz [53].

Por otro lado, se obtiene el índice de polidispersión (PDI, por sus siglas en inglés), que es una medida de la heterogeneidad de una muestra basada en el tamaño de las partículas que la componen. Valores de PDI cercanos a 0 indican que la muestra es monodispersa (partículas de tamaños similares), mientras que los valores mayores a 0,7 indican que la muestra presenta una gran variación en tamaños (polidispersa) [54].

3.5.4. Espectroscopia de reflectancia difusa UV-Vis (DRS)

La espectroscopia UV-Vis corresponde a una técnica que permite conocer la absorción de radiación electromagnética en las regiones UV y visible del espectro, que presenta una muestra. La espectroscopia UV-visible es una técnica que proporciona información sobre la presencia de especies metálicas y orgánicas en una muestra, siempre y cuando éstas presenten transiciones electrónicas entre niveles moleculares de distinta energía dentro de la región UV y/o visible del espectro electromagnético [50].

La reflectancia difusa se define como la fracción de radiación incidente que es reflejada en todas las direcciones por la muestra. En particular, la espectroscopía de reflectancia difusa permite caracterizar ópticamente muestras sólidas. El espectro obtenido a partir de ésta tiene una serie de bandas cuya intensidad no tiene una relación directa con la concentración, como sucede en los espectros de absorción en muestras líquidas, debido a que la propagación de la luz se dispersa en puntos de su trayectoria a través del sólido por causa de su heterogeneidad interna [50, 55].

Ante estas distorsiones espectrales, se pueden aplicar modelos que permiten linealizar los datos. El modelo más utilizado para la reflectancia difusa es el propuesto por Kubelka y Munk (K – M), en donde todas las peculiaridades geométricas de la muestra no homogénea se condensan en un único parámetro, el coeficiente de dispersión (S) [55]. De esta forma, el modelo establece la siguiente relación:

$$F(R_{\infty}) = \frac{(1 - R_{\infty})^2}{2R_{\infty}} = \frac{K}{S} \quad (3.1)$$

Donde $F(R_{\infty})$ es la función de remisión de Kubelka-Munk, R_{∞} es la reflectancia difusa medida y K es el coeficiente de absorción.

Por otra parte, una metodología que permite estimar el valor de la energía de banda prohibida (E_g) o *energy bandgap* de un material semiconductor es el modelo de Tauc [56]. Dicho modelo establece la siguiente relación:

$$h\nu \cdot \alpha = A \cdot (h\nu - E_g)^n \quad (3.2)$$

Donde $h\nu$ es la energía del fotón, α es el coeficiente de absorción lineal del material, A es una constante de proporcionalidad y n toma el valor 2 si la banda de transición es indirecta y $\frac{1}{2}$ si es directa.

La relevancia de los modelos modelo de K–M y de Tauc radica en que al relacionarlos permiten estimar el valor de E_g de un material semiconductor a partir del espectro UV– Vis. Lo anterior se debe a que α es directamente proporcional a $F(R_\infty)$, luego combinando las Ecuaciones 3.1 y 3.2 se obtiene la siguiente expresión:

$$(F(R_\infty) \cdot h\nu)^{1/n} = A \cdot (h\nu - E_g) \quad (3.3)$$

De esta forma, graficando $h\nu$ versus $(F(R_\infty) \cdot h\nu)^{(1/n)}$ se obtiene un gráfico -conocido como gráfico de Tauc- que presenta una región de aumento lineal y pronunciado de la absorción de luz con el aumento de la energía, lo que es característico de los materiales semiconductores [56]. El punto de intersección del eje x del ajuste lineal de la gráfica Tauc entrega una estimación de la energía de banda prohibida E_g , tal como se muestra en la Figura 3.5.

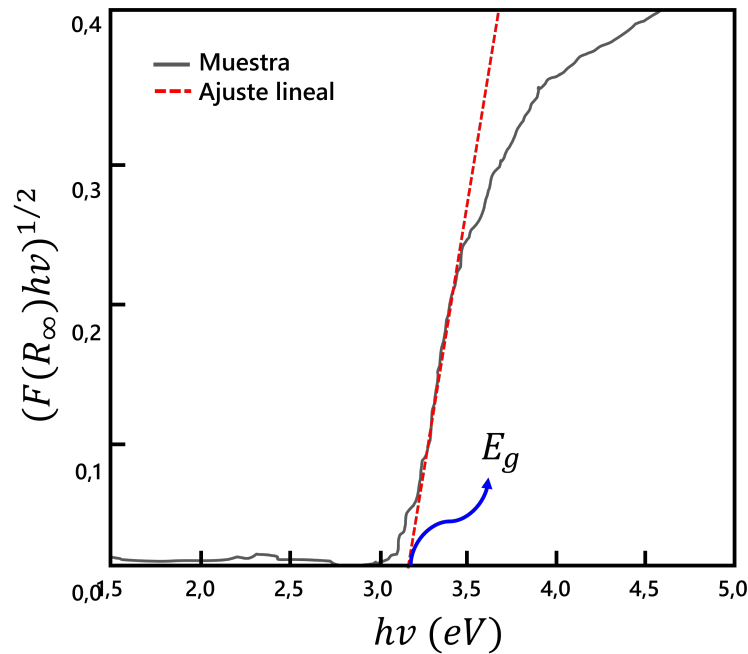


Figura 3.5: Método de estimación de E_g a partir de gráfico de Tauc. Elaboración propia.

3.5.5. Microscopía electrónica de barrido (SEM) y microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FESEM)

La microscopía electrónica de barrido (o SEM, por sus siglas en inglés) y la microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FESEM) son técnicas que permiten obtener imágenes de alta calidad de la superficie de una muestra, permitiendo analizar su morfología.

El microscopio electrónico de barrido basa su funcionamiento en hacer impactar un haz de electrones de alta energía sobre la muestra, mediante un sistema de lentes. Los haces que son reflejados son detectados por el equipo y transformado en una imagen de alta calidad [57]. El SEM utiliza principalmente la detección de electrones secundarios para formar una imagen, la cual refleja la fina estructura topográfica de la superficie de la muestra [58].

Por su parte, el microscopio electrónico de barrido de emisión de campo funciona, al igual que un SEM convencional, barriendo la superficie de una muestra con un haz de electrones. La diferencia respecto a un SEM reside en el emisor de electrones y un mejorado sistema de vacío. Un FESEM consta de un cañón de emisión de campo que genera un haz de electrones de alta y baja energía muy focalizados, mejorando la resolución espacial y permitiendo trabajar a muy baja tensión de aceleración, con lo que se minimizan las cargas sobre la muestra a observar y causa menos daños en muestras sensibles al haz electrónico [58].

3.5.6. Espectroscopia de rayos X de energía dispersiva (EDX)

La espectroscopia de rayos X de energía dispersiva (o EDX, por sus siglas en inglés) es una técnica que permite conocer la composición elemental de la superficie de una muestra.

La técnica EDX es un análisis adicional del SEM. Dentro de la técnica SEM la interacción del haz de electrones con la superficie de la muestra también produce radiaciones del tipo rayos X que pueden ser recogidas por un detector. La absorción individual de cada rayo X genera un fotoelectrón que provoca la formación de un par hueco-electrón, el cual forma un pulso de carga que luego es convertido en pulsos de voltajes mediante un amplificador [57].

A partir de lo anterior, se obtiene un histograma en el que se representa la intensidad versus energía, que permite determinar con precisión la naturaleza y cantidad de los elementos presentes en la muestra [57].

3.5.7. Microscopía de fuerza atómica (AFM)

La microscopía de fuerza atómica (o AFM, por sus siglas en inglés) es una técnica que permite conocer la morfología superficial de una muestra, en particular, su rugosidad.

El microscopio de fuerza atómica permite obtener imágenes tridimensionales de la superficie de

los materiales utilizando una sonda que cuenta con una punta afilada en su extremo. Al rastrear una muestra, es capaz de registrar continuamente su topografía a partir de la fuerza intermolecular que se establece entre los átomos de la punta de la sonda y los átomos superficiales de la muestra. La fuerza entre la sonda y la muestra se mide a través de la deformación de una micropalanca, la cual a su vez se mide detectando con un fotodiodo la posición de un láser reflejado sobre su superficie [57].

3.5.8. Ángulo de contacto

La medición del ángulo de contacto permite determinar la hidrofobicidad de una muestra. Consiste en dejar caer una gota de agua sobre la superficie de un sólido y medir el ángulo de contacto, definido como el ángulo que se forma entre la superficie horizontal y la gota, tal como se esquematiza en la Figura 3.6.

Mientras más grande sea el rechazo del sólido al líquido, mayor será el ángulo de contacto. De esta forma, si el ángulo de contacto es menor a 90° , el líquido mojará la superficie del sólido, definiéndolo como hidrofílico, por el contrario, si el ángulo es mayor a 90° , el sólido se define como hidrofóbico [59].

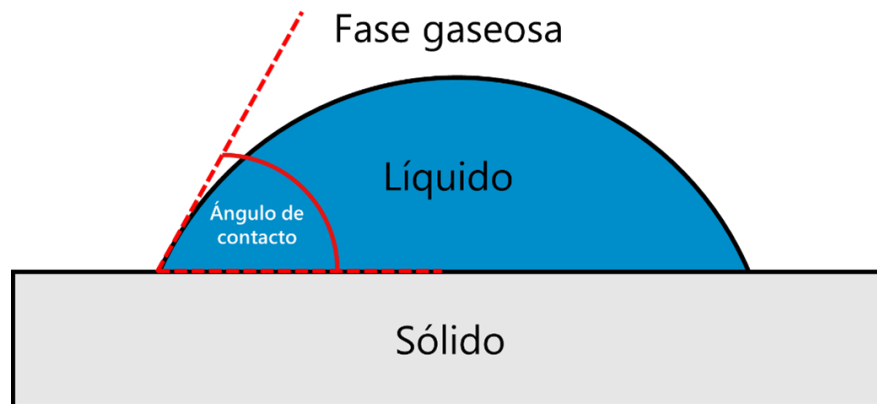


Figura 3.6: Esquematización de la medición de ángulo de contacto. Adaptado de [60].

Capítulo 4

Metodología

4.1. Selección de nanopartículas fototérmicas

Se dispuso de tres nanopartículas fototérmicas comerciales en formato de nanopolvo obtenidas desde *Sigma-Aldrich*: plata, óxido de estaño (IV) y óxido de cobre (II). A partir de la caracterización y evaluación del efecto fototérmico de las nanopartículas mencionadas, se seleccionaron las mejores de éstas para ser incorporadas en las membranas de destilación.

4.1.1. Caracterización de nanopartículas

Para corroborar las fases cristalinas y grupos funcionales superficiales de las nanopartículas se realizaron análisis XRD y FTIR, respectivamente. En el caso del FTIR se estudian los enlaces presentes en cada nanopartícula, utilizando como equipo un espectrómetro *ThermoFisher Nicolet iS10*. Por otra parte, mediante el análisis XRD se estudió la estructura molecular de las nanopartículas utilizando como equipo un difractómetro de polvo *Bruker D8 Advance*.

Para conocer la distribución de tamaño de las nanopartículas se empleó la técnica DLS utilizando el equipo *Zetasizer NanoZS90 Malvern*, obteniendo el tamaño promedio de partícula y el índice de polidispersión (PDI) para cada tipo de NP.

A su vez, utilizando el microscopio electrónico *ZEISS GeminiSEM 360* con *NanoVP* se aplicó la técnica FESEM, desde donde se obtuvo imágenes que al ser procesadas en el software *ImageJ*, permitieron tener otra aproximación a la distribución de tamaño de las nanopartículas. El procesamiento de las imágenes consistió en la medición de la superficie (S_p) de cada nanopartícula observada, para luego determinar un tamaño de partícula equivalente (d_p) mediante la Ecuación 4.1. Dicho tamaño de partícula corresponde al diámetro de una circunferencia que tiene la misma área de superficie que una partícula dada.

$$d_p = 2\sqrt{\frac{S_p}{\pi}} \quad (4.1)$$

Finalmente, para conocer los rangos de absorción de luz de las nanopartículas se realizó un análisis de espectroscopía de reflectancia difusa por UV-Visible, empleando el espectrofotómetro *Rayleigh UV-1601*. Además, los resultados de este ensayo fueron analizados empleando los modelos de Kubelka-Munk y Tauc para semiconductores descritos en la Sección 3.5.4, con el objetivo de obtener el valor de la banda de energía prohibida de las nanopartículas de CuO y SnO₂.

4.1.2. Evaluación de efecto fototérmico de nanopartículas

Para evaluar la capacidad fototérmica de las nanopartículas de Ag, CuO y SnO₂ se estudió la variación de temperatura del entorno de las nanopartículas en suspensión en una solución acuosa, al exponerlas a radiación de luz en distintos rangos espectrales. Para lograr lo anterior se utilizó el fotoreactor *LuzChem LZC-4V*, que cuenta con un set de lámparas intercambiables que permite ajustar la radiación según el rango espectral de interés. Además, el fotoreactor presenta un sistema de agitación magnético incorporado y cuenta con un sistema de ventilación para su enfriamiento.

El procedimiento llevado a cabo consistió en preparar soluciones al 2,5 % p/p de cada nanopartícula en agua destilada, además de una solución blanco de agua destilada sin NPs, las cuales fueron introducidas en el fotoreactor durante 3 horas con agitación magnética y utilizando el set de lámparas correspondiente al rango espectral a evaluar, según lo detallado en la Tabla 4.1. Además, se realizó una prueba en oscuridad para cada suspensión de nanopartícula para descartar que la agitación de la solución pudiese causar aumentos en su temperatura. Cada una de las pruebas mencionadas se realizó en duplicado, utilizando el montaje experimental de la Figura 4.1.

Tabla 4.1: Set de lámparas utilizados en pruebas fototérmicas según rango espectral de interés.

Rango espectral	Set de lámparas
UVC	14 tubos de luz <i>Luzchem LZC-UVC</i> de 8W, cuyo 90 % de energía se encuentra en el rango espectral de 235-280 nm.
UVA	14 tubos de luz <i>Luzchem LZC-355</i> de 8W, cuyo 96 % de energía se encuentra en el rango espectral de 315-400 nm.
UVA-Vis	12 tubos de luz <i>Luzchem LZC-VIS</i> y 2 tubos de luz <i>Luzchem LZC-355</i> , que permiten simular la proporción de luz UVA y visible del sol.
Visible	14 tubos de luz <i>Luzchem LZC-VIS</i> de 8W, cuyo 92 % de energía se encuentra en el rango espectral de 400-700 nm.
IR	1 ampolleta infrarroja <i>E27 150W Tungstram</i> .

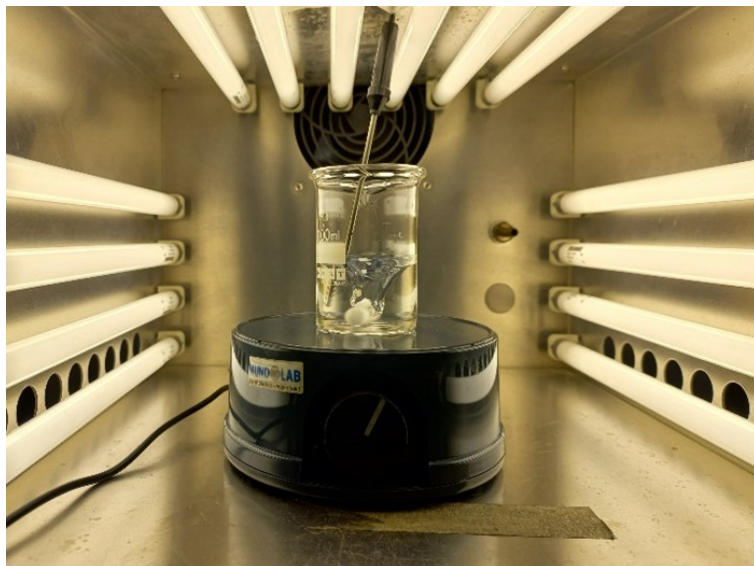


Figura 4.1: Montaje experimental de pruebas fototérmicas de nanopartículas en suspensión.

Para medir la variación de temperatura de las soluciones se utilizó una termocupla con una incertidumbre en la medición de $\pm 0,3$ °C, la cual fue inmersa en cada suspensión de nanopartícula y fijada en su posición durante todo el experimento.

4.2. Síntesis de membranas de destilación

La síntesis de membranas se llevó a cabo mediante el método de inversión de fase inducida por no solventes (NIPS). El equipamiento utilizado incluye un aplicador automático de películas *byko-drive G*, un cuchillo de espesor regulable o *film casting knife*, un baño de ultrasonido y una placa de calefacción y agitación magnética.

Para la síntesis de las membranas blanco se utilizaron los reactivos dimetilformamida (DMF) y fluoruro de polivinilideno (PVDF), y en el caso de las modificadas, en conjunto con los reactivos anteriores se utilizó óxido de estaño (IV) y óxido de cobre (II), ambos en formato de nanopolvo. Todos los reactivos mencionados fueron obtenidos desde *Sigma-Aldrich*.

A continuación, se presenta el protocolo experimental utilizado para la síntesis de las membranas de destilación modificadas:

1. Dispersar nanopartículas en DMF, según la relación 5 % p/p, en un baño de ultrasonido a 25°C durante 30 minutos.
2. A la solución anterior, añadir PVDF y DMF necesario para obtener una solución polimérica con concentración 15 % p/p de PVDF y 0,5, 1,0 o 2,5 % p/p de NP, según corresponda. En la Tabla 4.2 se presenta un resumen de las soluciones poliméricas preparadas.

3. Disolver PVDF llevando la solución polimérica a agitación magnética durante 1 hora a 30°C.
4. Formar una película de la solución polimérica sobre una placa de vidrio, utilizando el *film casting knife* ajustado a un espesor de 150µm.
5. Sumergir la placa de vidrio que contiene la película de solución polimérica en un baño de agua destilada durante 1 minuto, para generar la coagulación del film polimérico.
6. Desprender del vidrio la película sólida formada (membrana) y sumergirla en agua destilada a temperatura ambiente durante 24 horas.
7. Secar la membrana a temperatura ambiente durante 24 horas.

En el caso de las membranas blanco, el protocolo experimental es similar, variando solo en los puntos 1. y 2., puesto que no se añaden las nanopartículas, sino que solo se elabora una solución polimérica de concentración 15 % p/p PVDF en DMF.

Tabla 4.2: Resumen concentraciones de soluciones poliméricas.

Membrana sintetizada	PVDF (%p/p)	NP (%p/p)	DMF (%p/p)
PVDF (Blanco)	15	0,0	85,0
0,5 % CuO/PVDF	15	0,5	84,5
1,0 % CuO/PVDF	15	1,0	84,0
2,5 % CuO/PVDF	15	2,5	82,5
0,5 % SnO ₂ /PVDF	15	0,5	84,5
1,0 % SnO ₂ /PVDF	15	1,0	84,0
2,5 % SnO ₂ /PVDF	15	2,5	82,5

4.3. Caracterización de membranas

Para corroborar la incorporación de las nanopartículas en la membrana se realizaron análisis FTIR, XRD y EDX. En el caso de FTIR se estudiaron los enlaces presentes en cada membrana, utilizando como equipo un espectrómetro *ThermoFisher Nicolet iS10*. Por su parte, el análisis XRD permitió estudiar la estructura molecular de las membranas utilizando como equipo un difractómetro *Bruker D8 Advance*. Sumado a lo anterior, utilizando el microscopio electrónico *ZEISS EVO/MA10* se realizó un análisis EDX superficial y transversal de las membranas para conocer la composición elemental de cada una.

Para poder conocer la morfología de las membranas y su tamaño de poro se realizó un análisis SEM utilizando el microscopio electrónico *ZEISS EVO/MA10*, a partir del cual se obtuvieron imágenes superficiales y transversales de las membranas, que luego fueron procesadas en el software *ImageJ*.

Se realizó un análisis AFM utilizando el microscopio *Zeiss Nanosurf CoreAFM* para conocer la topología de la superficie de las membranas. Los resultados obtenidos de este análisis fueron procesados en el software *Gwyddion*, que permitió conocer el valor de la rugosidad de las membranas.

Finalmente, se realizó un análisis de ángulo de contacto para conocer la hidrofobicidad de las membranas. Para esto se utilizó el equipo *Drop Shape Analyzer-DSA25E (KRÜSS Scientific)* configurado para el uso de gotas de agua destilada de volumen igual a 2 μL .

4.4. Evaluación de efecto fototérmico de membranas

Para evaluar la capacidad fototérmica de las membranas modificadas se realizaron experimentos en donde éstas fueron sumergidas en agua destilada e irradiadas con luz en los rangos espectrales de interés, con el objetivo de estudiar la variación de la temperatura del medio acuoso ante distintas condiciones de radiación y de carga de nanopartícula en la membrana.

El procedimiento consistió en fijar cada membrana a una placa Petri y cubrirla con 100 mL de agua destilada, para luego ser introducidas en el foto-reactor *LuzChem LZC-4V*, utilizando el set de lámparas correspondiente al rango espectral a evaluar, según lo detallado en la Tabla 4.1.

Para realizar estas pruebas fototérmicas se seleccionó aquellos rangos espectrales de interés para cada tipo de membrana, de acuerdo con el rango de foto-activación de cada nanopartícula obtenido en las pruebas fototérmicas de nanopartículas en suspensión (ver Sección 4.1.2). De esta forma, la matriz experimental quedó compuesta por las pruebas indicadas con el símbolo \checkmark en la Tabla 4.3.

Tabla 4.3: Matriz de pruebas fototérmicas realizadas.

Membrana	Rango espectral				
	UVC	UVA	UVA-Vis	Vis	IR
PVDF (Blanco)	\checkmark	\checkmark	\checkmark	\checkmark	\checkmark
Modificadas con CuO (0,5 % CuO/PVDF, 1,0 % CuO/PVDF y 2,5 % CuO/PVDF)	\checkmark	\checkmark	χ	χ	\checkmark
Modificadas con SnO ₂ (0,5 % SnO ₂ /PVDF, 1,0 % SnO ₂ /PVDF y 2,5 % SnO ₂ /PVDF)	χ	\checkmark	\checkmark	\checkmark	χ

Para medir la variación de temperatura del medio acuoso se utilizó una termocupla con una incertidumbre en la medición de $\pm 0,5$ °C, la cual fue inmersa en la placa Petri y fijada en su posición durante todo el experimento. Además, se utilizó una cámara termográfica *FLIR E4* para capturar imágenes térmicas de las membranas. Dichas imágenes fueron capturadas cada 30 minutos e implicaron la abertura del foto-reactor como se muestra en la Figura 4.2.

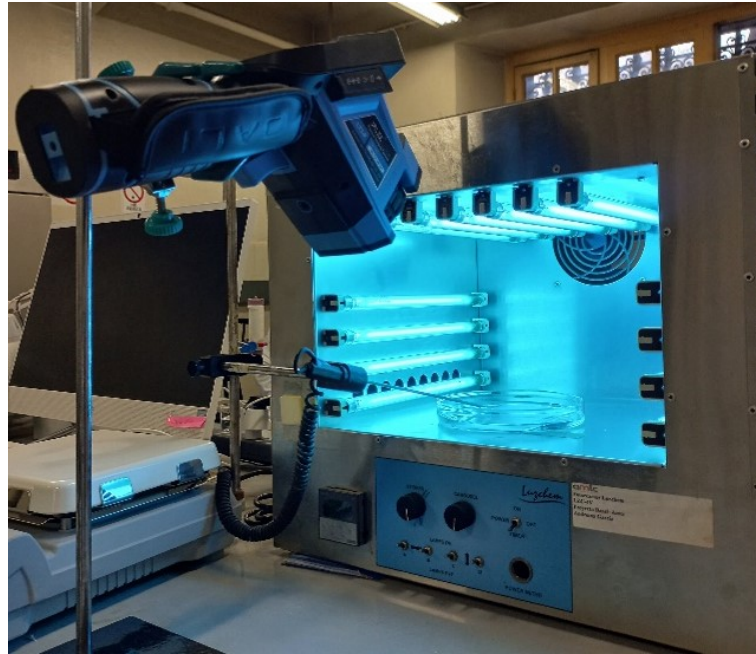


Figura 4.2: Montaje experimental de pruebas fototérmicas de membranas de destilación.

Capítulo 5

Resultados

5.1. Nanopartículas fototérmicas

5.1.1. Caracterización química y morfológica

5.1.1.1. Estructura molecular de nanopartículas: XRD y FTIR

Se identifican las diferentes fases cristalinas de óxido de cobre, óxido de estaño y plata a partir de los espectros obtenidos por XRD, presentados en la Figura 5.1.

Las nanopartículas de CuO presentan picos de difracción en los ángulos 2θ iguales a $32,50^\circ$, $35,51^\circ$, $38,73^\circ$, $48,79^\circ$, $53,54^\circ$, $58,34^\circ$, $61,62^\circ$, $66,22^\circ$, $68,06^\circ$, $72,45^\circ$ y $75,10^\circ$ asociados a los planos cristalográficos (110), (002), (111), (-202), (020), (202), (-113), (-311), (220), (311) y (-222), respectivamente, de la fase cristalina monoclinica de CuO [61, 62, 63].

Por su parte, las nanopartículas de SnO₂ exhiben máximos de intensidad correspondientes a la estructura tetragonal casiterita, del grupo rutilo, característica de este compuesto de acuerdo con reportes previos de literatura [64, 65, 66]. Los picos de difracción se presentan en los ángulos 2θ iguales a $26,61^\circ$, $33,89^\circ$, $37,97^\circ$, $51,79^\circ$, $54,77^\circ$, $57,84^\circ$, $61,89^\circ$, $65,93^\circ$, $71,74^\circ$, $78,74^\circ$ correspondientes a los planos (110), (101), (200), (211), (220), (002), (310), (301), (202) y (321), respectivamente [64, 65, 66].

En cuanto a las NPS de Ag, se presentan picos de difracción en los ángulos 2θ iguales a $38,17^\circ$, $44,32^\circ$, $64,49^\circ$ y $77,42^\circ$ asociados respectivamente a los planos (111), (200), (220) y (311), que son característicos del sistema cristalino cúbico de la plata metálica [67, 68, 69].

Por lo tanto, a partir de los resultados obtenidos por XRD, se confirma que las muestras analizadas corresponden a nanopartículas de CuO, SnO₂ y Ag, e indica que éstas no presentan impurezas cristalográficas.

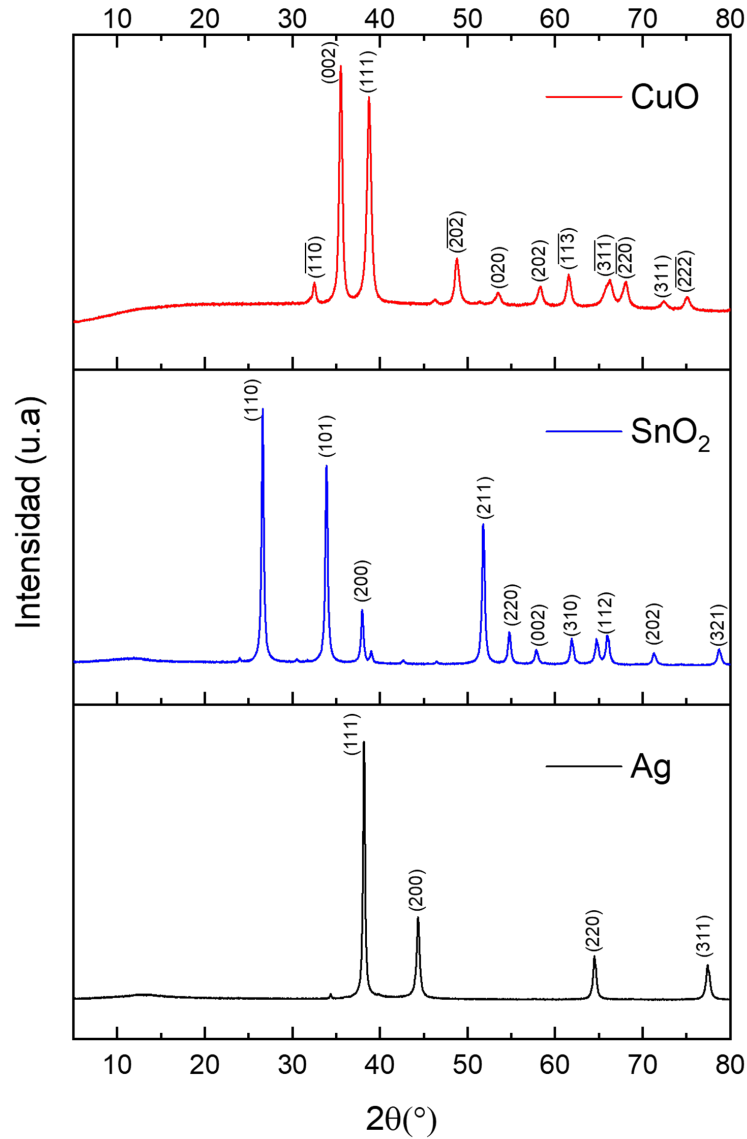


Figura 5.1: Espectros de difracción de rayos X de nanopartículas de CuO, SnO₂ y Ag.

Por otra parte, se obtienen los espectros FTIR de las nanopartículas de CuO, SnO₂ y Ag presentados en la Figura 5.2.

En el espectro de las NPs de CuO se observan bandas en 3330, 2925 y 2851 cm^{-1} asociadas a los modos de estiramiento de -OH, una banda en 1635 cm^{-1} y otra en 1431 cm^{-1} correspondiente a los modos de deformación de las moléculas de H₂O y a modos de vibración de la molécula Cu-O-H, respectivamente. Dichos resultados revelan una fuerte interacción entre el agua y la superficie del CuO. Adicionalmente, una amplia banda entre 400 y 600 cm^{-1} es atribuida a los modos de vibración del Cu-O, de acuerdo con reportes literarios previos y evidenciado en los análisis de XRD [61, 62].

En el caso del espectro de las NPs de SnO₂ se observan bandas en 3430 y 1640 cm⁻¹ atribuidas a los modos de estiramiento de los grupos -OH y a los modos de deformación de las moléculas de H₂O, respectivamente. Este último se asocia a la reabsorción de agua desde el ambiente por las muestras, revelando el carácter hidrofílico del SnO₂. A su vez, se presenta una amplia banda en el rango de 400 a 600 cm⁻¹, atribuida a los modos de vibración del O-Sn-O, Sn-O-Sn y Sn-O [64, 70, 71].

Finalmente, el espectro de las NPs de Ag presenta una banda centrada en 3675 cm⁻¹ atribuible a los modos de estiramiento de los grupos -OH. Se observan bandas en 2890, 1725 y 1280 cm⁻¹ asociadas a los modos de estiramiento de C-H, C=O y C-N, respectivamente, posiblemente relacionadas a los precursores involucrados en la síntesis de las NPs [72, 73, 74].

La banda asociada a la vibración de los enlaces metálicos Ag-Ag no puede identificarse en este gráfico, debido a que el FTIR utiliza radiación infrarrojo medio (4000-400 cm⁻¹) que no es adecuado para medir la frecuencia de vibración de los enlaces metal-metal [74]. Sin embargo, la presencia de una amplia banda entre 550 y 400 cm⁻¹ confirma la presencia de Ag en la muestra, según reportes literarios previos [73, 74, 75]. Dicha banda se ha asociado a la frecuencia de vibración de los grupos de enlace iónico Ag-O, indicando la unión de las NPs de Ag con el oxígeno del grupo hidroxilo.

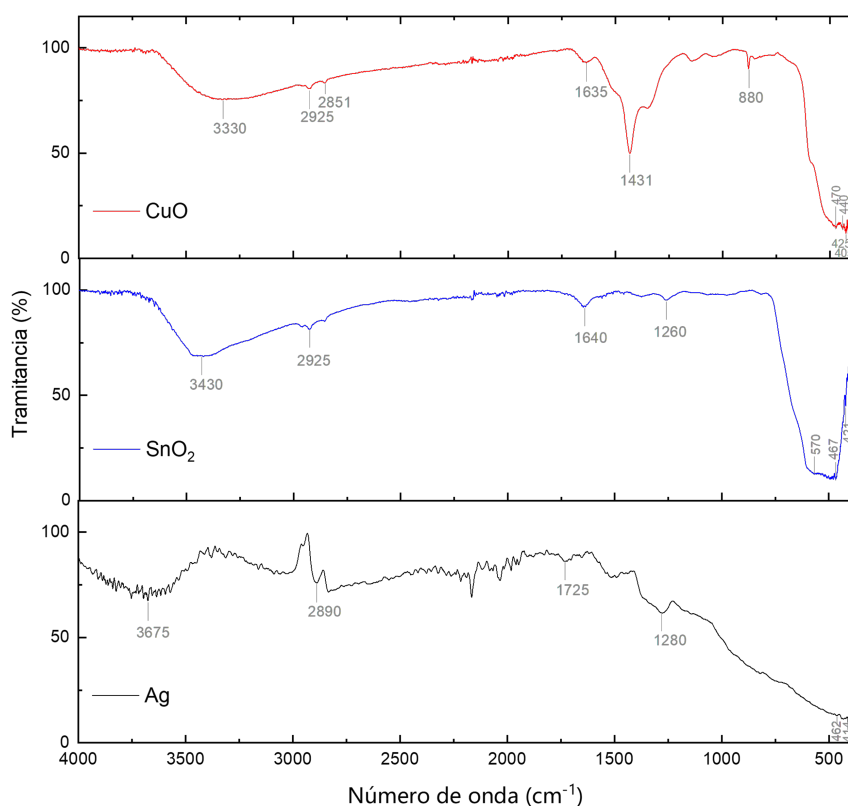


Figura 5.2: Espectros infrarrojo por transformada de Fourier de nanopartículas de CuO, SnO₂ y Ag.

5.1.1.2. Tamaño de partícula: DLS y FESEM

Las imágenes obtenidas por FESEM y las distribuciones de tamaño de partícula, presentadas en la Figura 5.3 indican tamaños promedio de 58,7, 29,7 y 65,4 nm para el CuO, SnO₂ y Ag, respectivamente. Sin embargo, los resultados de DLS presentados en la Tabla 5.1 difieren de los obtenidos a través de las imágenes FESEM. La técnica DLS indica tamaños promedio de partículas iguales a 326,9, 72,5 y 123,1 nm para el CuO, SnO₂ y Ag, respectivamente. Ahora bien, los DLS presentan valores de desviación estándar bastante considerables, en torno a 50 nm para las NPs de CuO y SnO₂ y superior a 70 nm en el caso de la plata.

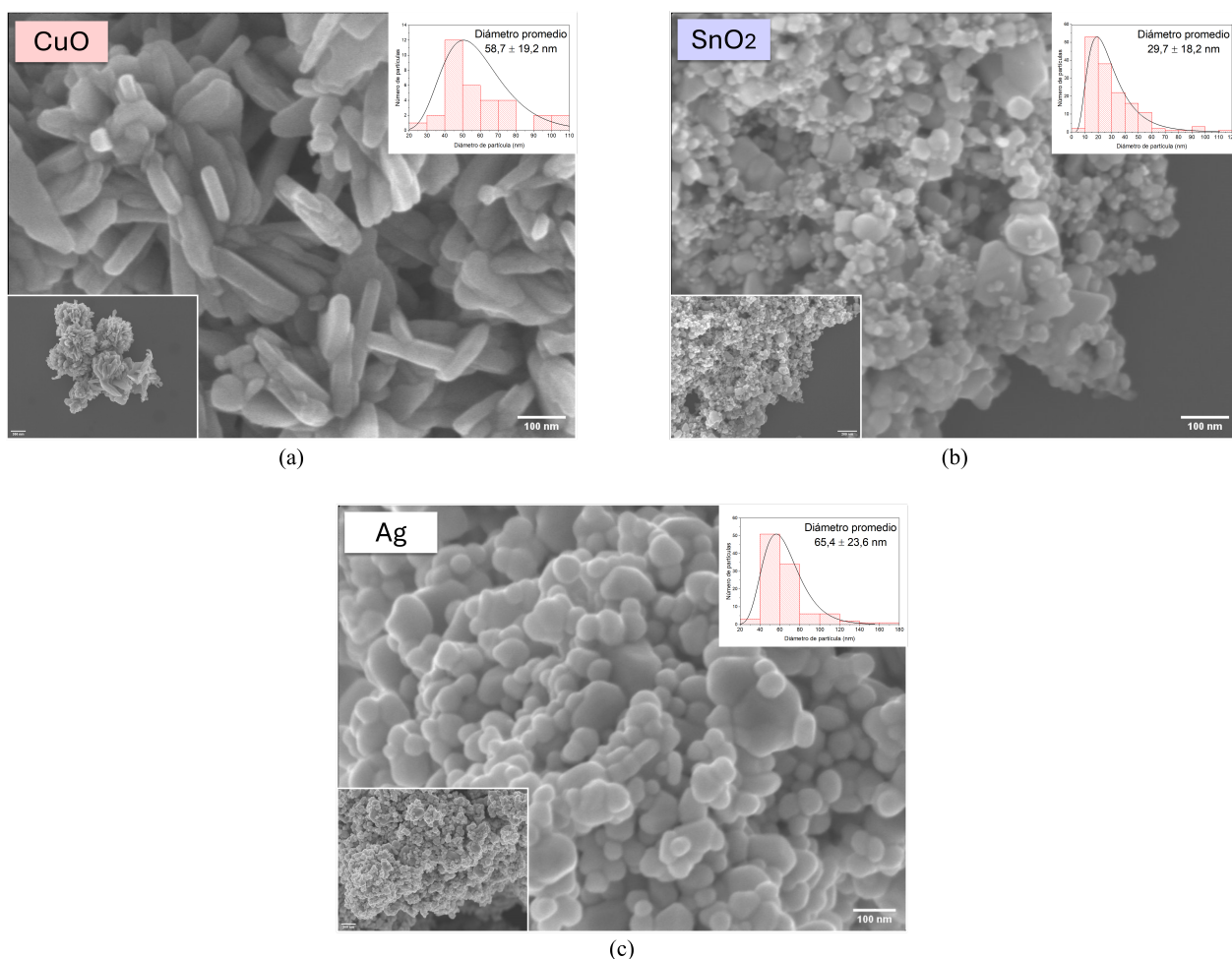


Figura 5.3: Micrografías electrónicas de barrido de emisión de campo de nanopartículas y distribución de tamaño de partícula de (a)CuO, (b)SnO₂ y (c)Ag

Tabla 5.1: Tamaño de partículas y PDI según análisis de dispersión dinámica de la luz (DLS).

Muestra	Tamaño promedio	Índice de polidispersión
CuO NPs	326,9 ± 57,8	0,974
SnO ₂ NPs	72,5 ± 50,2	0,227
Ag NPS	123,1 ± 73,5	0,761

La diferencia de tamaños evidenciada mediante DLS y la distribución de tamaño de partículas mediante FESEM debe ser analizada teniendo en consideración los valores de polidispersión presentado en la Tabla 5.1, los cuales indican qué tan similares son los tamaños de las partículas presentes en cada muestra. En el caso de las nanopartículas de CuO y Ag, se obtienen PDI significativamente altos para ambas NPs ($\sim 1,0$ y $\sim 0,8$ para CuO y Ag, respectivamente), lo que señala que las muestras analizadas presentan un amplio rango de tamaños y podría explicar las diferencias entre el DLS y el FESEM.

En particular, las nanopartículas de CuO son aquellas que presentan la mayor diferencia de tamaño entre DLS y FESEM, siendo este último alrededor de 5 veces menor que el primero. A su vez, son las NPs que presentan el mayor índice de polidispersión. Esto último es coincidente con la imagen inserta en la Figura 5.3 (a), donde se observan aglomeraciones de partículas con tamaños alrededor de 300 nm, las que pueden haber causado una medición imprecisa del tamaño promedio de partículas por DLS.

Por su parte, tomando en cuenta el bajo valor de polidispersión presentado en la Tabla 5.1 para el SnO₂ ($\sim 0,2$), podría considerarse que los resultados de DLS y distribución de tamaño de partículas obtenido por FESEM presentan relativa coincidencia para esta NP, y las diferencias podrías estar asociadas a aglomeraciones de dichas nanopartículas. Esta aglomeración puede estar relacionada a la estrategia de síntesis de las NPs, donde factores como el tiempo de nucleación y el tipo de intermediarios y/o surfactantes presentes en el proceso influyen en el nivel de agregación de las NPs [76].

5.1.1.3. Rangos de absorbancia de luz y banda de energía prohibida: DRS

Se identifican las bandas de absorción de luz de cada nanopartícula mediante el análisis de espectroscopia de reflectancia difusa en la región UV-Visible, presentado en la Figura 5.4. Junto a esto, los espectros de CuO y SnO₂ son procesados mediante el método de Tauc para transiciones indirecta y directa, respectivamente.

En los espectros se observa la presencia de bandas de absorbancia en la región UV para las tres nanopartículas estudiadas. En particular, se destaca una amplia banda de absorbancia para el CuO con un pico alrededor de 260 nm (rango UVC) y una banda de absorbancia localizada entre los rangos UVC y UVA para el SnO₂, lo que podría tener una influencia en el efecto fototérmico de dichas NPs.

A su vez, se destaca un marcado pico de absorbancia para las NPs de Ag en 318 nm, correspondiente al inicio del rango UVA. Dicho valor concuerda con reportes previos, que han mostrado valores entre 320 y 420nm para la longitud de onda de LSPR en nanopartículas de plata, lo cual varía dependiendo de factores como la forma y el tamaño de las NPs, así como también del medio circundante en el que se realiza la medición [77, 78, 79].

Adicionalmente, en la gráfica de Tauc inserta en la Figura 5.4, se muestran que los valores E_g obtenidos para las NPs de CuO y SnO₂ son 1,28 y 4,01 eV, respectivamente. El valor de E_g de las NPs de CuO se encuentra dentro del rango de valores reportados en literatura e indica que existe absorción de luz en el rango IR [63]. Sin embargo, el valor de E_g de las NPs de SnO₂ presenta un corrimiento hacia el azul, de acuerdo con el valor reportado en literatura de 3,62 eV, lo que podría estar asociado a vacancias de oxígeno en las NPs [71]. Cabe mencionar que no se presenta el valor de E_g para las NPs de Ag debido a que la plata es un metal noble que no presenta banda de transición electrónica.

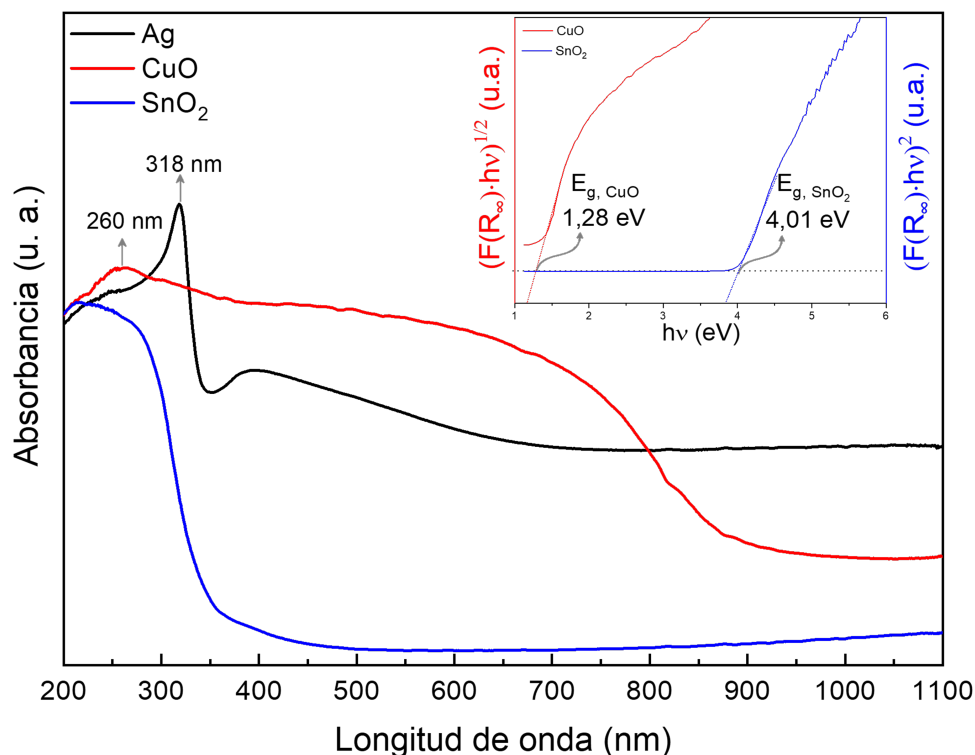


Figura 5.4: Espectros UV-Visible por reflectancia difusa de nanopartículas. Gráfico de Tauc de CuO y SnO₂ insertado.

A partir del análisis de absorbancia y el cálculo de E_g realizado por el método de Tauc, se identifican que los rangos espectrales de absorción para cada nanopartícula son aquellos presentados en la Tabla 5.2.

Tabla 5.2: Rango espectral de absorción de luz de nanopartículas.

Muestra	Rango espectral de mayor absorción de luz
CuO NPs	UVC e IR
SnO ₂ NPs	UVC y UVA
Ag NPS	UVA

5.1.2. Evaluación de efecto fototérmico

El efecto fototérmico de las NPs de CuO, SnO₂ y Ag fue evaluado en longitudes de onda desde el rango UVC hasta el IR, como se muestra en la Figura 5.5 y Tabla 5.3.

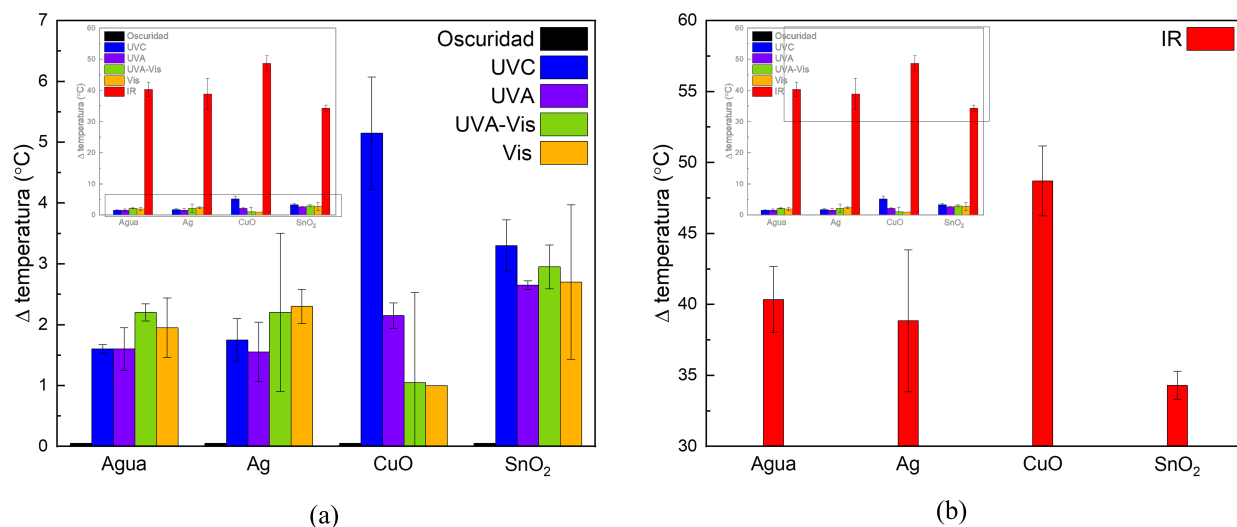


Figura 5.5: Variación (Δ) de temperatura de nanopartículas en suspensión y solución blanco (agua) en (a) oscuridad y bajo irradiación UVC, UVA, UVA-Vis, Vis; (b) bajo irradiación IR.

Tabla 5.3: Variación de temperatura ($^{\circ}$ C) de nanopartículas de Ag, CuO y SnO₂ en suspensión y solución blanco bajo irradiación.

Dispersión	Rango espectral de irradiación					
	Oscuridad	UVC	UVA	UVA-Vis	Vis	IR
Agua (Blanco)	0,0	1,6	1,6	2,2	2,0	40,3
Ag	0,0	1,8	1,6	2,2	2,3	38,9
CuO	0,0	5,2	2,2	1,1	1,0	48,7
SnO ₂	0,0	3,3	2,7	3,0	2,7	34,3

En primer lugar, para las tres NPs en dispersión y la solución blanco evaluadas no se observa un aumento de temperatura atribuido a la cinética de agitación de la solución, es decir, en oscuridad no se registran aumentos de temperatura para ninguna de las soluciones.

Aumentos significativos de temperatura bajo irradiación de luz UVC son evidenciados para las NPs de CuO y SnO₂, las cuales presentan una diferencia de 3,6 y 1,7 $^{\circ}$ C respecto al aumento de temperatura del agua, respectivamente. El evidente efecto fototérmico de estas NPs en el rango espectral UVC es relacionado al pico de absorbancia alrededor de 260 nm en las NPs de CuO y al E_g de 4.08 eV de la NPs de SnO₂, de acuerdo con los resultados del análisis de la espectroscopía por reflectancia difusa presentados en la Figura 5.4.

En el caso de las NPS de Ag, no se evidencia un aumento de temperatura significativo respecto al agua en el rango UVC, estando dentro del intervalo de incertidumbre del equipo de medición ($\pm 0,3^{\circ}\text{C}$).

Variaciones de temperatura de 0,6 y 1,1 $^{\circ}\text{C}$ respecto al agua para las NPs de CuO y SnO₂ bajo irradiación UVA fueron registradas respectivamente, lo que representa un incipiente efecto fototérmico en dicho rango de irradiación. En el caso de las NPS de Ag, se presenta un nulo aumento de temperatura respecto al agua bajo irradiación UVA, rango donde se esperaba una activación de la NP según el pico de absorbancia presentado en la Figura 5.4.

El resultado asociado a la plata no coincide con reportes literarios previos que indican una significativa conversión fototérmica en el rango UVA [45]. Ahora bien, esto puede explicarse teniendo en consideración que el efecto LSPR en las nanoestructuras metálicas es altamente sensible al tamaño y forma de las partículas, luego es posible que la aglomeración o el mayor tamaño de las NPs de Ag utilizadas en este trabajo, en relación con lo reportado en literatura, generen que no se exhiba un efecto fototérmico significativo [79].

Por otra parte, bajo irradiación UVA-Visible y Visible se exhiben despreciables efectos fototérmicos para las NPs de CuO y Ag, y un ligero efecto fototérmico en el caso de las NPs de SnO₂, existiendo un aumento de $\sim 0,8^{\circ}\text{C}$ respecto al agua, bajo ambas irradiaciones (UVA-Visible y Visible).

Por último, bajo irradiación IR es posible observar en la gráfica insertada en la Figura 5.5, que el aumento de temperatura para todas las soluciones es significativamente superior que en el resto de los rangos espectrales, lo que se debe a la alta potencia de la lámpara utilizada (150W) en comparación a los 8W de las lámparas UVC, UVA y Visible (ver Tabla 4.1).

Ahora bien, comparando entre las distintas NPs y el agua, se observa que las NPs de SnO₂ y Ag presentan un despreciable efecto fototérmico en el rango IR, a diferencia de las NPs de CuO que exhiben un aumento de temperatura de $8,4^{\circ}\text{C}$ respecto al agua. Este resultado implica un promisorio efecto fototérmico de las NPs de CuO bajo condiciones reales de radiación solar, atribuido al 51 % de radiación IR en el espectro de luz solar (ver Figura 3.3).

A modo de resumen, los resultados de la evaluación de efecto fototérmico de las nanopartículas indican que:

1. Las nanopartículas de plata no presentan un aumento de temperatura significativo en ninguno de los rangos espectrales evaluados, luego su efecto fototérmico es despreciable.
2. Las nanopartículas de óxido de cobre presentan efecto fototérmico bajo irradiación UVC e IR de forma notable, e incipiente en el rango UVA.
3. Las nanopartículas de dióxido de estaño presentan un significativo efecto fototérmico en los

rangos UVC y UVA, y de forma más ligera bajo irradiación UVA-Vis y Visible.

Por lo tanto, las NPs de CuO y SnO₂ son seleccionadas para ser incorporadas en las membranas de destilación, descartando entonces las NPs de Ag por el leve comportamiento fototérmico exhibido.

5.2. Membranas de destilación modificadas con nanopartículas fototérmicas

5.2.1. Caracterización química y morfológica

5.2.1.1. Estructura molecular de membranas: XRD y FTIR

Espectros de difracción de rayos X de la membrana blanco de PVDF y de las membranas modificadas con mayor concentración de NPs fueron realizados para confirmar la incorporación de las NPs en las membranas. Dichos espectros se presentan en la Figura 5.6 junto al espectro de cada NP.

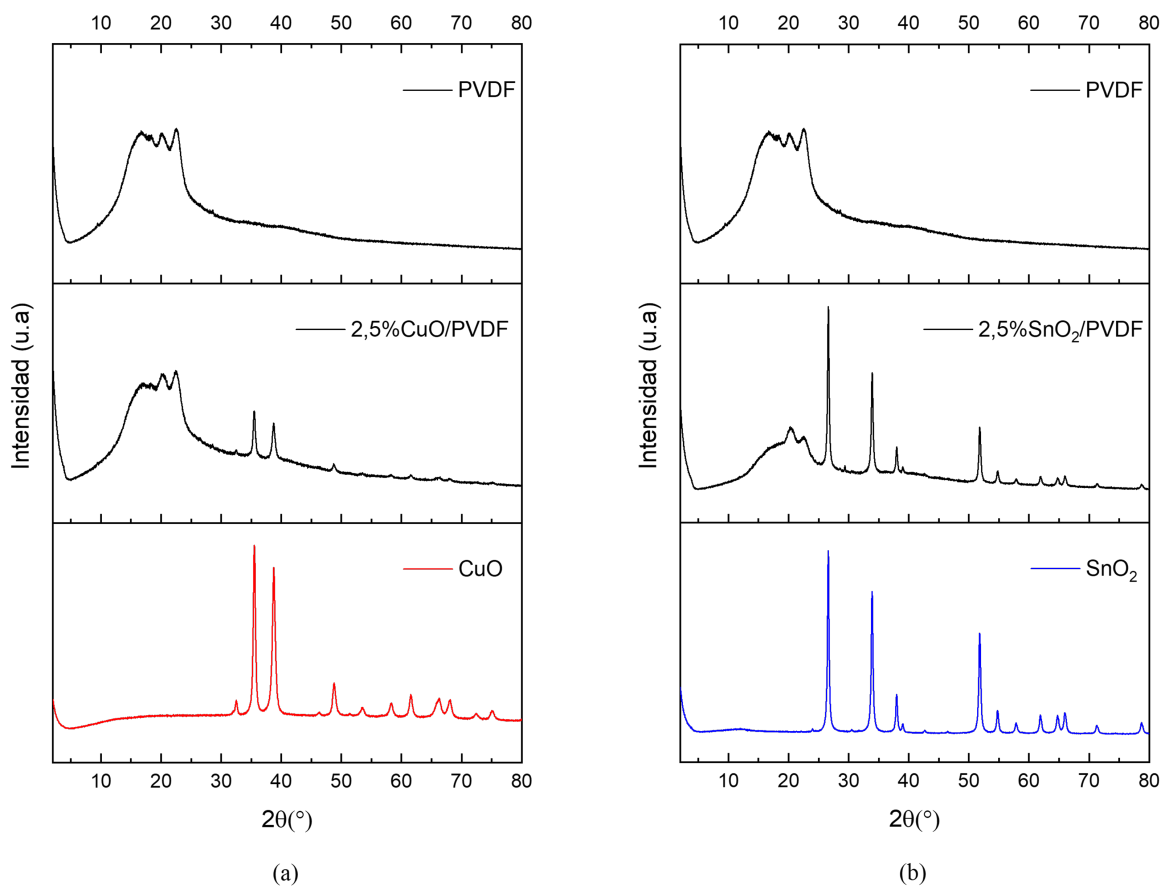


Figura 5.6: Espectros de difracción de rayos X (de arriba hacia abajo) de membrana blanco, de membrana modificada con 2,5 % de NP y de nanopartícula de (a) CuO y (b) SnO₂.

El espectro de difracción de la membrana de PVDF blanco exhibe la típica estructura amorfa de membranas poliméricas con baja estructura cristalina [21].

Por otro lado, las membranas modificadas con NPs de CuO y SnO₂ presentan la estructura amorfa característica del PVDF, y las intensidades de difracción de las NPs identificadas en la Sección 5.1.1.1. Por lo tanto, se confirma la presencia de las NPs en las membranas modificadas.

Por otra parte, se obtienen espectros por FTIR de la membrana blanco y las membranas modificadas por la incorporación de las tres concentraciones de NPs evaluadas (0,5, 1,0 y 2,5% p/p). Dichos espectros se presentan en la Figura 5.7 junto al espectro de cada NP.

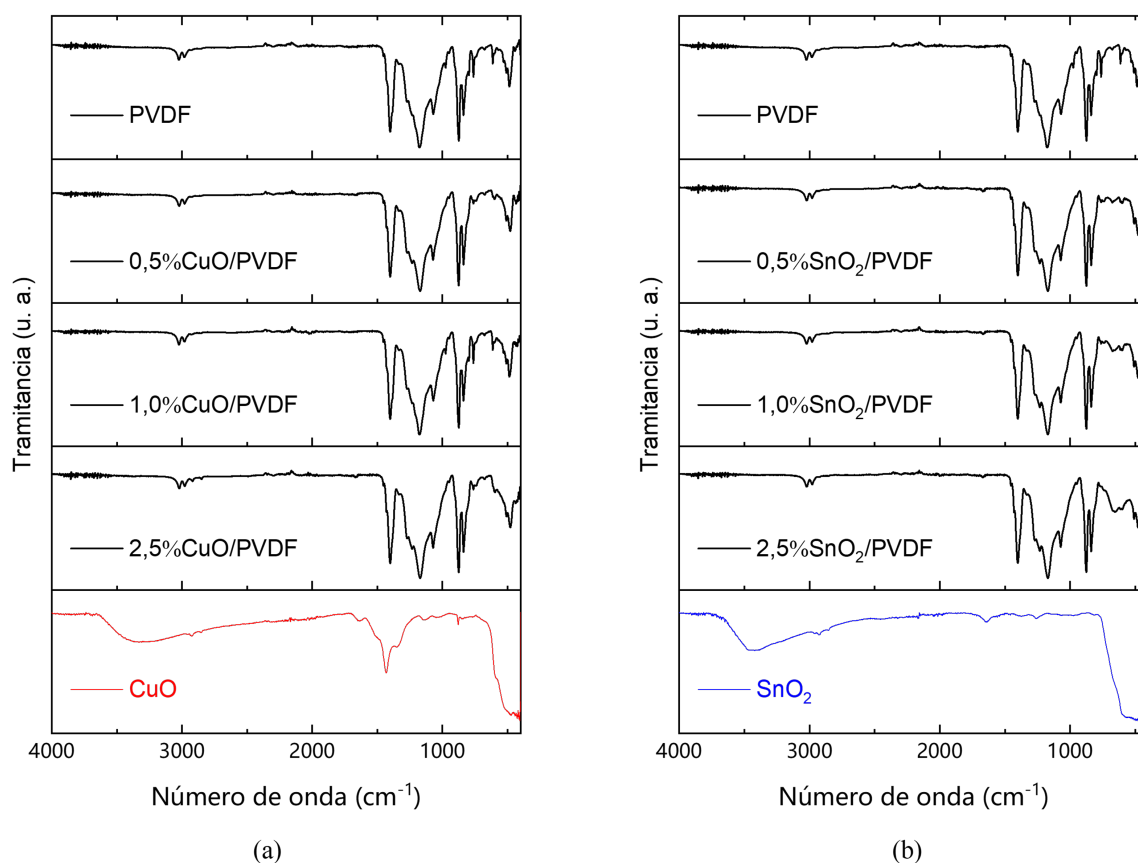


Figura 5.7: Espectros infrarrojo por transformada de Fourier (de arriba hacia abajo) de membrana blanco, membranas modificadas con 0,5, 1,0 y 2,5% p/p de NP y nanopartícula de (a) CuO y (b) SnO₂.

El espectro obtenido para la membrana blanco es característico del PVDF, con bandas en 2980, 1402, 1180 y 874 cm⁻¹ atribuidas a los modos de estiramiento y deformación del CH₂, y a los modos de vibración y estiramiento del CF₂, respectivamente [80, 81].

Ligeros ensanchamientos de las bandas entre 400 - 600 cm⁻¹ en los espectros FTIR de las membranas modificadas con las concentraciones más altas de NPs son atribuidos a los modos de

vibración del Sn-O y Cu-O, respectivamente [62, 64, 70, 71, 82]. Sin embargo, en membranas modificadas con menores concentraciones de NPs este cambio no fue evidenciado, lo que se asocia a la baja concentración de dichas NPs en las membranas.

5.2.1.2. Morfología y composición elemental de membranas: SEM-EDX

Análisis morfológicos mediante SEM-EDX de la superficie de la membrana blanco y las membranas modificadas por la incorporación de las diferentes concentraciones de NPs de CuO y SnO₂ son presentados en la Figura 5.8.

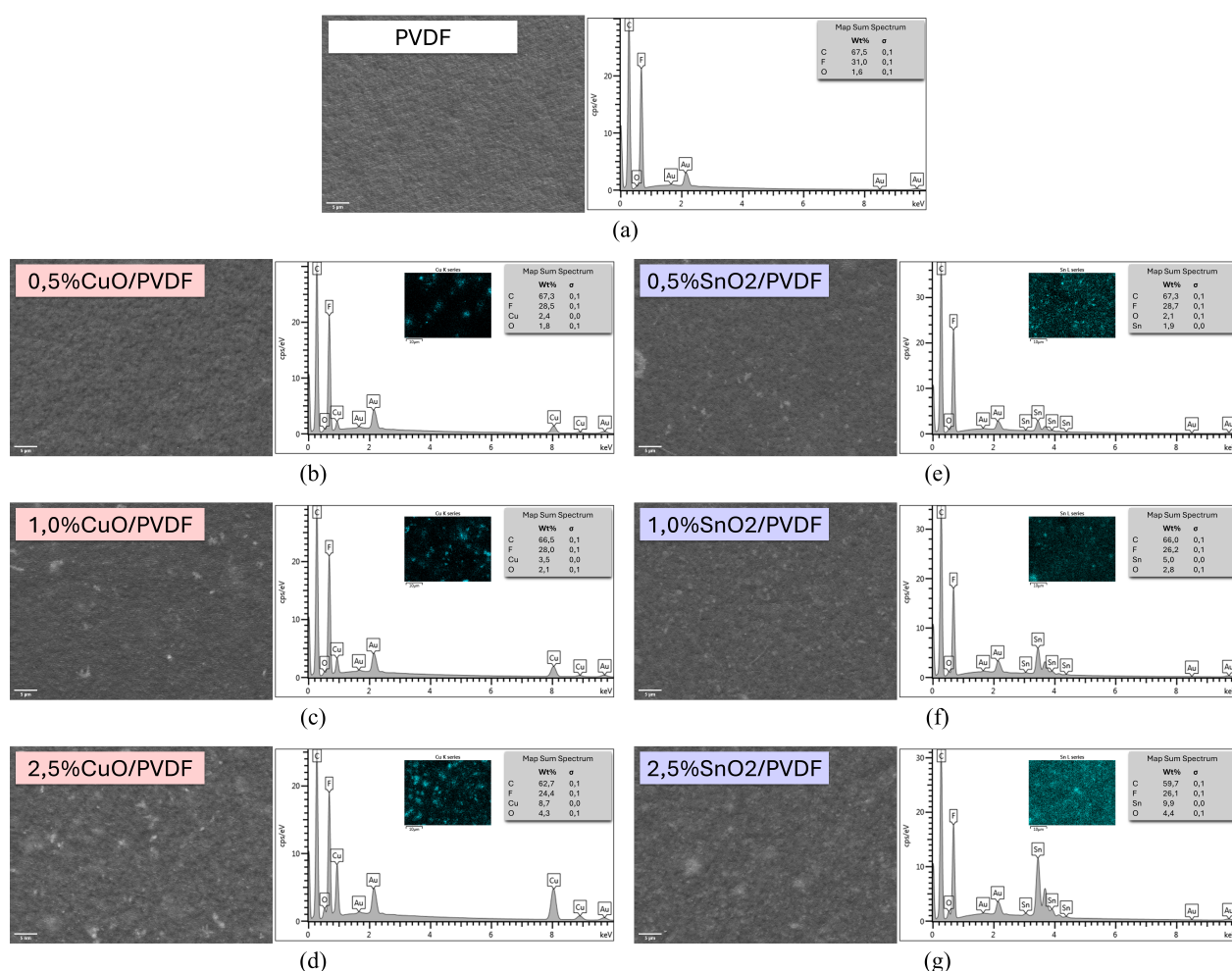


Figura 5.8: Micrografías electrónicas de barrido y energía dispersiva de electrones (SEM-EDX) de la superficie de membranas de (a) PVDF, (b) 0,5 % CuO/PVDF, (c) 1,0 % CuO/PVDF, (d) 2,5 % CuO/PVDF, (e) 0,5 % SnO₂/PVDF, (f) 1,0 % SnO₂/PVDF y (g) 2,5 % SnO₂/PVDF.

Las micrografías superficiales de las membranas blanco y modificadas no presentan cambios aparentes en la morfología de las membranas por la incorporación de las diferentes concentraciones de las NPs.

En cuanto a los espectros obtenidos por EDX, éstos revelan el aumento de la concentración de las NPs en la superficie de las membranas modificadas con CuO y SnO₂, mediante el consecuente

aumento de porcentaje de los núcleos metálicos de Cu y Sn.

Las Figuras 5.8(b), 5.8(c) y 5.8(d) indican valores de 2,4, 3,5 y 8,7% de Cu en las membranas modificadas con 0,5, 1,0 y 2,5% p/p de NPs de CuO, respectivamente. De forma similar, las Figuras 5.8(e), 5.8(f) y 5.8(g) revelan valores de 1,9, 5,0 y 9,9% p/p de Sn en las membranas modificadas con 0,5, 1,0 y 2,5% de NPs de SnO₂, respectivamente.

Lo anterior coincide con el aparente aumento de distribución del Cu y del Sn en la superficie de las membranas modificadas, según las imágenes de mapeo insertas en los espectros de EDX. En particular, las imágenes de mapeo de distribución del Cu en la superficie de las membranas modificadas, insertas en los espectros de EDX, señalan el aumento de la concentración de las NPs de CuO con una evidente aglomeración de dichas NPs, lo cual concuerda con los resultados de las micrografías FESEM y análisis DLS de estas nanopartículas.

Por otra parte, análisis morfológicos mediante SEM-EDX de la sección transversal de la membrana blanco y las membranas modificadas por la incorporación de las diferentes concentraciones de NPs de CuO y SnO₂ son presentados en la Figura 5.9.

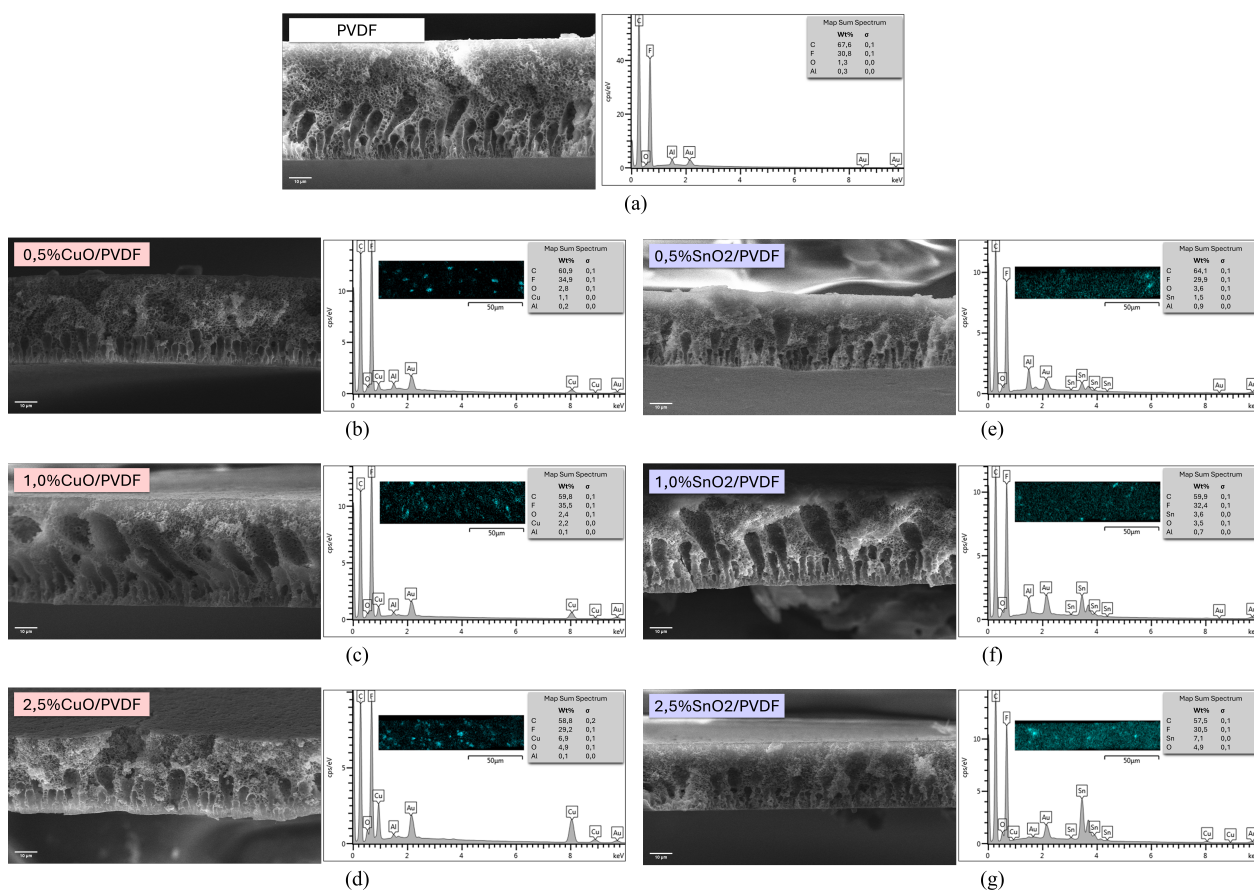


Figura 5.9: Micrografías electrónicas de barrido y energía dispersiva de electrones (SEM-EDX) de la sección transversal de membranas de (a) PVDF, (b) 0,5% CuO/PVDF, (c) 1,0% CuO/PVDF, (d) 2,5% CuO/PVDF, (e) 0,5% SnO₂/PVDF, (f) 1,0% SnO₂/PVDF y (g) 2,5% SnO₂/PVDF.

Las micrografías transversales de las membranas blanco y modificadas, presentadas en la Figura 5.9 muestran las típicas estructuras asimétricas de membrana fabricadas por el método inversión de fases, con una fina capa inferior soportada por una capa de poros en forma de dedos, a la que sigue una gruesa capa de estructura esponjosa. Todas las membranas mantienen esta morfología a pesar de la incorporación de las diferentes concentraciones de NPs.

Ahora bien, en el caso de las membranas modificadas con CuO, las imágenes SEM de las Figuras 5.9(b), 5.9(c) y 5.9(d) muestran que la capa de poros en forma de dedo se profundiza hacia arriba a medida que la concentración de nanopartículas aumenta de 0,0 a 1,0 % p/p y luego se desplaza hacia abajo al aumentar la concentración de nanopartículas a 2,5 % p/p.

Esta tendencia puede describirse de forma cuantitativa al calcular la razón entre el largo promedio de los poros en forma de dedos y el espesor total promedio de la membrana. En la primera gráfica (de arriba a abajo) de la Figura 5.10 (a), se presenta dicha razón en función de la concentración de NPs, revelándose un máximo en la concentración de 1,0 % p/p de CuO.

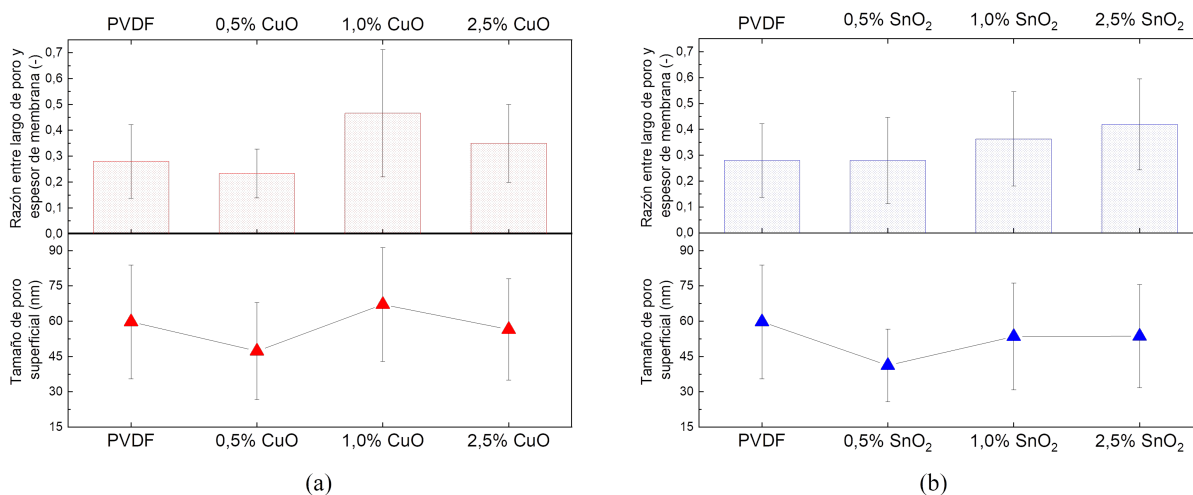


Figura 5.10: Razón entre largo de poro y espesor de membrana junto al tamaño de poro para las distintas concentraciones de NPs de (a) CuO y (b) SnO₂.

Este comportamiento se puede atribuir a la interacción de los factores que gobiernan la tasa de intercambio solvente/no solvente en el proceso de inversión de fases [26, 47]. Una posible interpretación tiene relación a la interacción del no-solvente (agua) con las NPs de CuO, que genera la presencia de las nanopartículas en la fase pobre de polímero formada en la inversión de fases [47].

El tamaño de la fase pobre de polímero crece más rápidamente a medida que las NPs son capturadas en ella debido a la afinidad que tienen con el agua (según lo visto en el análisis de FTIR de las NPs en la Sección 5.1.1.1), lo que da lugar a un mayor tamaño de los poros de la membrana. Pero las nanopartículas empiezan a aglomerarse a concentraciones más altas y una parte de las partículas ya no puede contribuir al crecimiento de la fase pobre en polímero. Además, las aglomeraciones

de partículas pueden bloquear la formación de los poros. Así, el tamaño de los poros empieza a disminuir.

Esta interpretación es corroborada por la segunda gráfica (de arriba a abajo) de la Figura 5.10(a), en la que se presenta el tamaño de los poros de la superficie de la membrana frente a la concentración de NPs de CuO. Dicha gráfica, si bien presenta amplias barras de desviación, muestra claramente un máximo de tamaño de poro superficial de 67 nm en la concentración de 1 % p/p de CuO.

En el caso de las membranas modificadas con SnO₂, el comportamiento revelado en la Figura 5.10(b) difiere del observado para el CuO. En este caso, la razón entre el largo promedio de los poros en forma de dedos y el espesor total promedio de la membrana aumenta a medida que crece la concentración de NP en la membrana. Siguiendo la interpretación realizada para el caso del CuO, este comportamiento podría explicarse por la menor aglomeración que presentan las NPs de SnO₂ en comparación a las de CuO. Lo anterior implicaría que la formación de poros al aumentar la concentración de NPs de SnO₂ no se ve dificultada por la aglomeración, como ocurre en el caso de las membranas modificadas con CuO.

De todas formas, ambos comportamientos implican una mayor razón entre el largo promedio de los poros en forma de dedos y el espesor total promedio de la membrana, para las membranas modificadas con 1,0 % y 2,5 % de ambas NPs en comparación a las membranas blanco. Lo anterior implica que la modificación con NPs podría influir en el rendimiento de las membranas en el proceso de destilación por membranas, favoreciendo su permeabilidad al tener una capa de poros más grande.

A partir de los resultados de EDX se evidencia el aumento de la concentración de las NPs de CuO y SnO₂ en la sección transversal de las membranas a través del aumento del porcentaje de Cu y Sn, respectivamente. Las Figuras 5.9(b), 5.9(c) y 5.9(d) presentan valores de 1,1, 2,2 y 6,9 % de Cu en la sección transversal de las membranas modificadas con 0,5, 1,0 y 2,5 % p/p de NPs de CuO, respectivamente.

De forma similar a las imágenes de mapeo de Cu en la superficie de las membranas modificadas, la distribución de Cu en la sección transversal de éstas exhibe que al aumentar la concentración de las NPs de CuO se produce una alta aglomeración de éstas, tal como se muestra en las imágenes de mapeo insertadas en los espectros de EDX de la Figuras 5.9(b), 5.9(c) y 5.9(d).

Análogamente, las Figuras 5.9(e), 5.9(f) y 5.9(g) exhiben valores de 1,5, 3,6 y 7,1 % de Sn en la sección transversal de las membranas modificadas con 0,5, 1,0 y 2,5 % p/p de NPs de SnO₂, respectivamente. Lo anterior también es evidenciado a través de la distribución del Sn en la sección transversal de las membranas modificadas, según las imágenes de mapeo insertadas en los espectros de EDX.

Vale la pena resaltar que los porcentajes de los núcleos metálicos de cobre y estaño de la sección transversal de las membranas presentan valores inferiores a los señalados en la sección superficial, en todos los casos. Lo anterior indica que las NPs están mayoritariamente expuestas en la superficie de las membranas. Dicho comportamiento puede deberse al proceso de síntesis por inversión de fases, en el cual las NPs migran a la superficie de la membrana. Este fenómeno podría implicar rendimientos positivos en el efecto fototérmico de las membranas bajo irradiación, debido a la exposición de la NPs en la superficie de las membranas.

5.2.1.3. Topografía de la superficie de membranas: AFM

Imágenes de la topología de la superficie de las membrana y valores de rugosidad obtenidos por microscopía de fuerza atómica son presentados en la Figura 5.11 y Tabla 5.4, respectivamente.

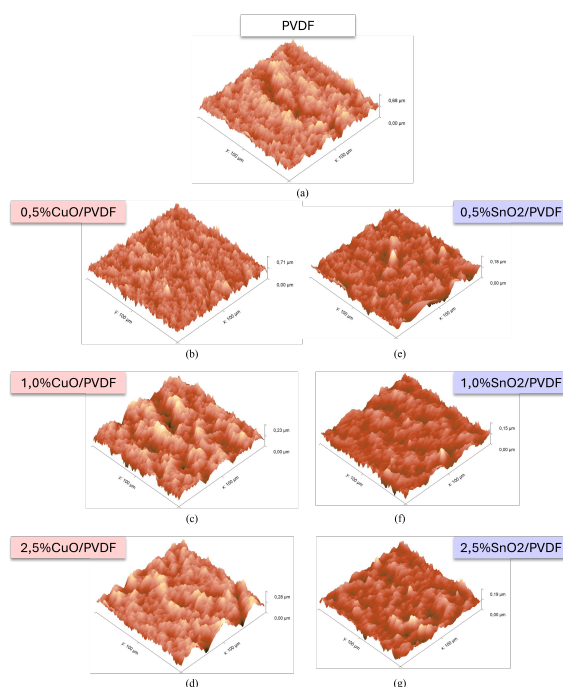


Figura 5.11: Imágenes obtenidas por AFM de la topología de la superficie de las membranas de (a) PVDF, (b) 0,5 % CuO/PVDF, (c) 1,0% CuO/PVDF, (d) 2,5 % CuO/PVDF, (e) 0,5 % SnO₂/PVDF, (f) 1,0% SnO₂/PVDF y (g) 2,5 % SnO₂/PVDF.

Tabla 5.4: Rugosidad de membranas blanco y modificadas, obtenidas por AFM.

Membrana	Rugosidad (nm)
PVDF (blanco)	67,44 ± 8,55
0,5 % CuO/PVDF	68,67 ± 11,55
1,0 % CuO/PVDF	29,85 ± 2,34
2,5 % CuO/PVDF	31,33 ± 3,03
0,5 % SnO ₂ /PVDF	25,53 ± 7,49
1,0 % SnO ₂ /PVDF	19,53 ± 5,73
2,5 % SnO ₂ /PVDF	18,70 ± 1,11

Dichos resultados indican que un incremento en la concentración de las NPs en las membranas modificadas presenta un efecto inverso en la rugosidad. Es decir, mayores porcentajes de incorporación de NPs de CuO y SnO₂ disminuyen la rugosidad de las membranas en comparación con la membrana blanco, debido a la migración de las NPs a la superficie.

Lo anterior presenta un efecto más marcado en la incorporación de NPs de SnO₂ en comparación con el CuO, lo cual puede estar relacionado con la aglomeración de las NPs de CuO, evidenciado por el FESEM, DLS de las NPs y el SEM-EDX de las membranas modificadas con NPs de CuO.

Esta disminución en la rugosidad de las membranas modificadas por la incorporación de las NPs podría tener un efecto positivo ante la anti-incrustación de cristales y/o microorganismos sobre la superficie de las membranas. Esto debido a que superficies más lisas evitan la adhesión de contaminantes en su superficie [83, 84].

5.2.1.4. Hidrofobicidad de membranas: ángulo de contacto

Los resultados de las mediciones de ángulo de contacto para las membranas blanco y modificadas son presentados en la Tabla 5.5.

Tabla 5.5: Ángulo de contacto de membranas blanco y modificadas.

Membrana	Ángulo de contacto (°)
PVDF (blanco)	94,84 ± 6,12
0,5 % CuO/PVDF	87,24 ± 6,65
1,0 % CuO/PVDF	91,05 ± 5,22
2,5 % CuO/PVDF	91,46 ± 4,27
0,5 % SnO ₂ /PVDF	89,75 ± 5,29
1,0 % SnO ₂ /PVDF	96,69 ± 9,85
2,5 % SnO ₂ /PVDF	92,55 ± 1,13

Se obtiene un valor aproximado de 94,8° para la membrana blanco de PVDF, resaltando su carácter hidrofóbico con relación a lo reportado en literatura [85].

Además, no se evidencia cambios relevantes en la hidrofobicidad de las membranas modificadas por la incorporación de las NPs hidrofílicas. Todas las membranas modificadas presentan un valor de ángulo de contacto alrededor de 91 ± 3°, manteniendo las características hidrófobas de la membrana blanco.

5.2.2. Evaluación de efecto fototérmico

El efecto fototérmico de las membranas blanco de PVDF y modificadas con NPs de CuO bajo irradiación UVC, UVA e IR fue evaluado mediante mediciones de temperatura del medio donde se encontraban sumergidas las membranas, además de la obtención de termografías durante los experimentos. Dichos resultados son presentados en la Figura 5.12 y Tabla 5.6, respectivamente.

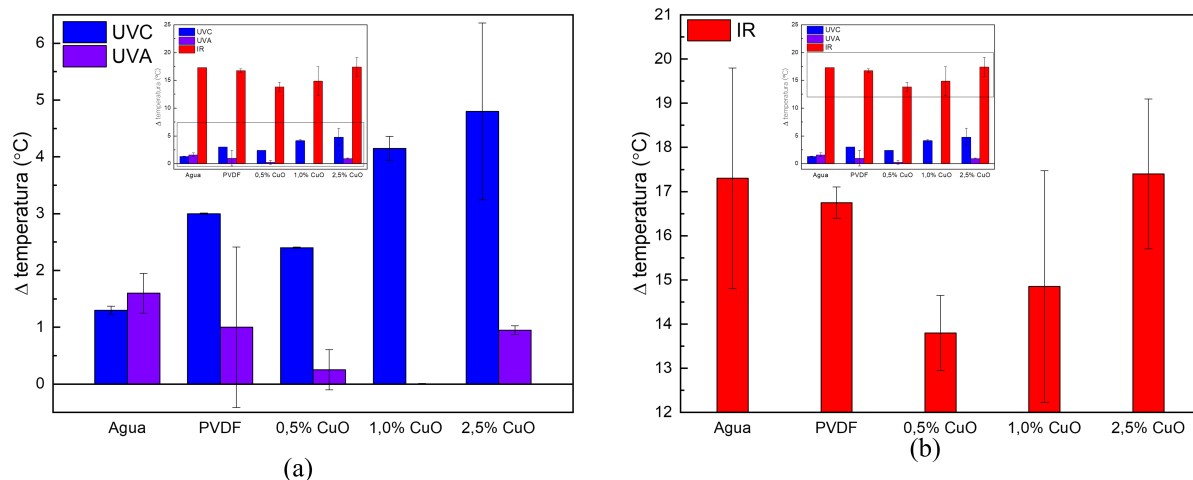


Figura 5.12: Variación (Δ) de temperatura de agua, membrana blanco de PVDF y membranas modificadas con 0,5, 1,0 y 2,5 % p/p de nanopartículas de CuO bajo irradiación (a) UVC, UVA y (b) IR.

Tabla 5.6: Termografías obtenidas al inicio y al final de las pruebas fototérmicas de las membranas blanco y modificadas con 0,5, 1,0 y 2,5 % p/p de CuO bajo irradiación UVC, UVA e IR. Se incluye la variación de temperatura (ΔT) alcanzada en cada prueba y la escala de temperatura de cada imagen térmica que va desde la temperatura inicial (T_i) hasta 10°C sobre ésta, para los rangos UVC y UVA, y hasta 20°C sobre la temperatura inicial para el rango IR.

	UVC			UVA			IR		
	$\Delta T(^{\circ}C)$	Inicio	Final	$\Delta T(^{\circ}C)$	Inicio	Final	$\Delta T(^{\circ}C)$	Inicio	Final
PVDF (Blanco)	3,0			1,0			16,8		
0,5%CuO/PVDF	2,4			0,3			13,8		
1,0%CuO/PVDF	4,2			0,0			14,9		
2,5%CuO/PVDF	4,8			1,0			17,4		

Aumentos significativos de temperatura bajo irradiación de luz UVC son evidenciados para las membranas modificadas con concentraciones de 0,5, 1,0 y 2,5 % de NPs de CuO, alcanzando una diferencia respecto al agua de 1,1, 2,9 y 3,5°C, respectivamente. Este resultado concuerda con el efecto fototérmico observado para las NPs de CuO en suspensión bajo irradiación UVC.

Ahora bien, en la Figura 5.12 es posible observar que la membrana blanco también presenta un aumento en su temperatura en el rango UVC, alcanzando una diferencia de $1,7^{\circ}\text{C}$ respecto al agua. Lo anterior indica que el PVDF podría estar absorbiendo energía en el rango UVC, lo que atenúa el resultado obtenido para las membranas modificadas con CuO. No obstante, el aumento de temperatura en las membranas con concentraciones de 1,0 y 2,5 % de NPs de CuO sigue siendo superior al de la membrana blanco, presentando un promisorio efecto fototérmico que implicaría un mejor desempeño en el proceso de destilación por membrana.

Al irradiar con luz UVA las membranas modificadas con CuO, se exhibe un aumento despreciable en la temperatura. Esto es posible explicarlo considerando que, si bien al evaluar el efecto fototérmico en suspensión de las NPs de CuO se presentaba un ligero aumento en la temperatura, los resultados de DRS de estas NPs no indican una activación en el rango UVA.

En cuanto al resultado obtenido al irradiar con luz IR para las membranas modificadas con CuO, es posible observar que el aumento de temperatura es insignificante en comparación al agua y a la membrana blanco de PVDF, llegando a ser incluso menor que éstas en las concentraciones de 0,5 y 1,0 % de NPs.

Lo anterior podría explicarse por la aglomeración que presentan las NPs de CuO, exhibido tanto en el FESEM y DLS de las NPs como en el SEM-EDX de las membranas modificadas. Este fenómeno puede haber tenido efectos en la migración de las NPs a la superficie de la membrana, quedando encapsuladas en la parte inferior de ésta, lo que trae consigo una menor exposición de las NPs a la radiación, y por lo tanto, una menor capacidad de localizar el calor en la superficie de la membrana.

Por otra parte, los resultados de la evaluación del efecto fototérmico de las membranas blanco de PVDF y modificadas con NPs de SnO_2 bajo irradiación UVC, UVA, UVA-Vis y Visible son presentadas en la Figura 5.13 y Tabla 5.7.

Al irradiar con luz UVC las membranas modificadas con NPs de SnO_2 se presentan variaciones de temperatura de $2,3^{\circ}\text{C}$ para la concentración 0,5 % p/p y $0,8^{\circ}\text{C}$ para las concentraciones 1,0 y 2,5 % p/p, respecto al aumento de la temperatura en ausencia de membrana (agua). Dicho resultado concuerda con lo observado para las NPs de SnO_2 en suspensión, las cuales aumentaban su temperatura en $1,7^{\circ}\text{C}$ respecto al aumento del agua.

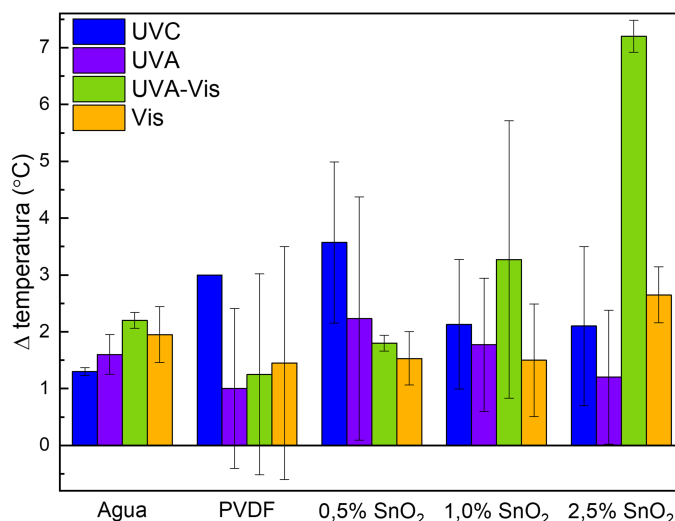


Figura 5.13: Variación (Δ) de temperatura de agua, membrana blanco de PVDF y membranas modificadas con 0,5 %, 1,0 % y 2,5 % de nanopartículas de SnO₂ bajo irradiación UVC, UVA, UVA-Vis y Visible.

Tabla 5.7: Termografías obtenidas al inicio y al final de las pruebas fototérmicas de las membranas blanco y modificadas con 0,5, 1,0 y 2,5 % p/p de SnO₂ bajo irradiación UVC, UVA, UVA-Vis y Visible. Se incluye la variación de temperatura (ΔT) alcanzada en cada prueba y la escala de temperatura de cada imagen térmica que va desde la temperatura inicial (T_i) hasta 10°C sobre ésta, para todos los rangos.

	UVC		UVA		UVA-Vis		Visible	
	$\Delta T(^{\circ}C)$	Inicio Final	$\Delta T(^{\circ}C)$	Inicio Final	$\Delta T(^{\circ}C)$	Inicio Final	$\Delta T(^{\circ}C)$	Inicio Final
PVDF (Blanco)	3,0		1,0		1,3		1,5	
0,5%SnO ₂ /PVDF	3,6		2,2		1,8		1,5	
1,0%SnO ₂ /PVDF	2,1		1,8		3,3		1,5	
2,5%SnO ₂ /PVDF	2,1		1,2		7,0		2,7	

En el caso de exposición de las membranas modificadas con NPs de SnO₂ a irradiación UVA, se observa un aumento en la temperatura de mayor magnitud que para el agua y el PVDF. Ahora bien, dicho aumento de temperatura disminuye a medida que se aumenta la concentración de NPs en la membrana. Este fenómeno es posible relacionarlo al proceso de inversión de fases. Al tener una mayor concentración de NPs, la migración de éstas a la superficie se puede ver dificultada por la formación de aglomeraciones, implicando una menor cantidad de NPs disponibles para recibir la radiación en la superficie de la membrana.

Es posible evidenciar un notable efecto fototérmico en el rango de irradiación UVA-Vis para la membrana modificada con 2,5 % de NPs de SnO₂, la que presenta un aumento de alrededor de 5°C respecto al agua y la membrana blanco. Este resultado implica un promisorio efecto fototérmico de las NPs de SnO₂ bajo condiciones reales de radiación solar, puesto que las condiciones de radiación UVA-Vis buscan simular su proporción en la realidad. Cabe mencionar que este efecto no es tan evidente en las membranas con concentraciones de con 0,5 % y 1,0 % de NPs SnO₂, lo que implicaría que para poder activarse las NPs y así localizar el calor se necesitan concentraciones altas de SnO₂.

Finalmente, en el caso de irradiación en el rango Visible, se observa un nulo efecto fototérmico de las membranas modificadas con de 0,5 % y 1,0 % de NPs de SnO₂ en comparación al aumento de temperatura del agua y de la membrana blanco de PVDF. En el caso de la concentración 2,5 % de NPs de SnO₂ se presenta un ligero efecto fototérmico con un aumento de 0,7°C en comparación al agua, lo que es congruente con lo visto para estas NPs en suspensión.

Capítulo 6

Conclusiones

En primer lugar, fue posible seleccionar aquellas nanopartículas de mejor comportamiento fototérmico para su incorporación en membranas de destilación poliméricas, a partir de su caracterización química, morfológica y fototérmica.

A partir de los análisis químicos de las NPs se corroboraron las fases cristalinas características de cada NP estudiada, correspondientes a estructura monoclinica, tetragonal casiterita y cúbica para el CuO, SnO₂ y Ag, respectivamente, y se identificó interacciones de las NPs con el agua del ambiente. Mediante análisis FESEM y DLS se obtuvo que las nanopartículas estudiadas presentan aglomeraciones, en particular para el caso de las NPs de Ag y CuO, lo que se traduce en altos índices de polidispersión.

En cuanto al análisis DRS se presentaron bandas de absorbancia en la región UVC para las NPs de CuO y en el rango UVA para las NPs de Ag y SnO₂. Se obtuvp energías de banda prohibida iguales a 1,28 y 4,01 eV para CuO y SnO₂, respectivamente, indicando absorción de luz en el rango IR en el caso de CuO y un corrimiento hacia el azul respecto a valores reportados en literatura para el caso del SnO₂.

Se evaluó el efecto fototérmico de las NPs en suspensión en solución acuosa, obteniéndose una activación significativa de las NPs de CuO en los rangos UVC e IR, alcanzado aumento de temperatura de 3,6 y 8,4°C en comparación al agua, respectivamente. Por su parte, las NPs de SnO₂ presentaron un efecto fototérmico en los rangos UVC y UVA, con aumentos de temperatura de 1,7 y 1,1°C en comparación al agua, y variaciones más ligeras bajo irradiación UVA-Vis y Visible (0,8 y 0,7°C, respectivamente). En cuanto a las NPs de plata, el efecto fototérmico en suspensión obtenido fue despreciable.

De esta forma se concluye que las NPs de CuO y SnO₂ presentan un considerable mejor efecto fototérmico en comparación a la plata, logrando aumentar la temperatura del medio en el que se encuentran. En vista de lo anterior, se seleccionó las NPs de CuO y SnO₂ para ser incorporadas

en las membranas de destilación de base polimérica de PVDF en concentraciones de 0,5, 1,0 y 2,5 % p/p.

Las membranas sintetizadas fueron caracterizadas químicamente mediante análisis de DRX y FTIR, a partir de lo que se corroboró la incorporación de las NPs en las membranas. Además, micrografías SEM de su superficie y de su área transversal evidenciaron que todas las membranas mantuvieron la morfología típica de las membranas sintetizadas por el método NIPS.

A partir de los análisis SEM-EDX de las membranas, se concluye que las membranas modificadas con ambas NPs presentan una buena dispersión de éstas últimas. Ahora bien, en el caso del CuO se evidenció que las aglomeraciones observadas en FESEM se mantuvieron al ser incorporadas en la base polimérica, lo que puede diferenciar su comportamiento en comparación a las membranas modificadas con SnO₂.

Desde las imágenes SEM también se obtuvo que para las membranas modificadas con 1,0% y 2,5% p/p de ambas NPs la razón entre el largo promedio de los poros en forma de dedos y el espesor total promedio de la membrana es mayor que en las membranas blanco. Lo anterior permite concluir que la modificación con NPs podría influir en el rendimiento de las membranas en el proceso de destilación por membranas, favoreciendo su permeabilidad al tener una capa de poros más grande.

La topología de las membranas fue estudiada por AFM y se obtuvo que su rugosidad disminuye al aumentar la concentración de ambas NPs, lo que guarda relación con el método de síntesis de las membranas. Este efecto se vio más marcado para las NPs de SnO₂ y se relaciona con la menor aglomeración que presenta este compuesto en comparación a las NPs de CuO.

En cuanto a la hidrofobicidad de las membranas, se concluye que la incorporación de las nanopartículas no implica una disminución la hidrofobicidad de las membranas, teniendo un efecto despreciable sobre este parámetro. Lo anterior es favorable para el proceso de destilación por membrana, permitiendo mantener la característica hidrófoba de la membrana blanco.

La evaluación del efecto fototérmico de las membranas modificadas con NPs de CuO exhibió promisorios resultados en el rango UVC, obteniéndose que la membrana con concentración de 2,5% p/p de CuO logró un aumento de la temperatura del medio en 1,8°C más que en la prueba con membrana blanco. En los demás rangos evaluados – UVA e IR – el efecto fototérmico fue despreciable y se asocia a la baja activación de las NPs, en el caso del UVA, y a la aglomeración de las NPS en el caso del IR. A partir de este último resultado y de lo mencionado con anterioridad, es posible concluir que la aglomeración de las NPs de CuO genera variaciones significativas tanto en las características morfológicas de las membranas como en su efecto fototérmico, por lo que para futuras investigaciones debe ser un factor a considerar al momento de la modificación de las membranas.

Por su parte, las membranas modificadas por la incorporación de nanopartículas de SnO₂ presentaron un ligero efecto fototérmico en los rangos UVC, UVA y Visible aumentando la temperatura del medio cerca de 0,7°C más que una membrana blanco, en promedio. Un comportamiento distinto se obtuvo en el rango UVA-Vis, donde la membrana modificada con 2,5 % p/p de SnO₂ alcanzó un notable aumento en la temperatura del medio de 5,7°C más que la membrana blanco. A partir de este último resultado es posible concluir que existe un promisorio efecto fototérmico en el rango de irradiación solar para las membranas modificadas con SnO₂.

En base a los resultados obtenidos y las discusiones planteadas es posible concluir que la incorporación de nanopartículas de CuO y SnO₂ en membranas de destilación permite obtener membranas con notables efectos fototérmicos sin generar un detrimento en las características morfológicas y en la hidrofobicidad de las membranas.

Para poder corroborar que este resultado sea favorable en el proceso de destilación por membrana, se recomienda que el material desarrollado en este trabajo sea puesto a prueba en una planta de MD bajo irradiación, de manera que parámetros como el flujo de permeado y el rechazo de sales puedan ser medidos, obteniendo así información de la eficiencia en la recuperación de agua ultrapura al usar este material como membrana.

Bibliografía

- [1] F. S. Quezada, “El cambio climático y los recursos hídricos en Chile.” 2018.
- [2] Food and A. O. of the United Nations (FAO), “The state of food and agriculture, innovation in family farming,” 2014.
- [3] C. He, Z. Liu, J. Wu, X. Pan, Z. Fang, J. Li, and B. A. Bryan, “Future global urban water scarcity and potential solutions,” *Nature Communications* 2021 12:1, vol. 12, pp. 1–11, 8 2021.
- [4] C. A. Schlosser, K. Strzepek, X. Gao, C. Fant, Élodie Blanc, S. Paltsev, H. Jacoby, J. Reilly, and A. Gueneau, “The future of global water stress: An integrated assessment,” *Earth’s Future*, vol. 2, pp. 341–361, 8 2014.
- [5] M. A. Shannon, P. W. Bohn, M. Elimelech, J. G. Georgiadis, B. J. Marías, and A. M. Mayes, “Science and technology for water purification in the coming decades,” *Nature* 2008 452:7185, vol. 452, pp. 301–310, 3 2008.
- [6] M. Elimelech and W. A. Phillip, “The future of seawater desalination: Energy, technology, and the environment,” *Science*, vol. 333, pp. 712–717, 8 2011.
- [7] W. McCabe, J. Smith, and P. Harriott, “Transferencia de masa y sus aplicaciones,” 2007.
- [8] A. Deshmukh, C. Boo, V. Karanikola, S. Lin, A. P. Straub, T. Tong, D. M. Warsinger, and M. Elimelech, “Membrane distillation at the water-energy nexus: limits, opportunities, and challenges,” *Energy Environmental Science*, vol. 11, pp. 1177–1196, 5 2018.
- [9] R. B. Jackson, P. Friedlingstein, C. L. Quéré, S. Abernethy, R. M. Andrew, J. G. Canadell, P. Ciais, S. J. Davis, Z. Deng, Z. Liu, J. I. Korsbakken, and G. P. Peters, “Global fossil carbon emissions rebound near pre-covid-19 levels,” *Environmental Research Letters*, vol. 17, p. 031001, 3 2022.
- [10] J. Bundschuh, M. Kaczmarczyk, N. Ghaffour, and B. Tomaszewska, “State-of-the-art of renewable energy sources used in water desalination: Present and future prospects,” *Desalination*, vol. 508, p. 115035, 7 2021.
- [11] I. Ihsanullah, M. A. Atieh, M. Sajid, and M. K. Nazal, “Desalination and environment: A critical analysis of impacts, mitigation strategies, and greener desalination technologies,” *Science of The Total Environment*, vol. 780, p. 146585, 8 2021.
- [12] M. R. Qtaishat and F. Banat, “Desalination by solar powered membrane distillation systems,”

- Desalination*, vol. 308, pp. 186–197, 1 2013.
- [13] A. Alkudhiri, N. Darwish, and N. Hilal, “Membrane distillation: A comprehensive review,” *Desalination*, vol. 287, pp. 2–18, 2 2012.
- [14] L. M. Camacho, L. Dumée, J. Zhang, J. de Li, M. Duke, J. Gomez, and S. Gray, “Advances in membrane distillation for water desalination and purification applications,” *Water 2013, Vol. 5, Pages 94-196*, vol. 5, pp. 94–196, 1 2013.
- [15] K. W. Lawson and D. R. Lloyd, “Membrane distillation,” *Journal of Membrane Science*, vol. 124, pp. 1–25, 2 1997.
- [16] A. Anvari, A. A. Yancheshme, K. M. Kekre, and A. Ronen, “State-of-the-art methods for overcoming temperature polarization in membrane distillation process: A review,” 12 2020.
- [17] M. Suleman, M. Asif, and S. A. Jamal, “Temperature and concentration polarization in membrane distillation: a technical review,” 2021.
- [18] N. S. Fuzil, N. H. Othman, N. H. Alias, F. Marpani, M. H. D. Othman, A. F. Ismail, W. J. Lau, K. Li, T. D. Kusworo, I. Ichinose, and M. M. A. Shirazi, “A review on photothermal material and its usage in the development of photothermal membrane for sustainable clean water production,” *Desalination*, vol. 517, p. 115259, 12 2021.
- [19] S. Soukane, H. S. Son, M. Mustakeem, M. Obaid, A. Alpatova, A. Qamar, Y. Jin, and N. Ghaffour, “Materials for energy conversion in membrane distillation localized heating: Review, analysis and future perspectives of a paradigm shift,” *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 167, p. 112702, 10 2022.
- [20] K. Ambiado, C. Bustos, A. Schwarz, and R. Bórquez, “Membrane technology applied to acid mine drainage from copper mining,” *Water Science and Technology*, vol. 75, pp. 705–715, 2 2017.
- [21] Q. Huang, S. Gao, Y. Huang, M. Zhang, and C. Xiao, “Study on photothermal pvdf/ato nanofiber membrane and its membrane distillation performance,” *Journal of Membrane Science*, vol. 582, pp. 203–210, 7 2019.
- [22] W. Li, Y. Chen, L. Yao, X. Ren, Y. Li, and L. Deng, “Fe₃O₄/pvdf-hfp photothermal membrane with in-situ heating for sustainable, stable and efficient pilot-scale solar-driven membrane distillation,” *Desalination*, vol. 478, p. 114288, 3 2020.
- [23] X. Wu, Q. Jiang, D. Ghim, S. Singamaneni, and Y. S. Jun, “Localized heating with a photothermal polydopamine coating facilitates a novel membrane distillation process,” *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 6, pp. 18799–18807, 10 2018.
- [24] P. D. Dongare, A. Alabastri, S. Pedersen, K. R. Zodrow, N. J. Hogan, O. Neumann, J. Wud, T. Wang, A. Deshmukh, M. Elimelech, Q. Li, P. Nordlander, and N. J. Halas, “Nanophotonics-enabled solar membrane distillation for off-grid water purification,” *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, vol. 114, pp. 6936–6941, 7 2017.
- [25] J. Wu, K. R. Zodrow, P. B. Szemraj, and Q. Li, “Photothermal nanocomposite membranes

- for direct solar membrane distillation,” *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 5, pp. 23712–23719, 2017.
- [26] A. Politano, G. D. Profio, E. Fontananova, V. Sanna, A. Cupolillo, and E. Curcio, “Overcoming temperature polarization in membrane distillation by thermoplasmonic effects activated by ag nanofillers in polymeric membranes,” *Desalination*, pp. 192–199, 2 2019.
- [27] I. Ibrahim, D. H. Seo, A. M. McDonagh, H. K. Shon, and L. Tijing, “Semiconductor photothermal materials enabling efficient solar steam generation toward desalination and wastewater treatment,” 3 2021.
- [28] X. Gao, P. Zhang, K. Du, M. Zhang, D. Wen, Y. Lu, J. Feng, and H. Zhang, “Near-infrared-light-responsive copper oxide nanoparticles as efficient theranostic nanoagents for photothermal tumor ablation,” *ACS Applied Bio Materials*, vol. 4, pp. 5266–5275, 6 2021.
- [29] Z. Lv, J. Li, F. Yang, K. Cao, Q. Bao, Y. Sun, and J. Yuan, “Antimony-doped tin oxide nanocrystals for enhanced photothermal theragnosis therapy of cancers,” *Frontiers in Bioengineering and Biotechnology*, vol. 8, p. 673, 6 2020.
- [30] E. Curcio and E. Drioli, “Membrane distillation and related operations - a review,” 2005.
- [31] M. S. El-Bourawi, Z. Ding, R. Ma, and M. Khayet, “A framework for better understanding membrane distillation separation process,” *Journal of Membrane Science*, vol. 285, pp. 4–29, 11 2006.
- [32] S. Santoro, H. Estay, A. H. Avci, L. Pugliese, R. Ruby-Figueroa, A. Garcia, M. Aquino, S. Nasirov, S. Straface, and E. Curcio, “Membrane technology for a sustainable copper mining industry: The chilean paradigm,” 6 2021.
- [33] G. Naidu, S. Ryu, R. Thiruvengkatachari, Y. Choi, S. Jeong, and S. Vigneswaran, “A critical review on remediation, reuse, and resource recovery from acid mine drainage,” 4 2019.
- [34] G. S. Simate and S. Ndlovu, “Acid mine drainage: Challenges and opportunities,” 2014.
- [35] R. W. Baker, “Overview of membrane science and technology,” *Membrane Technology and Applications*, pp. 1–14, 3 2004.
- [36] S. Zare and A. Kargari, “Membrane properties in membrane distillation,” 1 2018.
- [37] L. Eykens, K. D. Sitter, C. Dotremont, L. Pinoy, and B. V. D. Bruggen, “How to optimize the membrane properties for membrane distillation: A review,” *Industrial and Engineering Chemistry Research*, vol. 55, pp. 9333–9343, 9 2016.
- [38] D. Hou, J. Wang, X. Sun, Z. Ji, and Z. Luan, “Preparation and properties of pvdf composite hollow fiber membranes for desalination through direct contact membrane distillation,” *Journal of Membrane Science*, vol. 405-406, pp. 185–200, 7 2012.
- [39] P. Arribas, M. Khayet, M. C. García-Payo, and L. Gil, “Novel and emerging membranes for water treatment by hydrostatic pressure and vapor pressure gradient membrane processes,” *Advances in Membrane Technologies for Water Treatment: Materials, Processes and Applications*, pp. 239–285, 1 2015.

- [40] M. Khayet and T. Matsuura, "Membranes used in md and design," *Membrane Distillation*, pp. 17–40, 1 2011.
- [41] M. Khayet and T. Matsuura, "Formation of flat sheet phase inversion md membranes," *Membrane Distillation*, pp. 41–58, 1 2011.
- [42] K. Mohanty and M. K. Purkait, "Membrane technologies and applications," *Membrane Technologies and Applications*, pp. 1–485, 1 2011.
- [43] M. Bohm, I. Holmér, O. Norén, and H. Nilsson, "Thermal effect of glazing in driver's cabs evaluation of the impact of different types of glazing on the thermal comfort," 2002.
- [44] D. A. Cruz, M. C. Rodríguez, J. M. López, V. M. Herrera, A. G. Orive, and A. H. Creus, "Metallic nanoparticles and surface plasmons: a deep relationship," *Avances en Ciencias e Ingeniería*, vol. 3, pp. 67–78, 2012.
- [45] A. Politano, "The impact of thermoplasmonics in membrane technology," 1 2018.
- [46] M. Karami, M. A. Akhavan-Behabadi, M. R. Dehkordi, and S. Delfani, "Thermo-optical properties of copper oxide nanofluids for direct absorption of solar radiation," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 144, pp. 136–142, 1 2016.
- [47] M. Baghbanzadeh, D. Rana, T. Matsuura, and C. Q. Lan, "Effects of hydrophilic cuo nanoparticles on properties and performance of pvdf vmd membranes," *Desalination*, vol. 369, pp. 75–84, 8 2015.
- [48] T. Scientific, "Introduction to fourier transform infrared spectroscopy brochure,"
- [49] M. Toledo, "Espectroscopia ftir l equipos, ejemplos y definición."
- [50] P. W. P. W. Atkins and D. F. D. F. Shriver, *Inorganic chemistry*. W.H. Freeman, 5 ed., 2010.
- [51] J. C. Correa, Z. Cristian, and D. A. Hernández, "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," 2014.
- [52] P. Raja and A. Barron, "2.4: Dynamic light scattering," 2022.
- [53] A. Cuadros-Moreno, R. C. Pimentel, E. S. M. Martínez, and J. Y. Fernandez, "Dispersión de luz dinámica en la determinación de tamaño de nanopartículas poliméricas.," *Latin-American Journal of Physics Education, ISSN-e 1870-9095, Vol. 8, N° 4, 2014*, vol. 8, p. 14, 2014.
- [54] T. Mudalige, H. Qu, D. V. Haute, S. M. Ansar, A. Paredes, and T. Ingle, "Characterization of nanomaterials: Tools and challenges," *Nanomaterials for Food Applications*, pp. 313–353, 1 2019.
- [55] H. S. Products, "What is kubelka-munk?."
- [56] P. Makuła, M. Pacia, and W. Macyk, "How to correctly determine the band gap energy of modified semiconductor photocatalysts based on uv-vis spectra," *Journal of Physical Chemistry Letters*, vol. 9, pp. 6814–6817, 12 2018.
- [57] M. Faraldos and C. Goberna, "Tecnicas de analisis y caracterizacion de materiales consejo

superior de investigaciones científicas.”

- [58] U. de Almería, “Microscopía electrónica de barrido (sem/fesem),” 2022.
- [59] Linseis, “Contact angle – measuring surface tension.”
- [60] LINSEIS, “Angulo de contacto: Definición y equipos de medición.”
- [61] S. Kumar, “Influence of synthesis strategy on the formation of microspheres of self-assembled copper rectangular nanorods and hierarchical structures of self-assembled copper nanospheres from single precursor (copper (ii) acetate monohydrate) and their structural, optical, thermal and magnetic properties,” *Materials Chemistry and Physics*, vol. 258, p. 123929, 1 2021.
- [62] M. Yang and J. He, “Fine tuning of the morphology of copper oxide nanostructures and their application in ambient degradation of methylene blue,” *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 355, pp. 15–22, 3 2011.
- [63] H. Zhang, K. Wang, L. Wang, H. Xie, and W. Yu, “Mesoporous copper with full spectrum absorption for photothermal conversion in direct absorption solar collectors,” *Solar Energy*, vol. 201, pp. 628–637, 5 2020.
- [64] A. Bhattacharjee and M. Ahmaruzzaman, “A novel and green process for the production of tin oxide quantum dots and its application as a photocatalyst for the degradation of dyes from aqueous phase,” *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 448, pp. 130–139, 6 2015.
- [65] P. V. Viet, C. M. Thi, and L. V. Hieu, “The high photocatalytic activity of tin oxide nanoparticles synthesized by hydrothermal method,” *Journal of Nanomaterials*, vol. 2016, 2016.
- [66] X. Cao, Y. C. Shu, Y. N. Hu, G. P. Li, and C. Liu, “Integrated process of large-scale and size-controlled tin oxide nanoparticles by hydrothermal method,” *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, vol. 23, pp. 725–730, 3 2013.
- [67] S. Sarkar and R. Das, “Shape effect on the elastic properties of silver nanocrystals,” *Micro Nano Letters*, vol. 13, pp. 312–315, 3 2018.
- [68] U. T. Khatoon, K. V. Rao, J. V. Rao, and Y. Aparna, “Synthesis and characterization of silver nanoparticles by chemical reduction method,” *Proceedings of the International Conference on Nanoscience, Engineering and Technology, ICONSET 2011*, pp. 97–99, 2011.
- [69] T. Theivasanthi and M. Alagar, “Electrolytic synthesis and characterizations of silver nanopowder,” *Nano Biomedicine and Engineering*, vol. 4, pp. 58–65, 11 2011.
- [70] N. Salah, W. M. AL-Shawafi, S. S. Habib, A. Azam, and A. Alshahrie, “Growth-controlled from tin oxide nanoparticles to tin oxide nanosheets with tunable properties,” *Materials Design*, vol. 103, pp. 339–347, 8 2016.
- [71] P. Chetri and A. Choudhury, “Investigation of optical properties of tin oxide nanoparticles,” *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, vol. 47, pp. 257–263, 1 2013.
- [72] R. Betancourt-Galindo, C. C. Miranda, B. A. P. Urbina, A. Castañeda-Facio, S. Sánchez-Valdés, J. M. Padilla, L. A. G. Cerda, Y. A. Perera, and O. S. Rodríguez-Fernández, “Encapsulation of silver nanoparticles in a polystyrene matrix by miniemulsion polymerization and

- its antimicrobial activity,” *ISRN Nanotechnology*, vol. 2012, pp. 1–5, 6 2012.
- [73] K. Shameli, M. B. Ahmad, S. D. Jazayeri, S. Sedaghat, P. Shabanzadeh, H. Jahangirian, M. Mahdavi, and Y. Abdollahi, “Synthesis and characterization of polyethylene glycol mediated silver nanoparticles by the green method,” *International Journal of Molecular Sciences* 2012, Vol. 13, Pages 6639-6650, vol. 13, pp. 6639–6650, 5 2012.
- [74] L. Gharibshahi, E. Saion, E. Gharibshahi, A. H. Shaari, and K. A. Matori, “Structural and optical properties of ag nanoparticles synthesized by thermal treatment method,” *Materials* 2017, Vol. 10, Page 402, vol. 10, p. 402, 4 2017.
- [75] Y. Wang, A. Chinnathambi, O. Nasif, and S. A. Alharbi, “Green synthesis and chemical characterization of a novel anti-human pancreatic cancer supplement by silver nanoparticles containing zingiber officinale leaf aqueous extract,” *Arabian Journal of Chemistry*, vol. 14, p. 103081, 4 2021.
- [76] A. Eychmüller, U. Banin, S. Dehnen, A. Eichhöfer, J. F. Corrigan, and D. Fenske, “Syntheses and characterizations: 3.1 semiconductor nanoparticles,” *Nanoparticles*, pp. 50–185, 1 2005.
- [77] P. Taneja, P. Ayyub, and R. Chandra, “Size dependence of the optical spectrum in nanocrystalline silver,”
- [78] D. K. Bhui, H. Bar, P. Sarkar, G. P. Sahoo, S. P. De, and A. Misra, “Synthesis and uv–vis spectroscopic study of silver nanoparticles in aqueous sds solution,” *Journal of Molecular Liquids*, vol. 145, pp. 33–37, 3 2009.
- [79] W. A. Murray and W. L. Barnes, “Plasmonic materials,” *Advanced Materials*, vol. 19, pp. 3771–3782, 11 2007.
- [80] S. Enomoto, Y. Kawai, and M. Sugita, “Infrared spectrum of poly(vinylidene fluoride),” *Journal of Polymer Science Part A-2: Polymer Physics*, vol. 6, pp. 861–869, 5 1968.
- [81] Z. Wang, H. Yu, J. Xia, F. Zhang, F. Li, Y. Xia, and Y. Li, “Novel go-blended pvdf ultrafiltration membranes,” *Desalination*, vol. 299, pp. 50–54, 8 2012.
- [82] P. Vinothkumar, C. Manoharan, B. Shanmugapriya, and M. Bououdina, “Effect of reaction time on structural, morphological, optical and photocatalytic properties of copper oxide (cuo) nanostructures,” *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, vol. 30, pp. 6249–6262, 3 2019.
- [83] R. Quezada, Y. Quintero, J. C. Salgado, H. Estay, and A. García, “Understanding the phenomenon of copper ions release from copper-modified tfc membranes: A mathematical and experimental methodology using shrinking core model,” *Nanomaterials* 2020, Vol. 10, Page 1130, vol. 10, p. 1130, 6 2020.
- [84] J. Usman, M. H. D. Othman, A. F. Ismail, M. A. Rahman, J. Jaafar, Y. O. Raji, A. O. Gbadamosi, T. H. E. Badawy, and K. A. M. Said, “An overview of superhydrophobic ceramic membrane surface modification for oil-water separation,” *Journal of Materials Research and Technology*, vol. 12, pp. 643–667, 5 2021.

- [85] D. Hou, H. Fan, Q. Jiang, J. Wang, and X. Zhang, "Preparation and characterization of pvdf flat-sheet membranes for direct contact membrane distillation," *Separation and Purification Technology*, vol. 135, pp. 211–222, 10 2014.