



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

EVALUACIÓN DE MEMBRANAS NANOCOMPUESTAS FOTOTÉRMICAS EN PROCESO DE DESTILACIÓN POR MEMBRANA BAJO LUZ SOLAR SIMULADA

MEMORIA PARA OPTAR AL TÍTULO DE INGENIERO CIVIL
QUÍMICO

NICOLÁS ARIEL PARTARRIEU ANDRADE

PROFESOR GUÍA:
FRANCK QUERO

PROFESORA CO-GUÍA:
ANDREINA GARCÍA GONZÁLEZ

COMISIÓN:
FELIPE DIAZ ALVARADO

Este trabajo ha sido parcialmente financiado por:
Proyecto Fondecyt Regular N° 1220088 y Proyecto Basal AFB230001 del AMTC

SANTIAGO DE CHILE
2023

EVALUACIÓN DE MEMBRANAS NANOCOMPUESTAS FOTOTÉRMICAS EN PROCESO DE DESTILACIÓN POR MEMBRANA BAJO LUZ SOLAR SIMULADA

Ante la problemática global de la escasez hídrica, se han propuesto sistemas para obtener agua fresca, destacando la destilación por membrana (MD). Este proceso utiliza la variación de la presión parcial del vapor entre una solución de alimentación y una de permeado como fuerza motriz para producir agua ultrapura, con eficaz rechazo de sales. Sin embargo, la polarización por temperatura (TP) representa un desafío, y se han propuesto diversos métodos de mitigación, entre ellos, el uso innovador de membranas modificadas con nanopartículas (NP's) fototérmicas, que transforman la energía solar en calor y lo localizan en la superficie.

Este trabajo tiene como objetivo la síntesis, caracterización y evaluación del efecto fototérmico, bajo luz solar simulada (UVA-Vis), y del desempeño de desalinización, con solución acuosa 35.000 ppm de NaCl, de membranas poliméricas de fluoruro de polivinilideno (PVDF) modificadas con la incorporación de dos tipos de nanopartículas fototérmicas de dióxido de estaño (SnO₂): NP's comerciales (SnO₂-C) y NP's sintetizadas (NP's SnO₂). Para cumplir lo mencionado, se sintetizaron las NP's SnO₂ mediante una ruta de síntesis hidrotermal controlada. Estas NP's junto a las SnO₂-C, fueron caracterizadas mediante las técnicas de SEM/TEM, XRD, DRS, ángulo de contacto y pruebas fototérmicas. Como resultado se obtuvo que ambas NP's tienen una activación fototérmica entre el rango UVC y el límite de UVA, donde las NP's SnO₂ presentan un desempeño fototérmico de 2,6°C mayor que las nanopartículas comerciales bajo luz UVA-Vis.

Las membranas se sintetizaron mediante el método de inversión de fase, generando membranas blancas y otras con la inclusión de NP's. La incorporación de estas NP's se confirmó mediante análisis XRD. Utilizando técnicas SEM-EDX, se revela que las membranas con SnO₂-C presentaron aglomeraciones más pronunciadas, y ambas mostraron una alta dispersión de las NP's en su sección transversal. La inclusión de las NP's redujo la rugosidad de las membranas, mientras que el ángulo de contacto disminuyó adoptando un carácter hidrofílico. Además, se observó una disminución en la porosidad de las membranas. En cuanto al efecto fototérmico, UVA-Vis, las membranas con NP's SnO₂ aumentaron en 0,8°C con respecto al agua mientras que las con SnO₂-C no mostraron cambio significativo debido a aglomeraciones, alta dispersión superficial y la activación de NP's en ese rango. En la desalinización, las membranas blanco y modificadas (flux de 1,81-1,83-1,37 Kg/m²h) se compararon con una comercial (flux de 9,25 Kg/m²h). El efecto fototérmico confirmó el calor localizado en la superficie con aumentos de temperatura de aproximadamente 2°C.

Se concluye que, bajo las condiciones actuales, no se confirma que el efecto fototérmico de las NP's en las membranas mitigue la TP y mejore el rendimiento de desalinización. Se proponen mejoras, como modificar el método de síntesis para enfocarse en la porosidad y distribución de NP's, implementar métodos para aumentar la hidrofobicidad, ajustar las temperaturas de los flujos para mejorar la fuerza motriz, extender los tiempos de operación y evaluar la desalinización bajo otras longitudes de onda, especialmente luz UVC, basándose en los resultados fototérmicos de las NP's bajo esa irradiación.

*Para mi familia
por su apoyo incondicional.*

Saludos

Agradecimientos

Este fue un largo camino, de altos y bajos, lleno de esfuerzo y de incontables apoyos, por lo que me emociona poder finalmente dedicar un agradecimiento a todas esas personas que se cruzaron en este proceso.

En primer lugar, agradezco infinitamente a mi familia que aunque estén a cientos de kilómetros nunca los sentí lejos. No existen palabras para explicar todo el apoyo, preocupación y cariño que me han entregado en esta etapa universitaria y en mi vida. A José Luis, mi papá, por siempre estar presente e invitarme a andar en bicicleta o un asado cuando quería desestresarme. A Lorena, mi mamá, por cada llamada diaria y regaloneo a la distancia que nunca faltó. A Ignacio, mi hermano por ser más que mi hermano, mi amigo que me ha enseñado lo que es el esfuerzo y las ganas de amar mi carrera. Y a Quentin Tarantino, mi perro, que siempre era una gran motivación para volver a mi casa en Angol.

Agradezco a mi familia adoptiva de Santiago, Solange, Álvaro y primos, por siempre prestarme un techo y la promesa de sacarme de problemas sin contarle a mis papás. A mi abuela Taly, a mi tremenda familia de Ecuador, mi abuelo, abuela, tío Juan Carlos y en particular, a mi tío Tuto, que no conozco a nadie que sepa más de esfuerzo personal que él. También a mi abuelo Checho, donde quiera que este, al fin cumpla la promesa de egresar de la Universidad de Chile como buen bullanguero.

De igual manera, doy gracias a mis grupos de amigos. Los que he formado a lo largo de la universidad, el *TeamKK* que enfrentamos toda la especialidad juntos, los *Makbroz* que nos conocimos desde el día 1 en la pensión, los cabros de la ebria que siempre estaban ahí para almorzar, procrastinar o carretear y a todos los otros que han estado desde la sección y siguen aquí. También a mis amigos de Angol, que siempre estaban presente cuando viajaba al sur para un asado o un partido. Mención especial al Lokurt y al Chalo, los roomies que tuve durante la universidad y que apañaron en las buenas y en las malas.

En lo académico, agradezco a Marcela Quintero y Rodrigo Quezada, por sus enseñanzas y apoyo durante esta etapa final de la universidad de la cual he aprendido realmente sobre que es ser ingeniero. Al laboratorio de Sustentabilidad del edificio de minas a cargo de la profesora Andreina García, de quien no puedo estar más satisfecho de haberla escogido como mi profesora guía, una de las científicas más admirable que he conocido. Al laboratorio del AMTC y todas las personas que trabajan ahí, por los espacios de trabajo otorgados y por las enseñanzas y ayudas en cada uno de los experimentos que realicé. A todo el equipo de trabajo del laboratorio DIMIN por su apoyo constante.

Finalmente, agradecimientos al proyecto Fondecyt Regular 1220088 y al Proyecto Basal AFB230001 por el financiamiento para el desarrollo del trabajo, y 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

<i>Capítulo 1 : Introducción</i>	1
<i>Capítulo 2 : Objetivos</i>	4
2.1. Objetivo General	4
2.2. Objetivos Específicos	4
<i>Capítulo 3 : Marco Teórico y Estado del Arte</i>	5
3.1. Procesos de desalinización	5
3.2. Procesos de destilación por membrana	6
3.3. Tipos de membrana para MD	10
3.3.1. Principales propiedades de membranas de destilación.....	10
3.3.2. Polímeros utilizados en su elaboración	11
3.3.3. Métodos de síntesis de membranas de destilación	11
3.3.4. Membranas de destilación fototérmica y espectro solar.....	13
3.3.5. Nanopartículas fototérmicas usadas en la modificación de membranas poliméricas de MD.....	15
3.4. Técnicas de caracterización de membranas y nanopartículas	16
3.4.1. Difracción de rayos X (XRD).....	16
3.4.2. Espectroscopía de reflectancia difusa UV-Vis (DRS).....	17
3.4.3. Microscopía electrónica de barrido (SEM) y microscopía electrónica de transmisión (TEM).....	18
3.4.4. Espectroscopía de rayos X de energía dispersiva (EDX).....	19
3.4.5. Microscopía de fuerza atómica (AFM)	19
3.4.6. Ángulo de contacto.....	19
<i>Capítulo 4 : Metodología</i>	21
4.1. Síntesis y caracterización de nanopartículas de SnO₂	21
4.1.1. Síntesis de nanopartículas.....	21
4.1.2. Caracterización de nanopartículas	21
4.2. Síntesis de membranas y membranas modificadas para MD	22
4.2.1. Síntesis de membranas blanco y membranas modificadas por la incorporación de nanopartículas de SnO ₂	22
4.2.2. Caracterización de membranas	23
4.3. Pruebas fototérmicas	24
4.3.1. Efecto fototérmico nanopartículas	24
4.3.2. Efecto fototérmico membranas.....	25
4.4. Montaje de módulo MD	26
4.4.1. Curva de calibración.....	28
4.4.2. Pruebas hidráulicas	28
4.5. Pruebas de desempeño de desalinización	29
<i>Capítulo 5 : Resultados y Discusiones</i>	32

5.1. Nanoestructuras SnO₂	32
5.1.1. Determinación diámetro de NP's SnO ₂ mediante análisis SEM/TEM.....	32
5.1.2. Fases cristalinas de NP's SnO ₂ mediante análisis XRD.....	33
5.1.3. Determinación de E_g de NP's SnO ₂ mediante DRS.....	33
5.1.4. Ángulo de contacto de NP's SnO ₂	34
5.1.5. Evaluación fototérmica de NP's SnO ₂	34
5.2. Caracterización membranas PVDF para MD	35
5.2.1. Análisis SEM-EDX de membranas PVDF modificadas	35
5.2.2. Fases cristalinas de membranas PVDF modificadas mediante análisis XRD	38
5.2.3. Determinación de porosidad de membranas PVDF modificadas	40
5.2.4. Topología superficial de membranas PVDF modificadas mediante análisis AFM.....	40
5.2.5. Determinación de hidrofobicidad de membranas PVDF modificadas mediante ángulo de contacto.....	41
5.3. Evaluación fototérmica de membranas PVDF modificadas	42
5.4. Resultados de permeabilidad en MD	44
5.5. Resultados pruebas de desalinización en MD	45
5.6. Resultados de efecto fototérmico membranas de desalinización en MD	48
<i>Capítulo 6 : Conclusiones</i>	<i>50</i>
<i>Capítulo 7 : Bibliografía</i>	<i>53</i>
<i>Anexos</i>	<i>59</i>

Índice de Figuras

Figura 3.1: Esquematación de la TP. Adaptado de [12].	6
Figura 3.2: Destilación por membrana de contacto directo (DCMD). Adaptado de [9].	8
Figura 3.3: Destilación por membrana con espacio de aire (AGMD). Adaptado de [9].	8
Figura 3.4: Destilación por membrana con gas de barrido (SGMD). Adaptado de [9].	9
Figura 3.5: Destilación por membrana al vacío (VMD) [9].	9
Figura 3.6: Esquematación del método de inversión de fases NIPS. Adaptado de [27].	12
Figura 3.7: Esquematación perfil de temperatura de membrana fototérmica en proceso MD. En la figura se tienen las temperaturas de alimentación (T_f), la interfaz alimentación - membrana (T_f^m), interfaz permeado - alimentación (T_p^m) y del permeado (T_p). Adaptado de [27].	14
Figura 3.8: Espectro de luz solar. Adaptado de [53].	15
Figura 3.9: Distribución energética en el espectro. Adaptado de [54].	15
Figura 3.10: Método de estimación de E_g a partir de gráfico de Tauc (ejemplo con TiO_2). Adaptado de [64].	18
Figura 3.11: Ilustración de medición de ángulo de contacto (θ). Adaptado de [71].	19
Figura 4.1: Montaje experimental para pruebas fototérmicas de NP's.	25
Figura 4.2: Montaje experimental para pruebas fototérmicas de membranas PVDF.	26
Figura 4.3: Sistema de módulo MD con flujo de alimentación y permeado en contracorriente. Elaboración propia.	27
Figura 4.4: Módulo cerrado. Ambas placas (a), separadas por una membrana, presionadas por dos prensas (b).	27
Figura 4.5: Módulo solar, vista superior.	28
Figura 4.6: Montaje experimental de fotorreactor y cámara termográfica FLIR E6-XT.	30
Figura 5.1: Micrografías SEM/TEM y distribución de tamaño de nanopartículas SnO_2 -C y SnO_2 .	32
Figura 5.2: Pruebas XRD para NP's de SnO_2 sintetizadas y comerciales.	33
Figura 5.3: Gráfico de Tauc de SnO_2 .	34
Figura 5.4: Micrografías SEM-EDX de secciones transversales para membrana PVDF blanco (a) y membranas PVDF modificadas con SnO_2 -C y SnO_2 (b y c, respectivamente).	36
Figura 5.5: Micrografías SEM-EDX de secciones superficiales para membrana PVDF blanco (a) y membranas PVDF modificadas con SnO_2 -C y SnO_2 (b y c, respectivamente).	37
Figura 5.6: Espectros XRD (de arriba hacia abajo) de membranas blanco y de membranas modificadas con 0,5% de SnO_2 -C y NP's SnO_2 .	39
Figura 5.7: Flux promedio de permeabilidad para distintas membranas PVDF.	44
Figura 5.8: Flux promedio de distintas membranas PVDF para desalinización en oscuridad.	45

Figura 5.9: Flux promedio de distintas membranas PVDF para desalinización en luz UVA- vis.	46
Figura 5.10: Ejemplo con membrana PVDF NP's SnO ₂ de medición con cámara infrarroja bajo irradiación UVA-Vis. a) estado inicial, b) 4 horas de exposición.	49
Figura 7.1: Curva de calibración MW306 MAX a 50°C.	60
Figura 7.2: Curva de calibración conductímetro AD 331 EC meter a 20°C.	61
Figura 7.3: Flux promedio permeabilidad PVDF Merck.	63
Figura 7.4: Flux promedio permeabilidad PVDF blanco.	64
Figura 7.5: Flux promedio permeabilidad PVDF SnO ₂ -C.	64
Figura 7.6: Flux promedio permeabilidad PVDF NP's SnO ₂	65
Figura 7.7: Flux promedio de desalinización para membrana PVDF Merck en oscuridad. Elaboración propia.	66
Figura 7.8: Flux promedio de desalinización para membrana PVDF Merck en luz UVA - vis. Elaboración propia.	66
Figura 7.9: Flux promedio de desalinización para membrana PVDF Sintetizada en oscuridad. Elaboración propia.	67
Figura 7.10: Flux promedio de desalinización para membrana PVDF Sintetizada en luz UVA - vis. Elaboración propia.	67
Figura 7.11: Flux promedio de desalinización para membrana PVDF Sintetizada con NP's SnO ₂ -C en oscuridad. Elaboración propia.	68
Figura 7.12: Flux promedio de desalinización para membrana PVDF Sintetizada con NP's SnO ₂ -C en luz UVA - vis. Elaboración propia.	68
Figura 7.13: Flux promedio de desalinización para membrana PVDF Sintetizada con NS's SnO ₂ en oscuridad. Elaboración propia.	69
Figura 7.14: Flux promedio de desalinización para membrana PVDF Sintetizada con NS's SnO ₂ en luz UVA - vis. Elaboración propia.	69

Índice de Tablas

Tabla 3.1: Tamaño de poros para membranas de PDMP. Elaboración propia a partir de [28]	5
Tabla 4.1: Set de lámparas para fotorreactor LuzChem LZC-4V utilizados en pruebas fototérmicas.	24
Tabla 4.2: RPM y caudales calculados a partir de pruebas hidráulicas para pruebas de desalinización.	29
Tabla 4.3: Matriz experimental de pruebas de desempeño de desalinización.	30
Tabla 5.1: Resultados de ángulo de contacto para nanopartículas de SnO ₂ .	34
Tabla 5.2: Efecto fototérmico NP's SnO ₂ y SnO ₂ -C para distintas longitudes de onda.	35
Tabla 5.3: Resultados de porosidades (ϵ_m) para distintas membranas PVDF.	40
Tabla 5.4: Imágenes obtenidas por AFM de la topología de la superficie de las membranas PVDF blanco y modificadas con NP's y sus respectivas rugosidades.	41
Tabla 5.5: Ángulo de contacto para membranas comerciales, sintetizadas blanco y modificadas con 0,5 % p/p de nanopartículas SnO ₂ -C y NP's SnO ₂ .	41
Tabla 5.6: Efecto fototérmico para membranas PVDF sintetizadas y modificadas con NP's, medido con termocupla.	42
Tabla 5.7: Efecto fototérmico para membranas PVDF sintetizadas y modificadas con NP's, medido con cámara infrarroja.	43
Tabla 5.8: Resultados de permeabilidad para distintas membranas PVDF.	45
Tabla 5.9: Resumen flux de permeado y rechazo de sales en desalinización para diferentes membranas PVDF junto a respectivas permeabilidades.	47
Tabla 5.10: Diferencia de temperatura de entrada y salida de flujo de permeado de módulo MD para las distintas membranas PVDF medidas con termocuplas.	48
Tabla 5.11: Temperatura inicial y final superficial de membranas PVDF en módulo MD medidas con cámara infrarroja.	48
Tabla 7.1: Muestras para curva de calibración conductímetro MW306 MAX a 50°C.	60
Tabla 7.2: Muestras para curva de calibración conductímetro AD 331 EC meter a 20°C.	61
Tabla 7.3: Cálculo de velocidades transversales de alimentación para distintos caudales.	62
Tabla 7.4: Cálculo de velocidades transversales de permeado para distintos caudales.	62

Capítulo 1: Introducción

La escasez hídrica es una de las problemáticas globales más graves de los últimos años. Aproximadamente 4.000 millones de personas en el mundo se enfrentan a la escasez de agua durante un período de al menos un mes al año, y 500 millones de personas carecen de agua dulce durante todo el año [1]. Con la globalización, el crecimiento demográfico y la creciente industrialización, se prevé que el consumo hídrico para 2030 conduzca un déficit cercano al 40%, dificultando la obtención de agua desde recursos tradicionales de agua fresca [2], [3]. Por estos motivos, obtención desde fuentes alternativas de agua fresca como lo son el agua de mar y el reúso de aguas mediante el tratamiento de diferentes efluentes, han sido foco de atención [4].

En este contexto, la desalinización de agua de mar se ha convertido en una solución crucial para abordar la escasez de agua fresca en diversas regiones del mundo al eliminar la sal y otros minerales del agua de mar, convirtiéndola en una fuente de agua potable o adecuada para usos agrícolas e industriales. Las dos principales tecnologías de desalinización, la destilación, que implica la evaporación y posterior condensación del agua de mar, y la ósmosis inversa (RO por sus siglas en inglés, *Reverse Osmosis*), que utiliza membranas semipermeables para eliminar iones salinos, ofrecen enfoques eficaces [4], [5].

La destilación se caracteriza por ser un proceso energéticamente intensiva y costosa, mientras que la ósmosis inversa (RO) ha logrado una adopción extensa debido a su mayor eficiencia energética en instalaciones de desalinización a nivel mundial, representando más del 60% de la capacidad global en este ámbito [4]. Sin embargo, el ensuciamiento de las membrana es un desafío que implica lavado y reemplazo frecuente, lo que resulta en una menor eficiencia de desalinización. Además, la gestión de las salmueras resultantes de los procesos de ósmosis inversa plantea desafíos significativos, ya que su tratamiento es complicado y a menudo se opta por redirigirlas hacia el océano, lo que conlleva un impacto ambiental [6], [7].

Frente a esta situación, en la actualidad, se ha dirigido el desarrollo de tecnologías hacia enfoques que no solo aseguren el suministro de agua dulce, sino que también tengan la capacidad de reducir el consumo energético y limitar la generación de residuos con repercusiones en el medio ambiente. Así, se han propuesto sistemas alternativos como la destilación por membrana (MD). MD es un sistema que combina las ventajas de los procesos de separación por membrana con la destilación térmica, donde las moléculas de vapor de agua del flujo de alimentación (salmuera), atraviesan una membrana hidrofóbica microporosa que rechaza otros constituyentes no volátiles presentes en el efluente, permitiendo la concentración de sales y la recuperación de agua ultrapura proveniente de la condensación del vapor que traspasa la membrana, todo esto utilizando fuentes energéticas de bajo grado [8]–[10].

La fuerza motriz de la MD es la diferencia de presión parcial de vapor inducida por la diferencia de temperatura a lo largo de la membrana hidrofóbica [8], [9]. Este método posee ventajas como bajas temperaturas de operación en comparación con los procesos de destilación térmica, bajas presiones de operación respecto a los sistemas de separación por membrana, baja polarización por concentración, entre otras [10]. Estas ventajas pueden ser aplicadas a desalinización, tratamiento de efluentes y en la industria alimenticia [10]. Sin embargo, la aplicación industrial de esta tecnología se ha visto restringida por dificultades técnicas como la polarización por temperatura (TP), un fenómeno intrínsecamente relacionado a la evaporación de agua desde la alimentación que causa una disminución de temperatura en la superficie de la

membrana en relación con el seno del fluido, afectando negativamente la fuerza motriz. De esta forma, disminuye el flujo transmembrana y aumenta el consumo energético, generando en última instancia una baja de eficiencia [11], [12].

Para abordar este desafío, se han desarrollado diversas estrategias de mitigación. Estas incluyen la utilización de promotores de flujo para optimizar la transferencia de masa en la interfaz, la modificación de las propiedades térmicas de la superficie de las membranas y la creación de módulos de MD que pueden autocalentarse mediante energía solar o eléctrica, entre otras soluciones [12]. Es importante destacar que el proceso de evaporación que provoca la TP ocurre en la superficie de la membrana, por lo que resulta más eficiente dirigir los esfuerzos en localizar el calor en dicha zona que aumentar la temperatura en el seno del fluido. Por esto, es necesaria la innovación en el diseño de membranas con características específicas que ayuden a contrarrestar la TP y que presente un rendimiento eficiente de recuperación de agua ultrapura y un rechazo de sales aceptable a largo plazo.

Se han propuesto diversas maneras para solucionar este desafío, entre las más populares y novedosas se encuentra el uso de materiales fototérmicos en la superficie de la membrana, que permitan la recolección energética desde el espectro solar y la conviertan en calor localizado en la superficie de la membrana, aumentando su temperatura y la del medio circundante, reduciendo así la TP [13], [14]. Diversas investigaciones han mostrado una mejora en la eficiencia del proceso de destilación por membrana con la incorporación de materiales fototérmicos en membranas poliméricas [11], [13], [15]–[22]. Estos materiales fototérmicos pueden ser de diferentes tipos, incluyendo carbono, polímeros, metales y semiconductores. Entre ellos, los materiales basados en carbono, como el grafeno y los nanotubos de carbono, son conocidos por su alta eficiencia en la conversión fototérmica, pero su costosa producción limita sus aplicaciones prácticas [23]. Por otro lado, los materiales poliméricos también logran eficiencias respetables en la conversión fototérmica, pero presentan desafíos relacionados con su estabilidad y reciclaje a largo plazo [23]. Respecto a los materiales metálicos, recientemente se ha reportado que incorporar nanopartículas (NPs) de plata (Ag) en membranas de fluoruro de polivinilideno (PVDF) a escala de laboratorio, las convierten en membranas auto-calentables, capaces de disminuir la TP [13]. Por otro lado, el caso de los semi conductores, se han aplicado distintas nanoestructuras en evaporación solar y MD, como MXene, NPs de nitruro de titanio y óxido de hierro, entre otros [23].

En adición a lo anterior, existen dos materiales semiconductores que exhiben alta conversiones fototérmicas: las nanopartículas de óxido de cobre (CuO) y dióxido de estaño (SnO₂) [13], [22], [24]. Estudios han mostrado su efecto fototérmico en aplicaciones médicas para ambos semiconductores [25], [26]. Sin embargo, no existen antecedentes de aplicaciones en procesos MD. En este trabajo se busca aprovechar la oportunidad de innovación para membranas de destilación.

Según los datos previos mencionados, este trabajo de título se enfoca en la modificación y comparación de membranas de destilación de PVDF mediante la inclusión de nanopartículas semiconductoras de SnO₂. La concentración empleada se fundamenta en investigaciones previas que señalaron que determinadas cantidades de nanopartículas brindan un rendimiento fototérmico destacado [27]. Para ello, en primer lugar, se caracteriza y estudia el efecto fototérmico en distintos rangos espectrales para nanopartículas de SnO₂ comerciales y sintetizadas para luego incorporarlas en membranas de destilación. Además, con esto, se selecciona el rango espectral en el que deben ser irradiadas para lograr el desempeño fototérmico, basado en sus características optoelectrónicas. En segundo lugar, el estudio abarca la síntesis de membranas mediante el método de inversión de fases inducido por no solvente, seguido de una caracterización exhaustiva y una evaluación del efecto fototérmico en membranas tanto modificadas con nanopartículas de SnO₂ como en aquellas

que no están modificadas. El objetivo es comprender las propiedades morfológicas, el nivel de hidrofobicidad y la magnitud de las alteraciones en las propiedades fototérmicas en comparación con las membranas no modificadas. Finalmente, se diseñó e instaló una planta a escala laboratorio de un proceso MD donde se evalúa el desempeño de los materiales en la desalinización de agua de mar simulada (~35.000 ppm de NaCl [7]) bajo irradiación de luz solar simulada (UVA-Vis), y en oscuridad, con el objetivo de comparar como afectan las modificaciones de las membranas con NP's fototérmicas en la recuperación de agua ultrapura.

Capítulo 2: Objetivos

2.1. Objetivo General

- Evaluar el rendimiento de membranas nanocompuestas fototérmicas modificadas por incorporación de nanoestructuras de SnO₂ de dos tipos: comerciales y sintetizadas, en procesos de destilación por membrana solar aplicado a la recuperación de agua mediante desalinización de agua de mar.

2.2. Objetivos Específicos

- Síntesis y caracterización de membranas modificadas por incorporación de nanoestructuras de SnO₂.
- Diseñar y poner en marcha un sistema de destilación por membrana con irradiación de luz solar simulada a escala de laboratorio.
- Evaluar el rendimiento de recuperación de agua de las membranas nanocompuestas modificadas por la incorporación de diferentes nanoestructuras de SnO₂ en agua de mar sintética e irradiación de luz solar simulada (UVA-Visible).

Capítulo 3: Marco Teórico y Estado del Arte

3.1. Procesos de desalinización

El crecimiento poblacional, la industrialización y las insuficientes fuentes de agua han sido una de las grandes preocupaciones de los últimos años y se espera que para el 2030 exista un déficit hídrico del 40% a nivel mundial [2]. En este contexto de escasez de agua, es crucial encontrar soluciones efectivas para abordar esta problemática. Una de las respuestas clave a este desafío se encuentra en los procesos de membrana impulsados por presión (PDMPs), que incluyen la microfiltración (MF), ultrafiltración (UF), nanofiltración (NF) y osmosis reversa (RO).

Estos procesos de filtración se distinguen por el tamaño específico de poro de cada membrana en relación al proceso y al tamaño de partículas que son capaces de ser retenidas [28]. En la Tabla 3.1 se observan los rangos de tamaño de poro característico de las membranas de filtración para cada proceso, lo que demuestra la versatilidad de estas tecnologías para abordar tanto la purificación del agua como la desalinización, convirtiéndolas en una herramienta esencial para enfrentar el desafío global de garantizar el acceso a agua limpia y suficiente en un mundo en constante crecimiento y desarrollo industrial.

Tabla 3.1: Tamaño de poros para membranas de PDMP. Elaboración propia a partir de [28].

	MF	UF	NF	RO
Tamaño de poro (nm)	100-10.000	1-100	0.5-2	<0,5

Estos métodos se distinguen por su empleo de la diferencia de presión como principal fuerza motriz. El rendimiento de la membrana está intrínsecamente relacionado con las condiciones de operación y las propiedades específicas del material utilizado. A pesar de su elevada eficacia en la separación y purificación de sustancias, es imperativo tener en cuenta otros aspectos cruciales como la simplicidad operativa, la eficiencia energética y la durabilidad a largo plazo. Sin embargo, estos tipos de procesos suelen carecer de estas características debido a su alto consumo energético, la necesidad de mantener altas presiones de operación y el constante problema de ensuciamiento (*fouling*) de las membranas, entre otros desafíos que deben ser abordados.

En lo que respecta al ensuciamiento de membrana, es el punto más crítico dentro de las tecnologías de membranas. Aunque es un obstáculo inevitable en el proceso, causa deterioro del desempeño de la membrana y, por consecuencia, mayores costos de operación y mantención [24]. El *fouling* de membrana se puede categorizar en tres tipos: *fouling* inorgánico, *fouling* orgánico y *biofouling*. El *fouling* inorgánico es causado por la formación de sales en la superficie de la membrana, mientras que el *fouling* orgánico es causado por compuestos orgánicos no deseados, como por ejemplo, los surfactantes. El *biofouling* se origina a partir de la adhesión y propagación de microorganismos en la superficie de la membrana.[24], [29]

De los PDMPs, solo NF y RO se emplean en el proceso de desalinización debido a su capacidad para eliminar partículas, bacterias y virus de diversas fuentes de agua. Además, son especialmente destacados por su alto grado de retención de iones multivalentes y componentes orgánicos, lo que los hace fundamentales en este contexto [24], [28]. Sin embargo, a pesar de sus ventajas, los procesos NF y RO presentan desafíos significativos en términos de costos energéticos

debido a la alta presión hidrostática requerida. En contraste, los procesos de MD emergen como una alternativa atractiva para la desalinización con una distinta fuerza motriz. Estos procesos pueden operar a presión atmosférica, tienen la capacidad de tratar salmueras altamente concentradas y producir agua de alta pureza con una eliminación casi completa de contaminantes no volátiles reduciendo la generación de *fouling* en las membranas [28].

3.2. Procesos de destilación por membrana

La destilación por membrana (MD) es un proceso de separación que utiliza la diferencia de presión parcial de vapor transmembrana como fuerza motriz, generada por una diferencia de temperatura entre la solución de alimentación caliente, que suele estar en el rango de 30-60°C, y un permeado frío, que oscila entre 20-25°C [10]. La alimentación entra en contacto directo con una membrana hidrofóbica microporosa, la cual permite solo el paso de moléculas en fase gaseosa y rechaza los compuesto no volátiles. Las moléculas de agua en contacto con la superficie de la membrana se evaporan en el lado de la alimentación y, gracias a la fuerza motriz, atraviesan la membrana condensándose en el permeado [9], [30].

La MD se distingue por sus notables ventajas en relación con otras tecnologías de membrana convencionales. Destaca, en particular, por su capacidad de rechazar casi en su totalidad (cercano al 100%) los compuestos no volátiles. Además, se caracteriza por operar a temperaturas más bajas y requerir una menor área de vapor en comparación con los procesos de destilación térmica convencionales [9]. Esta característica se traduce en un ahorro significativo de espacio y la posibilidad de utilizar fuentes de calor alternativas de menor calidad, como la energía residual, la energía solar o la energía geotérmica [12].

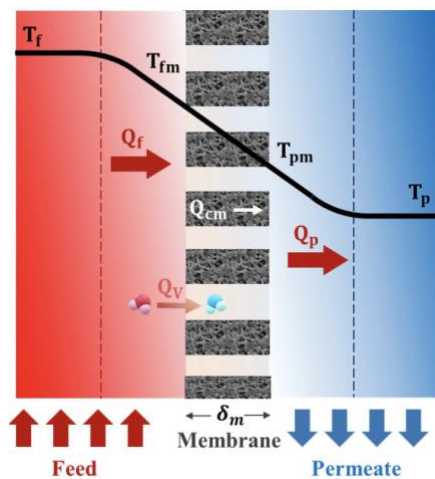


Figura 3.1: Esquemática de la TP. Adaptado de [12].

Comparada con los métodos impulsados por presión (PDMP), la destilación por membrana presenta una polarización de concentración reducida y opera a temperaturas más bajas, incluso en el tratamiento de soluciones altamente salinas. Estas cualidades la convierten en un proceso altamente eficiente y efectivo para la desalinización y el tratamiento de aguas residuales, contribuyendo a la mitigación de la escasez de agua y la gestión sostenible de los recursos hídricos [12], [30].

A pesar de las ventajas mencionadas, la implementación industrial de la MD se ha enfrentado a varios desafíos técnicos [31]. Estos incluyen fenómenos como la polarización por concentración y la humectabilidad de los poros (*wetting*) de la membrana hidrofóbica, los cuales pueden tener un impacto adverso en la transferencia de masa, agravar el *fouling* de la membrana e incluso reducir la calidad del permeado [32], [33].

Sin embargo, la principal desventaja para la aplicación industrial de la MD es la polarización por temperatura (TP) que causa un bajo flujo de permeado y eleva el consumo energético [13], [34]. La TP ocurre cuando la temperatura de la interfaz membrana-alimentación es menor que el seno del flujo de alimentación [9], [13] como se puede observar en la Figura 3.1. Este fenómeno se asocia a la remoción del calor latente del agua durante la evaporación a través de la membrana, enfriando el líquido y disminuyendo la fuerza motriz por la relación entre la presión de vapor y

temperatura [11]. Es por esto que los esfuerzos relacionados con mitigar la TP han tenido un creciente interés en la última década .

El transporte de calor a través de la membrana se produce mediante la conducción y el transporte de los vapores calientes a través de la membrana. El factor de polarización térmica o de temperatura (TPF) se utiliza para describir la eficiencia térmica del proceso y se puede definir como:

$$TPF = \frac{\bar{T}_{fm}}{\bar{T}_f} \times 100 \quad (3.1)$$

Siendo \bar{T}_{fm} la temperatura promedio de alimentación en la interfaz de la membrana y \bar{T}_f la temperatura promedio de alimentación en el seno del fluido [13], [35].

La polarización de temperatura desempeña un papel fundamental en el correcto análisis de transferencia de calor y masa en DCMD, y se han realizado numerosos estudios en este contexto. La importancia de la polarización de temperatura fue inicialmente destacada de manera cuantitativa por Schofield et al. (1987) [36], quienes desarrollaron las ecuaciones fundamentales para describir la transferencia de calor y masa en la MD, y resaltaron la importancia de la polarización de temperatura en el diseño y operación de módulos de MD a gran escala.

La fuerza motriz de la transferencia de masa, en términos generales, de componentes desde una fase a otra está dada por la diferencia de temperatura y presión parcial de vapor [30], [36]. En la Ecuación (3.2) se muestran los moles de componente n_i transferidos y como se relacionan al *flux* J_i donde t es el tiempo y A es el área de transferencia [30].

$$J_i A = \frac{\Delta n_i}{\Delta t} \quad (3.2)$$

El flujo de calor transferido a través de la membrana (Q_m), es determinado por el calor por conducción a través de la membrana (que no contribuye a la evaporación) y calor latente (ΔH_v) asociado al *flux* transmembrana J de las moléculas evaporadas (Ecuación (3.3)) [37]:

$$Q_m = \frac{k_m}{\delta_m} \cdot (T_{fm} - T_{pm}) + J \cdot \Delta H_v \quad (3.3)$$

Donde k_m es la conductividad térmica de la membrana (para MD toma valores entre 0,1 -0,3 W m⁻¹K⁻¹), δ_m es el espesor de la membrana, T_{fm} es la temperatura de la interfaz alimentación-membrana y T_{pm} es la temperatura interfaz permeado-membrana, como se ve en la Figura 3.1. El calor removido mediante la transferencia de masa y la pérdida de masa por conducción de la membrana es causante de la TP [37].

Diferentes configuraciones operativas han sido evaluadas para disminuir el efecto de la TP, como se muestran a continuación [9], [30]:

- a) **Destilación por membrana de contacto directo (DCMD):** Esta es la configuración de MD más simple y utilizada en procesos de desalinización y de concentración de soluciones acuosas en la industria alimenticia, entre otras [9]. La alimentación caliente entra en contacto directo con la membrana y el vapor es transportado por la diferencia de presión parcial de vapor a través de la membrana donde se condensa en la solución de

permeado frío en contacto directo con la membrana (Figura 3.2). La simplicidad de esta configuración permite una alta recuperación sin necesidad de un condensador externo y menos costos energéticos, sin embargo, su principal desafío es la baja eficiencia térmica asociada a la pérdida de calor por conducción [38].

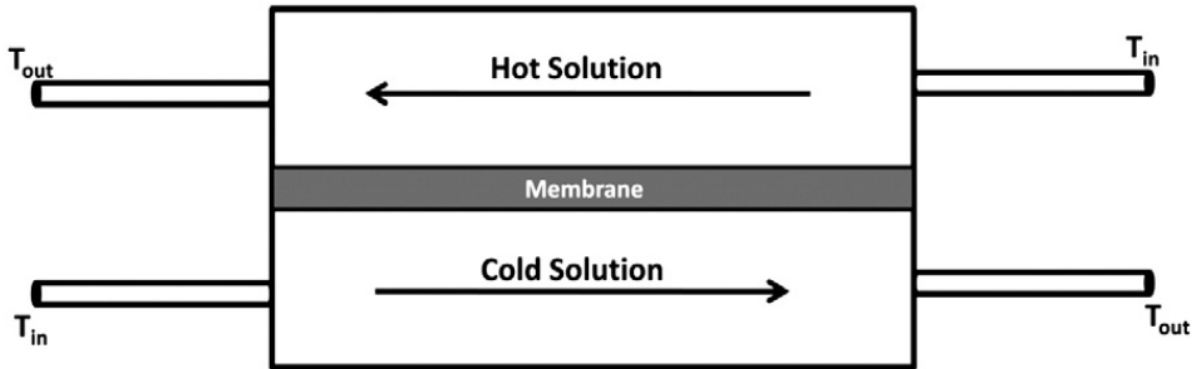


Figura 3.2: Destilación por membrana de contacto directo (DCMD). Adaptado de [9].

- b) **Destilación por membrana con espacio de aire (AGMD):** La AGMD propone reducir la pérdida de calor por conducción mediante la incorporación de una capa de aire entre la superficie de la membrana y el flujo de condensación, disminuyendo así la polarización por temperatura (Figura 3.3). Sin embargo, una de las desventajas de esta configuración residen en el aumento de la resistencia en la transferencia de masa puesto que el vapor de agua en el espacio de aire no es condensable [38].

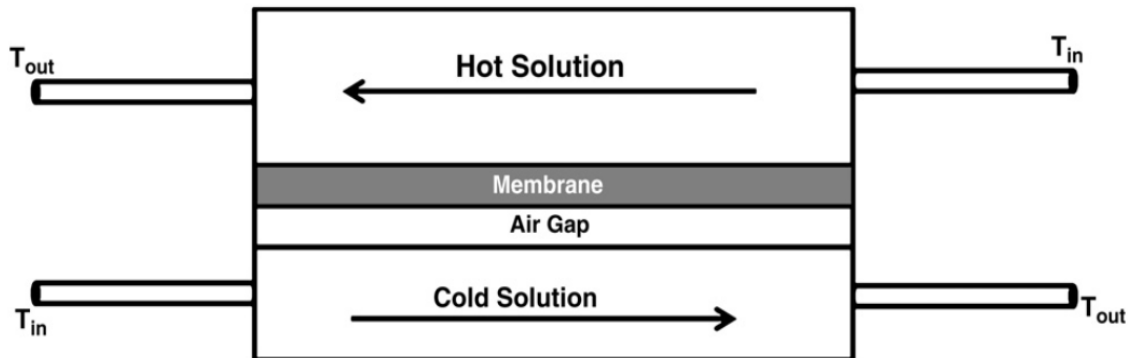


Figura 3.3: Destilación por membrana con espacio de aire (AGMD). Adaptado de [9].

- c) **Destilación por membrana con gas de barrido (SGMD):** El fluido de alimentación entra en contacto con la membrana y el permeado es retirado mediante un flujo de gas inerte que luego es condensado fuera del sistema (Figura 3.4). SGMD produce un flujo de permeado más alto que AGMD debido a una menor resistencia de transferencia de masa y una eficiencia de evaporación superior a DCMD debido a la baja pérdida de calor conductivo. Sin embargo, la aplicación de SGMD está limitada en comparación con DCMD debido al alto costo asociado con el transporte de gas barrido, el uso de un condensador externo y la dificultad en recuperar el calor asociado con su configuración [38].

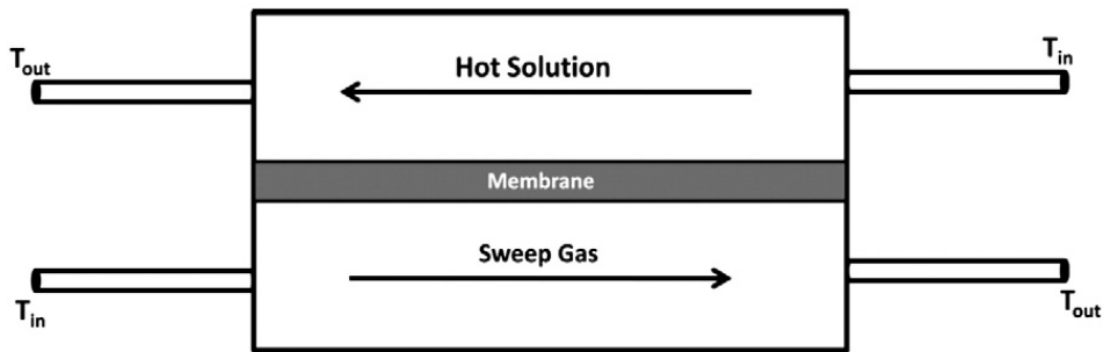


Figura 3.4: Destilación por membrana con gas de barrido (SGMD). Adaptado de [9].

- d) **Destilación por membrana al vacío (VMD):** Con una bomba se crea un vacío en el permeado que remueve el vapor de agua y lo condensa en un sistema externo (Figura 3.5). Esta configuración mantiene una presión de vapor baja en el permeado aumentando la diferencia de presión a través de la membrana, maximizando la transferencia de masa y minimizando la pérdida de calor, debido a una conducción térmica despreciable, en comparación SGMD y DCMD. La principal desventaja de la VMD es su configuración complicada que incluye el uso de vacío y condensadores externos, lo que podría generar altas variaciones de presión en la membrana y afectar la calidad del permeado al provocar *wetting* o reducir la hidrofobicidad de la membrana [38].

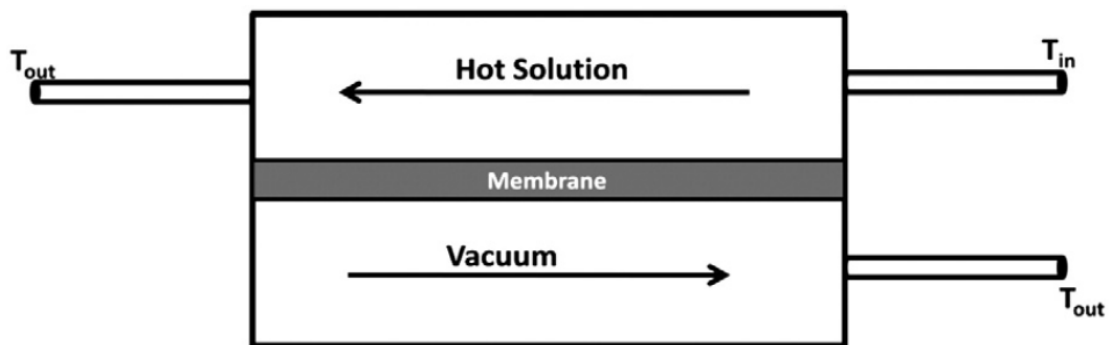


Figura 3.5: Destilación por membrana al vacío (VMD) [9].

Las configuraciones AGMD, SGMD o VMD son configuraciones más complejas en comparación con el DCMD, las cuales requieren un sistema de condensación adicional externo al módulo, aumentando los costos de operación y consumos energéticos, mientras que el DCMD permanece como una configuración simple relacionada a menores costos de operación y buen desempeño de transferencia de masa [30], [38]. Dadas las ventajas mencionadas, el DCMD prevalece como la opción más viable de operación para trabajos de investigación. Sin embargo, a pesar de las variadas configuraciones del sistema MD, algunas de las problemáticas típicas de los procesos MD, en particular la TP, se mantienen como un desafío en este tipo de procesos.

Una de las maneras de enfrentar la TP es la modificación superficial de las membranas de MD [12], [39]. Diversas investigaciones han mostrado una mejora en la eficiencia del proceso de destilación por membrana con la incorporación de materiales fototérmicos en membranas poliméricas [11], [13], [15]–[22]. Distintas técnicas han sido estudiadas, como aumentar la turbulencia de la alimentación, el uso de nanomateriales termoplasmónicos, minimizar las pérdidas de calor, variar el tipo de material de la membrana, cambiar la configuración de MD utilizada, entre otros [39]. Politano et al. (2019) [13] menciona el uso de nanopartículas fototérmicas de Ag, que

al ser irradiadas con luz UV transforman la energía en calor localizado en la superficie de la membrana, aumentando su temperatura y la del entorno circundante.

3.3. Tipos de membrana para MD

En el proceso de MD, la membrana desempeña un papel como barrera física, creando interfaces donde se producen simultáneamente los intercambios de calor y masa. Los compuestos volátiles contenidos en la solución de alimentación atraviesan los poros de la membrana siguiendo el principio de equilibrio entre vapor y líquido [40]. En este contexto, es importante destacar que la membrana, típicamente, no tiene un papel activo en los fenómenos de transporte, ya que no interviene debido a sus propiedades selectivas [30]. Sin embargo, en este trabajo se estudiará la modificación de la composición y las propiedades de la membrana para afectar la transferencia de masa.

3.3.1. Principales propiedades de membranas de destilación

En este proceso, las membranas deben cumplir la condición de ser hidrofóbicas [8], [9]. No obstante, también deben satisfacer una serie de otras propiedades para lograr un rendimiento óptimo en la MD, entre las cuales se destacan:

Los poros se definen como canales transmembranas que permiten el paso de moléculas pequeñas, pero pueden excluir partículas indeseada para la membrana o el proceso en el cual son utilizadas [41]. Las membranas de destilación deben poseer la característica de alta porosidad y un tamaño de poro óptimo [8], [10]. Una alta porosidad conduce a mejoras en la eficiencia térmica, por la disminución de pérdidas de calor, y en el flujo de permeado por su influencia en la transferencia de masa [9], [41]. Por otro lado, el tamaño de poro debe permitir una permeabilidad óptimo, evitando que el líquido penetre la membrana y humecte los poros [10], [41]. Alkhudiri et al. (2012) [9] reporta que el tamaño óptimo de poro es entre 0,1 y 1 μm .

El espesor de la membrana debe ser óptimo para no tener un impacto negativo en el flujo de permeado, ya que un mayor espesor aumenta la resistencia en la transferencia de masa. No obstante, un mayor grosor conlleva una mejor resistencia térmica, lo que resulta en una menor pérdida de calor por conducción [42]. Eykens et al. (2016) [43] han realizado investigaciones sobre los valores óptimos de espesor de membrana para DCMD, señalando que un rango de espesor de 41 a 146 μm representa un equilibrio adecuado entre el transporte de masa y la fuerza motriz.

Un ángulo de contacto favorable es esencial; en términos generales, se busca que sea mayor a 90 grados para garantizar la hidrofobicidad de la membrana y prevenir el *wetting*. Los poros que se humedecen pueden permitir que el fluido de alimentación atraviese directamente la membrana. [44], [45].

Es necesario contar con una estabilidad térmica sólida y una alta resistencia a productos químicos, como ácidos y bases, debido a que la solución de alimentación, generalmente un efluente contaminante, se encuentra a altas temperaturas y está en contacto directo con una de las caras de la membrana [27].

3.3.2. Polímeros utilizados en su elaboración

Los materiales hidrofóbicos más utilizados en la fabricación de membranas de MD son polímeros tales como el politetrafluoroetileno (PTFE), el polipropileno (PP) y el fluoruro de polivinilideno (PVDF), [42], [45], [46].

El PTFE ha mostrado ser el material más eficiente para membranas MD, es altamente hidrofóbico y posee una excelente resistencia química y estabilidad térmica, aunque su alta conductividad térmica ($0,25 - 0,29 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$). Sin embargo, su insolubilidad en la mayoría de los disolventes dificulta prepararlas con un tamaño de poro deseado, por lo que los métodos de fabricación se limitan las opciones de síntesis a estiramiento de películas finas y sinterizado de polvo de PTFE [47].

Por otro lado, el PP es un polímero cristalino que exhibe hidrofobicidad, aunque en menor medida que el PTFE. El PP destaca por su buena resistencia química y estabilidad térmica, aunque su conductividad térmica es inferior a la del PTFE ($0,11 - 0,22 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$). No obstante, el PP es prácticamente insoluble a temperatura ambiente, y solo algunos solventes pueden disolverlo incluso a altas temperaturas, lo que limita sus métodos de síntesis a la inversión de fases inducida térmicamente (TIPS) y al estiramiento. [48].

En el caso del PVDF, destaca en investigaciones por su alta resistencia química y mecánica, estabilidad térmica adecuada, costo asequible y baja conductividad térmica ($0,17 - 0,21 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$) [30], [46]. Además, el PVDF es soluble en disolventes comunes como N-metil-2-pirrolidona (NMP), dimetilformamida (DMF) y dimetilacetamida (DMAC). En comparación con el PP y el PTFE, el PVDF tiene la ventaja adicional de poder ser sintetizado mediante el método de inversión de fases inducida por no solventes (NIPS), que se caracteriza por su simplicidad y la capacidad de producir membranas asimétricas, lo que resulta fundamental para lograr una alta permeabilidad en las membranas de destilación [27], [48], [49].

En la literatura, se han realizado estudios que destacan el empleo de membranas de PVDF en el proceso de MD, con diversas modificaciones, aprovechando sus propiedades particulares mencionadas y su facilidad de síntesis. Esto se hace con el propósito de abordar los desafíos inherentes al proceso de MD y mejorar las tasas de transferencia [11], [13], [17], [21], [22], [46].

3.3.3. Métodos de síntesis de membranas de destilación

A continuación se detallan los principales métodos de síntesis de membranas de destilación.

3.3.3.1. Estiramiento

Este método es adecuado para la fabricación de membranas poliméricas semi-cristalinas como el PTFE y PP. En este método, un polvo polimérico se calienta a una temperatura superior al punto de fusión y se extruye en forma de finas láminas mediante un rápido proceso de estiramiento hasta que se forme la película del polímero. Posteriormente, mediante el estiramiento perpendicular a la dirección de extrusión, se crean poros en las películas llegando a ser del 90 [50].

3.3.3.2. Sinterización

Este método es utilizado principalmente en la fabricación de las membranas PTFE. En el proceso de sinterización, las partículas de polímero se pulverizan y el polvo resultante se prensa para formar una placa o película. Luego, se sinteriza a una temperatura por debajo del punto de

fusión del polímero. Las membranas producidas mediante este método tienen una distribución de tamaño de poros irregular y una estructura microporosa. Su porosidad varía en un rango del 10% al 40%. El tamaño de poro de estas membranas depende del tamaño de las partículas de polímero utilizadas y puede variar desde 0.2 hasta 20 μm [42], [51].

3.3.3.3. Inversión de fases

La inversión de fases es un método que implica la conversión de soluciones poliméricas homogéneas, compuestas por dos o más componentes, en un sistema de dos fases. Esto se logra mediante una fase rica en polímero, que da lugar a la estructura sólida de la membrana, y una fase pobre en polímero o fase porosa, a través de la cual el solvente migra, permitiendo la formación de poros en la membrana [42], [49]. Los métodos más comunes la inversión de fases son:

- **Inversión de fases inducida térmicamente (TIPS)**

Este método es utilizado típicamente en polímeros que no pueden ser disueltos a temperatura ambiente, como el PP. En el método TIPS la solución polimérica es preparada a altas temperaturas en un solvente específico y moldeado en una película. Luego, se reduce la temperatura de la solución mediante evaporación, extracción o liofilización hasta un punto de separación, donde ocurre la inversión de fases y, por lo tanto, la formación de la membrana [27], [42]

- **Inversión de fases inducida por no solventes (NIPS)**

El método NIPS es el más utilizado en la síntesis de membranas de destilación, siendo aplicado a membranas de PVDF, alcanzando porosidades cercanas al 80% [8]. En este proceso, como se ilustra en Figura 3.6, se comienza preparando una solución polimérica al disolver el polímero de interés en un solvente con una alta capacidad de disolución y una alta volatilidad como dimetilacetamida (DMA) o dimetilformamida (DMF) [52].

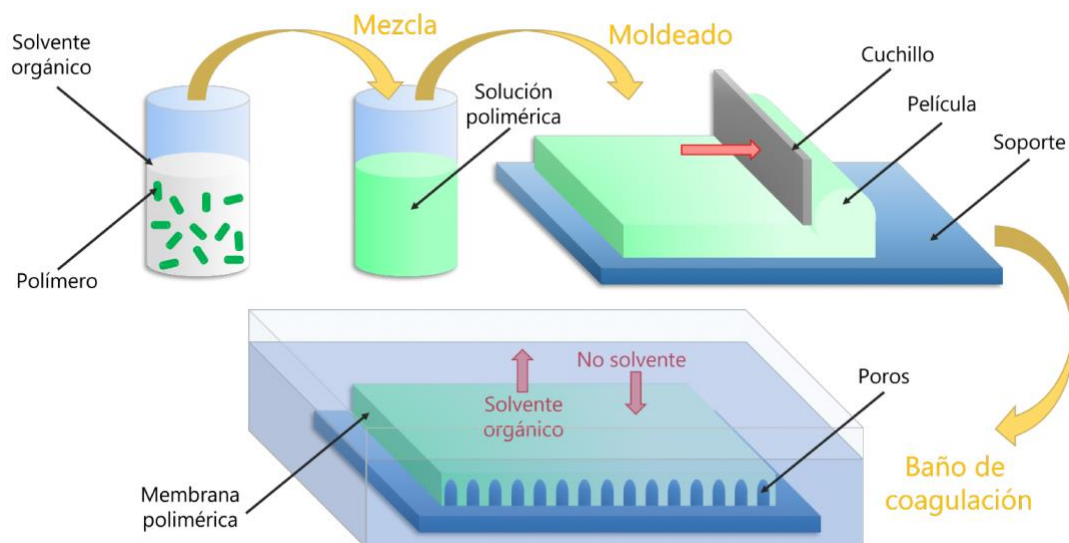


Figura 3.6: Esquematización del método de inversión de fases NIPS. Adaptado de [27].

Posteriormente, esta solución se vierte sobre un soporte o placa y se extiende en una película utilizando un cuchillo de espesor ajustable. Luego, la película moldeada se sumerge en un baño de

coagulación, generalmente agua, donde se solidifica el film polimérico, formando así la membrana [49].

En el baño de coagulación, el solvente se difunde hacia afuera de la película de polímero mientras que el no solvente se introduce en ella formando la fase porosa. Esta transferencia de masa de solvente y no solvente provoca un aumento en la concentración de no solvente dentro de la película de polímero, la cual forma los poros [27].

En base a esto, se debe tener que diversos factores de la síntesis influyen directamente en las propiedades de la membrana, incluyendo su estructura morfológica y porosidad, tales como [27], [42]:

- **Concentración del polímero:** La concentración del polímero desempeña un papel importante en la formación de la membrana. Un aumento en la concentración del polímero puede resultar en una disminución del tamaño de poro y la porosidad de la membrana, lo que a su vez afecta negativamente el flujo de permeado. Además, este aumento de concentración tiende a generar una estructura de membrana similar a una esponja.

- **Elección del solvente:** La elección del solvente influye en la porosidad de la membrana. En términos generales, la solubilidad del polímero en el solvente es directamente proporcional a la porosidad. Cuanto mayor sea la solubilidad del polímero en el solvente, mayor será la porosidad de la membrana resultante.

- **Aditivos en la solución polimérica:** La incorporación de aditivos orgánicos o minerales de alto peso molecular en la solución polimérica puede mejorar las propiedades de la membrana. Estos aditivos no solo pueden mejorar las características de la membrana, sino que también aceleran el proceso de separación en el baño de coagulación y aumentan la viscosidad de la solución polimérica.

- **Tiempo y temperatura del baño:** El tiempo y la temperatura en el baño de coagulación también tienen un impacto significativo en la membrana. En términos generales, cuanto mayores sean estos parámetros, mayor será el tamaño de los poros en la membrana resultante.

3.3.4. Membranas de destilación fototérmica y espectro solar

Como se menciona en la Sección 3.2, uno de los principales desafíos que afronta el proceso de MD es el fenómeno de la TP, el cual reduce la eficiencia en la transferencia de masa. Una de las estrategias más innovadoras para abordar este desafío es la modificación superficial de las membranas poliméricas mediante la incorporación de materiales fototérmicos. Estos materiales tienen la capacidad de convertir la radiación lumínica en calor localizado, lo que representa un enfoque prometedor para superar dicho fenómeno [12], [13], [17], [21], [22].

El uso de dichos materiales permiten localizar el calor en la superficie, aumentando la temperatura de la interfaz entre la alimentación y la membrana, donde incluso dependiendo de los rangos de absorción de los materiales, puede ser incluso mayor que la temperatura del seno de fluido. Esto implica que la diferencia de temperatura entre ambas interfaces se mayor y se pueda reducir la TP y de esta manera la fuerza motriz es mayor, lo que implica una mejor eficiencia de transferencia de masa

La incorporación de tales materiales posibilita la localización del calor en la superficie de la membrana, elevando la temperatura en la interfaz entre la solución de alimentación y la propia membrana. En algunos casos, según el rango de absorción de estos materiales, la temperatura en esta interfaz puede superar incluso la del seno del fluido. Este aumento en la diferencia de temperatura entre ambas interfaces (T_f^m y T_p^m en la Figura 3.7) contribuye a la reducción de la polarización de temperatura. Como resultado, se genera una fuerza motriz mayor, lo que se traduce en una mejora en la eficiencia de la transferencia de masa.

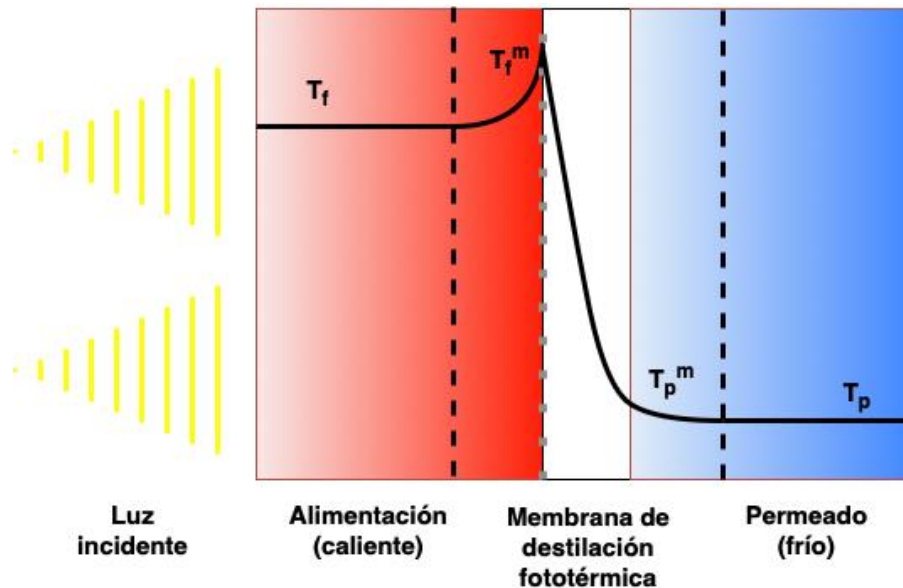


Figura 3.7: Esquematización perfil de temperatura de membrana fototérmica en proceso MD. En la figura se tienen las temperaturas de alimentación (T_f), la interfaz alimentación - membrana (T_f^m), interfaz permeado - alimentación (T_p^m) y del permeado (T_p). Adaptado de [27].

Además de reducir la TP, los materiales fototérmicos utilizan un abundante recurso: 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 [27]:

- 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 (IR): desde 700 a 10^6 nm.

La Figura 3.8 exhibe el espectro solar y la Figura 3.9 su distribución energética, donde se destaca que las regiones infrarroja y visible son las principales contribuyentes, con un 51% y 47%, respectivamente.

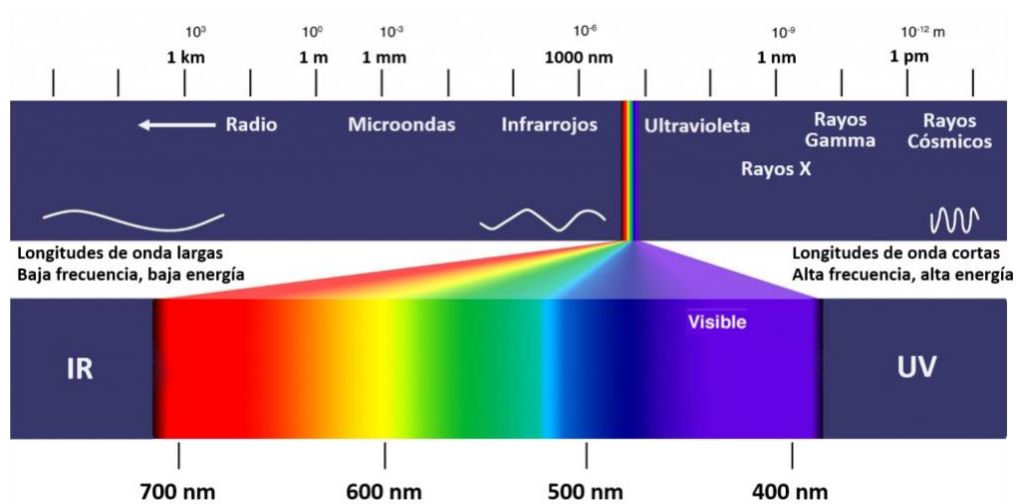


Figura 3.8: Espectro de luz solar. Adaptado de [53].

Distribución energética en el espectro solar

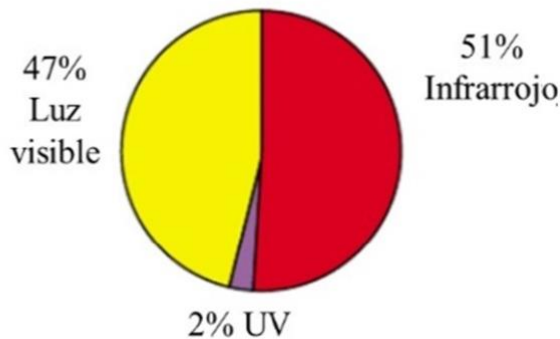


Figura 3.9: Distribución energética en el espectro. Adaptado de [54].

3.3.5. Nanopartículas fototérmicas usadas en la modificación de membranas poliméricas de MD

El mecanismo de conversión fototérmica de las nanopartículas depende de las diferentes interacciones luz-materia que existen, pudiendo clasificarse en tres grupos principales: resonancia plasmónica superficial localizada, efecto de nanoestructuras metálicas; generación y relajación de pares electrón-hueco, presente en materiales semiconductores; y vibración de las moléculas, el caso de materiales poliméricos [55].

Las membranas de MD se modifican incorporando nanopartículas inorgánicas en el interior de las membranas, ya sea, depositando las nanopartícula en la superficie o mediante incorporación en la estructura durante el proceso de polimerización interfacial. Ambos procesos permiten combinar las propiedades importantes de las membranas de polímeros (alto rendimiento de desalinización, flexibilidad y facilidad de fabricación) con la funcionalidad de las estructuras

moleculares (hidrofilicidad modificable, densidad de carga, estructura de poros y capacidad antimicrobiana junto con una mejor estabilidad mecánica, química y térmica) [56].

Los materiales fototérmicos más comunes son la plata y oro. En particular, las nanopartículas de plata (NP's Ag) presentan un efecto fototérmico 10 veces mayor que las nanopartículas de oro [37]. Estudios de Politano et al. (2019) muestran que las NP's Ag al ser irradiadas a la longitud de onda UV cercana a su intensidad plasmónica, se convierten en nano-calentadores capaces de localizar el calor en la superficie de la membrana, aumentando la temperatura de la interfaz membrana-alimentación superando la TP y aumentando la salida de alimentación hasta 4°C, en comparación a membranas blanco donde la temperatura de salida es menor a la de entrada, como resultado de las pérdidas de calor a través de las membranas [13]. Con respecto al flujo transmembrana, en configuración VMD, se obtuvo un flujo hasta 9 veces mayor que el de la membrana blanco [13].

Dentro de las nanoestructuras semiconductoras se han estudiado las nanopartículas de cobre por su alta conversión fototérmica y características antibacteriana [29]. Además, se ha mostrado que en aplicaciones MD, donde su incorporación en membranas poliméricas es beneficioso en términos de flujo transmembrana [57]. Otros materiales semiconductores que se han estudiado en incorporación con PVDF en MD, son el MXene, las NP's de nitrato de titanio (TiN) y las ATO NP's, compuestas por dióxido de estaño (SnO_2) dopado con antimonio (Sb_2O_3), entre otros [22], [55].

Las ATO NP's se incorporaron en membranas de PVDF en una configuración de destilación VMD, y bajo irradiación IR, se logró un aumento de temperatura en la superficie de las membranas de hasta 13°C. A pesar de que la incorporación de estas nanopartículas resultó en una disminución de la porosidad, se registró un incremento del 200% en el flujo de permeado [22].

Además de las nanopartículas de ATO, se ha demostrado que las nanopartículas de SnO_2 , a pesar de su naturaleza hidrofílica, exhiben un notable efecto fototérmico bajo la luz UV-vis en aplicaciones como aislantes térmicos y en el campo médico [26], [58] y presenta un prometedor uso por sus variaciones de propiedades según su tamaño y forma, y las aplicaciones por sus propiedades eléctricas, ópticas, electroquímicas y magnéticas [59]. Sin embargo, aún no se han evaluado en membranas de PVDF para aplicaciones de destilación por membrana (MD) [22], [58].

3.4. Técnicas de caracterización de membranas y nanopartículas

3.4.1. Difracción de rayos X (XRD)

La difracción de rayos X (DRX o XRD, por sus siglas en inglés) es el método más utilizado para la determinación de las posiciones de los átomos en las moléculas y la información estructural cuantitativa de una muestra [60]. Con esta técnica se puede identificar la fase cristalina de un material, orientación cristalina, parámetros de red, nivel de esfuerzos residuales, tamaño de cristal, entre otros [61].

El principio básico de esta técnica se basa en el fenómeno de dispersión que ocurre cuando una radiación X impacta con una superficie. En este proceso, una parte de la radiación X incidente se desvía de su trayectoria original debido a la interacción con el material irradiado. Luego, se

pueden distinguir los elementos que componen a la muestra debido a que cada uno tiene un patrón de ángulos de reflexión específico [27], [60].

3.4.2. Espectroscopía de reflectancia difusa UV-Vis (DRS)

La espectroscopía de reflectancia difusa UV-Visible (DRS, por sus siglas en inglés) se emplea para analizar la absorción de radiación electromagnética en las regiones del espectro ultravioleta y visible de una muestra, proporcionando información sobre la presencia de especies metálicas y orgánicas en la misma, siempre que se manifiesten transiciones electrónicas entre niveles de energía molecular diferentes en el espectro UV y/o visible. Por otro lado, la reflectancia difusa se refiere a la fracción de radiación incidente que se refleja en todas las direcciones desde una muestra sólida. La espectroscopía de reflectancia difusa se utiliza para examinar ópticamente muestras sólidas, y los espectros obtenidos mediante esta técnica presentan bandas cuya intensidad no se correlaciona directamente con la concentración debido a la dispersión de la luz en el sólido, resultado de su heterogeneidad interna [27], [62].

Para abordar la linealización de los datos de las distorsiones espectrales, se aplican diversos modelos, siendo el más común el propuesto por Kubelka y Munk (K-M) en el caso de la reflectancia difusa. En este modelo, todas las peculiaridades geométricas de la muestra no homogénea se resumen en un solo parámetro, el coeficiente de dispersión (S) [27], [63], estableciendo así la siguiente relación:

$$F(R_{\infty}) = \frac{(1 - R_{\infty})^2}{2R_{\infty}} = \frac{K}{S} \quad (3.4)$$

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

Por otro lado, el modelo Tauc es una metodología que permite estimar el valor de la energía de banda prohibida (E_g) o *energy bandgap* para un material semiconductor [27], [63], [64]. Dicho modelo establece la siguiente relación:

$$hv \cdot \alpha = A \cdot (hv - E_g)^n \quad (3.5)$$

Donde hv es la energía del fotón, α el coeficiente de absorción lineal del material, A una constante de proporcionalidad y n toma los valores de 2 y $\frac{1}{2}$ si la banda de transición es indirecta si es directa, respectivamente [27], [64].

La importancia de los modelos de K-M y Tauc reside en su capacidad para estimar el valor E_g de un material semiconductor utilizando el espectro UV-Vis. Esto se debe a que α está proporcionalmente relacionado con la función $F(R_{\infty})$. Al combinar las Ecuaciones (3.4) y (3.5) se obtiene la expresión de la Ecuación (3.6).

$$(F(R_{\infty}) \cdot hv)^{\frac{1}{n}} = A \cdot (hv - E_g) \quad (3.6)$$

Así, al representar hv frente a $(F(R_{\infty}) \cdot hv)^{\frac{1}{n}}$, se genera un gráfico, denominado gráfico de Tauc, que exhibe una región de aumento lineal y marcado en la absorción de luz con el incremento de la energía. Esta característica es distintiva de los materiales semiconductores [64]. El punto en

el que la línea de ajuste cruza el eje x en el gráfico de Tauc proporciona una estimación de E_g , como se ilustra en la Figura 3.10.

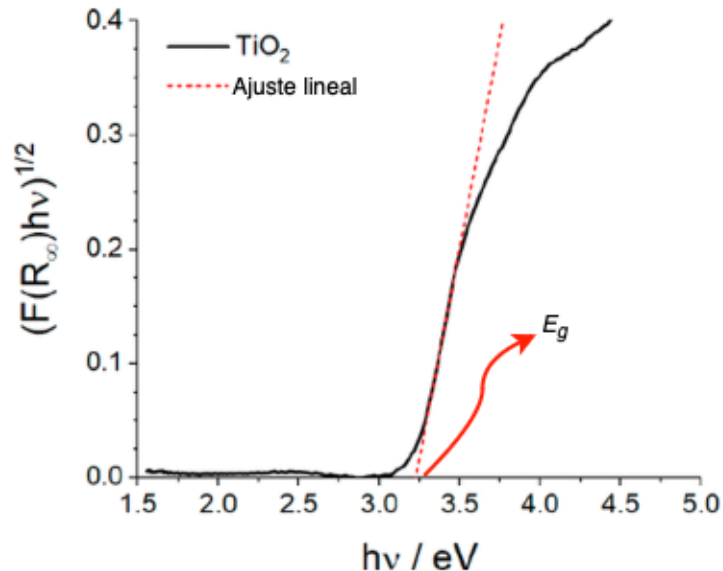


Figura 3.10: Método de estimación de E_g a partir de gráfico de Tauc (ejemplo con TiO_2). Adaptado de [64].

3.4.3. Microscopía electrónica de barrido (SEM) y microscopía electrónica de transmisión (TEM)

La microscopía electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en inglés) y la microscopía electrónica de transmisión (TEM, por sus siglas en inglés) son métodos que ofrecen imágenes de alta resolución de la estructura superficial de una muestra, lo que posibilita el estudio detallado de su morfología. [65]

El SEM basa su funcionamiento en hacer impactar un haz de electrones de alta energía sobre la superficie, mediante un sistema de lentes, los cuales son reflejados y un equipo los detecta transformándolos en una imagen de alta calidad. El SEM detecta principalmente los haces de electrones secundarios para formar una imagen, la cual refleja la fina estructura topográfica de la superficie de la muestra [27], [65]. Por otro lado, TEM utiliza un haz de electrones transmitidos a través de una muestra extremadamente delgada. Los electrones que pasan a través de la muestra se utilizan para formar una imagen de la estructura interna incluyendo detalles a nivel atómico [66].

Los microscopios electrónicos ofrecen un amplio rango de aumento de imagen, típicamente oscilando entre 1 y 500,000 veces para SEM y entre 2,000 y 1 millón de veces para TEM. Esto posibilita la utilización de estas técnicas para la caracterización de microestructuras en diversas escalas, que van desde la microescala hasta la nanoescala [65].

3.4.4. Espectroscopía de rayos X de energía dispersiva (EDX)

La espectroscopia de rayos X de energía dispersiva, conocida como EDX por sus siglas en inglés, es una técnica que se utiliza para determinar la composición elemental de la superficie de una muestra. Esta técnica se emplea en conjunto con el microscopio electrónico de barrido (SEM). Durante el análisis SEM, la interacción del haz de electrones con la superficie de la muestra genera radiaciones de rayos X, que pueden ser capturadas por un detector. La absorción individual de cada rayo X da lugar a la formación de un fotoelectrón, que a su vez provoca la creación de un par electrón-hueco. Este par genera un pulso de carga, que posteriormente se convierte en pulsos de voltaje a través de un amplificador [27], [67].

3.4.5. Microscopía de fuerza atómica (AFM)

La microscopía de fuerza atómica (AFM, por sus siglas en inglés) es una técnica empleada para analizar la morfología superficial de una muestra, especialmente su rugosidad, la cual tiene relación con el *fouling* y sus propiedades de adhesión [68]. En este proceso, se utiliza un microscopio de fuerza atómica que permite obtener imágenes tridimensionales de la superficie de los materiales. Esto se logra mediante una sonda que presenta una punta afilada en su extremo. Al escanear una muestra, la sonda es capaz de registrar de manera continua su topografía, basándose en la fuerza intermolecular que se establece entre los átomos de la punta de la sonda y los átomos superficiales de la muestra. La medición de esta fuerza se efectúa a través de la deformación de una micropalanca, y esta a su vez se registra detectando la posición de un láser reflejado en su superficie mediante un fotodiodo [27], [69].

3.4.6. Ángulo de contacto

El ángulo de contacto es un concepto clave en la ciencia de materiales y la física de superficies que describe la relación entre un líquido y una superficie sólida en el punto de contacto. Se refiere al ángulo entre la superficie del líquido y la superficie sólida en ese punto, como se muestra en la Figura 3.11. Si el ángulo de contacto es menor de 90° , se dice que el líquido moja la superficie sólida, extendiéndose y adhiriéndose a ella, es decir, la superficie es hidrofílica. En cambio, si el ángulo de contacto es mayor de 90° , el líquido no moja la superficie y forma gotas compactas que no se adhieren fácilmente a la misma, definiéndola como hidrofóbica [70].

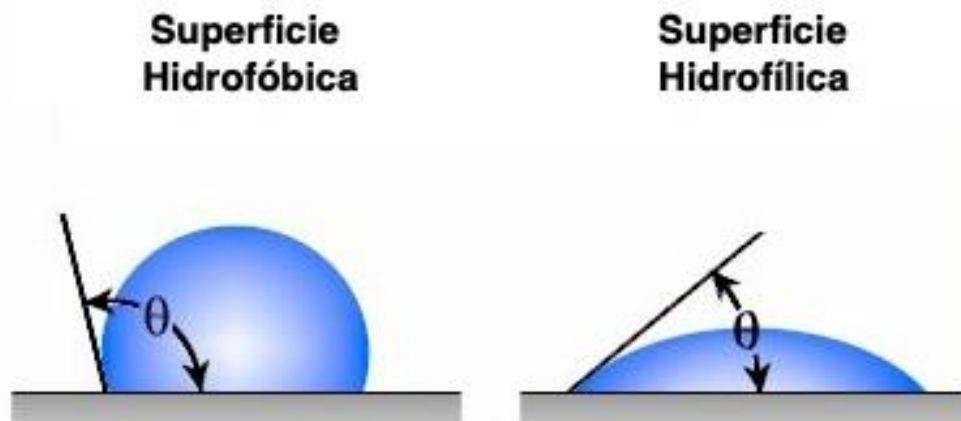


Figura 3.11: Ilustración de medición de ángulo de contacto (θ). Adaptado de [71].

Usualmente, el ángulo de contacto se determina depositando una gota de un líquido sobre un sólido o sobre otro líquido no miscible. Se ilumina la gota con luz difusa para producir una imagen de bordes nítidos y mediante un microscopio se determina la graduación (θ) del ángulo de contacto [72].

Capítulo 4: Metodología

En este trabajo se evaluó el desempeño de desalinización de 4 membranas PVDF: membrana comercial *Immobilone transfer membrane PVDF Merck 0,2 μm* obtenida desde *Sigma-Aldrich* (PVDF *Merck*), membrana sintetizada blanco (PVDF blanco), membrana sintetizada con nanopartículas de SnO₂ sintetizadas (PVDF NP's SnO₂), y membrana sintetizada con nanopartículas de SnO₂ comerciales obtenidas desde *Sigma-Aldrich* con tamaño de partícula menor a 50 nm (PVDF SnO₂-C). A continuación, se presentarán los métodos de síntesis de NP's y membranas modificadas, los métodos de caracterización y la metodología de las pruebas experimentales realizadas para evaluar su desempeño en desalinización.

4.1. Síntesis y caracterización de nanopartículas de SnO₂

4.1.1. Síntesis de nanopartículas

Para la síntesis de NP's SnO₂ se optó por una ruta de síntesis hidrotermal controlada siguiendo el siguiente protocolo [73], [74]:

1. Preparar una solución 1M con la sal SnCl₄•5H₂O como agente precursor en agua desionizada.
2. Controlar el pH del medio añadiendo gota a gota NaOH a una concentración 1M hasta alcanzar un pH de 10.
3. Transferir la solución a un vaso de teflón al 80% de su capacidad máxima al interior de un reactor autoclave. Mantener a 200°C durante 20 h.
4. Tras completar el proceso de tratamiento hidrotermal, proceder a centrifugar la muestra con el fin de separar el sólido y, posteriormente, realizar 3 enjuagues con agua destilada.
5. Finalmente, el producto final es obtenido después de centrifugar y secar el sólido durante aproximadamente 15 h a 80 °C.

4.1.2. Caracterización de nanopartículas

4.1.2.1. Fases cristalinas (XRD)

Para corroborar las fases cristalinas de las nanopartículas sintetizadas y comerciales de SnO₂ se realizó el análisis XRD. Con este método se estudió la estructura molecular de las nanopartículas utilizando como equipo un difractómetro de polvo *Bruker D8 Advance* con radiación CuKα1 a temperatura ambiente con ángulos de difracción (2θ) de 5-80°. El instrumento fue operado a 40 kV y 30 mA. Los datos fueron procesados usando el *Diffra-Plus-Eva software*.

4.1.2.2. Tamaño de partícula: SEM/TEM

Para la realización del análisis, las muestras fueron preparadas en una suspensión de isopropanol depositada por goteo en una rejilla de cobre, se utilizaron microscopios electrónicos de transmisión y barrido, FE-SEM, *Gemini 360 Zeiss* y TEM, *Talos F200C G2*, respectivamente, operados a 200 kV para obtener imágenes de la morfología de las nanoestructuras. Las imágenes obtenidas fueron procesadas mediante el software *ImageJ* para obtener la distribución del tamaño de las nanopartículas de SnO₂.

Utilizando el microscopio electrónico ZEISS *GeminiSEM 360 con NanoVP* se aplicó la técnica SEM y TEM, donde se obtuvieron imágenes procesadas en el software *ImageJ*, que permitieron tener otra aproximación de la distribución de tamaño y el diámetro promedio de las de las nanopartículas de SnO₂.

4.1.2.3. Absorción de luz de nanopartículas

Análisis de reflectancia difusa fueron llevados a cabo en un espectrofotómetro UV-VIS con esfera integradora *Evolution ISA-220, Thermo Scientific* a temperatura ambiente en el intervalo de 200-800 nm. Los resultados obtenidos se sometieron a un análisis utilizando los modelos de Kubelka-Munk y Tauc, tal como se describe en la Sección 3.4.2, con el propósito de determinar la banda de energía prohibida de las NP's de SnO₂, tanto las sintetizadas como las comerciales.

4.1.2.4. Ángulo de contacto

Para determinar la hidrofobicidad de las nanopartículas se realizó un análisis de ángulo de contacto. Para llevar a cabo esta tarea, se empleó un tensiómetro *Theta Optical Tensiometer, Attension-Biolin Scientific* situando uniformemente sobre pines metálicos lisos mediante cinta de carbono doble contacto, generando una superficie homogénea para medir el ángulo de contacto a temperatura ambiente y 60% de humedad relativa.

4.2. Síntesis de membranas y membranas modificadas para MD

4.2.1. Síntesis de membranas blanco y membranas modificadas por la incorporación de nanopartículas de SnO₂

Las membranas de destilación se sintetizaron utilizando el método de inversión de fase inducida por no solventes (NIPS). El equipo utilizado incluyó un aplicador automático de películas *Bykodrive G*, una cuchilla de espesor ajustable (*film casting knife*), un baño de ultrasonido y una placa con calefacción y agitación magnética.

Se llevaron a cabo la síntesis de membranas MD blanco utilizando DMF, NMP y PVDF como reactivos. Para las membranas modificadas, se añadieron, además de los reactivos mencionados, NP's de SnO₂ sintetizadas y SnO₂ de *Sigma-Aldrich*, lo que resultó en las membranas PVDF NP's SnO₂ y PVDF SnO₂-C, respectivamente.

El protocolo experimental utilizado para la síntesis de membranas modificadas (y blanco) fue el siguiente [13], [29], [75], [76]:

1. Se preparó una mezcla 4:1 v/v de DMF:NMP para disolución del 15% p/p de pellets de PVDF. La solución polimérica fue mantenida bajo agitación magnética a 50 °C hasta obtener una solución homogénea.
2. La solución polimérica fue dispersada en una placa de vidrio mediante el *casting knife* ajustado a 200 μm .
3. La placa de vidrio con la película de solución polimérica fue sumergida en un baño de agua destilada durante 1 minuto, con el fin de inducir la inversión de fases de los solventes. Importante realizar este paso de forma cuidadosa evitando la formación de burbujas que resultan en agujeros en la membrana.
4. Posterior a la inversión de fases, se obtiene la membrana polimérica sólida. Esta es retirada de la placa de vidrio e incorporada en un baño de agua destilada durante 24 horas para eliminar por completo el solvente de la membrana.
5. Secar la membrana a temperatura ambiente durante 24 horas.
6. En el caso de las membranas modificadas, las nanopartículas fueron dispersadas previamente bajo agitación ultrasónica durante 30 minutos en la mezcla de solventes DMF:NMP en una concentración de 0.5% p/p en relación a la solución final de PVDF al 15% p/p.

4.2.2. Caracterización de membranas

4.2.2.1. Incorporación de nanopartículas, morfología y topología

La incorporación de nanopartículas en la membrana se corroboraron mediante los análisis XRD. Para esto, se realizó con un difractómetro *Bruker D8 Advance*, con radiación $\text{CuK}\alpha 1$ a temperatura ambiente con ángulos de difracción (2Θ) de 5-80°. El instrumento fue operado a 40 kV y 30 mA. Los datos fueron procesados usando el *Diffra-Plus-Eva software*, permitiendo estudiar la estructura molecular de las membranas.

La morfología, tamaño de poros y distribución fue estudiada mediante el método de análisis SEM-EDX utilizando el mismo microscopio electrónico *JSM-IT300LV, JEOL USA Inc*, donde se obtuvieron imágenes superficiales y transversales de las membranas, las cuales fueron procesadas con el software *ImageJ*. Para garantizar una línea de visión libre de corte, las muestras transversales se dividieron utilizando nitrógeno líquido. Antes de ingresar a la cámara del microscopio, todas las muestras se recubrieron con una capa de oro depositada conductora (con un grosor de 10 nm) mediante pulverización al vacío. Se utilizó un detector integrado de rayos X dispersivos de energía en el microscopio electrónico (EDX), junto con el software *Aztec EDS (Oxford Instruments, Reino Unido)*.

La topología de la superficie de las membranas se obtuvo mediante un análisis AFM utilizando el microscopio *Nanosurf CoreAFM*. Los resultados fueron procesados con el software *Gwyddion*, que permitió determinar la rugosidad de cada membrana.

4.2.2.2. Porosidad de membranas

La porosidad de membranas (ε) se midió mediante el método gravimétrico [77]. Se prepararon muestras de membrana con una superficie de $2 \times 2 \text{ cm}^2$ que se pesaron en condiciones secas (w_d) y después de una inmersión durante 24 h en queroseno, la porosidad se determinó mediante la Ecuación (4.1):

$$\varepsilon(\%) = \frac{\left(\frac{w_k - w_d}{\rho_k}\right)}{\left(\frac{w_k}{\rho_p} + \frac{w_k - w_d}{\rho_k}\right)} \times 100 \quad (4.1)$$

Donde ρ_k es la densidad del queroseno ($0,82 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$) y ρ_p es la densidad del polímero PVDF ($1,78 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$).

4.2.2.3. Ángulo de contacto

Para determinar la hidrofobicidad de las membranas se realizó un análisis de ángulo de contacto. Para llevar a cabo esta tarea, se empleó un tensiómetro *Theta Optical Tensiometer, Attension-Biolin Scientific* con gotas de agua destilada de $4 \mu\text{L}$ a temperatura ambiente y 60% de humedad relativa.

4.3. Pruebas fototérmicas

4.3.1. Efecto fototérmico nanopartículas

Para las NP's SnO_2 y $\text{SnO}_2\text{-C}$ se les evaluó su capacidad fototérmica estudiando la variación de temperatura del entorno de las nanopartículas en suspensión de una solución acuosa bajo la exposición de radiaciones de luz a distintos rangos espectrales. Para esto, se utilizó el fotorreactor *LuzChem LZC-4V*, el cual cuenta con un set de lámparas intercambiables según el rango espectral que corresponda. Además, cuenta con un sistema de agitación magnética y un sistema de ventilación.

Para el procedimiento de prepararon soluciones de 0,5% p/p de cada nanopartícula, y una sin NP de control, con agua destilada. Estas soluciones fueron irradiadas en el fotorreactor durante 3 horas, con agitación constante y con el set de lámparas correspondiente al rango de luz deseado (Ver Tabla 4.1). Cada prueba se realizó por duplicado en un montaje experimental como se muestra en la Figura 4.1.

Tabla 4.1: Set de lámparas para fotorreactor *LuzChem LZC-4V* utilizados en pruebas fototérmicas.

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> de 8W, simulando la proporción UVA visible del sol.

Visible

14 tubos de luz Luzchem LZC-Vis de 8W, cuyo 92% de energía se encuentra en el rango espectral de 400-700 nm.

La variación de temperatura se determinó con una termocupla (incertidumbre de medición $\pm 0,3$ °C) fijada en la misma posición para cada experimento.

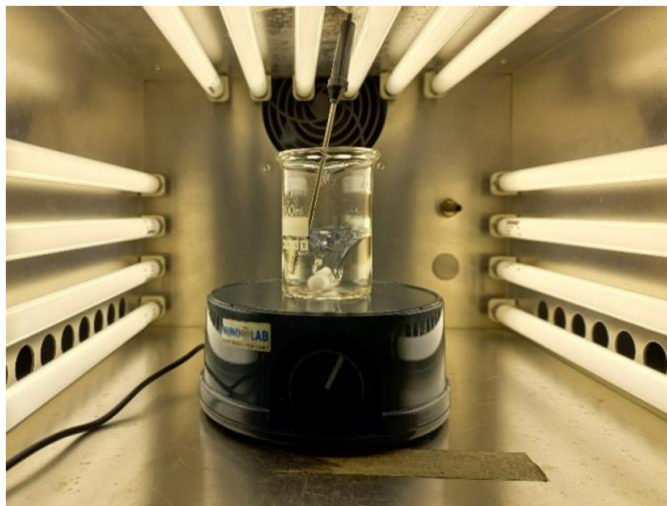


Figura 4.1: Montaje experimental para pruebas fototérmicas de NP's.

4.3.2. Efecto fototérmico membranas

Para las membranas modificadas de MD se sumergieron en agua destiladas y se evaluó su capacidad fototérmica estudiando la variación de temperatura del medio acuoso bajo la exposición de radiaciones de luz a distintos rangos espectrales. Para esto, se fijó cada membrana en una placa Petri y se cubrió con 100 mL de agua destilada, luego se introdujeron en el fotorreactor *LuzChem LZC-4V*, con el set de lámparas según el rango espectral que corresponda (Tabla 4.1). Se puede observar el montaje experimental utilizado en la Figura 4.2.

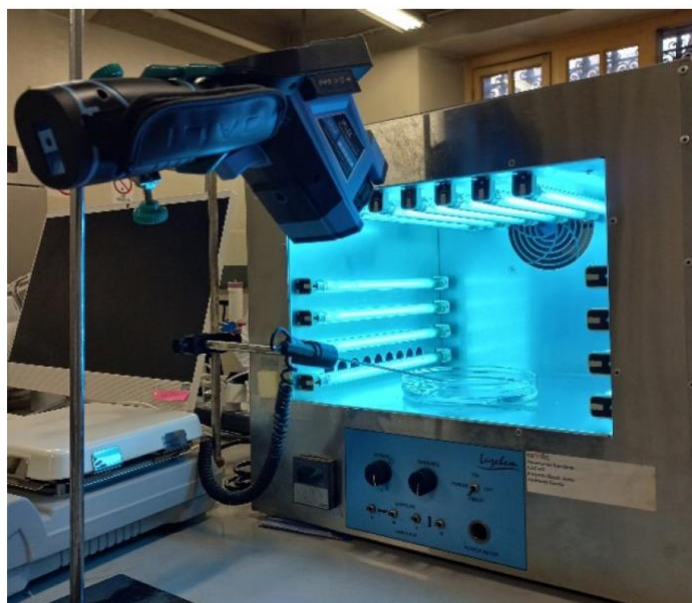


Figura 4.2: Montaje experimental para pruebas fototérmicas de membranas PVDF.

La variación de temperatura se determinó con una termocupla (incertidumbre de medición $\pm 0,3$ °C) y un cámara termográfica *FLIR E6-XT* (incertidumbre ± 2 °C) fijada en la misma posición para cada experimento, que se realizó por duplicado.

4.4. Montaje de módulo MD

El sistema, utilizado tanto para pruebas de permeabilidad como para desalinización, consta de dos baños termostáticos o *chiller* (*BioBase Water Bath BKC-15B* y *QLab CCP5-Mini* para la alimentación y el permeado, respectivamente) conectados a reactores con chaquetas térmicas diseñados específicamente para mantener las temperaturas de 50°C y 20°C en el interior de los reactores, correspondientes a la alimentación y el permeado, respectivamente. Los flujos son impulsados mediante bombas peristálticas en contracorriente a través del módulo MD (Figura 4.3).

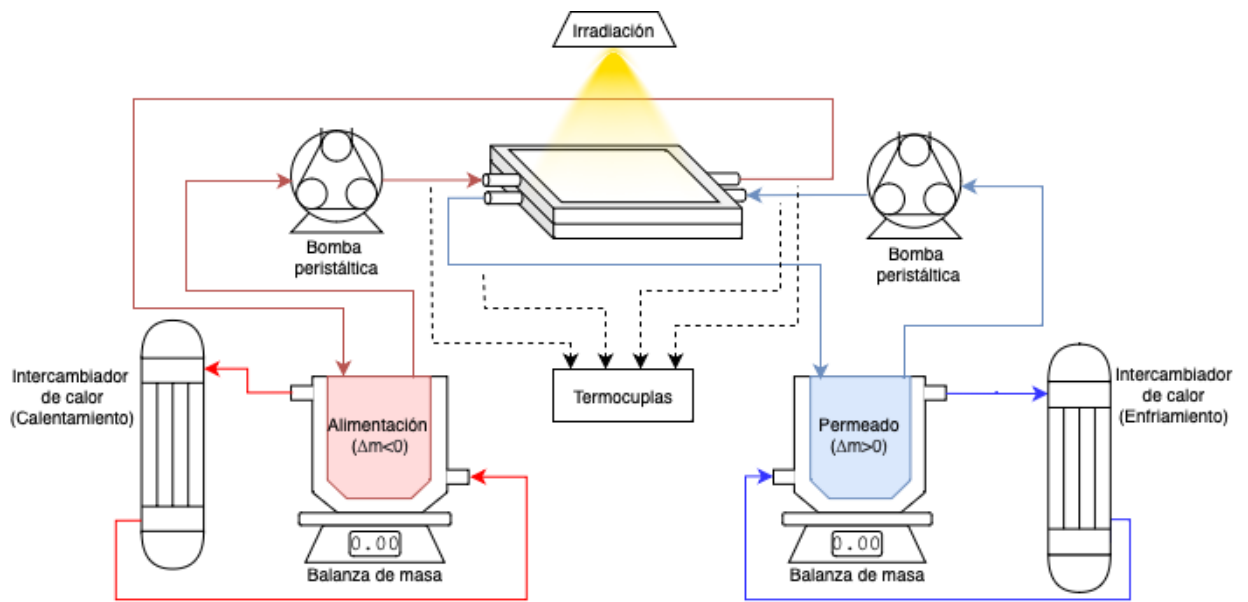


Figura 4.3: Sistema de módulo MD con flujo de alimentación y permeado en contracorriente.

Elaboración propia.

El montaje cuenta con dos tipos de módulos de destilación por membrana (MD): módulo cerrado, utilizado para realizar pruebas de permeabilidad (Figura 4.4), y módulo solar (Figura 4.5), empleado en pruebas de desalinización. El módulo solar está diseñado para recibir irradiación en la membrana y se asegura de ello mediante 14 pernos apretados uniformemente a una fuerza de 0,6 Nm.

En ambos módulos la membrana utilizada es secada en un horno a 50°C durante la noche para luego posicionarla en el módulo respectivo con su cara activa hacia el flujo de alimentación (flujo superior).

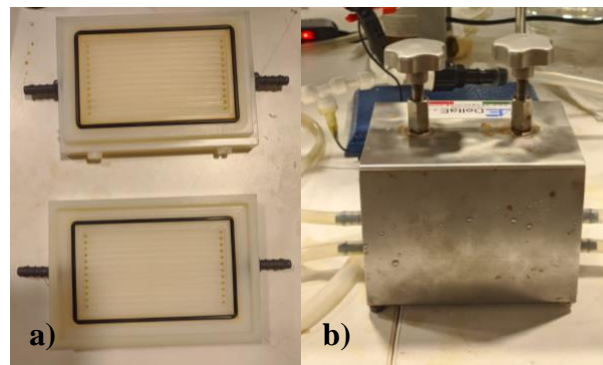


Figura 4.4: Módulo cerrado. (a) Ambas placas por separado (b) montaje con membrana, presionadas por prensas.

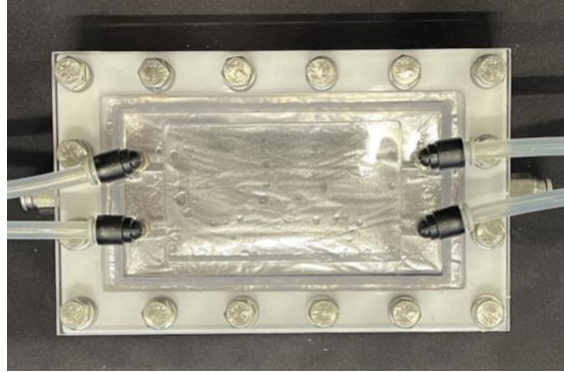


Figura 4.5: Módulo solar, vista superior.

La irradiación fue emitida por un fotorreactor diseñado con un set de 5 lámparas intercambiables para ajustar la radiación según el rango espectral deseado. Las pruebas de desalinización se evaluaron en oscuridad y bajo irradiación UVA-vis cuyo montaje consta de 4 tubos de luz *Luzchem LZC-VIS* y 1 tubo de luz *Luzchem LZC-355* que simulan la luz UVA y visible del sol. Cabe destacar que se seleccionaron solo estos rangos espectrales porque el desempeño de las nanopartículas bajo esta irradiación es mejor que las otras.

Los equipos utilizados para el monitoreo de parámetros son los siguientes:

- a) **Temperatura:** Las salidas y entradas del flujo de alimentación y permeado cuentan con *termocuplas tipo K* conectadas a dos data logger: *4 Channel K thermocouple SD Card Logger 88598* (resolución $\pm 1^\circ\text{C}$)
- b) **Masa:** 2 balanzas *KERN PCB 300-2* conectadas a software desarrollado en *Python*.
- c) **Conductividad:** Para el flujo de alimentación el conductímetro *MW306 MAX* y para el permeado el conductímetro *AD 331 EC meter*.

4.4.1. Curva de calibración

Las concentraciones de los flujos de alimentación y permeados son determinadas mediante su conductividad según las ecuaciones (4.2) y (4.3) donde C_f, EC_f y C_p, EC_p son la concentración y conductividad de alimentación y permeado, respectivamente. Para ello se realizaron curvas de calibración para 50°C y 20°C en un rango de 500 – 40.000 ppm de NaCl y 0 – 500 ppm NaCl, respectivamente (Ver Anexo A).

$$C_f = 0,5198 EC_f - 380,34 \quad (4.2)$$

$$C_p = 0,5057 EC_p - 2,6308 \quad (4.3)$$

4.4.2. Pruebas hidráulicas

En los sistemas con flujos contra corriente separados por membranas se busca igualar las velocidades transversales de cada sección para que la diferencia de presión sea igual a cero ($\Delta P = 0$). En el caso del módulo solar empleado en las pruebas de desalinización, la sección superior, por

donde fluye la alimentación, presenta un volumen mayor en comparación con la sección inferior, por donde fluye el permeado, debido al espacio formado por la placa de acrílico que facilita la irradiación y la membrana *in situ*. Esta diferencia de volúmenes genera un $\Delta P > 0$ entre la alimentación y el permeado que, en última instancia, podría dañar la membrana.

Por esta razón, se llevaron a cabo pruebas utilizando agua destilada a distintas tasas de flujo. Para igualar las velocidades transversales en ambas secciones, se ajustaron las revoluciones por minuto (RPM) mediante una bomba peristáltica para cada flujo. Además, se determinaron las áreas transversales de cada sección utilizando un pie de metro digital.

Los valores de velocidad se obtuvieron según la Fórmula (4.4) donde v_t es la velocidad transversal en la membrana, Q es el caudal de alimentación o permeado según el caso, y A_t el área transversal de la sección estudiada.

$$v_t = \frac{Q}{A_t} \quad (4.4)$$

Los detalles de cálculo de velocidades se muestran en el Anexo B Anexo B, obteniendo los caudales y RPM fijos para las pruebas de desalinización que se pueden ver en la Tabla 4.2.

Tabla 4.2: RPM y caudales calculados a partir de pruebas hidráulicas para pruebas de desalinización.

Flujo	RPM	Caudal (ml/s)
Alimentación	150	2,632
Permeado	37	0,566

4.5. Pruebas de desempeño de desalinización

Para evaluar de desempeño de las membranas nanocompósitas modificadas por la incorporación de nanopartículas SnO₂ sintetizadas y comerciales (*Sigma-Aldrich*) en el proceso MD, se utilizó la configuración DCMD bajo irradiación de luz solar en el espectro entre 400 y 1100 nm (UVA-Vis).

Se preparó una solución de salmuera con una concentración de 35,000 ppm de NaCl, concentración típica de agua de mar simulada [7], para ser utilizada como alimentación, mientras que el permeado consistió únicamente en agua destilada. Ambos flujos fueron impulsados mediante bombas peristálticas a 150 RPM para la alimentación y 37 RPM para el permeado (Sección 4.4.2).

El desempeño se determinó por el flux de permeado promedio y el rechazo de sales a partir de las concentraciones de alimentación (C_f) y permeado (C_p), los cuales se calculan según las ecuaciones (4.5) y (4.6), respectivamente, donde ΔV_p es la variación de volumen de permeado entre mediciones, A es el área efectiva de transferencia, que por las dimensiones del módulo solar corresponde a 0,004165 [m²] y Δt corresponde al intervalo de tiempo en horas [1], [13].

$$flux\ permeado = \frac{\Delta V_p}{A \cdot \Delta t} \left[\frac{L}{m^2 h} \right] \quad (4.5)$$

$$\% \text{ rechazo} = \frac{C_f - C_p}{C_f} \cdot 100 \quad (4.6)$$

El cálculo del flux se llevó a cabo utilizando datos recopilados de las balanzas *KERN PCB 300-2*, que estaban conectadas a un software desarrollado en *Python*. Estos datos se registraron cada 5 minutos durante experimentos que se extendieron por un período de 4 horas. Durante los mismos intervalos de medición, se registraron las temperaturas de entrada y salida de cada flujo, así como sus correspondientes conductividades.

Adicionalmente, con el propósito de evaluar el efecto fototérmico de las membranas modificadas, se tomaron imágenes a intervalos de 30 minutos utilizando una cámara termográfica *FLIR E6-XT* (incertidumbre $\pm 2^\circ\text{C}$). Esto permitió comparar la variación de temperatura entre el punto inicial y final. La cámara se ubicó de forma estacionaria en una abertura del fotorreactor (ver Figura 4.6).



Figura 4.6: Montaje experimental de fotorreactor y cámara termográfica *FLIR E6-XT*.

La Tabla 4.3 presenta la matriz experimental, en la cual, además de analizar las membranas sintetizadas, se incluyó una membrana comercial *PVDF 0,2 μm de Merck*. Esta última se utilizó como punto de referencia para comparar el rendimiento de las membranas sintetizadas de acuerdo con los métodos descritos en este estudio. Se llevaron a cabo pruebas en condiciones de oscuridad y bajo la irradiación en el rango de luz UVA-Vis para todas las membranas destinadas a MD.

Tabla 4.3: Matriz experimental de pruebas de desempeño de desalinización.

Membrana	Rango espectral	
	Oscuridad	UVA-Vis
PVDF Merck	✓	✓
PVDF Blanco	✓	✓
PVDF 0,5% SnO ₂ -C	✓	✓
PVDF 0,5%NP's SnO ₂	✓	✓

Con el propósito de establecer un punto de referencia para los resultados de desalinización, se llevaron a cabo pruebas de permeabilidad utilizando el mismo módulo cerrado mostrado en la Figura 4.4. Estas pruebas se realizaron bajo las mismas condiciones de flujo y disposición de montaje, pero empleando flujos de alimentación y permeado de agua destilada, sin contenido de sales o concentraciones.

Capítulo 5: Resultados y Discusiones

5.1. Nanoestructuras SnO₂

5.1.1. Determinación diámetro de NP's SnO₂ mediante análisis SEM/TEM

En la Figura 5.1 se observan las imágenes obtenidas por SEM para SnO₂-C y TEM para las NP's SnO₂, junto a su distribución de tamaños y su diámetro promedio para cada nanopartícula.

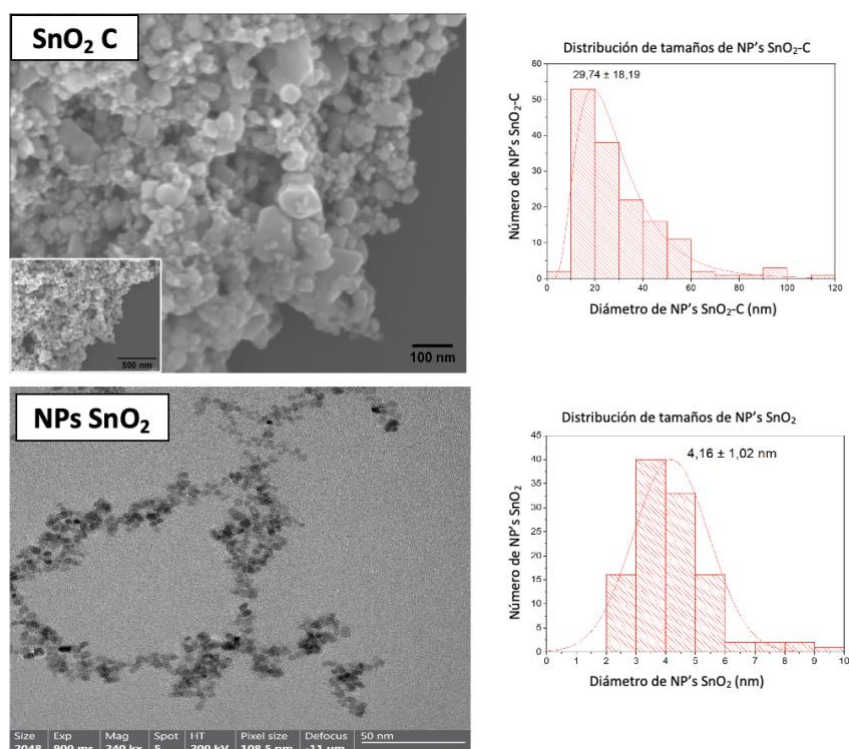


Figura 5.1: Micrografías SEM/TEM y distribución de tamaño de nanopartículas SnO₂-C y SnO₂.

Tamaños promedios de distribución de las nanoestructuras de SnO₂-C y NP's SnO₂ $29,74 \pm 18,19$ nm y $4,16 \pm 1,02$ nm, fueron obtenidas respectivamente. Estos valores confirman que ambos materiales se consideran nanopartículas debido a sus dimensiones en la escala de nanómetros. De esta manera, es claro que las nanopartículas sintetizadas tienen un diámetro notablemente menor respecto de nanopartículas comerciales. Esto puede estar directamente relacionado a aglomeraciones de nanopartículas por factores como el tiempo y temperatura de la síntesis hidrotérmal [73], [78].

5.1.2. Fases cristalinas de NP's SnO₂ mediante análisis XRD

De la Figura 5.2 se identifican las fases cristalinas de las NP's de SnO₂ a partir de los espectros obtenidos por XRD.

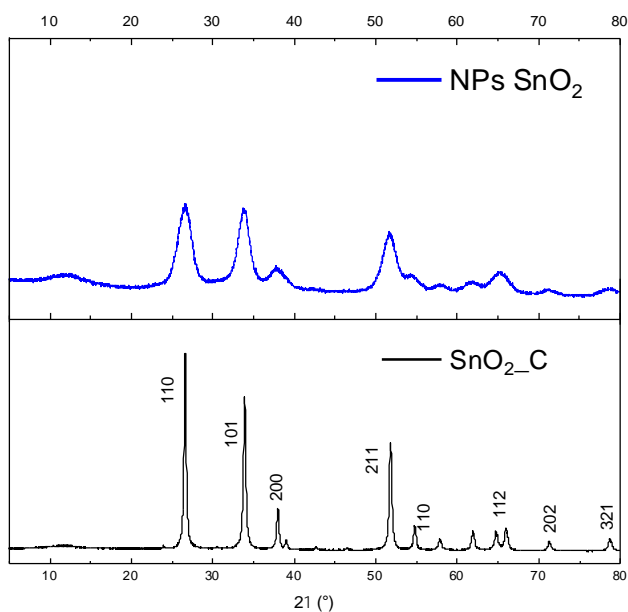


Figura 5.2: Pruebas XRD para NP's de SnO₂ sintetizadas y comerciales.

Las nanopartículas de SnO₂ muestran máximos de intensidad debido a su estructura tetragonal casiterita, del grupo rutilo [73], [79], [80]. Picos de difracción se 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 (1 1 0), (1 0 1), (2 0 0), (2 1 1), (2 2 0), (0 0 2), (3 1 0), (3 0 1), (2 0 2) y (3 2 1), respectivamente, que se condice con lo reportado en los estudios previos [73], [79], [80].

Por su parte, las nanopartículas SnO₂ sintetizadas presenta picos en los mismos ángulos. Se observa una intensidad menor y amplitud mayor de los picos, la cual se debe al menor tamaño de las partículas sintetizadas, como se mencionó en la sección anterior. Los resultados muestran que las nanopartículas no presentan impurezas cristalográficas.

5.1.3. Determinación de E_g de NP's SnO₂ mediante DRS

Mediante el análisis de espectroscopía de reflectancia difusa en la región UV-Visible se identifican las bandas de absorción para NP's SnO₂ y SnO₂-C cuyos valores son 318 y 304 nm, respectivamente mediante las ecuaciones mostradas en la Sección 3.4.2. Además, en la Figura 5.3 se muestran los espectros de estas nanopartículas que son procesados mediante el método de Tauc para transiciones directas [64]. Se destaca que la banda de absorbancia está localizada entre los rangos UVC y en el límite del UVA, siendo estas 304 nm y 318 nm para las NP's comerciales y sintetizadas, respectivamente.

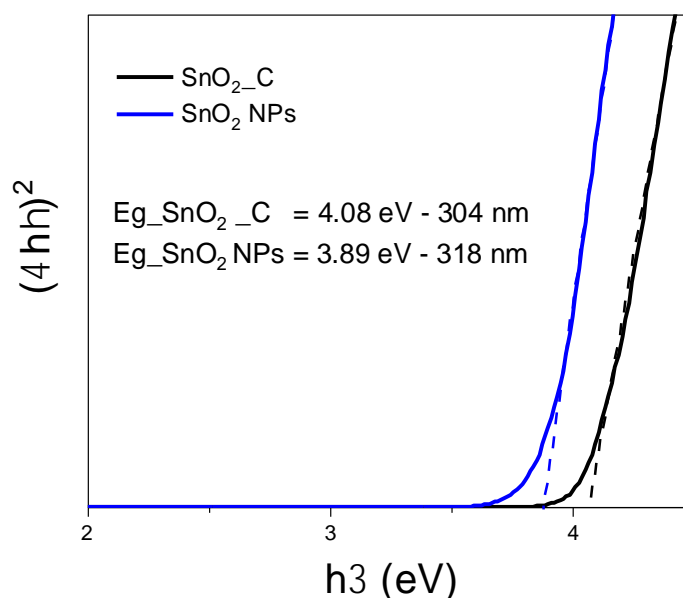


Figura 5.3: Gráfico de Tauc de SnO₂.

Los valores de E_g para NP's SnO₂ y SnO₂-C son 3,89 y 4,08 eV, respectivamente. Sin embargo, Chetri et al. (2013) [59] muestra que el valor de E_g para NP's de SnO₂ a temperatura ambiente es 3,6 eV, por lo que los valores obtenidos indican un desplazamiento hacia el azul que puede estar asociado a vacancias de oxígeno en las nanopartículas [59], [80].

5.1.4. Ángulo de contacto de NP's SnO₂

En la Tabla 5.1 se muestran los resultados de ángulo de contacto para las nanopartículas de SnO₂-C y NP's SnO₂.

Tabla 5.1: Resultados de ángulo de contacto para nanopartículas de SnO₂.

Nanopartícula	Angulo de contacto (°)
SnO ₂ -C	15,87 ± 2,71
SnO ₂ NP's	49,15 ± 21,75

Se observa que, aunque es más notorio en las nanopartículas comerciales, ambas NP's presentan un claro carácter hidrofílico. Este se debe a su estructura cristalina rutilo tetragonal que posee grupos OH en la superficie, lo cual las convierte más afines a interactuar con moléculas de agua [81], [82]. Esta característica podría tener un impacto perjudicial al momento de la incorporación en la membrana, dado el carácter hidrofóbico de los materiales en aplicaciones MD.

5.1.5. Evaluación fototérmica de NP's SnO₂

El efecto fototérmico de las nanopartículas fue evaluado en longitudes de onda desde el rango UVC al Visible, como se muestra en la Tabla 5.2. En la tabla se muestra el aumento de temperatura

del agua destilada de la suspensión acuosa como referencia para el efecto fototérmico de las soluciones con las NP's suspendidas.

Tabla 5.2: Efecto fototérmico NP's SnO₂ y SnO₂-C para distintas longitudes de onda.

Muestra ↓	DT ± dT (°C)				
	Irradiación →	UVC	UVA	UVA-Vis	Vis
H ₂ O		1,6 ± 0,1	1,6 ± 0,4	2,2 ± 0,1	2,0 ± 0,5
NPs SnO ₂		4,9 ± 0,4	3,5 ± 0,1	5,6 ± 0,4	1,7 ± 0,2
NPs SnO ₂ -C		3,3 ± 0,4	2,7 ± 0,1	3,0 ± 0,4	2,7 ± 1,3

En primer lugar, se observa un aumento de 3,3 y 1,7 °C con respecto al aumento de temperatura del agua (1,6°C) para NP's SnO₂ y SnO₂-C bajo irradiación UVC, respectivamente. Este efecto fototérmico está asociado al rango de absorbancia mostrado en la Sección 5.1.3 de UVC al límite del UVA y por los E_g de 3,89 y 4,08 eV, respectivamente. Por otro lado, en el rango de luz UVA el aumento de temperatura con respecto al agua es menor en comparación al rango UVC, asociado al mismo efecto resaltado anteriormente.

Por otra parte, en el espectro UVA-Visible se presenta el mayor aumento de temperatura con respecto al agua (2,2°C), siendo de 3,4 y 1,8 °C para NP's SnO₂ y SnO₂-C, respectivamente. Si bien el aumento no es muy lejano al presentado bajo radiación UVC, es un resultado optimista para que el mejor desempeño sea bajo luz solar simulada. Finalmente, en el espectro de luz visible el aumento de temperatura es incipiente, donde las NP's SnO₂ no muestran una activación del efecto fototérmico y las SnO₂-C un efecto menor a 1°C.

En resumen, las nanopartículas de estaño presentan un buen desempeño bajo la radiación UVC y UVA-Visible y un ligero efecto fototérmico para UVA y Visible. En comparación entre ambas nanopartículas bajo las radiaciones donde mejor se desempeñan con respecto a la solución acuosa, las NP's SnO₂ presentan un efecto fototérmico 1,6 y 2,6°C mayor que las NP's SnO₂-C para UVC y UVA-Visible, respectivamente. Acorde a estos resultados, se selecciona la radiación UVA-Visible para las pruebas de desempeño en desalinización

5.2. Caracterización membranas PVDF para MD

5.2.1. Análisis SEM-EDX de membranas PVDF modificadas

En las Figura 5.4 y Figura 5.5 se pueden observar las imágenes obtenidas por SEM-EDX para membranas MD modificadas con 0,5 % p/p de SnO₂-C y NP's SnO₂ donde se observa el análisis elemental completo y un mapa de distribución del estaño transversal y superficial, respectivamente.

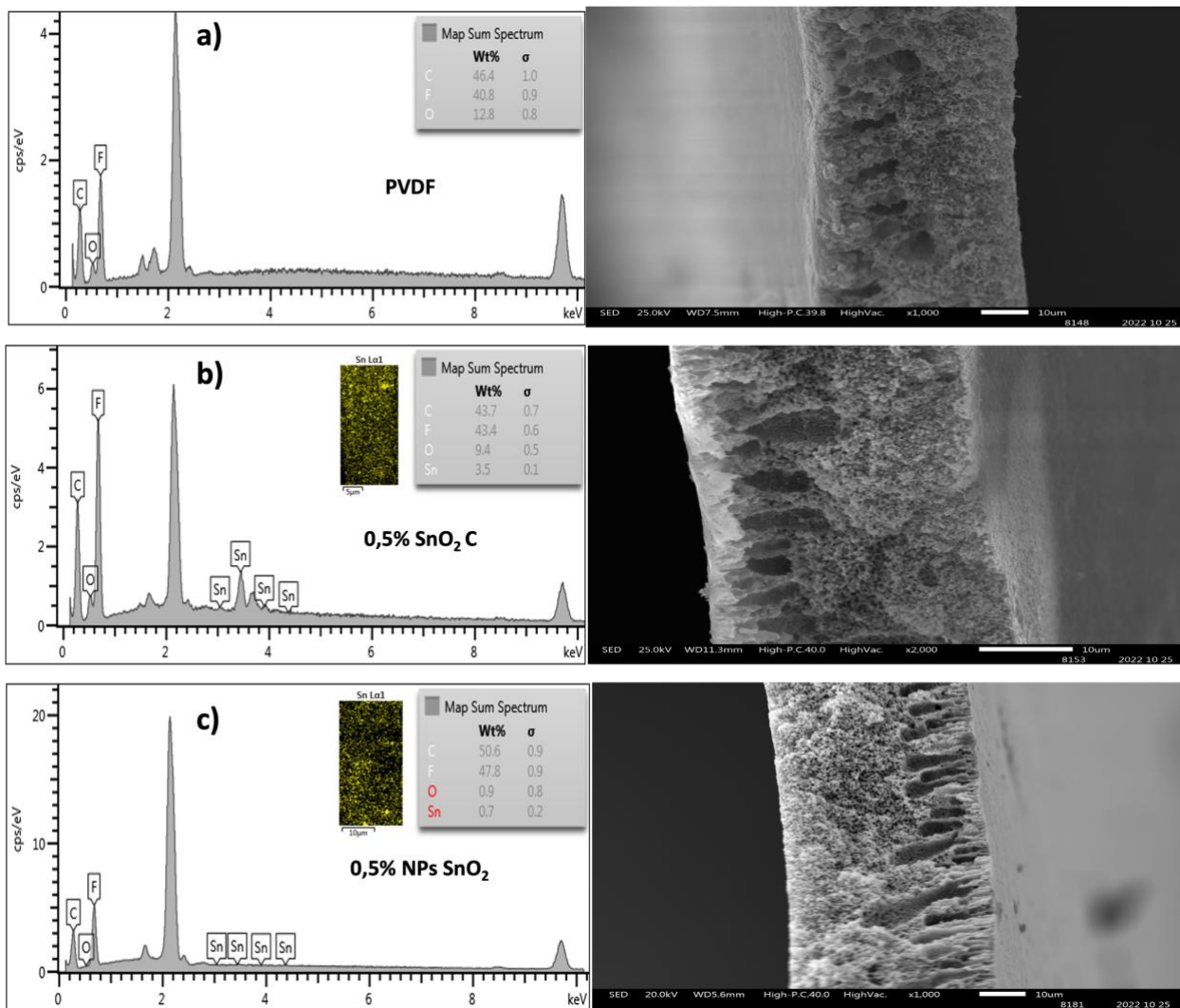


Figura 5.4: Micrografías SEM-EDX de secciones transversales para membrana PVDF blanco (a) y membranas PVDF modificadas con SnO₂-C y SnO₂ (b y c, respectivamente).

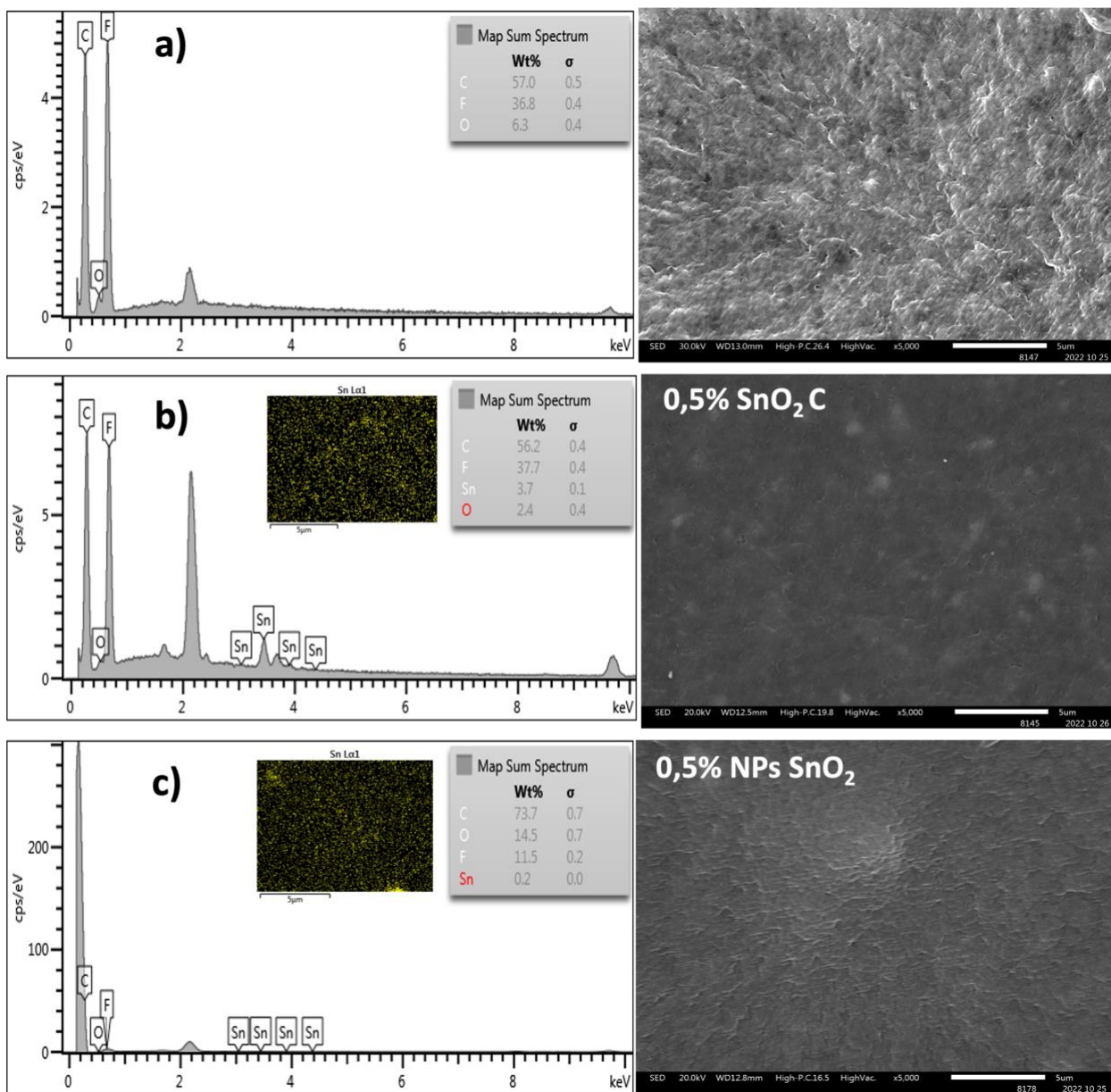


Figura 5.5: Micrografías SEM-EDX de secciones superficiales para membrana PVDF blanco (a) y membranas PVDF modificadas con SnO₂-C y SnO₂ (b y c, respectivamente).

Las micrografías superficiales de las membranas blanco y modificadas no presentan cambios en la morfología por la incorporación de ambas nanopartículas. En cuanto a los espectros obtenidos por EDX, se muestran un aumento de concentración de las NP's en la superficie de las membranas modificadas con SnO₂-C y NP's SnO₂, mediante el consecuente aumento de núcleos metálicos de Sn. En las Figura 5.4 (c) y Figura 5.5 (c) se indican valores de 0,7 y 0,2 % de Sn para NP's SnO₂, mientras que las Figura 5.4 (b) y Figura 5.5 (b) revelan valores de 3,5 y 3,7% para SnO₂-C.

De acuerdo con las imágenes de mapeo que se encuentran insertas en los espectros de EDX, se aprecia una distribución prácticamente uniforme en la superficie para ambas membranas modificadas, con algunas áreas de aglomeración. Es importante destacar que en el caso de las nanopartículas de SnO₂-C, estas membranas presentan más aglomeraciones de Sn en la superficie en comparación con las NP's SnO₂. Al observar los cortes transversales, se aprecia una distribución similar de las moléculas de Sn, con algunas áreas de aglomeración en ambas muestras de NP's. No obstante, es importante destacar que se observa una alta distribución a lo largo del corte transversal, lo cual va en contra de lo deseado. Idealmente, se espera que la mayor concentración de estas moléculas se encuentre en la superficie para maximizar el efecto fototérmico de las nanopartículas.

Mediante el software *ImageJ*, se procesan las imágenes SEM para obtener un tamaño aproximado de 0,2 μm para la concentración 0,5 % p/p de NP's. Las micrografías transversales de las membranas blanco y modificadas muestran las típicas estructuras asimétricas de membranas modificadas por el método de inversión de fases, con una capa inferior soportada por una capa de poro 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 NP's. Este comportamiento se puede atribuir a la interacción de factores que gobiernan la tasa de intercambio solvente/no solvente en el proceso de inversión de fases, como la interacción del no-solvente (agua) con las partículas de SnO₂, que genera la presencia de las NP's en la fase porosa de la membrana formada en la inversión de fases [57].

El tamaño de la fase porosa aumenta de manera significativa a medida que se incorporan las nanopartículas y son retenidas en esta fase debido a su afinidad por el agua por el carácter hidrofílico de las partículas SnO₂. Esta interacción es la que define el largo de los poros de la membrana [27]. Sin embargo, las aglomeraciones de nanopartículas pueden obstruir los espacios vacíos, reduciendo de esta manera su tamaño [57], [59].

5.2.2. Fases cristalinas de membranas PVDF modificadas mediante análisis XRD

En la Figura 5.6 se identifican las fases cristalinas de las membranas modificadas con NP's SnO₂ y SnO₂-C a partir de los espectros obtenidos por XRD.

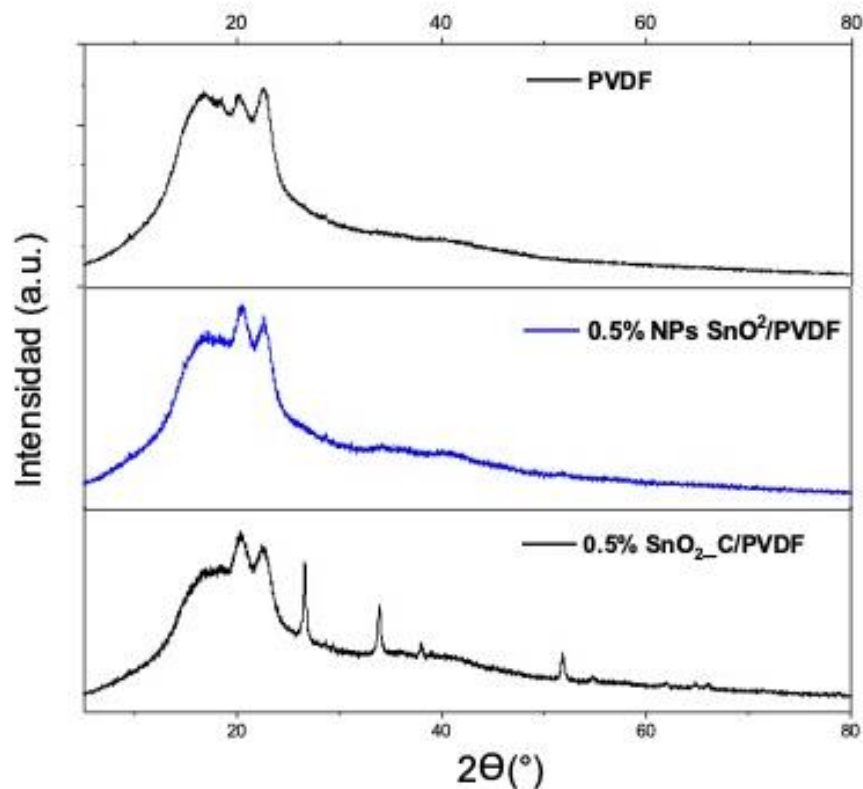


Figura 5.6: Espectros XRD (de arriba hacia abajo) de membranas blanco y de membranas modificadas con 0,5% de $\text{SnO}_2\text{-C}$ y NP's SnO_2 .

El espectro de difracción de la membrana de PVDF blanco exhibe la típica estructura amorfa de membranas poliméricas con baja estructura cristalina [22]. Por otro lado, las membranas modificadas con las distintas NP's presentan la estructura amorfa característica del PVDF y las intensidades de difracción de las nanopartículas identificadas en la Sección 5.1.2. Esto confirma la presencia de las NP's en las membranas modificadas. Sin embargo, es importante destacar que la intensidad de difracción por las NP's SnO_2 es notablemente más baja en comparación con las $\text{SnO}_2\text{-C}$, lo cual se debe al menor tamaño de estas nanopartículas y su distribución superficial que afecta en el análisis del XRD.

5.2.3. Determinación de porosidad de membranas PVDF modificadas

En la Tabla 5.3 se muestran los resultados de porosidad para las distintas membranas.

Tabla 5.3: Resultados de porosidades (ϵ_m) para distintas membranas PVDF.

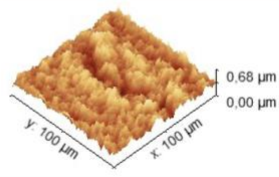
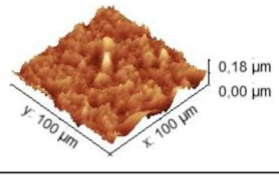
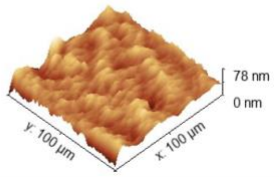
Membrana	ϵ_m promedio (%)
PVDF Merck	80,24 ± 0,46
PVDF Blanco	77,91 ± 1,09
PVDF SnO₂-C	76,49 ± 2,47
PVDF NP's SnO₂	76,91 ± 1,06

Se observa que las membranas modificadas tienen una menor porosidad por área de superficie, lo que está relacionado con las aglomeraciones de nanopartículas. Esto tiene un efecto directo en la permeabilidad de las membranas. En la literatura se ha visto que la adición de NP's puede disminuir la porosidad [22].

5.2.4. Topología superficial de membranas PVDF modificadas mediante análisis AFM

La topología de la superficie de las membranas modificadas y sus respectivas rugosidades obtenidas mediante análisis AFM son presentados en la Tabla 5.4.

Tabla 5.4: Imágenes obtenidas por AFM de la topología de la superficie de las membranas PVDF blanco y modificadas con NP's y sus respectivas rugosidades.

Muestra	Rugosidad (nm)	Imagen AFM
PVDF	$67,44 \pm 8,55$	
0.5% SnO ₂ C/PVDF	$25,53 \pm 7,49$	
0.5% NPs SnO ₂ /PVDF	$53,97 \pm 6,05$	

Los resultados indican en primer lugar que la incorporación de NP's tiene un efecto inverso en la rugosidad, disminuyendo su valor, en comparación con la membrana blanco debido a la migración de NP's a la superficie. Por otro lado, las membranas modificadas con NP's SnO₂ no presentan una disminución en la rugosidad tan notoria como las SnO₂-C. Esto se debe principalmente al tamaño de las nanopartículas que se incrustan en los valles de la superficie de la membrana, las aglomeraciones en estas zonas que pueden afectar en la rugosidad [83].

5.2.5. Determinación de hidrofobicidad de membranas PVDF modificadas mediante ángulo de contacto

Los resultados de las mediciones de ángulo de contacto para las membranas blanco y modificadas con NP's se muestran en la Tabla 5.5.

Tabla 5.5: Ángulo de contacto para membranas comerciales, sintetizadas blanco y modificadas con 0,5 % p/p de nanopartículas SnO₂-C y NP's SnO₂.

Membrana	Angulo de contacto (°)
PVDF Merck	$109,36 \pm 15,54$
PVDF	$94,84 \pm 6,12$
0.5% SnO ₂ -C/PVDF	$89,75 \pm 5,29$
0.5% SnO ₂ NPs /PVDF	$68,14 \pm 4,37$

El ángulo de contacto se midió en una membrana comercial para utilizarla como punto de referencia en comparación con las membranas para MD del mercado. Se obtuvo un ángulo de contacto de aproximadamente 109,36°, lo que muestra el carácter hidrofóbico de esta membrana comercial. Asimismo, la membrana PVDF blanca, que fue sintetizada, exhibió un ángulo de contacto de alrededor de 94,84°, confirmando su carácter hidrofóbico según lo informado en la literatura [84].

Se observa una caída del ángulo de contacto de la membrana con la incorporación de las NP's afectando su hidrofobicidad. Las membranas con nanopartículas SnO₂-C presentan una leve baja del ángulo, adoptando un carácter hidrofílico con 89,75°. Mientras que para las NP's SnO₂ se identifica un ángulo aproximado de 68,14° lo cual indica un claro carácter hidrofílico de la membrana.

En la literatura se ha demostrado que la incorporación de nanopartículas hidrofóbicas tiende a aumentar considerablemente el ángulo de contacto [85], [86]. Sin embargo, la reducción del ángulo de contacto en este caso se atribuye a las NP's utilizada y a los resultados previamente mencionados (Sección 5.1.4), donde se observó la hidrofiliidad de las nanopartículas al poseer un ángulo de contacto muy bajo por los grupos OH en su superficie [66]. La incorporación de NP's hidrofílicas otorga esta característica a la membrana [57].

Esta característica hidrofílica que adoptan las membranas con la incorporación de las NP's tiene un efecto negativo en la transferencia de masa, por lo que es necesario estudiar medidas para aumentar la hidrofobicidad de la membrana mediante procesos posteriores a la incorporación de las nanopartículas de SnO₂.

5.3. Evaluación fototérmica de membranas PVDF modificadas

El efecto fototérmico de las membranas modificadas fue evaluado en longitudes de onda desde el rango UVC al Visible. En la Tabla 5.6 se muestran los resultados obtenidos con termocupla, mientras que en la Tabla 5.7 los obtenidos con cámara infrarroja. En ambas tablas se incluye el aumento de temperatura del agua destilada de la suspensión acuosa como referencia para el efecto fototérmico de las soluciones con las membranas MD sumergidas.

Tabla 5.6: Efecto fototérmico para membranas PVDF sintetizadas y modificadas con NP's, medido con termocupla.

Muestra ↓	DT ± dT (°C)				
	Irradiación →	UVC	UVA	UVA-Vis	Vis
H ₂ O		1,6 ± 0,1	1,6 ± 0,4	1,5 ± 0,1	2,6 ± 0,1
PVDF blanco		2.0 ± 0.2	1.1 ± 0.4	1.9 ± 0.4	3.2 ± 0.1
PVDF/ 0.5% NPs SnO ₂		2.7 ± 0.4	1.7 ± 0.1	2.3 ± 0.9	1.7 ± 0.5
PVDF/0.5% SnO ₂ -C		3.2 ± 0.8	1.9 ± 0.1	0.7 ± 0.2	1.6 ± 0.1

Tabla 5.7: Efecto fototérmico para membranas PVDF sintetizadas y modificadas con NP's, medido con cámara infrarroja.

Muestra ↓	DT ± dT (°C)			
Irradiación →	UVC	UVA	UVA-Vis	Vis
H2O	1,6 ± 0,1	1,6 ± 0,4	2,2 ± 0,1	2,0 ± 0,5
PVDF blanco	1.4 ± 1.9	1.8 ± 1.8	1.9 ± 0.4	3.2 ± 0.1
PVDF/ 0.5% NPs SnO₂	3.5 ± 0.7	3.1 ± 1.1	3.8 ± 1.48	1.7 ± 0.3
PVDF/0.5% SnO₂-C	4.5 ± 0.9	1.4 ± 0.4	0.6 ± 0.2	2.7 ± 0.3

Las mediciones realizadas con termocupla (Tabla 5.6) revelan que las membranas modificadas tienen un efecto fototérmico que contribuye al aumento de la temperatura de la solución acuosa, en particular, bajo la radiación UVA-Vis, PVDF NP's SnO₂ es superior a PVDF blanco con 0,4 1,9°C mayor. Sin embargo, las membranas con SnO₂-C presentaron una disminución de aproximadamente 0,8 1,6°C con respecto al agua, lo cual se asocia a un nulo efecto fototérmico por la menor área activa de las nanopartículas comerciales y, debido a su valor de $E_g = 4,08 \text{ eV}$ que se alcanza en longitudes de ondas desplazadas hacia las longitudes de onda UVC. Mas aún, para esta longitud de onda las SnO₂-C presentan un aumento de 1,6°C de la solución (Tabla 5.6) y de 2,9°C en la superficie (Tabla 5.7) respecto al aumento del agua.

Por otro lado, las mediciones con cámara infrarroja (Tabla 5.7) muestran incrementos de temperatura mayores en comparación con las termocuplas, por ejemplo, al restar el aumento de temperatura del agua, las membranas PVDF NP's SnO₂ bajo UVA-Vis aumenta 1,6°C y las membranas PVDF SnO₂-C 2,9°C bajo luz UVC. Estos aumentos de temperatura entre las mediciones con cámara infrarroja y termocuplas, sugieren que el efecto fototérmico es local, lo cual podría tener un impacto positivo en contrarrestar la TP.

Comparando los resultados con los presentados en la Sección 5.1.5 de los efectos fototérmicos de las NP's, para UVA-Vis, en las membranas se aprecia un efecto fototérmico de 3,2 y 2,4°C menor en la temperatura de la solución acuosa para PVDF NP's SnO₂ y PVDF SnO₂-C, respectivamente. Este comportamiento ocurre según lo demostrado en las caracterizaciones de las membranas, que muestra la alta distribución de nanopartículas en la sección transversal de la membrana, lo que implica que no reciben una radiación directa de las diferentes longitudes de onda, a diferencia de las nanopartículas depositadas en la superficie de la membrana.

No obstante, a excepción de la longitud de onda UVC donde las NP's SnO₂-C alcanzan su *energy bandgap*, por lo que tienen su mejor desempeño fototérmico, las membranas modificadas con NP's SnO₂ superan en rendimiento fototérmico superficial (Tabla 5.7) a las de SnO₂-C en las longitudes de onda UVA, UVA-Vis, en 1,7 y 3,2°C, respectivamente. Este fenómeno podría relacionarse con el tamaño de partícula más reducido de las NP's SnO₂ y la mayor aglomeración por parte de las NP's comerciales, lo que resulta en una mayor área activa de las nanopartículas sintetizadas y, por ende, un mayor impacto en el aumento de temperatura de la membrana.

En lo que respecta a la membrana PVDF en blanco, cuando se expone a la irradiación de interés en la región UVA-Vis, no experimenta un incremento fototérmico significativo. Esto se evidencia en la Tabla 5.6, donde la temperatura del agua destilada es de $1,5 \pm 0,1^{\circ}\text{C}$, mientras que la del PVDF en blanco es de $1,9 \pm 0,4^{\circ}\text{C}$, y ambas temperaturas se encuentran en un rango de medición similar. Este resultado se alinea con las expectativas, ya que la membrana PVDF sin nanopartículas no presenta capacidad fototérmica para retener el calor [21].

En resumen, la incorporación de nanopartículas en las membranas genera un efecto fototérmico, aunque este es significativamente menor que el efecto observado en las nanopartículas por sí mismas antes de su incorporación, principalmente debido a la estructura de las membranas y su distribución tal como se muestra en las caracterizaciones. Bajo la irradiación de luz solar simulada, se destaca que las membranas con NP's de SnO_2 exhiben un efecto superficial mucho más pronunciado en comparación con las nanopartículas comerciales, principalmente por tener mayor área superficial activa.

5.4. Resultados de permeabilidad en MD

La Figura 5.7 representa la variación del flux a lo largo del tiempo, mientras que la Tabla 5.8 proporciona los resultados del flux promedio para cada una de las membranas PVDF en las pruebas de permeabilidad con agua destilada. En primer lugar, la membrana comercial *Merck* exhibe un rendimiento notablemente superior con un flujo de permeabilidad de $9,25 \text{ (Kg/m}^2\text{h)}$, respecto a la membrana sintetizada. Esto se debe a que su porosidad es mayor en toda su superficie, a diferencia de las membranas sintetizadas mediante el método NIPS (Sección 5.2.3) y el carácter hidrofílico de las membranas modificadas por los ángulos de contacto mencionados en la Sección 5.2.5 ($89,75^{\circ}$ y $68,14^{\circ}$ para PVDF $\text{SnO}_2\text{-C}$ y NP's SnO_2 , respectivamente).

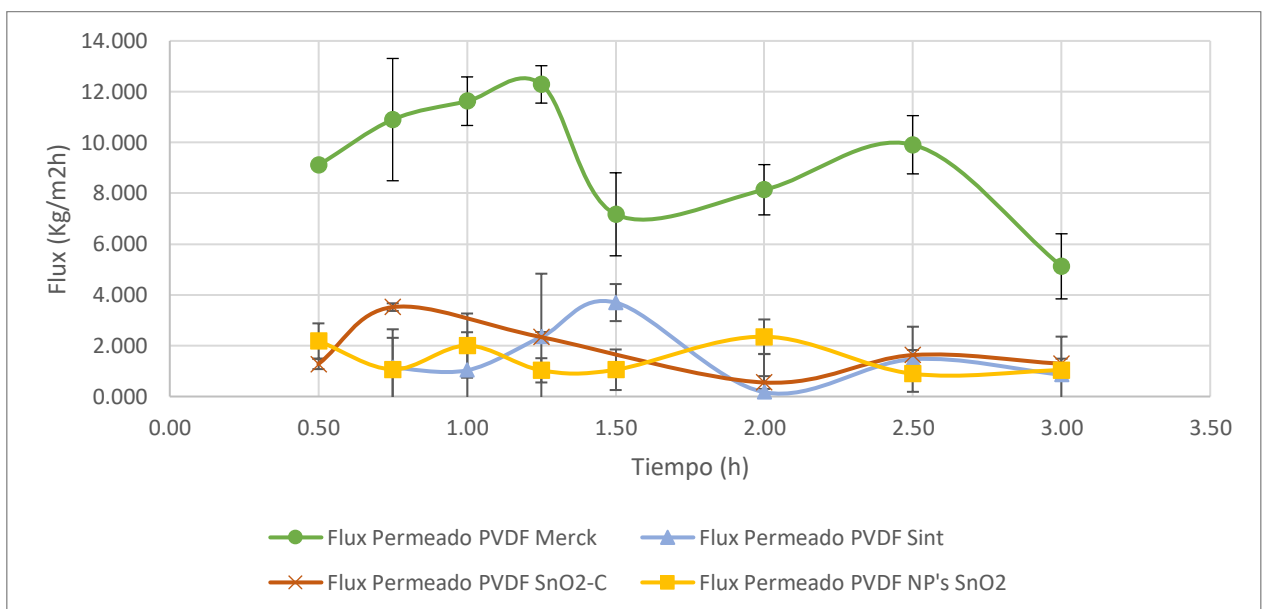


Figura 5.7: Flux promedio de permeabilidad para distintas membranas PVDF.

Con respecto, a las membranas PVDF blanco y modificadas con NP's SnO_2 y $\text{SnO}_2\text{-C}$ se obtienen permeabilidades similares, donde se puede ver que la incorporación de NP's no tiene un mayor efecto en su permeabilidad en comparación a la membrana blanco.

Tabla 5.8: Resultados de permeabilidad para distintas membranas PVDF.

Membrana	Flux (Kg/m ² h)
PVDF Merck	9,25 ± 0,11
PVDF Sint	1,81 ± 0,09
PVDF SnO ₂ -C	1,83 ± 0,03
PVDF NP's SnO ₂	1,37 ± 0,68

5.5. Resultados pruebas de desalinización en MD

A continuación, en la Figura 5.8 y en la Figura 5.9, se muestran los resultados de desalinización en el tiempo para las membranas comerciales *Merck* y para las membranas modificadas con NP's con una solución de NaCl 3,5 wt% en oscuridad y bajo una longitud de onda de onda de UVA-Vis, respectivamente.

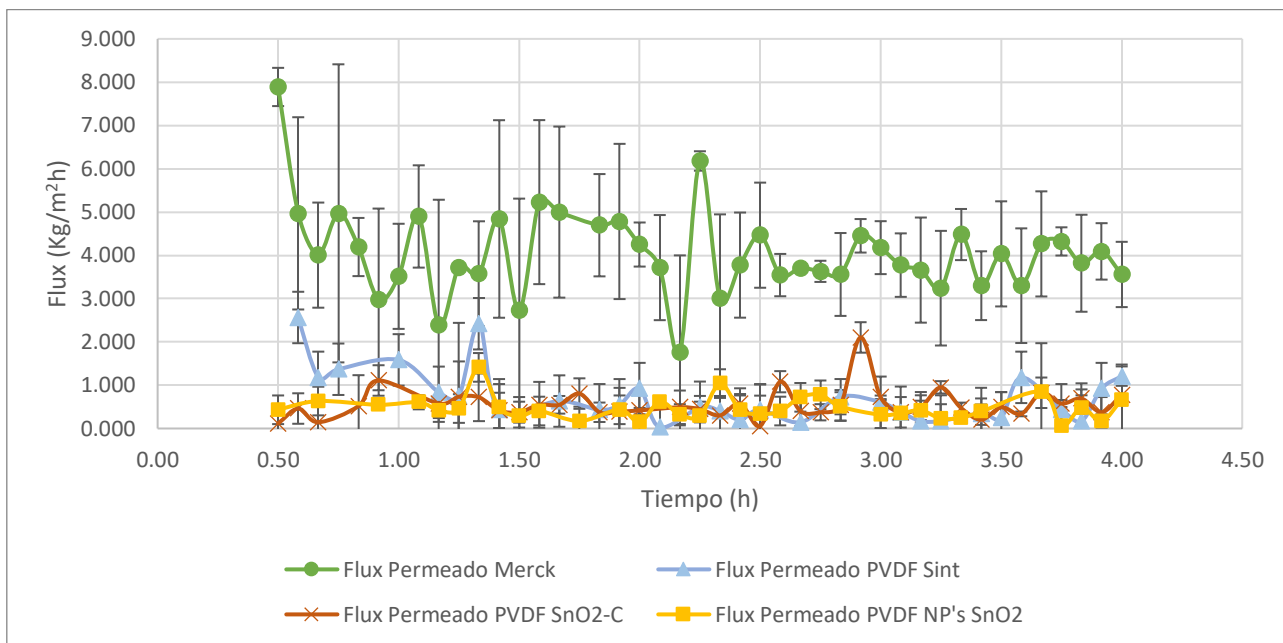


Figura 5.8: Flux promedio de distintas membranas PVDF para desalinización en oscuridad.

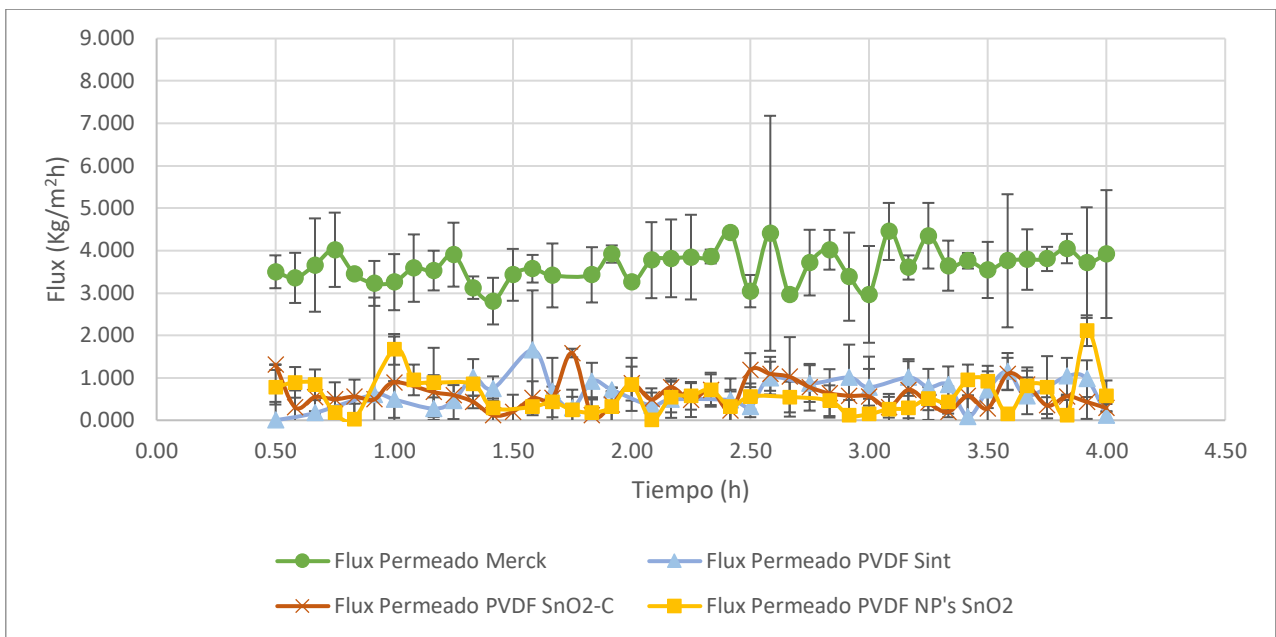


Figura 5.9: Flux promedio de distintas membranas PVDF para desalinización en luz UVA-vis.

Tabla 5.9: Resumen flux de permeado y rechazo de sales en desalinización para diferentes membranas PVDF junto a respectivas permeabilidades.

Tipo Membrana ↓	Desalinización			Rechazo	
	Permeabilidad (Kg/m ² h)	Oscuridad (Kg/m ² h)	UVA - vis (Kg/m ² h)	Oscuridad	UVA-vis
PVDF Merck	9,25 ± 0,11	4,02 ± 0,27	3,62 ± 0,53	99,9 ± 0,0%	99,9 ± 0,0%
PVDF Blanco	1,81 ± 0,09	0,75 ± 0,04	0,72 ± 0,03	99,8 ± 0,2%	99,9 ± 0,1%
PVDF SnO ₂ -C	1,83 ± 0,03	0,54 ± 0,19	0,61 ± 0,05	99,9 ± 0,0%	99,9 ± 0,1%
PVDF NP's SnO ₂	1,37 ± 0,68	0,49 ± 0,23	0,59 ± 0,12	99,9 ± 0,0%	99,9 ± 0,1%

En los resultados de la Tabla 5.9, se observa que el rendimiento en desalinización, en comparación con los flux de permeabilidad, disminuye al utilizar flujos de salmuera. En la literatura se menciona que los flujos con concentraciones de sal reducen el flujo en comparación con el agua destilada debido a la incrustación de sales en los poros y la mojabilidad del poro de la membrana, entre otros factores [87].

La diferencia en el flujo entre las membranas comerciales y las membranas modificadas se puede explicar principalmente por la hidrofiliicidad de las membranas relacionado al ángulo de contacto (Sección 5.2.5), que está relacionada con las características de las nanopartículas incorporadas y con la porosidad reducida de las membranas que implica en menor transferencia de masa (Sección 5.2.3). Estas características resultan en una disminución de la permeabilidad [88], [89]. Además, la hidrofiliicidad de las membranas puede dar lugar a un *wetting* parcial de los poros en lugar de un mojado completo durante el tiempo de operación de la prueba de MD. Esto resultaría en una menor área de interfaz disponible para la evaporación y, por lo tanto, en una reducción del *flux* de permeado [90]. Dado que la membrana PVDF NP's SnO₂ se muestra como la más hidrofílica, como se detalla en la Sección 5.2.5, esto explicaría el rendimiento inferior en la desalinización en comparación con las otras membranas (consultar la Tabla 5.9).

En cuanto al impacto de la irradiación con longitud de onda de UVA-Vis, se observa que la membrana blanco no experimenta cambios significativos, lo cual es coherente a los efectos fototérmicos discutidos en la Sección 5.3. Sin embargo, las membranas modificadas con nanopartículas muestran un ligero incremento en el flujo de desalinización de aproximadamente 0,1 Kg/m²h para ambas membranas, lo cual concuerda con el efecto fototérmico local de las membranas mencionado en la Sección 5.3. Es importante destacar que el efecto fototérmico no alcanza a superar el flux de desalinización de la membrana blanco el cual es, aproximadamente, 0,2 Kg/m²h mayor en oscuridad y 0,1 Kg/m²h mayor bajo irradiación. Esta disminución de permeabilidad con respecto a la membrana PVDF blanco se puede asociar nuevamente a la porosidad de las membranas y a la aglomeración de nanopartículas en los poros (Sección 5.2.3) que puede disminuir la transferencia de masa.

Finalmente, se destaca que el rechazo de sales es cercano al 100% en todos los casos. Esto condice con lo mencionado en la literatura donde el proceso MD se destaca por su obtención de agua ultra pura [9].

5.6. Resultados de efecto fototérmico membranas de desalinización en MD

En la Tabla 5.10 se aprecian las diferencias de temperatura entre la entrada y la salida del permeado. Se observa que todas las membranas, cuando son sometidas a la irradiación UVA-Vis, experimentan un incremento en la diferencia de temperatura en relación a la oscuridad, la cual permanece relativamente constante con el transcurso del tiempo. Este aumento de temperatura es coherente con la transferencia de calor por conducción a través de la membrana, teniendo en cuenta la amplia distribución de nanopartículas en las secciones transversales de las membranas.

Tabla 5.10: Diferencia de temperatura de entrada y salida de flujo de permeado de módulo MD para las distintas membranas PVDF medidas con termocuplas.

		ΔT_0 (°C)	ΔT_f (°C)
PVDF Merck	oscuridad	8,95 ± 0,07	9,45 ± 0,07
	UVA - vis	9,45 ± 0,07	9,20 ± 0,00
PVDF Sint	oscuridad	11,45 ± 0,21	11,50 ± 0,42
	UVA - vis	11,55 ± 0,21	11,95 ± 0,49
PVDF SnO ₂ -C	oscuridad	10,65 ± 0,21	10,60 ± 0,14
	UVA - vis	11,20 ± 0,00	11,05 ± 0,35
PVDF NP's SnO ₂	oscuridad	10,10 ± 0,28	10,45 ± 0,07
	UVA - vis	11,20 ± 0,71	11,35 ± 0,35

También es importante destacar que el ΔT en la membrana blanco no experimenta una variación significativa entre condiciones de oscuridad y exposición a la luz UVA-Vis. Por otro lado, en las membranas modificadas, se observa un incremento de aproximadamente 1°C, lo que confirma la influencia del efecto fototérmico en la superficie de estas membranas.

La Tabla 5.11 presenta las temperaturas superficiales de las membranas al comienzo y después de 4 horas de proceso, como se ejemplifica en la Figura 5.10. Los resultados de estas mediciones revelan que bajo la irradiación UVA-Vis, se observa un aumento en la temperatura superficial, en comparación con las mediciones en oscuridad. Además, entre el inicio y el final, en UVA-Vis, hay un aumento de temperatura aproximado de 1°C, lo cual indica que el calor localizado aumenta en el tiempo. Esto confirma que el efecto fototérmico es local y ejerce un impacto en la solución en contacto con la membrana.

Tabla 5.11: Temperatura inicial y final superficial de membranas PVDF en módulo MD medidas con cámara infrarroja.

		T_0 (°C)	T_f (°C)
PVDF Merck	Oscuridad	44,55 ± 0,49	45,35 ± 1,34
	UVA-Vis	46,65 ± 0,07	47,45 ± 0,07
PVDF	Oscuridad	44,60 ± 0,57	44,55 ± 0,07
	UVA-Vis	46,75 ± 0,92	47,50 ± 0,42
PVDF SnO ₂ -C	Oscuridad	44,15 ± 0,35	44,00 ± 1,13
	UVA-Vis	46,80 ± 0,42	47,25 ± 0,49

PVDF NP's SnO ₂	Oscuridad	43,90 ± 0,14	44,20 ± 0,14
	UVA-Vis	46,70 ± 0,71	47,10 ± 0,00

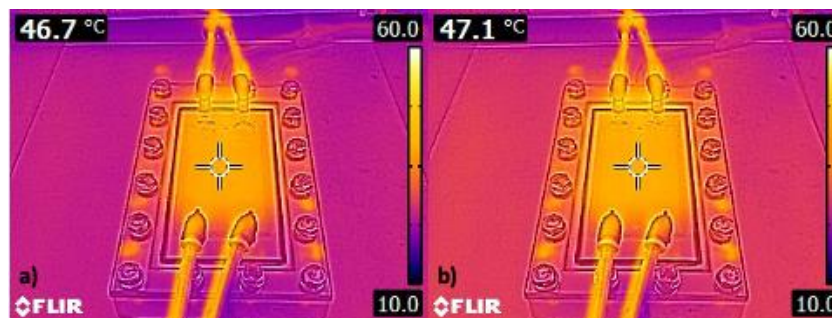


Figura 5.10: Ejemplo con membrana PVDF NP's SnO₂ de medición con cámara infrarroja bajo irradiación UVA-Vis. a) estado inicial, b) 4 horas de exposición.

De los resultados de la Tabla 5.11 se puede ver que las membranas SnO₂-C y la membrana PVDF tienen un aumento en la temperatura inicial y final similar de, aproximadamente 2°C al ser irradiados, mientras que las membranas NP's SnO₂ muestran una diferencia aproximada de 3°C. Esto se vuelve a explicar por el diámetro y aglomeraciones de las nanopartículas, donde las NP's SnO₂ presentan una mayor área superficial activa, que implica un mayor desempeño fototérmico.

En resumen, se confirma el efecto fototérmico superficial de las membranas modificadas bajo luz UVA-Vis mediante las mediciones realizadas con la cámara infrarroja, las cuales revelan variaciones de temperatura de entre 2 y 3 °C, sin embargo, es importante considerar que la irradiación por sí misma aumenta la temperatura de la membrana y solución. Además, las mediciones de flujo mediante termocupla confirman que el efecto fototérmico de las membranas contribuye a un aumento de temperatura de aproximadamente 1°C en el transcurso de 4 horas de experimento. Estas variaciones de temperatura son relativamente bajas, y se deben principalmente al nulo efecto fototérmico de las nanopartículas. Se deben dedicar esfuerzos en mejorar el efecto fototérmico de las nanopartículas en las membranas de PVDF, ya sea mediante la síntesis y dispersión de las NP's, como en la irradiación de longitudes de onda con una mayor activación del efecto fotoactivo de las NP's, como radiación UVC.

Capítulo 6: Conclusiones

Este estudio analizó el rendimiento de desalinización de membranas PVDF blancas y modificadas con NP's SnO₂ y SnO₂-C, comparándolas con membranas comerciales. Se llevó a cabo la síntesis y caracterización de las nanopartículas y membranas, evaluando su morfología, propiedades hidrofóbicas y fototérmicas para entender cómo las modificaciones afectan la recuperación de agua en procesos MD.

En primer lugar, fue posible sintetizar y caracterizar nanopartículas de óxido de estaño, comprobando sus características químicas, morfológicas y fototérmicas. Los análisis químicos corroboraron las fases cristalinas tanto de las NP's comerciales y sintetizadas de SnO₂ correspondientes a estructura tetragonal casiterita. También, los análisis SEM/TEM determinaron la distribución de diámetros promedio de 29,74 nm para NP's SnO₂-C y 4,16 nm para NP's SnO₂. Del análisis DRS, se obtuvieron valores de E_g de 4,08 y 3,89 eV para NP's SnO₂-C y NP's SnO₂, respectivamente, lo que indica que absorben luz en el rango de luz 304 y 318 nm cada una, correspondiente al límite del rango UVA, mostrando un corrimiento hacia el azul respecto a valores reportados en la literatura. El ángulo de contacto de las NP's indicó el carácter hidrofílico de las NP's SnO₂-C y NP's SnO₂, con valores de 15,87° y 49,15°, respectivamente. Por otro lado, se evaluó el efecto fototérmico de las NP's en suspensión en una solución acuosa, obteniendo significativos aumentos de temperatura con respecto al agua de las NP's SnO₂-C y NP's SnO₂ para las longitudes de onda UVC (1,7 y 3,3°C, respectivamente) y para UVA-Vis (1,8 y 3,4°C, respectivamente). Mientras que para UVA un aumento de 1,1 y 1,9°C respectivamente. Las menores variaciones se alcanzaron en el rango de luz visible donde hubo un efecto menor a 0,7°C. De esta forma se concluye que el mejor efecto fototérmico de las NP's es bajo la irradiación de luz UVA-Vis, por lo que se decidió evaluar membranas sintetizadas con una concentración de 0,5% p/p de NP's bajo oscuridad y el rango de luz UVA-Vis.

Las membranas PVDF fueron sintetizadas mediante el método de inversión de fases por no solvente y fueron caracterizadas química, morfológica y fototérmicamente. Mediante el análisis DRX, se corroboró la incorporación de las NP's de SnO₂ en las membranas. Además, las micrografías SEM superficiales y transversal indican que todas las membranas PVDF mantuvieron la morfología típica de las membranas sintetizadas por el método NIPS. De los análisis SEM-EDX de las membranas, se concluyó que ambas membranas presentan una dispersión uniforme de NP's. Sin embargo, las SnO₂-C presenta mayores aglomeraciones en la sección superficial, mientras que las NP's SnO₂ mayores aglomeraciones en la sección transversal. También se evidencia que ambas membranas sintetizadas presentan una alta dispersión de NP's en el corte transversal lo cual podría influir en la formación de poros y en la activación fototérmica de las nanopartículas. La porosidad de las membranas sintetizadas fue determinada, como también fue medida la porosidad de una membrana comercial *Merck* (80,24%) como punto de comparación con las membranas utilizadas en el mercado, concluyendo que la incorporación de NP's disminuye levemente la porosidad de la membrana blanco (77,91%), teniendo para NP's SnO₂-C y NP's SnO₂ valores de 76,49 y 76,91%, respectivamente. Esta disminución podría tener un efecto negativo en la transferencia de masa. Mediante un análisis AFM de la topología, se concluyó que la rugosidad disminuye al incorporar las NP's. Se observó que la rugosidad disminuyó más notoriamente para las NP's SnO₂ (25,53 nm) que para las SnO₂-C (53,97 nm), lo cual se relaciona al tamaño de las NP's que se incorporan en los valles de la membrana y las aglomeraciones en la superficie de las SnO₂-C, las cuales presentaron un diámetro mayor y más aglomeraciones superficiales.

Con respecto a la hidrofobicidad de las membranas, se determinó que la incorporación de las nanopartículas le otorga un carácter hidrofílico a la membrana, debido a la afinidad al agua del SnO₂ dada por su demostrada hidrofiliidad. La membrana *Merck*, presenta un claro carácter hidrofóbico con un ángulo de contacto de 109,36°, mientras que las membranas con NP's SnO₂-C y NP's SnO₂, muestran ángulos de 89,75 y 68,14°, respectivamente. Esto tiene un efecto negativo en la transferencia de masa en el proceso MD, por lo que es necesario dedicar esfuerzos en aumentar la hidrofobicidad de las membranas sintetizadas.

La evaluación del efecto fototérmico de las membranas sintetizadas y modificadas con NP's sumergidas en una solución acuosa mostró que las membranas tienen un efecto fototérmico superficial capaz de influir en la solución. Se observó que bajo la longitud de onda UVC, las membranas tuvieron su mayor aumento de temperatura siendo 1,6 y 1,1°C para NP's SnO₂-C y NP's SnO₂, respectivamente, con respecto al agua. Bajo luz UVA y luz visible, el efecto fototérmico fue casi nulo aumentando menos de 0,5°C la solución para ambas membranas. Sin embargo, para luz UVA-Vis, longitud de onda seleccionada para las pruebas experimentales, se obtuvo un aumento de 0,8°C para membranas PVDF NP's SnO₂ y un nulo efecto fototérmico para membranas SnO₂-C. Así, el efecto fototérmico de las nanopartículas al ser incorporadas en las membranas es significativamente menor que las NP's individualmente debido a la capa polimérica y a las altas distribuciones de Sn en las secciones transversales que implican que no reciban una radiación directa a diferencia de las NP's localizadas en la superficie. Con dichos resultados, se observa que las NP's SnO₂ tienen un mejor desempeño, el cual se atribuye principalmente a su menor diámetro y menores aglomeraciones superficiales lo que implica mayor área superficial activa.

Con base en los resultados de desempeño de desalinización, se ha confirmado la existencia de un efecto fototérmico superficial en las membranas sintéticas modificadas con NP's SnO₂-C y NP's SnO₂, capaz de influir en la temperatura de la solución incrementando en promedio 2 y 3°C, respectivamente, en el transcurso de 4 horas. Con respecto a los flujos de desalinización, se observó un leve incremento de flujo de permeado bajo la irradiación de luz UVA-Vis, aproximadamente 0,1 Kg/m²h, con respecto a los flujos en oscuridad. También es importante mencionar que los flujos, tanto las membranas con NP's SnO₂-C y NP's SnO₂, presentaron una caída con respecto a la membrana blanco, cerca de 0,2 Kg/m²h en oscuridad y 0,1 Kg/m²h bajo irradiación. Finalmente, se destaca que el rechazo de sales se mantiene cercano al 100%, manteniendo la característica de procesos de MD de obtención de agua ultrapura. Sin embargo, debido a los bajos incrementos de temperatura registrados, no se puede concluir que el efecto fototérmico de las membranas modificadas con nanopartículas de SnO₂ tenga un impacto significativo en la mitigación de la TP y, por ende, en la eficiencia de la desalinización por membrana.

Para mejorar los desempeños tanto en la desalinización como en los efectos fototérmicos, se proponen algunas soluciones:

1. **Modificación del método de síntesis:** se sugiere desarrollar un método de síntesis que permita lograr una mayor porosidad en las membranas, distribución superficial más uniforme de las NP's, menos dispersión transversal y reducción de aglomeraciones de estas. Esto permitiría concentrar de manera más efectiva el efecto fototérmico en la superficie de la membrana y promover el transporte de masa a través de los poros gracias al aumento de la temperatura localizada y la consiguiente disminución de la TP.
2. **Mejora de la hidrofobicidad:** debido al carácter hidrofílico de las membranas sintetizadas, ocasionado por las nanopartículas utilizadas, se recomienda incorporar una

etapa posterior a la síntesis de las membranas y de las NP's para incorporar agentes que mejoren su hidrofobicidad y, por ende, aumenten el ángulo de contacto.

3. **Modificación de las temperaturas de los flujos:** dada la influencia que la diferencia de 30°C entre las temperaturas de alimentación y permeado pudo tener en la capacidad de desalinización del proceso, se propone aumentar dicha diferencia. Varios montajes experimentales de destilación por membrana han empleado valores de 60°C para la alimentación y 20°C para el permeado, lo que resulta en un ΔT de 40°C [10]. El aumento en ΔT podría potenciar la fuerza motriz y, en consecuencia, mejorar el rendimiento en la recuperación de agua, lo que posibilitaría la detección de diferencias más evidentes entre las membranas modificadas, las blancas y las comerciales.
4. **Tiempos de operación mayores:** Prolongar los tiempos de operación puede ofrecer una visión más precisa de los efectos fototérmicos de las membranas en la reducción de la TP y, al mismo tiempo, permitir el estudio del comportamiento del *wetting* de los poros en operaciones de mayor duración.
5. **Evaluar rendimiento bajo diferentes longitudes de onda:** de acuerdo a los resultados presentados en las evaluaciones fototérmicas y las energías de banda prohibidas obtenidas, se estima que las membranas modificadas pueden tener un mejor desempeño fototérmico y, por consecuencia, mejor transferencia de masa bajo la longitud de onda UVC.

Aplicar estas recomendaciones podrían ayudar a optimizar el proceso de desalinización y maximizar el efecto fototérmico de las membranas modificadas.

Capítulo 7: Bibliografía

- [1] Y. Zhang *et al.*, ‘Titanium nitride nanoparticle embedded membrane for photothermal membrane distillation’, *Chemosphere*, vol. 256, Oct. 2020, doi: 10.1016/j.chemosphere.2020.127053.
- [2] A. S. Richey *et al.*, ‘Quantifying renewable groundwater stress with GRACE’, *Water Resour Res*, vol. 51, no. 7, pp. 5217–5238, Jul. 2015, doi: 10.1002/2015WR017349.
- [3] G. He *et al.*, ‘Energy-water security challenge: Impact of energy production on water sustainable developments in Northwest China in 2017 and 2030’, *Science of The Total Environment*, vol. 766, p. 144606, Apr. 2021, doi: 10.1016/J.SCITOTENV.2020.144606.
- [4] M. Elimelech and W. A. Phillip, ‘The future of seawater desalination: Energy, technology, and the environment’, *Science (1979)*, vol. 333, no. 6043, pp. 712–717, Aug. 2011, doi: 10.1126/SCIENCE.1200488/SUPPL_FILE/ELIMELECH.SOM.PDF.
- [5] N. Ghaffour, J. Bundschuh, H. Mahmoudi, and M. F. A. Goosen, ‘Renewable energy-driven desalination technologies: A comprehensive review on challenges and potential applications of integrated systems’, *Desalination*, vol. 356, pp. 94–114, Jan. 2015, doi: 10.1016/J.DESAL.2014.10.024.
- [6] A. Deshmukh *et al.*, ‘Membrane distillation at the water-energy nexus: limits, opportunities, and challenges’, *Energy Environ Sci*, vol. 11, no. 5, pp. 1177–1196, May 2018, doi: 10.1039/C8EE00291F.
- [7] 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. Elsevier B.V., Aug. 01, 2021. doi: 10.1016/j.scitotenv.2021.146585.
- [8] L. M. Camacho *et al.*, ‘Advances in membrane distillation for water desalination and purification applications’, *Water (Switzerland)*, vol. 5, no. 1, pp. 94–196, 2013, doi: 10.3390/w5010094.
- [9] A. Alkhudhiri, N. Darwish, and N. Hilal, ‘Membrane distillation: A comprehensive review’, *Desalination*, vol. 287. pp. 2–18, Nov. 15, 2012. doi: 10.1016/j.desal.2011.08.027.
- [10] K. W. Lawson and D. R. Lloyd, ‘Membrane distillation’, *J Memb Sci*, vol. 124, no. 1, pp. 1–25, Feb. 1997, doi: 10.1016/S0376-7388(96)00236-0.
- [11] A. Politano *et al.*, ‘Photothermal Membrane Distillation for Seawater Desalination’, *Advanced Materials*, vol. 29, no. 2, Jan. 2017, doi: 10.1002/adma.201603504.
- [12] A. Anvari, A. Azimi Yancheshme, K. M. Kekre, and A. Ronen, ‘State-of-the-art methods for overcoming temperature polarization in membrane distillation process: A review’, *Journal of Membrane Science*, vol. 616. Elsevier B.V., Dec. 15, 2020. doi: 10.1016/j.memsci.2020.118413.
- [13] A. Politano, G. Di 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, Feb. 2019, doi: 10.1016/j.desal.2018.03.006.
- [14] N. S. Fuzil *et al.*, ‘A review on photothermal material and its usage in the development of photothermal membrane for sustainable clean water production’, *Desalination*, vol. 517, p. 115259, Dec. 2021, doi: 10.1016/J.DESAL.2021.115259.

- [15] X. Wu, S. Cao, D. Ghim, Q. Jiang, S. Singamaneni, and Y. S. Jun, ‘A thermally engineered polydopamine and bacterial nanocellulose bilayer membrane for photothermal membrane distillation with bactericidal capability’, *Nano Energy*, vol. 79, Jan. 2021, doi: 10.1016/j.nanoen.2020.105353.
- [16] D. Ghim, X. Wu, M. Suazo, and Y. S. Jun, ‘Achieving maximum recovery of latent heat in photothermally driven multi-layer stacked membrane distillation’, *Nano Energy*, vol. 80, Feb. 2021, doi: 10.1016/j.nanoen.2020.105444.
- [17] Y. Z. Tan, H. Wang, L. Han, M. B. Tanis-Kanbur, M. V. Pranav, and J. W. Chew, ‘Photothermal-enhanced and fouling-resistant membrane for solar-assisted membrane distillation’, *J Memb Sci*, vol. 565, pp. 254–265, Nov. 2018, doi: 10.1016/j.memsci.2018.08.032.
- [18] W. Pei *et al.*, ‘Removal and reutilization of metal ions on ZIF-67/GO membrane via synergistic photocatalytic-photothermal route’, *Appl Catal B*, vol. 282, Mar. 2021, doi: 10.1016/j.apcatb.2020.119575.
- [19] W. Huang *et al.*, ‘Three-dimensional hierarchical CuxS-based evaporator for high-efficiency multifunctional solar distillation’, *Nano Energy*, vol. 69, Mar. 2020, doi: 10.1016/j.nanoen.2020.104465.
- [20] Y. R. Chen, R. Xin, X. Huang, K. Zuo, K. L. Tung, and Q. Li, ‘Wetting-resistant photothermal nanocomposite membranes for direct solar membrane distillation’, *J Memb Sci*, vol. 620, Feb. 2021, doi: 10.1016/j.memsci.2020.118913.
- [21] 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, Mar. 2020, doi: 10.1016/j.desal.2019.114288.
- [22] Q. Huang, S. Gao, Y. Huang, M. Zhang, and C. Xiao, ‘Study on photothermal PVDF/ATO nanofiber membrane and its membrane distillation performance’, *J Memb Sci*, vol. 582, pp. 203–210, Jul. 2019, doi: 10.1016/j.memsci.2019.04.019.
- [23] 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’, *Desalination*, vol. 500, p. 114853, Mar. 2021, doi: 10.1016/J.DESAL.2020.114853.
- [24] A. García *et al.*, ‘Copper-modified polymeric membranes for water treatment: A comprehensive review’, *Membranes*, vol. 11, no. 2. MDPI AG, pp. 1–47, Jan. 01, 2021. doi: 10.3390/membranes11020093.
- [25] X. Gao *et al.*, ‘Near-Infrared-Light-Responsive Copper Oxide Nanoparticles as Efficient Theranostic Nanoagents for Photothermal Tumor Ablation’, *ACS Appl Bio Mater*, vol. 4, no. 6, pp. 5266–5275, Jun. 2021, doi: 10.1021/ACSABM.1C00410/ASSET/IMAGES/LARGE/MT1C00410_0006.JPEG.
- [26] Z. Lv *et al.*, ‘Antimony-Doped Tin Oxide Nanocrystals for Enhanced Photothermal Theragnosis Therapy of Cancers’, *Front Bioeng Biotechnol*, vol. 8, p. 556042, Jun. 2020, doi: 10.3389/FBIOE.2020.00673/BIBTEX.
- [27] J. Mella, ‘Desarrollo de membranas poliméricas modificadas por incorporación de nanopartículas fototérmicas para mitigación de polarización por temperatura en procesos de destilación por membrana’, 2022, Accessed: Sep. 24, 2023. [Online]. Available: <https://repositorio.uchile.cl/handle/2250/191706>
- [28] 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’, in *Advances in Membrane Technologies for Water Treatment:*

- Materials, Processes and Applications*, Elsevier Inc., 2015, pp. 239–285. doi: 10.1016/B978-1-78242-121-4.00008-3.
- [29] 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*, vol. 10, no. 6, pp. 1–18, Jun. 2020, doi: 10.3390/nano10061130.
- [30] E. Curcio and E. Drioli, ‘Membrane distillation and related operations - A review’, *Separation and Purification Reviews*, vol. 34, no. 1, pp. 35–86, 2005. doi: 10.1081/SPM-200054951.
- [31] Y. Yin, N. Jeong, and T. Tong, ‘The effects of membrane surface wettability on pore wetting and scaling reversibility associated with mineral scaling in membrane distillation’, *J Memb Sci*, vol. 614, p. 118503, Nov. 2020, doi: 10.1016/J.MEMSCI.2020.118503.
- [32] M. Rezaei, D. M. Warsinger, J. H. Lienhard V, M. C. Duke, T. Matsuura, and W. M. Samhaber, ‘Wetting phenomena in membrane distillation: Mechanisms, reversal, and prevention’, *Water Res*, vol. 139, pp. 329–352, Aug. 2018, doi: 10.1016/J.WATRES.2018.03.058.
- [33] O. R. Lokare, P. Ji, S. Wadekar, G. Dutt, and R. D. Vidic, ‘Concentration polarization in membrane distillation: I. Development of a laser-based spectrophotometric method for in-situ characterization’, *J Memb Sci*, vol. 581, pp. 462–471, Jul. 2019, doi: 10.1016/J.MEMSCI.2019.03.080.
- [34] A. S. Alsaadi, A. Alpatova, J. G. Lee, L. Francis, and N. Ghaffour, ‘Flashed-feed VMD configuration as a novel method for eliminating temperature polarization effect and enhancing water vapor flux’, *J Memb Sci*, vol. 563, pp. 175–182, Oct. 2018, doi: 10.1016/J.MEMSCI.2018.05.060.
- [35] A. Ali, F. Macedonio, E. Drioli, S. Aljlil, and O. A. Alharbi, ‘Experimental and theoretical evaluation of temperature polarization phenomenon in direct contact membrane distillation’, *Chemical Engineering Research and Design*, vol. 91, no. 10, pp. 1966–1977, Oct. 2013, doi: 10.1016/j.cherd.2013.06.030.
- [36] R. W. Schofield, A. G. Fane, and C. J. D. Fell, ‘HEAT AND MASS TRANSFER IN MEMBRANE DISTILLATION*’, 1987.
- [37] S. Santoro, A. H. Avci, A. Politano, and E. Curcio, ‘The advent of thermoplasmonic membrane distillation’, *Chem. Soc. Rev*, vol. 51, p. 6087, 2022, doi: 10.1039/d0cs00097c.
- [38] S. O. Olatunji and L. M. Camacho, ‘Heat and mass transport in modeling membrane distillation configurations: A review’, *Front Energy Res*, vol. 6, no. DEC, Dec. 2018, doi: 10.3389/FENRG.2018.00130/FULL.
- [39] M. Suleman, M. Asif, and S. Asad Jamal, ‘Temperature and concentration polarization in membrane distillation: a technical review’, 2021, doi: 10.5004/dwt.2021.27398.
- [40] Y. Wu and V. Calabrò, ‘Microporous Membranes in Membrane Distillation’, *Pure and Applied Chemistry*, vol. 58, no. 12, pp. 1657–1662, Jan. 1986, doi: 10.1351/PAC198658121657/MACHINEREAABLECITATION/RIS.
- [41] A. M. Eyal, K. Hajdu, B. Hazan, and D. Edelstein, ‘Pore formation, permeability, and permselectivity in porogen derived membranes’, *J Appl Polym Sci*, vol. 46, no. 9, pp. 1621–1629, Nov. 1992, doi: 10.1002/APP.1992.070460910.
- [42] S. Zare and A. Kargari, ‘Membrane properties in membrane distillation’, *Emerging Technologies for Sustainable Desalination Handbook*, pp. 107–156, Jan. 2018, doi: 10.1016/B978-0-12-815818-0.00004-7.

- [43] L. Eykens, K. De Sitter, C. Dotremont, L. Pinoy, and B. Van Der Bruggen, 'How to Optimize the Membrane Properties for Membrane Distillation: A Review', *Ind Eng Chem Res*, vol. 55, no. 35, pp. 9333–9343, Sep. 2016, doi: 10.1021/ACS.IECR.6B02226/ASSET/IMAGES/LARGE/IE-2016-02226C_0008.JPEG.
- [44] K.-Y. Law and H. Zhao, 'Terminologies and Definitions', *Surface Wetting*, pp. 123–133, 2016, doi: 10.1007/978-3-319-25214-8_6.
- [45] E. Guillen-Burrieza, A. Servi, B. S. Lalia, and H. A. Arafat, 'Membrane structure and surface morphology impact on the wetting of MD membranes', *J Memb Sci*, vol. 483, pp. 94–103, Jun. 2015, doi: 10.1016/J.MEMSCI.2015.02.024.
- [46] 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', *J Memb Sci*, vol. 405–406, pp. 185–200, Jul. 2012, doi: 10.1016/j.memsci.2012.03.008.
- [47] L. T. Huang, P. S. Hsu, C. Y. Kuo, S. C. Chen, and J. Y. Lai, 'Pore size control of PTFE membranes by stretch operation with asymmetric heating system', *Desalination*, vol. 233, no. 1–3, pp. 64–72, Dec. 2008, doi: 10.1016/J.DESAL.2007.09.028.
- [48] J. Zhang, N. Dow, M. Duke, E. Ostarcevic, J. De Li, and S. Gray, 'Identification of material and physical features of membrane distillation membranes for high performance desalination', *J Memb Sci*, vol. 349, no. 1–2, pp. 295–303, Mar. 2010, doi: 10.1016/J.MEMSCI.2009.11.056.
- [49] M. Khayet, T. Matsuura, J. I. Mengual, and M. Qtaishat, 'Design of novel direct contact membrane distillation membranes', *Desalination*, vol. 192, no. 1–3, pp. 105–111, May 2006, doi: 10.1016/J.DESAL.2005.06.047.
- [50] L. Eykens, K. De Sitter, C. Dotremont, L. Pinoy, and B. Van der Bruggen, 'Membrane synthesis for membrane distillation: A review', *Sep Purif Technol*, vol. 182, pp. 36–51, Jul. 2017, doi: 10.1016/J.SEPPUR.2017.03.035.
- [51] Mohamed Khayet and Takeshi Matsuura, 'Membrane Distillation: Principles and Applications', Amsterdam: Elsevier. Accessed: Oct. 28, 2023. [Online]. Available: <https://books.google.es/books?hl=es&lr=&id=5yzHdm8vOqMC&oi=fnd&pg=PP1&dq=Membrane+distillation:+principles+and+applications.+Amsterdam:+Elsevier%3B+2011.&ots=Dt-88PwLGU&sig=HMgRhnPkg5wpsRcXWZKlya4oBac#v=onepage&q=Membrane%20distillation%3A%20principles%20and%20applications.%20Amsterdam%3A%20Elsevier%3B%202011.&f=false>
- [52] J. M. Ortiz de Zárate, L. Peña, and J. I. Mengual, 'Characterization of membrane distillation membranes prepared by phase inversion', *Desalination*, vol. 100, no. 1–3, pp. 139–148, Jan. 1995, doi: 10.1016/0011-9164(96)00015-X.
- [53] 'La radiación solar - HelioEsfera'. Accessed: Oct. 28, 2023. [Online]. Available: <https://www.helioesfera.com/la-radiacion-solar/>
- [54] M. Bohm, I. Homér, H. Nilsson, and O. Norén, *Evaluation of the impact of different types of glazing on the thermal comfort*. 2002. Accessed: Oct. 22, 2023. [Online]. Available: <https://www.diva-portal.org/smash/get/diva2:959559/FULLTEXT01.pdf>
- [55] N. S. Fuzil *et al.*, 'A review on photothermal material and its usage in the development of photothermal membrane for sustainable clean water production', *Desalination*, vol. 517, p. 115259, Dec. 2021, doi: 10.1016/J.DESAL.2021.115259.

- [56] B. H. Jeong *et al.*, ‘Interfacial polymerization of thin film nanocomposites: A new concept for reverse osmosis membranes’, *J Memb Sci*, vol. 294, no. 1–2, pp. 1–7, May 2007, doi: 10.1016/J.MEMSCI.2007.02.025.
- [57] 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, Aug. 2015, doi: 10.1016/J.DESAL.2015.04.032.
- [58] J. Y. Xu, J. H. Zhou, and L. Miao, ‘SiO₂ Cryogel Dispersion in Organic Solvent for the Application as Transparent Heat Insulation Coating on PET’, *Materials Science Forum*, vol. 849, pp. 732–737, 2016, doi: 10.4028/WWW.SCIENTIFIC.NET/MSF.849.732.
- [59] P. Chetri and A. Choudhury, ‘Investigation of optical properties of SnO₂ nanoparticles’, *Physica E Low Dimens Syst Nanostruct*, vol. 47, pp. 257–263, Jan. 2013, doi: 10.1016/J.PHYSE.2012.11.011.
- [60] P. W. P. W. Atkins and D. F. D. F. Shriver, ‘Inorganic Chemistry’, *W. H Freeman*, vol. 5 ed., 2010.
- [61] J. C. Correa and C. D. Aguirre, ‘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. Accessed: Oct. 05, 2023. [Online]. Available: <https://repositorio.utp.edu.co/server/api/core/bitstreams/a1a00e66-f4d5-4357-9e4d-e009c37527c1/content>
- [62] L. Yang and B. Kruse, ‘Revised Kubelka–Munk theory. I. Theory and application’, *JOSA A, Vol. 21, Issue 10, pp. 1933-1941*, vol. 21, no. 10, pp. 1933–1941, Oct. 2004, doi: 10.1364/JOSAA.21.001933.
- [63] R. López and R. Gómez, ‘Band-gap energy estimation from diffuse reflectance measurements on sol-gel and commercial TiO₂: a comparative study’, doi: 10.1007/s10971-011-2582-9.
- [64] 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, no. 23, pp. 6814–6817, Dec. 2018, doi: 10.1021/ACS.JPCLETT.8B02892/SUPPL_FILE/JZ8B02892_LIVESLIDES.MP4.
- [65] B. J. Inkson, ‘Scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM) for materials characterization’, *Materials Characterization Using Nondestructive Evaluation (NDE) Methods*, pp. 17–43, Jan. 2016, doi: 10.1016/B978-0-08-100040-3.00002-X.
- [66] R. by P. D. Brown, ‘Transmission Electron Microscopy-A Textbook for Materials Science, by David B. Williams and C. Barry Carter’, *Microscopy and Microanalysis*, vol. 5, no. 6, pp. 452–453, Nov. 1999, doi: 10.1017/S1431927699990529.
- [67] M. Faraldos and C. Goberna, ‘Técnicas de análisis y caracterización de materiales’, pp. 1–1052, 2021, Accessed: Oct. 19, 2023. [Online]. Available: <https://elibro.net/es/lc/universidadcomplutense/titulos/191164>
- [68] M. Broglia *et al.*, ‘Synthesis and characterization of Pd membranes on alumina-modified porous stainless steel supports’, *Membranes (Basel)*, 2008, doi: 10.1016/j.desal.2009.01.004.
- [69] C. J. Wright and I. Armstrong, ‘The application of atomic force microscopy force measurements to the characterisation of microbial surfaces’, *SURFACE AND INTERFACE ANALYSIS Surf. Interface Anal*, vol. 38, pp. 1419–1428, 2006, doi: 10.1002/sia.2506.

- [70] T. Zhao and L. Jiang, 'Contact angle measurement of natural materials', *Colloids Surf B Biointerfaces*, vol. 161, pp. 324–330, Jan. 2018, doi: 10.1016/J.COLSURFB.2017.10.056.
- [71] M. Lira and R. Silva, 'Effect of Lens Care Systems on Silicone Hydrogel Contact Lens Hydrophobicity', *Eye Contact Lens*, vol. 43, no. 2, pp. 89–94, Mar. 2017, doi: 10.1097/ICL.0000000000000247.
- [72] P. Galera Gómez, 'ÁNGULOS DE CONTACTO. TENSIÓN SUPERFICIAL E INTERFACIAL | Oficina de Transferencia de Resultados de Investigación'. Accessed: Oct. 29, 2023. [Online]. Available: <https://www.ucm.es/otri/complutransfer-angulos-de-contacto-tension-superficial-e-interfacial#>
- [73] X. Cao, Y. C. Shu, Y. N. Hu, G. P. Li, and C. Liu, 'Integrated process of large-scale and size-controlled SnO₂ nanoparticles by hydrothermal method', *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, vol. 23, no. 3, pp. 725–730, Mar. 2013, doi: 10.1016/S1003-6326(13)62521-2.
- [74] M. C. Rosales V., 'Síntesis controlada de semiconductores metal-óxido nanoestructurados y su efecto en el tratamiento de aguas contaminadas por fotocatalisis heterogénea', 2020, Accessed: Nov. 28, 2023. [Online]. Available: <https://repositorio.uchile.cl/handle/2250/174206>
- [75] A. García *et al.*, 'Influence of TiO₂ nanostructures on anti-adhesion and photoinduced bactericidal properties of thin film composite membranes', *RSC Adv*, vol. 6, no. 86, pp. 82941–82948, Aug. 2016, doi: 10.1039/C6RA17999A.
- [76] M. Armendariz Ontiveros *et al.*, 'Anti-Biofouling and Desalination Properties of Thin Film Composite Reverse Osmosis Membranes Modified with Copper and Iron Nanoparticles', *Materials 2019, Vol. 12, Page 2081*, vol. 12, no. 13, p. 2081, Jun. 2019, doi: 10.3390/MA12132081.
- [77] A. Figoli *et al.*, 'Towards non-toxic solvents for membrane preparation: a review', *Green Chemistry*, vol. 16, no. 9, pp. 4034–4059, Aug. 2014, doi: 10.1039/C4GC00613E.
- [78] A. Eychemüller, U. Banin, S. Dehnen, A. Eichhöfer, J. F. Corrigan, and D. Fenske, 'Syntheses and Characterizations: 3.1 Semiconductor Nanoparticles', *Nanoparticles*, pp. 50–185, Dec. 2003, doi: 10.1002/3527602399.CH3A.
- [79] 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', *J Colloid Interface Sci*, vol. 448, pp. 130–139, Jun. 2015, doi: 10.1016/J.JCIS.2015.01.083.
- [80] P. Van Viet, C. M. Thi, and L. Van Hieu, 'The High Photocatalytic Activity of SnO₂ Nanoparticles Synthesized by Hydrothermal Method', *J Nanomater*, vol. 2016, 2016, doi: 10.1155/2016/4231046.
- [81] Z. Li, W. Shen, X. Zhang, L. Fang, and X. Zu, 'Controllable growth of SnO₂ nanoparticles by citric acid assisted hydrothermal process', *Colloids Surf A Physicochem Eng Asp*, vol. 327, no. 1–3, pp. 17–20, Sep. 2008, doi: 10.1016/J.COLSURFA.2008.05.043.
- [82] T. Yumak and A. Sinağ, 'Detailed characterization of hydrothermally synthesized SnO₂ nanoparticles', *J Nanosci Nanotechnol*, vol. 11, no. 10, pp. 9039–9041, 2011, doi: 10.1166/JNN.2011.3484.
- [83] L. F. Dumée, S. Gray, M. Duke, K. Sears, J. Schütz, and N. Finn, 'The role of membrane surface energy on direct contact membrane distillation performance', *Desalination*, vol. 323, pp. 22–30, Aug. 2013, doi: 10.1016/J.DESAL.2012.07.012.

- [84] D. Hou, H. Fan, Q. Jiang, J. Wang, and X. Zhang, 'Preparation and characterization of PVDF flat-sheet membranes for direct contact membrane distillation', *Sep Purif Technol*, vol. 135, no. 1, pp. 211–222, Oct. 2014, doi: 10.1016/J.SEPPUR.2014.08.023.
- [85] R. Kumar, M. Ahmed, G. Bhadrachari, A. Al-Missri, and J. P. Thomas, 'The effect of chemistry of nanoparticle modifier groups on the PVDF membranes for membrane distillation', *Chemical Engineering Research and Design*, vol. 164, pp. 1–10, Dec. 2020, doi: 10.1016/J.CHERD.2020.09.022.
- [86] D. Sun, M. Q. Liu, J. H. Guo, J. Y. Zhang, B. B. Li, and D. Y. Li, 'Preparation and characterization of PDMS-PVDF hydrophobic microporous membrane for membrane distillation', *Desalination*, vol. 370, pp. 63–71, Aug. 2015, doi: 10.1016/J.DESAL.2015.05.017.
- [87] M. Kabsch-Korbutowicz, K. Majewska-Nowak, and T. Winnicki, 'Analysis of membrane fouling in the treatment of water solutions containing humic acids and mineral salts', *Desalination*, vol. 126, no. 1–3, pp. 179–185, Nov. 1999, doi: 10.1016/S0011-9164(99)00172-1.
- [88] Z. Li *et al.*, 'Control over the Hydrophilicity in the Pores of Covalent Organic Framework Membranes for High-Flux Separation of Dyes from Water', *ACS Appl Nano Mater*, vol. 5, no. 12, pp. 17632–17639, Dec. 2022, doi: 10.1021/ACSANM.2C03392/ASSET/IMAGES/LARGE/AN2C03392_0004.JPEG.
- [89] M. Gryta, 'The study of performance of polyethylene chlorinetrifluoroethylene membranes used for brine desalination by membrane distillation', *Desalination*, vol. 398, pp. 52–63, Nov. 2016, doi: 10.1016/J.DESAL.2016.07.021.
- [90] M. R. Rahimpour and M. A. Esmailbeig, 'Membrane Wetting in Membrane Distillation', *Current Trends and Future Developments on (Bio-) Membranes: Membrane Desalination Systems: The Next Generation*, pp. 143–174, Jan. 2019, doi: 10.1016/B978-0-12-813551-8.00006-1.

Anexo A: Curvas de calibración

A.1. Curva de calibración alimentación

El flujo de alimentación es medido con el conductímetro *MW306 MAX* a 50°C. La curva de calibración (Figura 7.1) es realizada con muestras de 500 – 40.000 ppm de NaCl como se muestra en la Tabla 7.1.

Tabla 7.1: Muestras para curva de calibración conductímetro *MW306 MAX* a 50°C.

NaCl (ppm)	EC ($\mu\text{S}/\text{cm}$)
500	1273
1000	2401
3000	6610
5000	10220
10000	20520
20000	39700
30000	58600
40000	77200

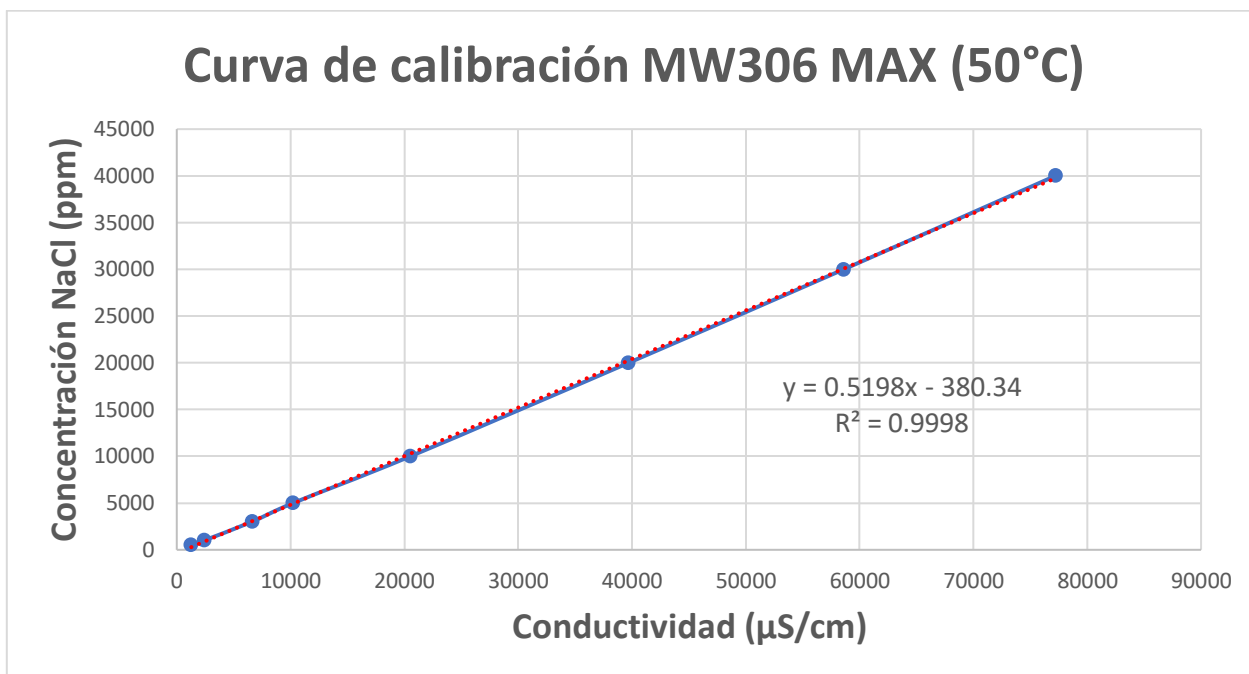


Figura 7.1: Curva de calibración *MW306 MAX* a 50°C.

A.2. Curva de calibración permeado

El flujo de alimentación es medido con el conductímetro *AD 331 EC meter* a 20°C. La curva (Figura 7.2) es realizada con muestras de 0 – 500 ppm de NaCl como se muestra en la Tabla 7.2.

Tabla 7.2: Muestras para curva de calibración conductímetro *AD 331 EC meter* a 20°C.

NaCl (ppm)	EC ($\mu\text{S}/\text{cm}$)
0	4,64
10	25,1
30	61,5
50	104,8
100	208
300	595
500	995

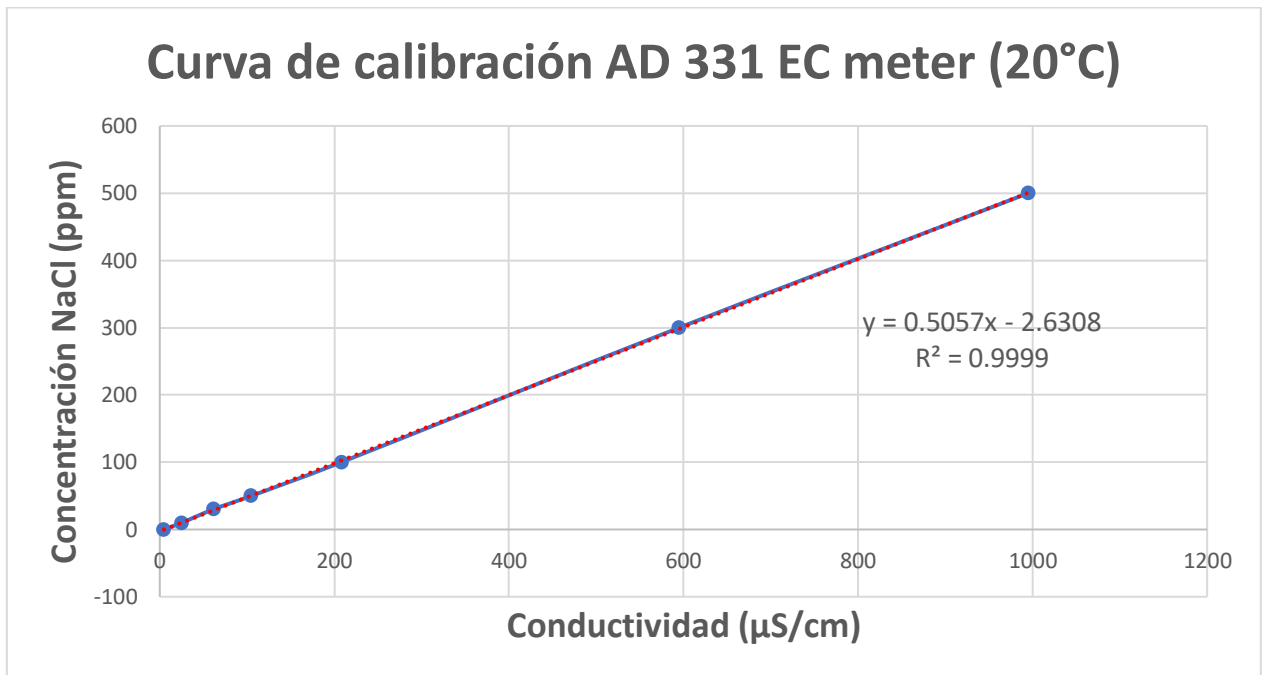


Figura 7.2: Curva de calibración conductímetro *AD 331 EC meter* a 20°C.

Anexo B: Cálculo de velocidades transversales

Utilizando un medidor digital se determinó el área transversal de alimentación y permeado ($A_{t,a}$ y $A_{t,p}$, respectivamente) obteniendo:

$$A_{t,a} = 2,9 \text{ cm}^2$$
$$A_{t,p} = 0,63 \text{ cm}^2$$

Posteriormente, se procedió a medir los caudales y las velocidades transversales correspondientes para diferentes RPM, los cuales se encuentran detallados en las Tabla 7.3 y Tabla 7.4.

Tabla 7.3: Cálculo de velocidades transversales de alimentación para distintos caudales.

RPM	Caudal (ml/s)	v_t (cm/s)
150	2,632	0,907
250	4,167	1,397
300	5,278	1,695

Tabla 7.4: Cálculo de velocidades transversales de permeado para distintos caudales.

RPM	Caudal (ml/s)	v_t (cm/s)
150	2,885	4,574
100	1,887	2,991
60	0,909	1,441
45	0,690	1,093
40	0,615	0,979
37	0,566	0,896
35	0,534	0,848

En consecuencia, se optaron por RPM de 150 y 37 para el flujo de alimentación y permeado, respectivamente. Estos valores se eligieron debido a que las velocidades se igualan con un margen de error inferior al 1%. Además, a esta tasa de flujo, el tiempo de residencia del flujo de alimentación resulta adecuado para que la irradiación de luz tenga un efecto significativo.

Anexo C: Flux Permeabilidad Membranas PVDF

C.1. Permeabilidad PVDF *Merck*

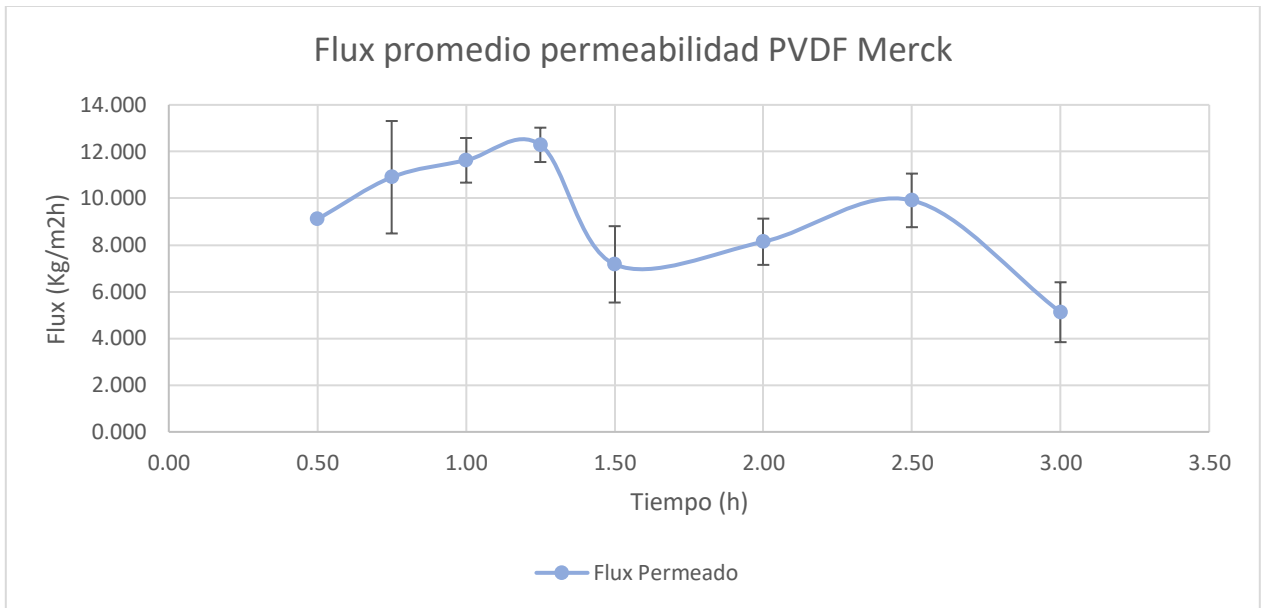


Figura 7.3: Flux promedio permeabilidad PVDF Merck.

C.2. Permeabilidad PVDF blanco

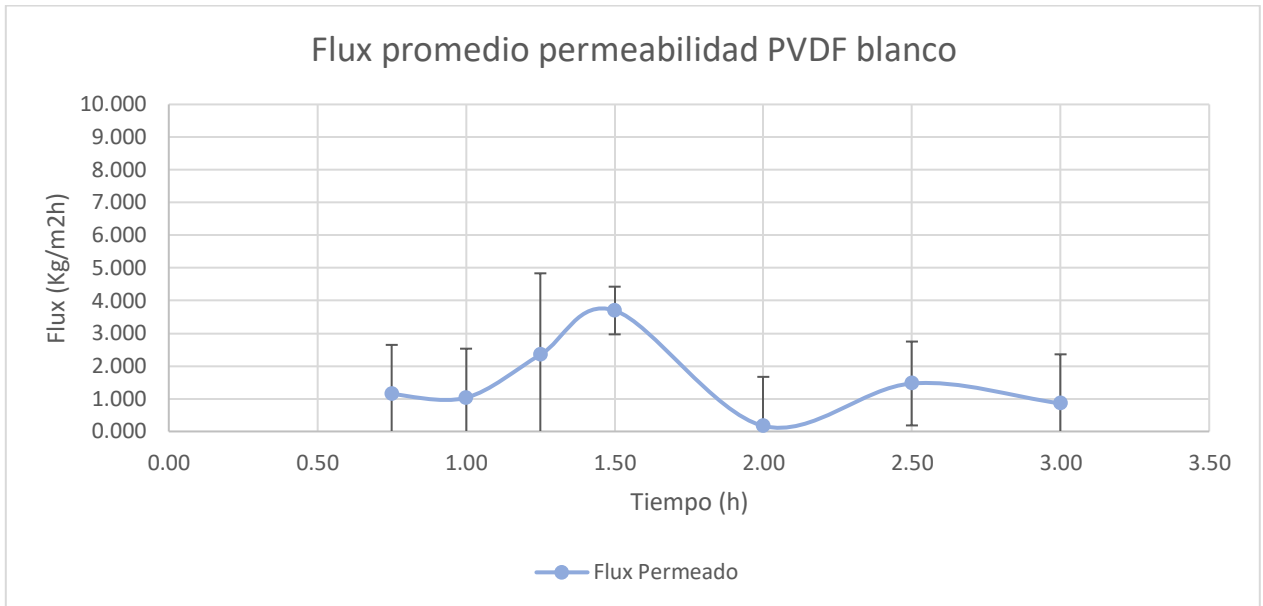


Figura 7.4: Flux promedio permeabilidad PVDF blanco.

C.3. Permeabilidad PVDF 0,5% SnO₂-C

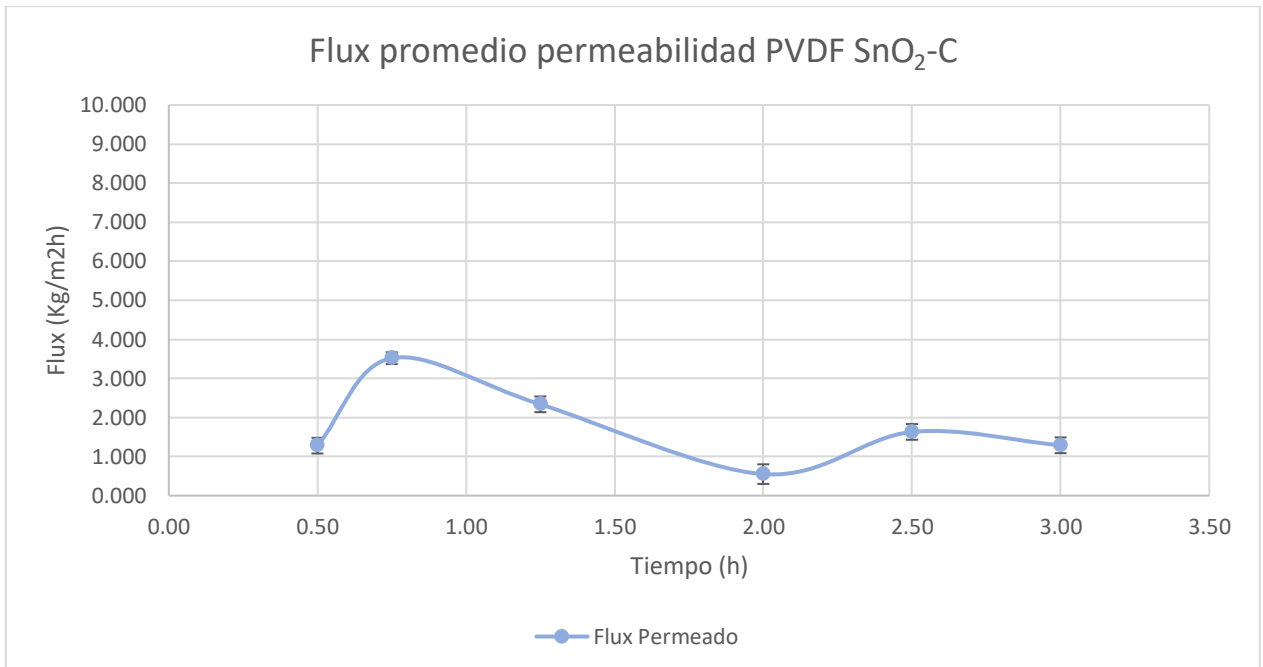


Figura 7.5: Flux promedio permeabilidad PVDF SnO₂-C.

C.4. Permeabilidad PVDF 0,5% NP's SnO₂

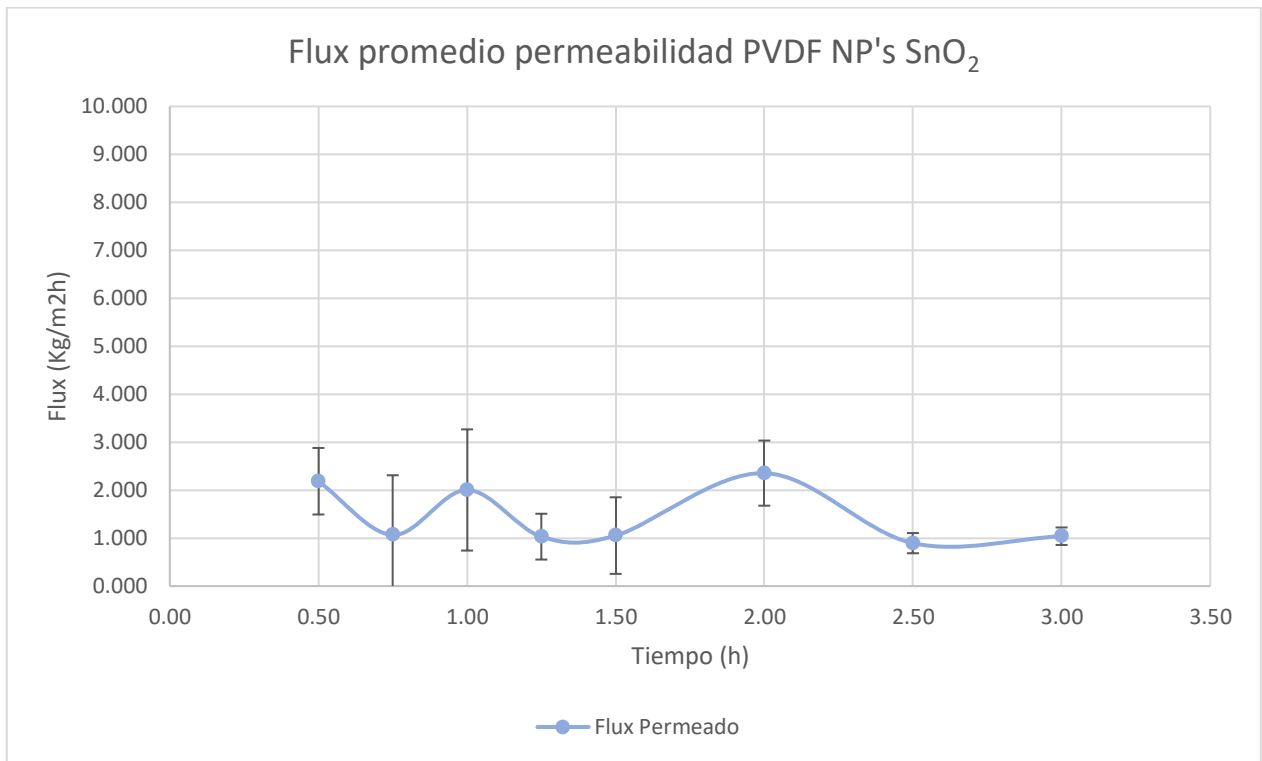


Figura 7.6: Flux promedio permeabilidad PVDF NP's SnO₂.

Anexo D: Flux membranas PVDF

D.1. Membranas PVDF Merck

a. Desempeño de desalinización en oscuridad

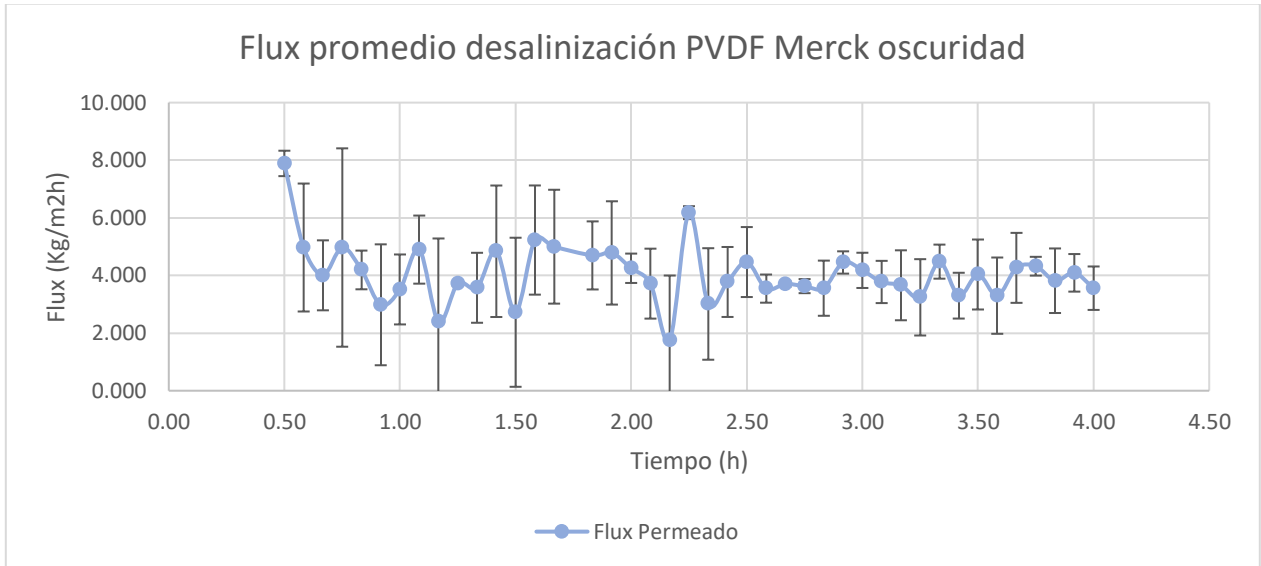


Figura 7.7: Flux promedio de desalinización para membrana PVDF Merck en oscuridad. Elaboración propia.

b. Desempeño de desalinización en luz UVA – vis

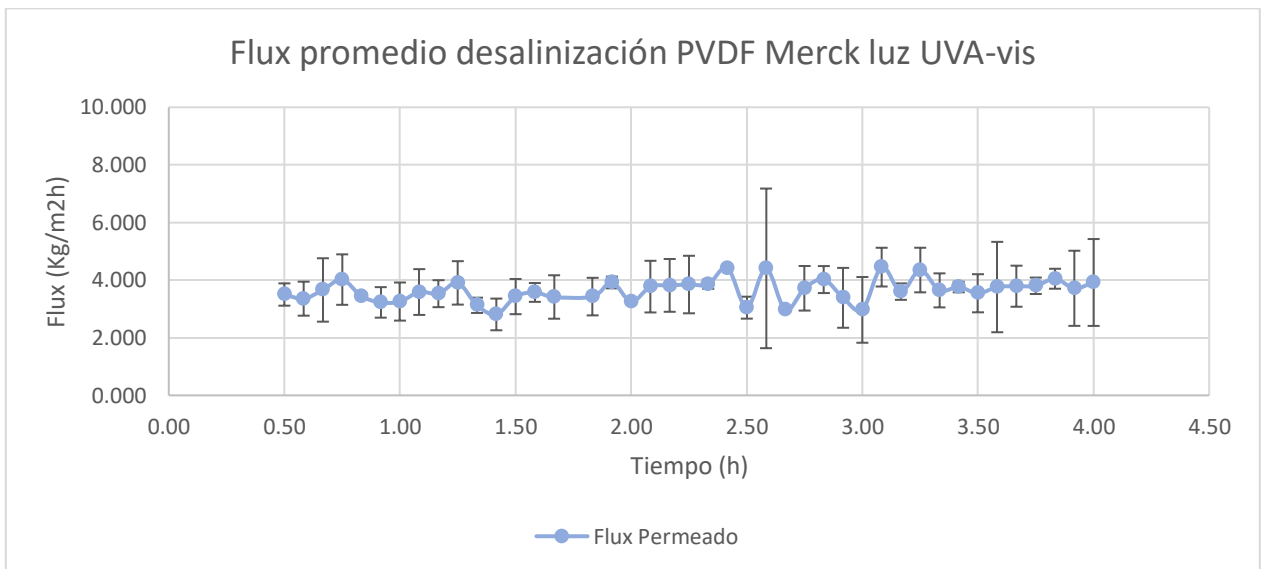


Figura 7.8: Flux promedio de desalinización para membrana PVDF Merck en luz UVA - vis. Elaboración propia.

D.2. Membrana PVDF Sintetizada

a. Desempeño de desalinización en oscuridad

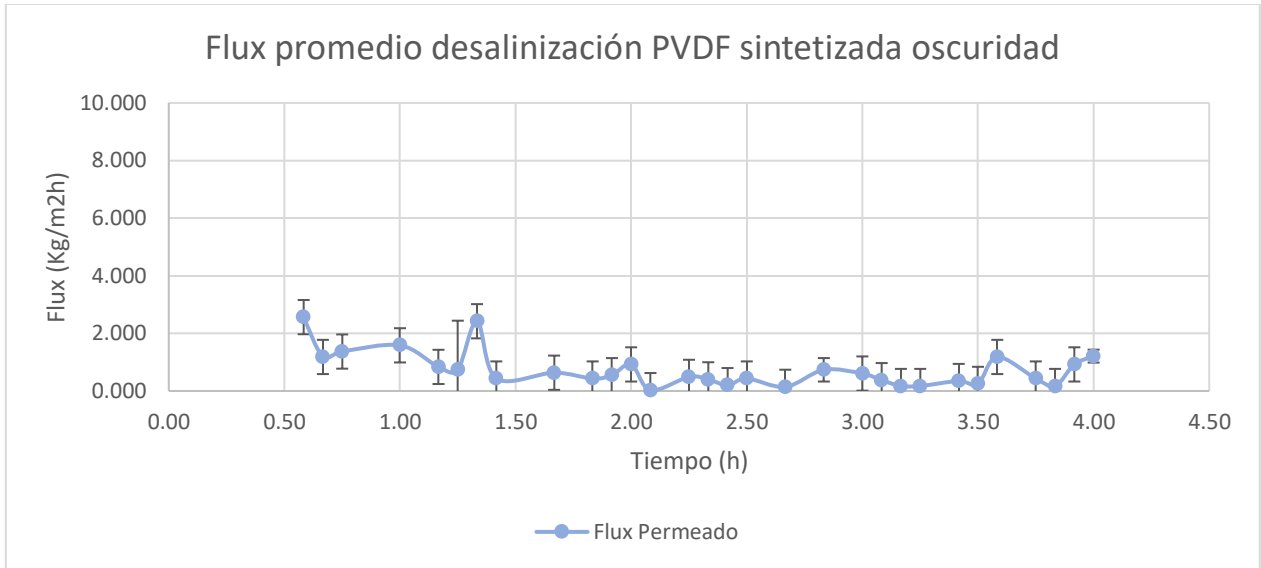


Figura 7.9: Flux promedio de desalinización para membrana PVDF Sintetizada en oscuridad.

Elaboración propia.

b. Desempeño de desalinización en luz UVA – vis

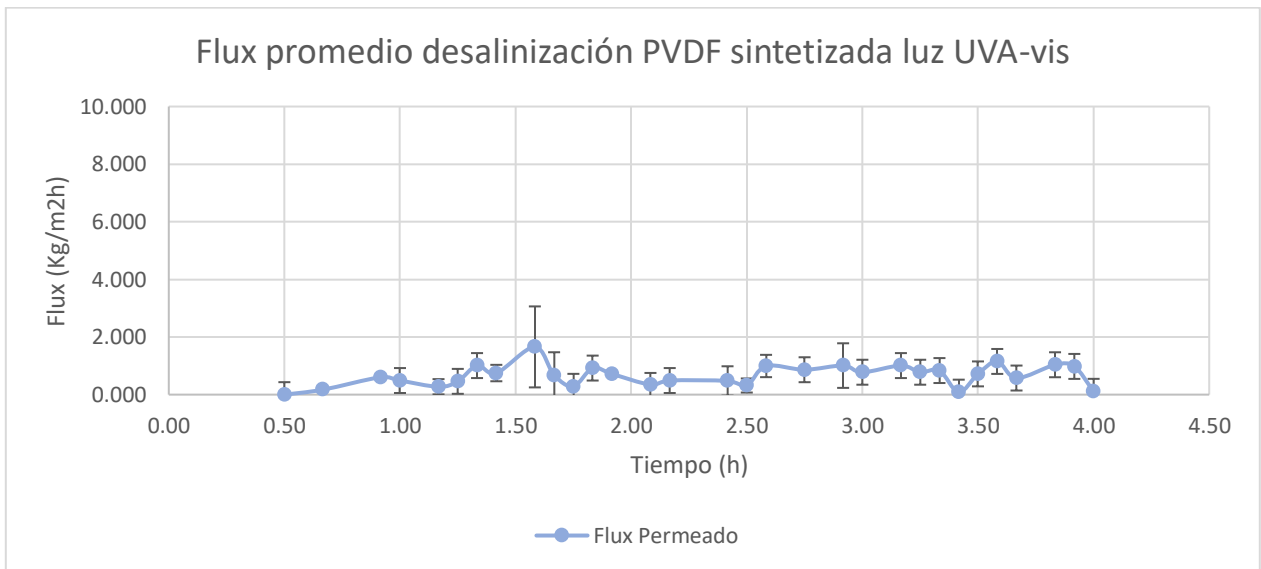


Figura 7.10: Flux promedio de desalinización para membrana PVDF Sintetizada en luz UVA - vis.

Elaboración propia.

D.3. Membrana PVDF Sintetizada SnO₂-C

a. Desempeño de desalinización en oscuridad

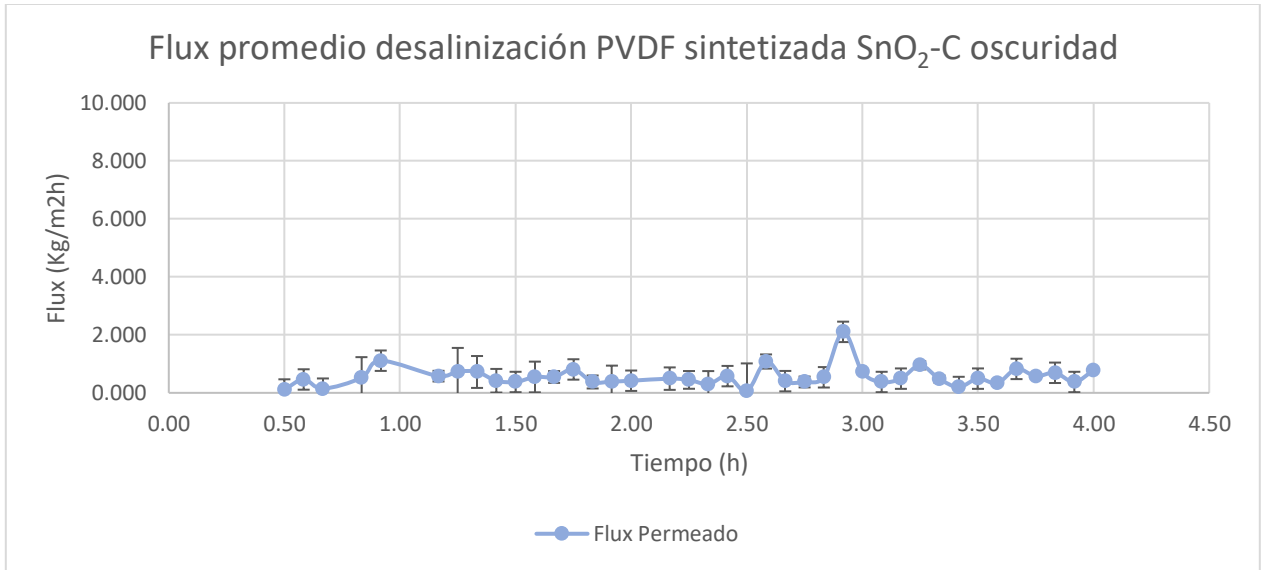


Figura 7.11: Flux promedio de desalinización para membrana PVDF Sintetizada con NP's SnO₂-C en oscuridad. Elaboración propia.

b. Desempeño de desalinización en luz UVA – vis

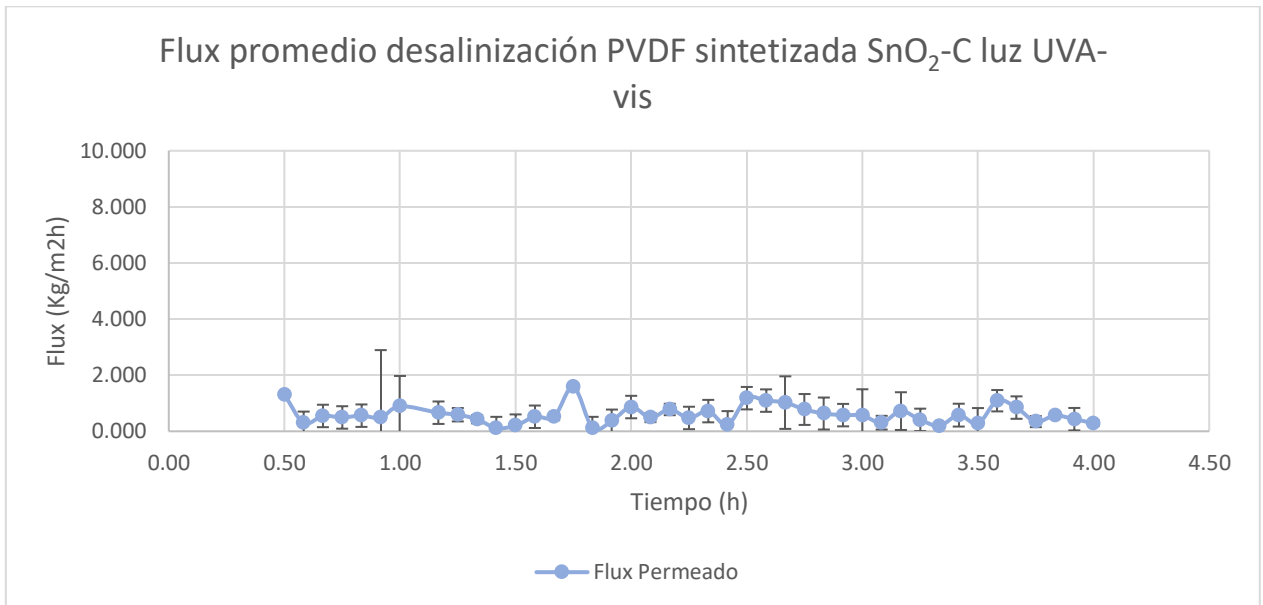


Figura 7.12: Flux promedio de desalinización para membrana PVDF Sintetizada con NP's SnO₂-C en luz UVA - vis. Elaboración propia.

D.4. Membranas PVDF Sintetizada NP's SnO₂

a. Desempeño de desalinización en oscuridad

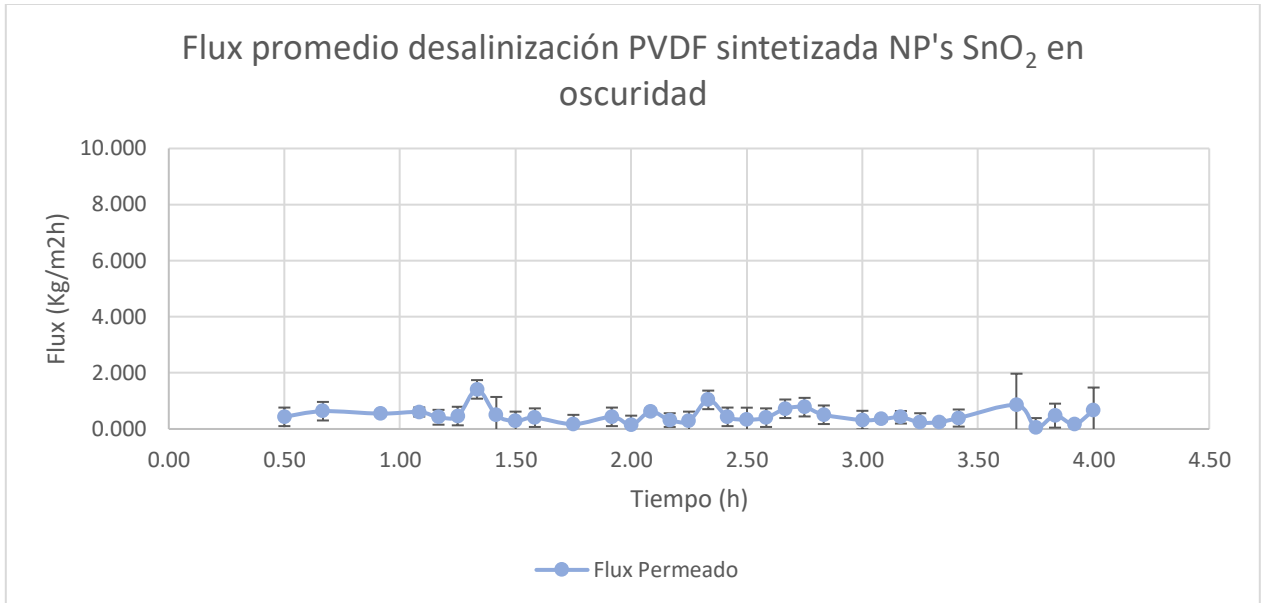


Figura 7.13: Flux promedio de desalinización para membrana PVDF Sintetizada con NS's SnO₂ en oscuridad. Elaboración propia.

b. Desempeño de desalinización en luz UVA – vis

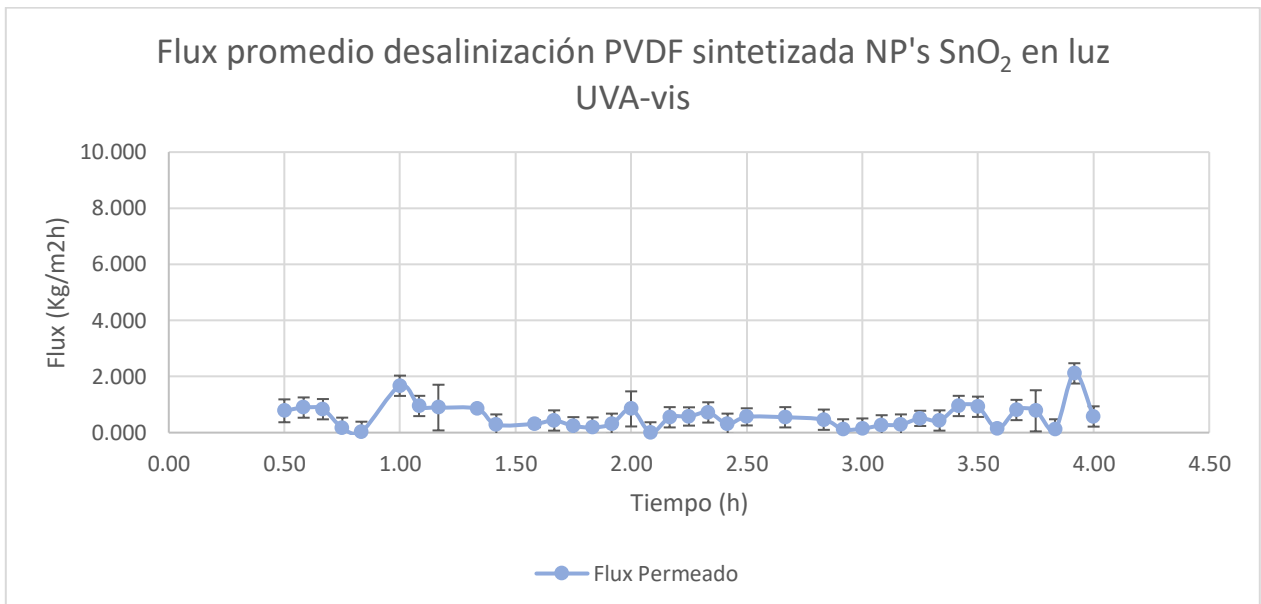


Figura 7.14: Flux promedio de desalinización para membrana PVDF Sintetizada con NS's SnO₂ en luz UVA - vis. Elaboración propia.