

## CARACTERIZACIÓN DE MEMBRANAS DE ÓSMOSIS INVERSA PARA TRATAMIENTO DE AGUA POR TÉCNICAS DE MICROSCOPIA DE FUERZA ATÓMICA

Water treatment reverse osmosis membrane characterization by atomic force microscopy

Luisa Piroshka TERRAZAS BANDALA<sup>1\*</sup>, Noel Isaí CRUZ OCHOA<sup>1</sup>, Oscar SOLÍS CANTO<sup>2</sup>,  
Laura Alicia MANJARREZ NEVÁREZ<sup>1</sup> y María de Lourdes BALLINAS CASARRUBIAS<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Universidad Autónoma de Chihuahua, Facultad de Ciencias Químicas, Circuito Universitario s/n, Chihuahua, Chihuahua, México

<sup>2</sup> Centro de Investigación en Materiales Avanzados (CIMAV), Miguel de Cervantes 120, Complejo Industrial Chihuahua, Chihuahua. C.P. 31136

\*Autora para correspondencia; lpterrazas@uach.mx

*(Recibido febrero 2018; aceptado noviembre 2018)*

Palabras clave: membranas, AFM, tamaño de poro, DMA

### RESUMEN

La tecnología de membranas aplicada a procesos de separación en el tratamiento de aguas contaminadas o residuales, ha evolucionado a medida que se desarrollan mejoras en sus propiedades físicas y químicas. El objetivo de este trabajo fue desarrollar un método para el manejo de las imágenes del microscopio de fuerza atómica, con el fin de eliminar criterios subjetivos y obtener datos sobre el tamaño de poros de las membranas. Se utilizaron las herramientas de inversión de imagen y análisis de granos del software WxSM 5.0 Develop 8.3 y un análisis estadístico a partir de rangos medios. Asimismo, se llevó a cabo un análisis mecánico dinámico (DMA, por sus siglas en inglés) para obtener datos de rigidez, módulo de disipación y temperatura de transición vítrea (T<sub>g</sub>), y comparar resultados. La membrana preparada a 180 °C con FeCl<sub>3</sub> presentó la distribución de tamaño de poro más uniforme, con un  $\mu_p$  de 35 nm y MWCO de 268 KDa. Esta membrana también obtuvo las mejores propiedades mecánicas en los análisis de DMA y esfuerzo a la tensión, con un módulo de Yong de 0.86 GPa, y un esfuerzo a la ruptura de 26 MPa. Estos resultados permitirán relacionar las condiciones de síntesis de las membranas con su estructura y posterior funcionamiento en los procesos de filtración.

Key words: membranes, AFM, pore size, DMA

### ABSTRACT

Membrane technology, applied to separation processes on residual or contaminated water has evolved as chemical and physical properties improve. Our main goal was to develop a method for atomic force microscopy image analysis, to eliminate subjective criteria and obtain pore size data. Tools from WxSM 5.0 Develop 8.3 software were used to invert images, and statistical analysis was performed from median ranges to obtain pore size distribution. Results were compared to data obtained from dynamic mechanical analysis (DMA), stiffness, storage and loss module, and glass transition

temperature ( $T_g$ ). Most uniformed pore size distribution was obtained by membrane prepared at 180 °C with  $\text{FeCl}_3$ ,  $\mu_p$  was 35 nm and MWCO of 268 KDa, the same membrane presented the best mechanical properties, 0.86 GPa Young modulus, and 26 MPa tensile rupture strain. These results will relate preparation conditions with structure and later functionality on filtration processes.

## INTRODUCCIÓN

Los procesos de separación basados en el uso de membranas poliméricas tienen gran importancia en la industria (Ribeiro et al. 2007, Rahimpour y Madaeni 2010, Wood et al. 2011, Yanyan et al. 2014), siendo de las tecnologías más novedosas y de mayor crecimiento. Las principales aplicaciones de las membranas en procesos de separación se encuentran en el sector químico (Villalobos-Rodríguez et al. 2012, Ballinas-Casarrubias et al. 2015) para el tratamiento de aguas residuales y la producción de agua potable o agua de uso industrial (Ribeiro et al. 2007). Esta tecnología, como proceso de separación, ha evolucionado a medida que se han desarrollado mejoras de las propiedades físicas y químicas de las membranas, así como mejoras en las aplicaciones y en la ingeniería de procesos. De esta manera, se han obtenido mayores eficiencias económicas sobre otras tecnologías tradicionales (Raventós 2005, Yanyan et al. 2014).

Las membranas orgánicas o poliméricas constituyen el campo más amplio y desarrollado tanto desde el punto de vista de volumen de fabricación como desde el campo de posibles aplicaciones (Masuelli et al. 2012, Villalobos-Rodríguez et al. 2012). Las propiedades de una membrana polimérica dependen fundamentalmente de dos factores que, a su vez, van a influir en su comportamiento: el primer factor es la naturaleza física y química del polímero, la cual determinará su interacción con las componentes a separar; el segundo factor es el método de preparación de la membrana, que determinará su estructura (Rahimpour y Madaeni 2010, Johnson e Hilal 2015).

Las membranas de ósmosis se utilizan como pretratamiento o mejoramiento de la calidad del agua para desmineralizar este líquido antes de un proceso de intercambio iónico o electrodeionización para la producción de agua ultrapura (Yanyan et al. 2014). Además, tienen una amplia aplicación en el tratamiento terciario de efluentes con sales contaminantes de As, F, químicos radioactivos y bacterias, entre otros (Masuelli et al. 2012, Villalobos-Rodríguez et al. 2012, Terrazas-Bandala et al. 2014).

Un aspecto fundamental para la optimización del uso de membranas es la caracterización estructural, especialmente del tamaño de poro y su distribución, ya que estos parámetros son decisivos para la funcionalidad de las membranas dentro de los procesos.

Lo que se desea en la caracterización de una membrana, es la predicción de su capacidad hidrodinámica frente a un proceso dado (Villalobos-Rodríguez et al. 2012). Se podría pensar que con una caracterización morfológico-estructural adecuada se podría anticipar con total exactitud el comportamiento y rendimiento de la membrana dentro de un proceso de separación determinado; sin embargo, esto es más complejo debido a que no siempre se conoce con exactitud el mecanismo que lleva a ese tipo de comportamiento y por otra parte hay muchos factores presentes en el proceso que no siempre pueden evaluarse (Ribeiro et al. 2007).

Por ello, es necesario conocer el mayor número posible de parámetros de la membrana; en especial, de aquellos relacionados con su funcionamiento en condiciones experimentales similares a las que se prevén en la aplicación de la misma (Raventós 2005, Otero et al. 2006).

El microscopio de fuerza atómica (AFM, por sus siglas en inglés) ha ganado especial atención en el proceso de caracterización de membranas, debido a su capacidad para obtener información de la muestra en un simple escaneo (Ochoa et al. 2001, Elhadidy et al. 2013). Los datos de rugosidad, tamaño de poro, tamaño del nódulo, materiales compuestos y morfología en general que se obtienen mediante esta técnica son de importancia en la caracterización de membranas (Yanyan et al. 2014, Johnson e Hilal 2015). Por ejemplo, para la medición de tamaño del poro a partir de imágenes de AFM, usualmente se inspeccionan secciones de corte de perfiles de líneas tomadas al azar (Singh et al. 1998, Gumi et al. 2003, Ismail y Matsura 2017). Hay pocos programas de software que cuentan con herramientas para el análisis directo de los poros en imágenes de AFM (Torrás et al. 2006). Los programas Nanoscope y WSxM, incluso en sus versiones más recientes, no cuentan con un apartado específico para dicho análisis. Sin embargo, utilizando una combinación de otras herramientas incluidas

en el programa es posible obtener mediciones directas de los poros presentes en la superficie total de las imágenes obtenidas.

El objetivo de este trabajo fue la caracterización estructural de membranas poliméricas obtenidas a partir de derivados acetilados de celulosa, mediante el análisis estadístico de las imágenes de AFM, determinando el tamaño del poro, el tamaño promedio del poro y el peso molecular de corte. Un segundo objetivo fue relacionar las propiedades mecánicas obtenidas a partir del análisis mecánico dinámico en aras de predecir las posibles aplicaciones, ventajas y áreas de oportunidad de estas membranas en el tratamiento de aguas. La información tendrá utilidad para eliminar el factor subjetivo en la obtención de datos respecto al tamaño de poros de las membranas.

## MATERIALES Y MÉTODOS

### Preparación de membranas

Las membranas se prepararon a partir de aserrín obtenido del encino (*Quercus* sp.), el cual fue recolectado en la Sierra Tarahumara, específicamente en la población de San Juanito, municipio de Bocoyna, Chihuahua, México. El aserrín fue sometido a un tratamiento etanosolv (Ballinas-Casarrubias et al. 2015), con el propósito de eliminar la mayor cantidad posible de hemicelulosa y lignina. Este tratamiento consiste en calentar una mezcla de 10 g de aserrín en partículas de 2 a 3 mm y 50 ml de una solución acuosa de etanol al 50 % v/v. En las mezclas se emplearon tres catalizadores,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{FeCl}_3$  y  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , y se sometieron a un baño de aceite a dos temperaturas: 140 y 180 °C. De esta manera se obtuvo una biomasa orgánica pretratada. El residuo sólido se separó por filtración y la fracción sólida se lavó adicionalmente con etanol 50:50 a 60 °C. Posteriormente se llevó a cabo una esterificación por acetilación Fisher (Ballinas-Casarrubias et al. 2015) para obtener acetatos de celulosa. El material obtenido fue disuelto en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  para preparar las membranas de osmosis inversa por medio de evaporación controlada, a una temperatura de 35 °C y humedad relativa del 20 %.

### Imágenes de microscopía de fuerza atómica

En el AFM, una aguja micrométrica de punta (tip) en el orden de 10 nm de diámetro, que actúa como sensor de la geometría superficial de la muestra, recorre la superficie estudiada y al mismo tiempo se mueve verticalmente de acuerdo con sus

interacciones con la muestra. En este estudio las imágenes se obtuvieron utilizando un AFM Nanoscope IV de Digital Instruments.

Las imágenes se obtuvieron en el modo de repiqueo (tapping) utilizando puntas suaves de fósforo recubiertas de sílice modelo RTESP (Veeco), las cuales tienen un rango de frecuencia de oscilación óptima entre 276 y 316 KHz. Se utilizaron velocidades de barrido en el intervalo de 2-3 Hz. Los parámetros, especialmente la altura de partida, la amplitud y la retroalimentación se ajustaron para obtener las mejores resoluciones. Para cada muestra, se tomaron imágenes en diferentes puntos para obtener datos confiables.

### Análisis de datos

Para el análisis de imágenes y la obtención de datos de distribución de tamaño del poro se tomaron las señales de salida correspondientes a la altura, la cual fue invertida con una herramienta del software WSxM 5.0 Develop 8.3 (Horcas et al. 2007) y analizada para la obtención de gránulos. De esta manera, los poros de la muestra se convierten en gránulos y pueden ser empleados por el programa para obtención de área, datos que se utilizarán para determinar el tamaño del poro.

El área de los gránulos equivalente al área de los poros en la muestra ( $A_p$ ) se convierte a diámetro de poro Feret ( $d_p$ ) y se le considera como cilíndrica (Ochoa et al. 2001), de acuerdo con la siguiente relación:

$$d_p = \sqrt{\frac{2A_p}{\pi}} \quad (1)$$

Los diámetros obtenidos se clasifican en rangos medios de tamaño de poro. Para obtener una curva de la función de distribución acumulativa, estos rangos medios se grafican en la ordenada contra los tamaños de poro ordenados en forma ascendente en la abscisa. La gráfica resultante producirá una línea recta en una escala de probabilidad log-normal. De la gráfica obtenida, el tamaño de poro medio ( $\mu_p$ ) puede calcularse como  $d_p$  correspondiente a  $f = 50\%$  y la desviación estándar ( $\sigma_p$ ) se puede determinar a partir del radio entre  $d_p$  a  $f = 84.13\%$  y  $f = 50\%$ .

A partir de los valores de tamaño de poro medio  $\mu_p$  y la desviación estándar  $\sigma_p$ , la distribución de tamaño de poro de una membrana se puede expresar por medio de la siguiente función de probabilidad de densidad (Singh et al. 1998):

$$\frac{df(d_p)}{dd_p} = \frac{1}{d_p \text{Ins}_p \sqrt{2p}} \exp \left[ -\frac{(\text{Ind}_p - \text{Inm}_p)^2}{2(\text{Ins}_p)^2} \right] \quad (2)$$

### Análisis mecánico dinámico

Las propiedades mecánicas de algunas de las membranas fueron estudiadas en el equipo DMA-RSIII (TA Instruments) para análisis dinámico mecánico (DMA, por sus siglas en inglés), aplicando esfuerzo de tensión. Se midió la máxima deformación a la ruptura y se obtuvieron resultados como función del esfuerzo aplicado (25 °C y velocidad de extensión de 0.005 mm/s). Las dimensiones de las muestras ( $n = 3$ ) fueron de 8 mm de largo y 0.384 mm<sup>2</sup> de área transversal.

Con el fin de ampliar el conocimiento de la naturaleza de los cambios observados en las propiedades mecánicas de las membranas y complementar los resultados obtenidos a partir de los análisis de dichas propiedades, se llevó a cabo un DMA con barrido de temperatura en el equipo RSA III, el cual ha sido utilizado ampliamente para el estudio de las respuestas viscoelásticas de los polímeros y de la interacción de los materiales en polímeros compuestos (Ballinas-Casarrubias et al. 2006).

El equipo se calibró de acuerdo con los procedimientos especificados por el fabricante. Los módulos de almacenamiento ( $E'$ ), pérdida ( $E''$ ) y pérdida de tangente ( $\tan \delta$ ) fueron registrados con la herramienta tensión para películas, lo cual se considera apropiado para la configuración de las muestras. Estos parámetros se midieron a 6.28 rad/s (Hz), en el intervalo de temperatura de 90 a 260 °C con una rampa de calentamiento de 5 °C/min. La deformación inicial se ajustó a 0.1 %, la fuerza estática inicial a 38 g y la distancia entre sensores a 8 mm. Todos los datos obtenidos se analizaron en el software TA Orchestrator v.7.0.8.23 de TA Instruments.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### Obtención de membranas

Se obtuvieron membranas con un área total de 176 cm<sup>2</sup> y aproximadamente 0.02 mm de grosor. Poseían una apariencia uniforme, lisas, color ámbar y consistencia resistente, en cinco de las condiciones establecidas. El **cuadro I** muestra la nomenclatura utilizada para las membranas sintetizadas.

Al utilizar FeCl<sub>3</sub> como catalizador en el pretratamiento a una temperatura de 140 °C, no se logró obtener ninguna membrana. Al evaporar el CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> se obtuvo un material extremadamente frágil que era imposible de separar del molde sin fracturas. Esta falta de plastificación seguramente se debió a una pobre esterificación de la celulosa, por el exceso de hemicelulosa y lignina que no lograron ser removidas en el pretratamiento.

**CUADRO I.** NOMENCLATURA UTILIZADA PARA LAS MEMBRANAS OBTENIDA DE ACUERDO CON EL PRETRATAMIENTO ETANOSOLV

Catalizador	Temperatura del baño de aceite	Nombre de las membranas
FeCl <sub>3</sub>	180	AF180
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	140	AH140
	180	AH180
AlCl <sub>3</sub>	140	AL140
	180	AL180

Se preparó, además, una membrana a partir de triacetato de celulosa comercial (Sigma Aldrich) para utilizarse como blanco de referencia en los análisis de caracterización.

### Caracterización superficial por AFM

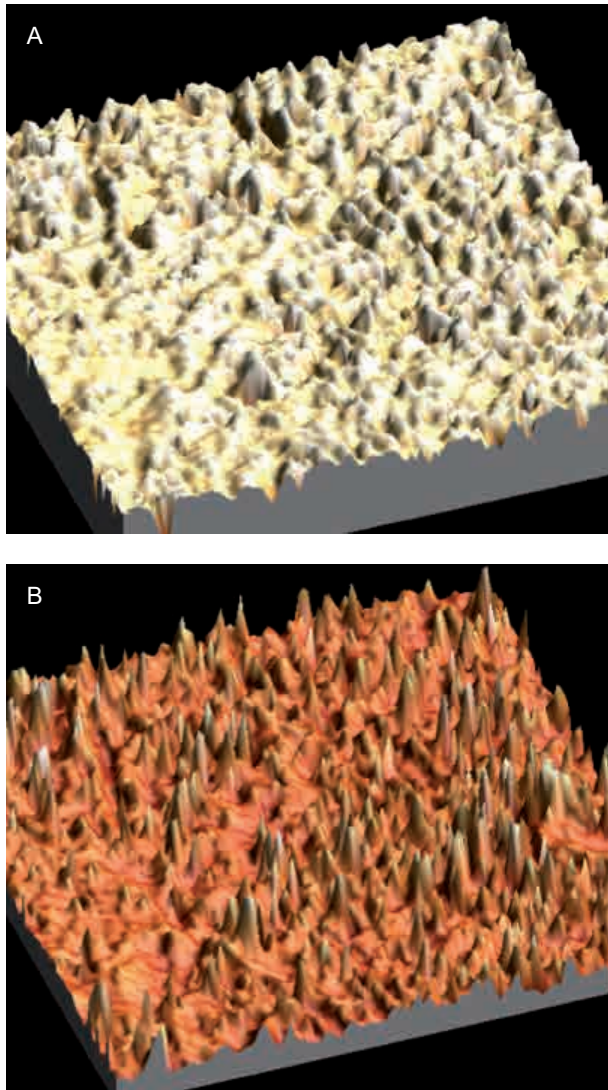
Las **figuras 1-4** muestran imágenes en tercera dimensión de las membranas, tomando la salida de altura del equipo: (a) directamente obtenidas del AFM y (b) utilizando la herramienta de inversión del software WxSM 5.0 Develop 8.3 con el fin de convertir los poros en gránulos.

Se puede observar que la topografía general de la superficie es similar para las membranas estudiadas. Sin embargo, existen pequeñas diferencias aparentes y los datos interesantes aparecen al realizar el análisis computacional de las imágenes.

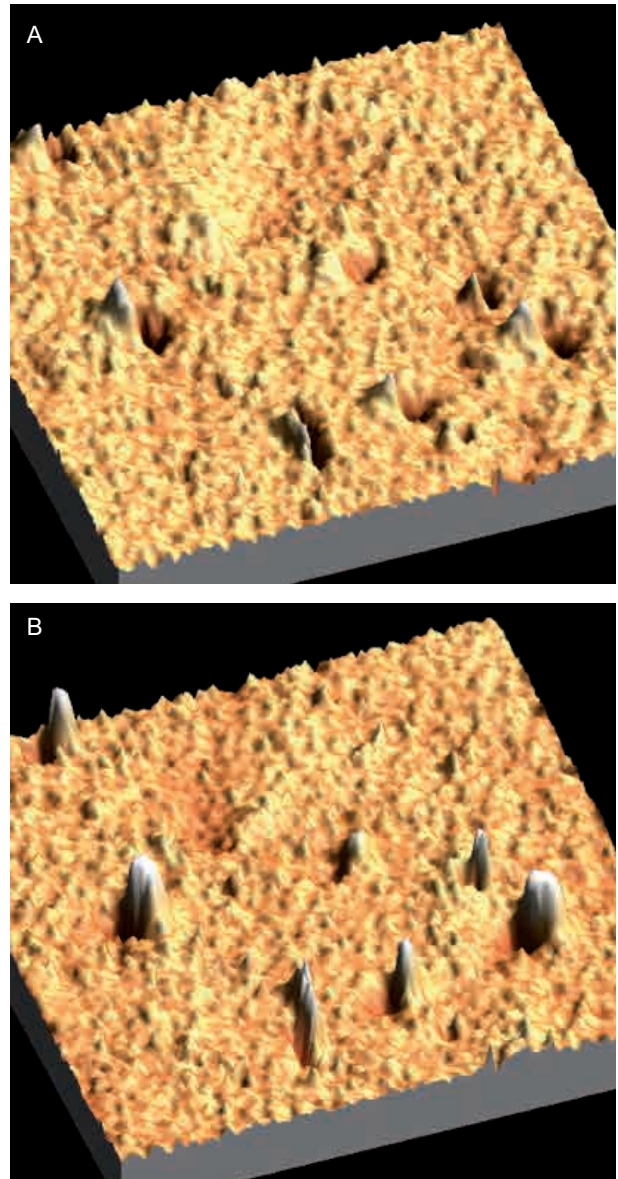
El parámetro principal para este análisis es la medida del umbral (threshold) entre un gránulo y otro. Al tomar en cuenta las dimensiones de la punta utilizada se tomó un intervalo de seguridad entre -3.750 y -3.941.087 nm como mínimo para este parámetro. Una vez seleccionado este umbral, el programa analiza las imágenes y brinda datos del área de cada gránulo.

Los datos recopilados se convirtieron de área a diámetro asumiendo para fines de análisis que todos los gránulos eran de forma cilíndrica. Los diámetros obtenidos se acomodaron de forma ascendente, se establecieron rangos medios y al graficarse se obtuvo una recta en una escala de probabilidad log-normal. La **figura 5** muestra la gráfica obtenida para la membrana AF180.

La **figura 6** muestra las curvas de la función de probabilidad de densidad, y la **figura 7** la distribución acumulativa. El **cuadro II** resume los resultados obtenidos de tamaño de poro medio y peso molecular de corte de las cinco membranas analizadas y el blanco de triacetato. Las curvas de distribución de tamaño de poro obtenidas, son semejantes a reportes previos



**Fig. 1.** Membrana AF 180. Imagen de microscopio de fuerza atómica ( $5 \mu\text{m}^2$ ). Señal de salida correspondiente a la altura. (a) imagen directa, (b) imagen invertida

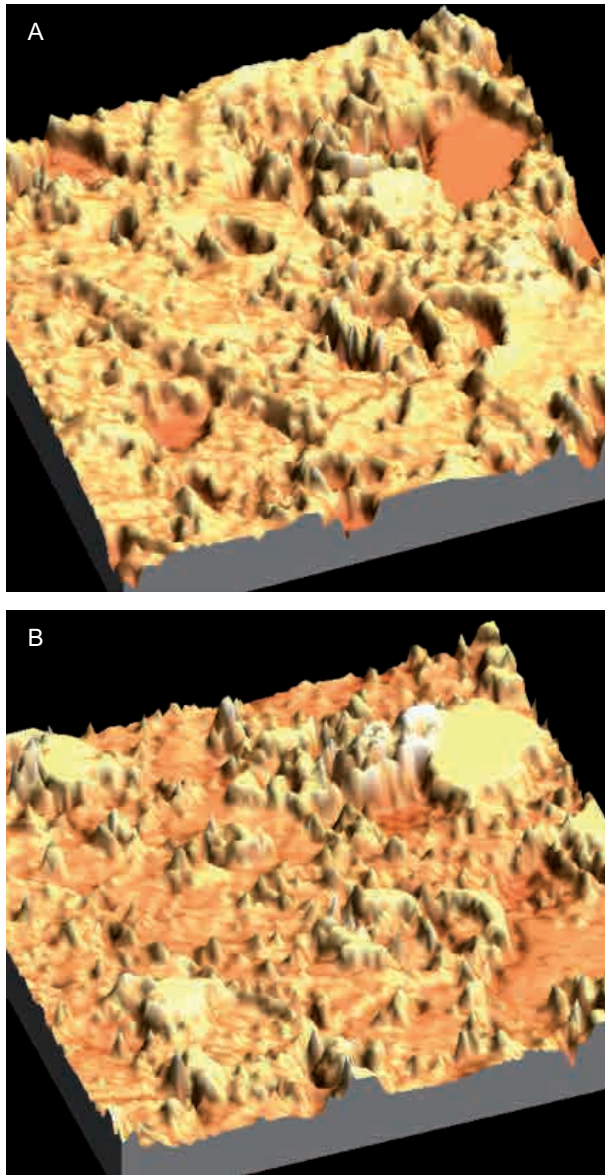


**Fig. 2.** Membrana AH 140. Imagen de microscopio de fuerza atómica ( $5 \mu\text{m}^2$ ). Señal de salida correspondiente a la altura. (a) imagen directa, (b) imagen invertida

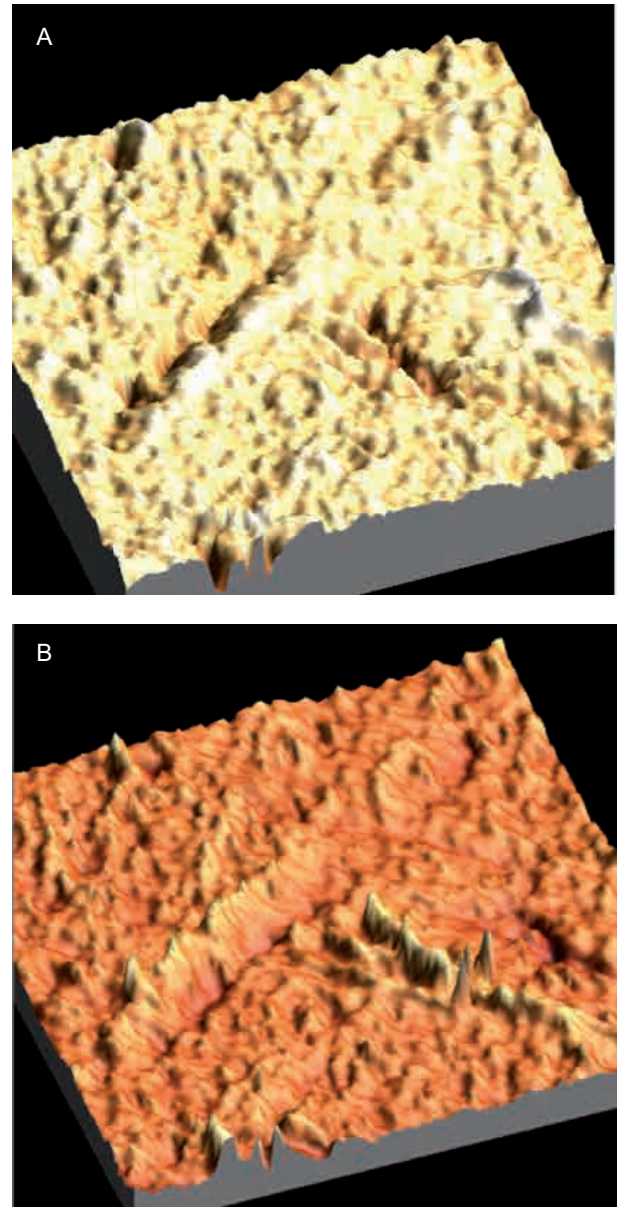
a partir de distintas técnicas de caracterización de membranas, observándose claramente una campana normal en la escala logarítmica (Woods 2011). Reportes previos de análisis de imágenes de AFM para la obtención de tamaño de poro para membranas mencionan que mediante esta técnica generalmente se obtienen tamaños de poro mayores que por medio de técnicas como transporte de soluto (Singh et al. 1998, Gumi et al. 2003).

Desde sus inicios, se ha argumentado que lo que evalúa el análisis de imágenes superficiales de membranas por AFM es la apertura de los poros, y que en técnicas activas como el transporte de soluto

se evalúa el tamaño de poro real, al tomar en cuenta la estructura interna de los poros (Prádanos et al. 1996, Calvo et al. 1997). No obstante, los resultados obtenidos por análisis de imágenes se han relacionado favorablemente con datos obtenidos por otras técnicas, como transporte de soluto y termoporometría (Terrazas-Bandala et al. 2014, Johnson e Hilal 2015). Existen numerosos reportes que relacionan los datos obtenidos por AFM con parámetros de preparación, mezclas de materias primas y adición



**Fig. 3.** Membrana AH 180. Imagen de microscopio de fuerza atómica ( $5 \mu\text{m}^2$ ). Señal de salida correspondiente a la altura. (a) imagen directa, (b) imagen invertida



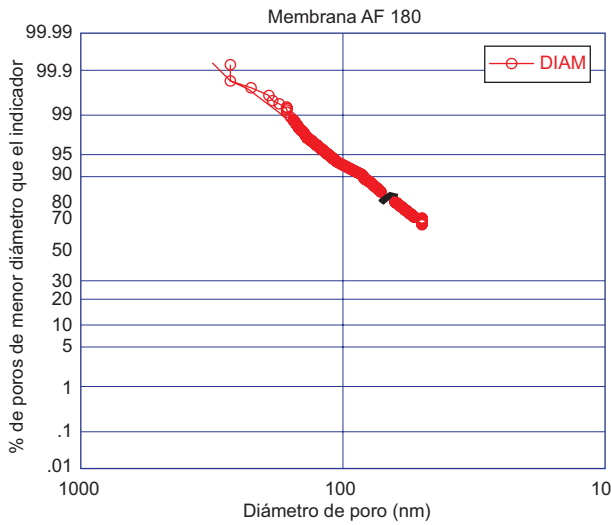
**Fig. 4.** Membrana AL 140. Imagen de microscopio de fuerza atómica ( $5 \mu\text{m}^2$ ). Señal de salida correspondiente a la altura. (a) imagen directa, (b) imagen invertida

de nanorrellenos (Ochoa et al. 2001, Rahimpour y Madaeni 2010, Johnson e Hilal 2015)

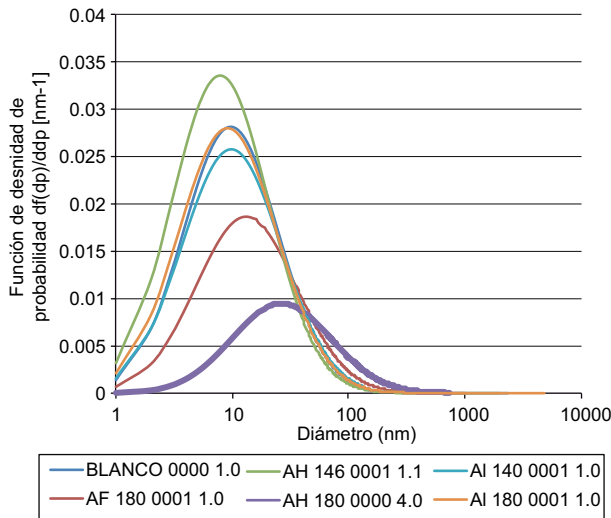
Respecto al método de análisis de imágenes, según el procedimiento experimental seleccionado de cálculo por secciones y utilizando un criterio subjetivo se corre el riesgo de confundir el amalgamiento de poros pequeños con poros más grandes (Elhadidy et al. 2013).

Es importante especificar que en el método propuesto en el presente trabajo, la utilización de

un programa de cómputo para el análisis de tamaño de poro a partir de las imágenes obtenidas con el AFM, elimina el factor subjetivo en la obtención los datos; por lo mismo, hay riesgo de confundir poros pequeños amalgamados, ya que al indicar en el programa la dimensión del umbral (threshold), el criterio para separar los poros es completamente objetivo y descarta el error humano en la interpretación.



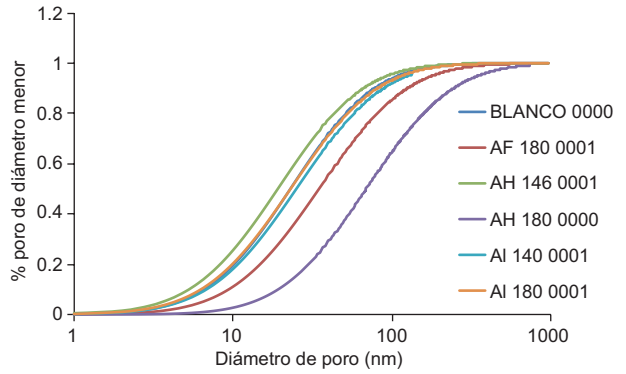
**Fig. 5.** Gráfica en escala logarítmica-normal de los diámetros de poro obtenidos del análisis de imagen de AFM, para la membrana AF 180



**Fig. 6.** Curvas de la función de probabilidad de densidad del tamaño de poro obtenidas del análisis de imágenes de AFM

**Análisis mecánico dinámico**

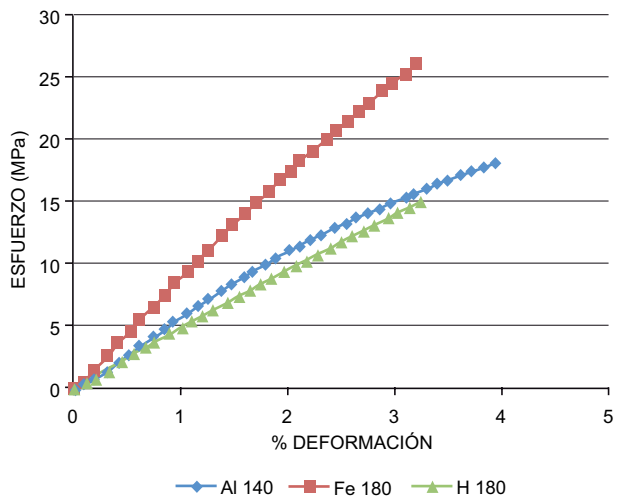
En la **figura 8** se muestran las curvas promedio de esfuerzo vs. deformación, obtenidas con las membranas AF180, AH180 y AL140. Es notorio que, al inicio de la curva, donde el comportamiento es lineal, la relación esfuerzo-deformación es el módulo (E), que es una medida de la rigidez del material o la resistencia a la deformación. Las mejores propiedades mecánicas las presenta la membrana AF 180. La temperatura en el pretratamiento no parece tener efecto en estas propiedades; sin embargo, el catalizador sí afecta la resistencia final de la membrana.



**Fig. 7.** Distribuciones acumulativas de tamaño de poro obtenidas del análisis de las imágenes de AFM

**CUADRO II. RESULTADOS OBTENIDOS DE TAMAÑO DE PORO PROMEDIO ( $\mu_p$ ) Y PESO MOLECULAR DE CORTE (MWCO)**

Membrana	$\mu_p$ (nm)	MWCO (kDal)
AF180	35	268
AH140	19	902
AH180	69	8139
AL140	25	1466
AL180	23	1262
Blanco	50	4534



**Fig. 8.** Curvas de esfuerzo Vs. deformación

La resistencia mecánica, la elasticidad o fragilidad de una membrana son características importantes a considerar para el funcionamiento y la vida útil en los procesos de separación por filtración. Aunado

a esto, el comportamiento mecánico puede brindar información importante sobre la estructura interna, que es dependiente de las condiciones de preparación y de los materiales utilizados (Terrazas-Bandala et al. 2014).

Las membranas AH140 y AL180 no se analizaron en el equipo de DMA, ya que al intentar realizar los cortes para tomar la muestra, las membranas se fracturaban. Es importante realzar que las pruebas mecánicas se realizaron con las muestras completamente secas, y se puede asumir que al utilizar las membranas dentro de una celada de flujo continuo para filtración de agua, éstas sean muy superiores a las reportadas por estos análisis de DMA. No obstante, los resultados obtenidos brindan información importante para comparar los diferentes tratamientos realizados en el tratamiento de la materia prima. Estudios previos han reportado que los propiedades mecánicas pueden relacionarse con otros factores como las condiciones de moldeado de las membranas (Ribeiro et al. 2007), con la incorporación de rellenos (Otero et al. 2006) e incluso con la resistencia a largo uso de las membranas en condiciones industriales (Masuelli et al. 2012).

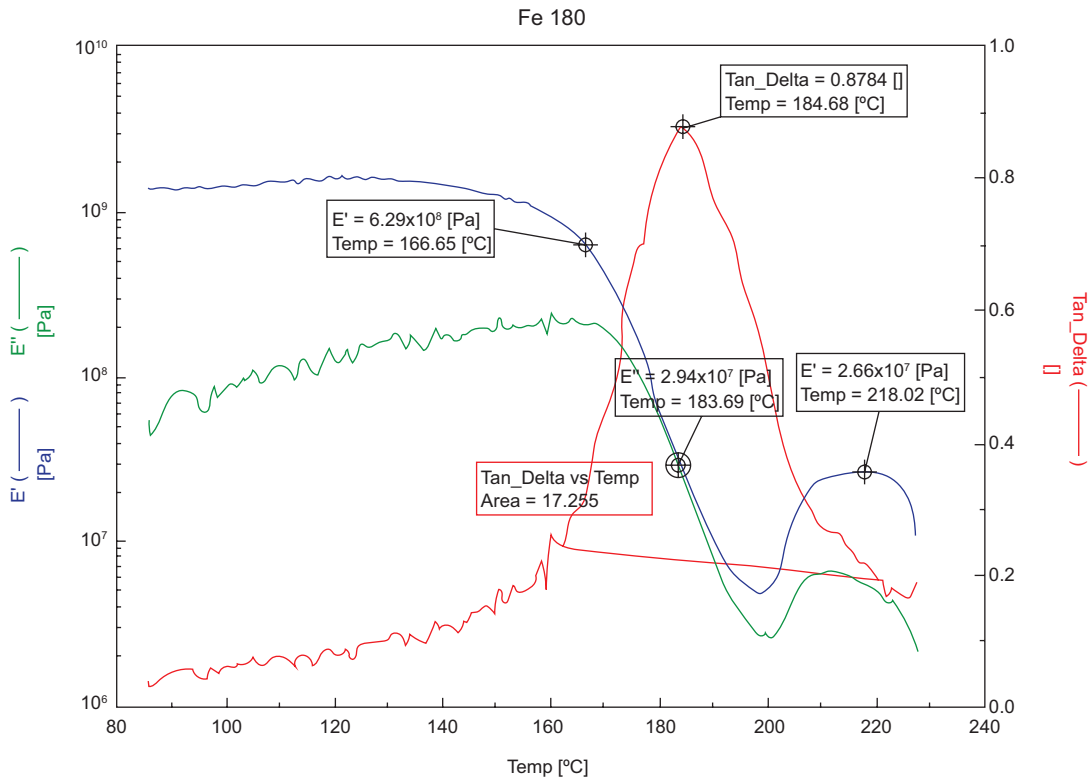
Todas las membranas presentaron patrones semejantes en las tres curvas obtenidas del DMA. De las curvas se estudiaron dos parámetros importantes: el valor del módulo de almacenamiento a 100 °C ( $E'$ ) y la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ).

La **figura 9** muestra la gráfica obtenida de la membrana AF180, donde se observa el punto en que se obtienen el módulo de almacenamiento, la pérdida de viscosidad y la  $T_g$ .

El valor de  $E'$  a 100 °C es una medida del comportamiento elástico de las membranas, donde el agua atrapada en la estructura interna deja de ser un factor, ya que se ha rebasado la temperatura de evaporación. Para el estudio de la transición vítrea de cada membrana, se tomaron en cuenta dos parámetros: la temperatura de transición vítrea y la intensidad de la transición.

Los resultados de la  $T_g$  en este trabajo se determinaron a partir del valor máximo en la curva de pérdida de tangente ( $\tan \delta$ ).

El **cuadro III** muestra los valores de la  $T_g$  y el valor del módulo de almacenamiento a 100 °C ( $E'$ ), obtenidos en el DMA. En el mismo cuadro se muestran los valores medios de esfuerzo a la ruptura



**Fig. 9.** Módulo de almacenamiento  $E'$ , Módulo de pérdida  $E''$  y  $\tan \delta$  obtenidos del DMA de la membrana AF 180 en función del tiempo



**CUADRO III. RESULTADOS DE LOS ANÁLISIS DE DSC, DMA Y PRUEBA DE ESFUERZO DE TENSIÓN\***

Muestra	Esfuerzo a la ruptura (MPa)	Modulo Young (GPa)	E' a 100 °C (MPa)	Tg (°C)
AL140	18.12	0.55	1348	172.97 ± 0.33
AF180	26.01	0.86	1439	174.12 ± 0.23
AH180	15.00	0.47	1256	165.22 ± 0.22

\*Se muestran los valores promedio

(fuerza de tensión) y el módulo de Young obtenidos en las pruebas de esfuerzo-deformación.

El valor del módulo de almacenamiento a 100 °C ( $E'$ ) presentó los mismos efectos que los valores del módulo de Young y el esfuerzo a la ruptura, lo cual indica que, independientemente de la cantidad de agua atrapada en la estructura interna de las membranas, las propiedades mecánicas se ven afectadas por las condiciones de preparación.

El triacetato de celulosa es un polímero semi-cristalino (Ballinas-Casarrubias et al. 2006), por lo que el valor de la Tg dependerá del porcentaje de la región cristalina, del volumen libre en la región amorfa y de la interacción en la interfase de las dos regiones.

### Contrastación de resultados

Las curvas de función de probabilidad del tamaño de poro (**Fig. 6**) muestran que en el caso del catalizador  $H_2SO_4$ , la temperatura en el proceso de extracción de la celulosa tuvo un papel determinante en la distribución de dicho tamaño. A mayor temperatura, el número de poros totales disminuyó considerablemente, pero la distribución en el diámetro de los mismos aumentó. En el caso de la muestra preparada con  $FeCl_3$ , no fue posible comparar las dos temperaturas del proceso de forma cuantitativa, pero la membrana AF180, obtuvo resultados equiparables a la membrana AH180 en cuanto a distribución del tamaño de poro.

Las membranas AL140 y AL180, no presentaron diferencias significativas en cuanto a tamaño y distribución de poro, pero fue evidente que la muestra preparada a 180 °C resultó sumamente frágil en seco y no fue posible obtener resultados de propiedades mecánicas. De nueva cuenta esto se puede atribuir a una pobre esterificación de la celulosa, por el exceso de hemicelulosa y lignina que no lograron ser removidas en el pretratamiento etanosolv. Es recomendable seguir estudiando las diferentes condiciones de este pretratamiento para lograr máxima eficiencia.

### CONCLUSIONES

Se logró utilizar las herramientas del software WSxM 5.0 Develop 8.3 para el análisis objetivo de imágenes obtenidas en AFM de la superficie de seis membranas, con el fin de obtener la distribución de tamaño de poro superficial y el tamaño de poro promedio. La membrana preparada a 180 °C con  $FeCl_3$  presentó la distribución de tamaño de poro más uniforme, con un  $\mu_p$  de 35 nm y MWCO de 268 KDa. Esta membrana también obtuvo las mejores propiedades mecánicas en los análisis de DMA y esfuerzo a la tensión, con un módulo de Young de 0.86 GPa y un esfuerzo a la ruptura de 26 MPa.

La membrana AL180 resultó sumamente frágil en seco y no fue posible obtener resultados de propiedades mecánicas, lo cual se puede atribuir a una pobre esterificación de la celulosa por el exceso de hemicelulosa y lignina que no lograron ser removidos en el pretratamiento etanosolv.

Estos resultados muestran que existe una relación entre las condiciones de preparación, la estructura superficial de las membranas y las propiedades mecánicas obtenidas. Es necesario realizar análisis adicionales para la obtención de datos que permitan clarificar la relación entre los procesos de esterificación y la obtención de la celulosa, así como realizar pruebas de permeabilidad para relacionar la estructura de las membranas con los parámetros de operación en una celda de flujo continuo.

### REFERENCIAS

- Ballinas-Casarrubias L., Terrazas-Bandala L.P., Ibarra-Gómez R., Mendoza-Duarte M.E., Manjarrez-Nevárez L. y González-Sánchez G. (2006). Structural and performance variation of activated carbon-polymer films. *Polymer Advanced Technologies* 17 (11-12), 991-999. DOI: 10.1002/pat.842
- Ballinas-Casarrubias L., Saucedo-Acosta T., MacDonald-Pizaña K., Ruiz-Cuilty K., Nevárez-Morillón G.V.,

- Gutiérrez-Méndez N., Torras-Font C., Chávez-Flores D. y González-Sánchez G. (2015). Organosolv pretreatment for cellulose recovery from sawdust for its ulterior use in membrane synthesis and operation. *Desal. Water Treat.* 56 (13), 3626-3639. DOI: 10.1080/19443994.2014.995720
- Calvo J.I., Prádanos P., Hernández A., Bowen W.R., Hilal N., Lovitt R.W. y Williams P.M. (1997). Bulk and surface characterization of composite UF membranes Atomic force microscopy, gas adsorption-desorption and liquid displacement techniques. *J. Membr. Sci.* 128 (1), 7-21. DOI: 10.1016/S0376-7388(96)00304-3
- Elhadidy A.M., Peldszus S. y van Dyke M.I. (2013). Development of a pore construction data analysis technique for investigating pore size distribution of ultrafiltration membranes by atomic force microscopy. *J. Membr. Sci.* 429, 373- 383. DOI: 10.1016/j.memsci.2012.11.054
- Gumi T., Valiente M., Khulbe K.C., Palet C. y Matsuura T. (2003). Characterization of activated composite membranes by solute transport, contact angle measurement, AFM and ESR. *J. Membr. Sci.* 212 (1-2), 123-134. DOI: 10.1016/S0376-7388(02)00490-8
- Horcas I., Fernández R., Gómez-Rodríguez J.M., Colchero J., Gómez-Herrero J. y Baro A.M. (2007). WSXM: A software for scanning probe microscopy and a tool for nanotechnology. *Rev. Sci. Instrum.* 78, 013705. DOI: 10.1063/1.2432410
- Ismail A.F. y Matsuura T. (2017). Progress in transport theory and characterization method of reverse osmosis (RO) membrane in past fifty years. *Desalination* 434, 2-11. DOI: 10.1016/j.desal.2017.09.028
- Johnson D. e Hilal N. (2015). Characterization and quantification of membrane surface properties using atomic force microscopy: A comprehensive review. *Desalination* 356, 149-164. DOI: 10.1016/j.desal.2014.08.019
- Masuelli M.A., Grasselli M., Marchese J. y Ochoa N.A., (2012). Preparation, structural and functional characterization of modified porous PVDF membranes by  $\gamma$ -irradiation. *J. Membr. Sci.* 389, 91-98. DOI: 10.1016/j.memsci.2011.10.019
- Ochoa N.A., Prádanos P., Palacio L., Pagliero C., Marchese J. y Hernández A. (2001). Pore size distributions based on AFM imaging and retention of multidisperse polymer solutes: characterization of polyethersulfone UF membranes with dopes containing different PVP. *J. Membr. Sci.* 187(1), 227-237. DOI: 10.1016/S0376-7388(01)00348-9
- Otero J.A., Lena G., Colina J.M., Prádanos P., Tejerina F. y Hernández A. (2006). Characterization of nanofiltration membranes: Structural analysis by the DSP model and microscopical techniques. *J. Membr. Sci.* 279 (1-2), 410-417. DOI: 10.1016/j.memsci.2005.12.031
- Prádanos P., Rodríguez M.L., Calvo J.I., Hernández A., Tejerina F. y de Saja J.A. (1996). Structural characterization of an UF membrane by gas adsorption-desorption and AFM measurements. *J. Membr. Sci.* 117 (1-2), 291-302. DOI: 10.1016/0376-7388(96)00081-6
- Rahimpour A. y Madaeni S.S. (2010). Improvement of performance and surface properties of nano-porous polyethersulfone (PES) membrane using hydrophilic monomers as additives in the casting solution. *J. Membr. Sci.* 360 (1-2), 371-379. DOI: 10.1016/j.memsci.2010.05.036
- Raventós M. (2005). Tecnología de membranas. Industria alimentaria, tecnologías emergentes. Ediciones UPC, Barcelona, 212 pp.
- Ribeiro R.M., Bergamasco R., Gimenes M.L. y Müller y C.M.O. (2007). Preparación de membranas para producción de agua potable. *Información tecnológica* 18 (1), 15-22. DOI: 10.4067/S0718-07642007000100004
- Singh, S., Khulbe K.C, Matsuura T. y Ramamurthy P. (1998). Membrane characterization by solute transport and atomic force microscopy. *J. Membrane Sci.* 142 (1-2), 111-127. DOI: 10.1016/S0376-7388(97)00329-3
- Terrazas-Bandala L.P., González-Sánchez G., García-Valls R., Gumi T., Beurroies I., Denoyel R., Torras C. y Ballinas-Casarrubias L. (2014). Influence of humidity, temperature, and the addition of activated carbon on the preparation of cellulose acetate membranes and their ability to remove arsenic from water. *J. Appl. Polym. Sci.* 131 (8), 40134. DOI: 10.1002/app.40134
- Torras C.F., Paltakari J. y García-Valls R. (2006). Performance, morphology and tensile characterization of activated carbon composite membranes for the synthesis of enzyme membrane reactors. *J. Membrane Sci.* 282 (1-2), 149-161. DOI: 10.1016/j.memsci.2006.05.018
- Villalobos-Rodríguez R., Montero-Cabrera M.E., Esparza-Ponce H., Herrera-Peraza L.E. y Ballinas-Casarrubias M.L.(2012). Uranium removal from water using cellulose triacetate membranes added with activated carbon, *Appl. Radiat. Isot.* 70 (5), 72-881. DOI: 10.1016/j.apradiso.2012.01.017
- Woods J., Pellegrino J. y Burch, J. (2011). Generalized guidance for considering pore-size distribution in membrane distillation. *J. Membrane Sci.* 368(1-2), 124-133. DOI: 10.1016/j.memsci.2010.11.041
- Yanyan F., Lixia B., Qiuyan B., Qian L. y Xiaolin W. (2014). Evaluation of the pore size distribution of a forward osmosis membrane in three different ways. *J. Membrane Sci.* 454, 390-397. DOI: 10.1016/j.memsci.2013.12.046