



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA



Instituto de Seguridad Industrial,
Radiofísica y Medioambiental

**PROGRAMA DE DOCTORADO EN INGENIERÍA Y
PRODUCCIÓN INDUSTRIAL**

*Obtención y caracterización de membranas
poliméricas de ultrafiltración de bajo
ensuciamiento y estudio de condiciones de
fabricación*

TESIS DOCTORAL

Presentada por:

Jorge García Ivars

Dirigida por:

Dra. D^a. María Isabel Iborra Clar

Dra. D^a. María Isabel Alcaina Miranda

Valencia, Julio de 2015

Agradecimientos

Esta parte es la más difícil de redactar, pese a ser la primera y la menos técnica de todas, debido a que posiblemente no sea la más objetiva de las partes que comprenden la Tesis Doctoral. Voy a intentar ser lo más justo y breve posible en los agradecimientos a todas esas personas que han servido de apoyo durante estos dos años y medio de alumno de doctorado y, sobre todo, no dejarme a nadie en el tintero.

En primer lugar, quería agradecer el apoyo, la ayuda y la confianza incondicional de las directoras de esta Tesis Doctoral, la Dra. María Isabel Iborra Clar y la Dra. María Isabel Alcaina Miranda. Del mismo modo, agradecer al Dr. José Antonio Mendoza Roca y a la empresa Depuración de Aguas del Mediterráneo (DAM) por la concesión de una beca de especialización que me ha permitido comenzar mi andadura en el mundo de la investigación y por la financiación aportada para la realización de este trabajo.

Al personal de administración del Departamento de Ingeniería Mecánica y de los Materiales, Departamento de Ingeniería Química y Nuclear e Instituto Universitario de Seguridad Industrial, Radiofísica y Medio Ambiente, principalmente en las luchas vividas frente al papeleo burocrático y el trato recibido.

Al personal de otros centros de investigación y servicios de la Universitat Politècnica de València que me han permitido utilizar sus equipos (y contar mis penas) para realizar las distintas medidas que aparecen en esta Tesis. Cabe destacar las horas pasadas en las instalaciones del Servicio de Microscopía Electrónica y la ayuda prestada por el Dr. Luis Ángel Villaescusa Alonso del Instituto de

Reconocimiento Molecular y Desarrollo Tecnológico y, especialmente, por la Dra. Ana Vallés Lluch y el futuro Doctor Guillermo Vilariño Feltrer del Centro de Biomateriales e Ingeniería Tisular.

A la gente del pueblo, de Utiel, por los momentos de evasión (o victoria) vividos durante estos últimos dos años y medio.

A mi familia biológica y política (hermanos, padres, sobrinos, primos, suegros y cuñadas), por el apoyo incondicional, el cariño y la hospitalidad recibida durante todos estos años (y los que os quedan por aguantar).

I would also like to thank Dr. Bart Van der Bruggen for giving me the opportunity to work with him at the Department of Chemical Engineering in KU Leuven and all his support. Many thanks to all my friends and future PhDs in Leuven (Yamina Hanafi, Saeed Mazinani, Antonio Amelio, Ariunzul Yangiv, Andrea Delizia, Giuseppe Genduso, Ylke Bruggeman, Jiuyang Lin, and Jan Fockedey), especially to Abdallah Ammi Said (we have a shared article in progress my friend) and the Spanish couple, Zoe Cuartas Martín and Carlos Saiz Andecochea (my metal brother), for their help, beers, movies and support during my stay in Leuven. I only have good memories.

Finalmente, para la persona más importante que ha hecho posible todo este trabajo. Mi más sincero agradecimiento por cada momento vivido en su compañía, por su ayuda, cariño, comprensión, preocupación, reprimendas (cuando han sido totalmente necesarias) y, sobre todo, por ser el soporte emocional y ético de este trabajo. Sin tu ayuda nunca hubiera salido adelante, a la futura Doctora María José Corbatón Báguena.

ÍNDICE GENERAL

Agradecimientos	I
Índice general	III
Índice de tablas	VII
Índice de figuras	IX
Resúmenes	1
Capítulo I: Objetivos y estructuración	7
I.1. Objetivos	11
I.2. Motivación	13
I.3. Contribución de la Tesis Doctoral	16
I.3.1. <i>Relación de publicaciones</i>	17
I.3.2. <i>Participaciones en conferencias y congresos</i>	18
I.4. Estructura de la Tesis Doctoral	21
Capítulo II: Introducción	25
II.1. Problemática de los contaminantes orgánicos en el agua	29
II.2. Clasificación de las membranas	32
II.3. Procesos de membranas para el tratamiento de aguas	40
II.4. Procesos de fabricación de membranas	47
II.4.1. <i>Pista grabada o “track-etching”</i>	48
II.4.2. <i>Estriamiento</i>	48
II.4.3. <i>Fabricación de membranas de vidrio</i>	49
II.4.4. <i>Método de inversión de fase</i>	49
II.4.5. <i>Método sol-gel</i>	50
II.4.6. <i>Patrón de lixiviación</i>	51
II.4.7. <i>Sinterizado</i>	52
II.5. Fenómeno de ensuciamiento	53
II.6. Técnicas de modificación de membranas	58
II.6.1. <i>Reacciones químicas</i>	58

ÍNDICE

II.6.2. Mezcla de polímeros o “blending” polimérico	59
II.6.3. Injerto polimérico o “grafting”	60
II.6.4. Capa por capa o “layer-by-layer”	60
II.6.5. Recubrimiento o “coating”	61
II.7. Referencias	67
Capítulo III: Técnicas analíticas y metodología experimental	79
III.1. Plan de trabajo	83
III.2. Procesos de fabricación y modificación superficial de membranas	85
III.2.1. Fabricación de membranas por inversión de fase	85
III.2.2. Modificación superficial inducida por radiación ultravioleta	93
III.3. Caracterización de propiedades físicas de las membranas	103
III.3.1. Medida de ángulo de contacto	103
III.3.2. Medida de porosidad y contenido de agua	105
III.3.3. Medida de tamaño medio de poro	107
III.3.4. Grado de modificación o de injerto	107
III.3.5. Determinación del punto de turbidez (cloud point)	108
III.4. Caracterización microscópica de la membrana	110
III.4.1. Espectroscopia ATR-FTIR	110
III.4.2. Microscopía de fuerza atómica (AFM)	112
III.4.3. Microscopía electrónica de barrido (SEM)	115
III.4.4. Espectroscopia de dispersión de energía de rayos X (EDX)	116
III.5. Caracterización de propiedades permselectivas	117
III.5.1. Determinación de la permeabilidad al agua	118
III.5.2. Determinación del umbral de corte molecular mediante las curvas de rechazo a solutos orgánicos	120
III.5.3. Determinación de propiedades antifouling	123
III.6. Referencias	129

Capítulo IV: Estudio del proceso de fabricación de membranas de ultrafiltración por inversión de fase	139
IV.1. Introducción	143
IV.2. Mejora en la hidrofiliidad de diferentes membranas poliméricas de inversión de fase de ultrafiltración mediante la introducción de nanopartículas de PEG/Al ₂ O ₃	145
IV.2.1. <i>Abstract</i>	145
IV.2.2. <i>Introduction</i>	146
IV.2.3. <i>Experimental</i>	150
IV.2.4. <i>Results and Discussion</i>	158
IV.2.5. <i>Conclusions</i>	176
IV.3. Comparativa entre nanopartículas metálicas hidrófilas e hidrófobas en los fenómenos de separación de fase durante la formación de membranas asimétricas de poliétersulfona	178
IV.3.1. <i>Abstract</i>	178
IV.3.2. <i>Introduction</i>	179
IV.3.3. <i>Experimental</i>	183
IV.3.4. <i>Results and Discussion</i>	192
IV.3.5. <i>Conclusions</i>	210
IV.4. Referencias	212
Capítulo V: Modificación superficial en membranas fabricadas por inversión de fase	231
V.1. Introducción	235
V.2. Desarrollo de membranas de poliétersulfona de ultrafiltración resistentes al ensuciamiento vía foto-injerto superficial inducido por radiación ultravioleta con nanopartículas de polietilenglicol y óxido de aluminio	236
V.2.1. <i>Abstract</i>	236
V.2.2. <i>Introduction</i>	237

ÍNDICE

V.2.3. <i>Experimental</i>	240
V.2.4. <i>Results and Discussion</i>	248
V.2.5. <i>Conclusions</i>	267
V.3. Fotomodificación superficial de membranas planas de poliétersulfona con mejoras en su resistencia al ensuciamiento mediante la variación del tiempo de irradiación UV y el pH de la solución aditiva	269
V.3.1. <i>Abstract</i>	269
V.3.2. <i>Introduction</i>	270
V.3.3. <i>Experimental</i>	274
V.3.4. <i>Results and Discussion</i>	280
V.3.5. <i>Conclusions</i>	297
V.4. Tratamiento de aguas residuales procedentes del procesado de la aceituna de mesa mediante nuevas membranas fotomodificadas de ultrafiltración como primer paso para la recuperación de compuestos fenólicos	298
V.4.1. <i>Abstract</i>	298
V.4.2. <i>Introduction</i>	299
V.4.3. <i>Experimental</i>	303
V.4.4. <i>Results and Discussion</i>	308
V.4.5. <i>Conclusions</i>	320
V.5. Referencias	321
Capítulo VI: Conclusiones finales	339
V.1. Conclusiones finales	343
V.2. Final conclusions	347
Capítulo VII: Líneas futuras de investigación	353
Capítulo VIII: Notación	357
VIII.1. Lista de variables	361
VIII.2. Letras griegas	364
VIII.3. Abreviaturas	364

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla II.1. Comparación de los distintos procesos de separación por membranas regidos por un gradiente de presión _____	41
Tabla IV.1. Estructuras de los polímeros utilizados _____	144
Tabla IV.2. Membrane composition and hydraulic characteristics for all prepared polymeric membranes _____	160
Tabla IV.3. Properties of all the prepared flat-sheet membranes in terms of membrane porosity (ϵ), equilibrium water content (EWC) and average pore radius (r_m) _____	169
Tabla IV.4. Water contact angles measured by sessile drop method and roughness parameters for PES membranes unmodified and modified with different PEG/Al ₂ O ₃ mixtures _____	170
Tabla IV.5. EDX results for PES membranes modified with different additives _____	172
Tabla IV.6. EDX results for each synthesised membrane with and without metal nanoparticles by phase inversion method _____	197
Tabla IV.7. Membrane resistance (R_m) and roughness parameters (S_a and S_q) for each synthesised membrane _____	200
Tabla V.1. Degree of modification (DM), water contact angle (WCA), membrane porosity (ϵ), equilibrium water content (EWC), average pore radius (r_m) and surface roughness of unmodified PES membrane (PES0) and membranes photomodified with different PEG/Al ₂ O ₃ concentration _____	250
Tabla V.2. EDX results for PES membranes photomodified with different PEG/Al ₂ O ₃ concentration _____	259
Tabla V.3. Hydraulic permeability, membrane intrinsic resistance and solute rejection for PEG of 10000, 20000 and 35000 g/mol for all the membranes tested (Membrane area = 100 cm ² ; Temperature = 25 °C) _____	262
Tabla V.4. Physicochemical characteristics of the wastewater used _____	279

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla V.5. Irradiation time, composition and pH of the different additive solutions used during the modification of PES membranes using UV irradiation_____	280
Tabla V.6. Degree of modification (DM), intrinsic membrane resistance (R_m), surface roughness (S_a), molecular weight cut-off (MWCO) and pore size (r_m) of unmodified PES membrane and all the photomodified membranes studied ____	287
Tabla V.7. Physicochemical characteristics of TOPW samples used_____	308
Tabla V.8. Main characteristics and composition of the control membrane (MK0) and all the modified membranes (MK1 and MK2) _____	309
Tabla V.9. Analysis of flux decline and fouling phenomenon for TOPW ultrafiltration_____	316

ÍNDICE DE FIGURAS

Fig.I.1. Diagrama de bloques de estructuración de la tesis doctoral _____	23
Fig.II.1. Esquema del transporte selectivo de un proceso de separación por membranas en flujo tangencial definido por sus corrientes de flujo _____	32
Fig.II.2. Membranas clasificadas en función de su naturaleza y su estructura _____	33
Fig.II.3. Representación esquemática de la sección transversal de una membrana de estructura asimétrica _____	37
Fig.II.4. Separación mediante procesos de membranas basados en un gradiente de presión _____	45
Fig.II.5. Representación esquemática del proceso de fabricación de membranas por el método sol-gel _____	51
Fig.III.1. Esquema de un diagrama de fases ternario que muestra el mecanismo de separación de fase durante la formación de una membrana _____	87
Fig.III.2. Imagen del aplicador micrométrico RK Print Applicator utilizado para el proceso de fabricación de membranas por inversión de fase por precipitación por inmersión _____	93
Fig.III.3. Esquema del sistema de modificación superficial _____	100
Fig.III.4. Dimensiones de la celda de modificación superficial _____	101
Fig.III.5. Ejemplo de la deposición de una gota de líquido sobre una superficie hidrófoba (izquierda) y sobre una superficie hidrófila (derecha) _____	104
Fig.III.6. Elemento de reflexión interna utilizado en el sistema ATR, donde θ es el ángulo de incidencia del haz de radiación del cristal (de ZnSe) _____	112
Fig.III.7. Esquema básico de un microscopio de fuerza atómica (AFM) formado por un detector óptico, un láser, el sensor de fuerzas (compuesto por aguja y palanca) y la muestra _____	113
Fig.III.8. Representación esquemática de una aguja de AFM operando en modo "tapping" _____	114

Fig.III.9. Esquema del sistema de ultrafiltración de flujo tangencial operando en recirculación total _____	117
Fig.III.10. Diagrama esquemático del sistema de filtración clásica utilizado ____	118
Fig.IV.1. Schematic diagram of experimental UF setup _____	153
Fig.IV.2. Experimental solute rejection as a function of PEG molecular weight for different prepared polymeric membranes _____	163
Fig.IV.3. Permeate flux versus filtration time for PES membranes with a polymer concentration of 20 wt%, with and without additive during one PWF test and three PEG fouling/rinsing cycles (25 °C, 200 kPa, 2.08 m s ⁻¹) _____	165
Fig.IV.4. Normalized flux ratio (NFR) in PEG ultrafiltration of PES membranes with a polymer concentration of 20 wt%, with and without additive (25 °C, 200 kPa, 2.08 m s ⁻¹) _____	166
Fig.IV.5. Permeate flux versus filtration time for PES membranes with a polymer concentration of 15 wt%, with and without additive during one PWF test and three PEG fouling/rinsing cycles (25 °C, 200 kPa, 2.08 m s ⁻¹) _____	167
Fig.IV.6. Normalized flux ratio (NFR) in PEG ultrafiltration of PES membranes with a polymer concentration of 15 wt%, with and without additive (25 °C, 200 kPa, 2.08 m s ⁻¹) _____	168
Fig.IV.7. SEM images of the cross-section morphology of prepared membranes. From the top to the bottom panel: unmodified PES (A and D), PES modified with Al ₂ O ₃ (B and E), and PES membrane modified with PEG/Al ₂ O ₃ (C and F), respectively _____	175
Fig.IV.8. SEM images of the cross-sections of the synthesised membranes at different concentrations of metal nanoparticles (0, 0.05 and 0.25 wt% metal nanoparticle/PES _____	194
Fig.IV.9. Ternary phase diagram of PES with and without metal nanoparticles using NMP as solvent constructed based on cloud point measurements by titration method at 20 °C _____	196

Fig.IV.10. ATR-FTIR spectra of all the membrane surfaces for different compositions of metal nanoparticles _____	198
Fig.IV.11. Surface 3D AFM images of unmodified PES membrane and PES membranes modified with different concentrations of metal nanoparticles _____	199
Fig.IV.12. Water contact angle (WCA) values measured for PES control membrane and PES/metal nanoparticles membranes at different metal nanoparticles/PES ratios _____	202
Fig.IV.13. Plane and thickness shrinkage ratios in PES membranes with different metal nanoparticle content _____	202
Fig.IV.14. Correlation between water permeability and porosity of the synthesised membranes _____	206
Fig.IV.15. MWCO measurement of membranes with and without metal nanoparticles in their structure using different PEG solutions at a concentration of 1 g/L _____	207
Fig.IV.16. Rejection performances at different metal nanoparticles concentrations using HA solutions at a concentration of 500 mg/L _____	208
Fig.IV.17. Normalised flux ratio (NFR) of PES membranes with and without metal nanoparticles using HA solutions at a concentration of 500 mg/L _____	210
Fig.V.1. Scheme of the UV-grafting equipment: 1, container; 2, mechanical fan; 3, UV lamp; 4, glass UV filter; 5, stainless steel support; 6, membrane; 7, additive solution _____	242
Fig.V.2. ATR-FTIR spectra of PES membrane surfaces for different PEG/Al ₂ O ₃ content _____	249
Fig.V.3. Stability examination of different photomodification additive solutions investigated by measuring the water contact angle as a function of incubating time. Membranes were soaked in water at 25 °C _____	254

Fig.V.4. Cross-section SEM images of the unmodified PES membrane (PES0), PES membranes photografted with Al₂O₃ (PES1 and PES2), and PES membranes photografted with PEG/Al₂O₃ (PES3 and PES4) _____ 257

Fig.V.5. Surface 3D AFM images of bare PES membrane (a) and PES membranes photografted: (b) with 0.5 wt% Al₂O₃, (c) with 1.0 wt% Al₂O₃, (d) with 2.0 wt% PEG and 0.5 wt% Al₂O₃, and (e) with 4.5 wt% PEG and 0.5 wt% Al₂O₃ _____ 260

Fig.V.6. Permeate flux versus filtration time for PES membranes with and without Al₂O₃ nanoparticles during membrane compaction with deionized water and three PEG fouling/rinsing cycles (25 °C, 200 kPa) _____ 264

Fig.V.7. Permeate flux versus filtration time for PES membranes with and without PEG/Al₂O₃ nanoparticles during membrane compaction with deionized water and three PEG fouling/rinsing cycles (25 °C, 200 kPa) _____ 265

Fig.V.8. Normalized flux ratio (*NFR*) in PEG ultrafiltration of different PES membranes with and without PEG/Al₂O₃ nanoparticles (25 °C, 200 kPa) _____ 266

Fig.V.9. ATR-FTIR spectra of all the membrane surfaces for different (a) irradiation time and (b) additive solution pHs _____ 282

Fig.V.10. SEM images of the cross-sections of the synthesised membranes with different PEG/Al₂O₃ concentrations (PES2-10 and PES3), additive solution pHs (PES1-pH3, PES1-pH7, PES1-pH10, and PES1-10) and irradiation time (PES2-10 and PES2-30) _____ 285

Fig.V.11. Surface 3D AFM images of unmodified PES membrane (PES0) and PES membranes modified with different PEG/Al₂O₃ concentrations (PES1-10, PES2-10, PES3, and PES4), additive solution pHs (PES1-pH3, PES1-pH7, PES1-pH10, and PES1-10) and irradiation time (PES 1-10, PES1-30, PES2-10, and PES2-30) __ 286

Fig.V.12. Water contact angle values measured for different synthesised PES membranes at different additive concentrations _____ 288

Fig.V.13. Water contact angle values measured for different modified PES membranes at different (a) additive solution pHs and (b) irradiation time _____ 290

Fig.V.14. Correlation between water permeability and porosity of the membranes with different additives concentration: (a) PES/Al ₂ O ₃ membranes and (b) PES/PEG/Al ₂ O ₃ membranes _____	292
Fig.V.15. Correlation between water permeability and porosity of the membranes at different (a) additive solution pHs and (b) irradiation times _____	293
Fig.V.16. Normalised flux ratio (<i>NFR</i>) in TOPW ultrafiltration of different photomodified membranes with different Al ₂ O ₃ concentrations, additive solution pH and irradiation times (25 °C, 2 bar) _____	295
Fig.V.17. Normalised flux ratio (<i>NFR</i>) in TOPW ultrafiltration of different photomodified membranes with different PEG/Al ₂ O ₃ concentrations and irradiation times (25 °C, 2 bar) _____	296
Fig.V.18. ATR-FTIR spectra of the clean and fouled (a) control membranes (MK0), (b) UV-modified membranes modified in the presence of Al ₂ O ₃ (MK1) and (c) UV-modified membranes in the presence of PEG/Al ₂ O ₃ (MK2) _____	310
Fig.V.19. Evolution of the fouling degree parameter (<i>FD</i>) of each membrane in TOPW ultrafiltration at 2 bar, 1.39 m/s and 25 °C _____	313
Fig.V.20. Evolution of the flux recovery ratio (<i>FRR</i>) of each membrane in TOPW ultrafiltration at 2 bar, 2.08 m/s and 25 °C _____	315
Fig.V.21. Evolution of decolourisation (<i>DC</i>) and the rejection ratios of chemical oxygen demand (<i>COD</i>) and total phenolic content (<i>TPC</i>) of each membrane in TOPW ultrafiltration at 2 bar, 1.39 m/s and 25 °C _____	317

RESÚMENES

Título: “Obtención y caracterización de membranas poliméricas de ultrafiltración de bajo ensuciamiento y estudio de condiciones de fabricación”.

Resumen

Con el fin de mejorar las propiedades permselectivas y la resistencia al ensuciamiento, en el presente trabajo de investigación se estudió la síntesis y desarrollo de membranas poliméricas planas de ultrafiltración de bajo ensuciamiento mediante la incorporación de diversos aditivos de diferente naturaleza (orgánica e inorgánica) e hidrofiliidad a escala nanoscópica. Para ello, se investigaron dos tipos diferentes de modificación de membranas: mediante la introducción de aditivos en la disolución polimérica durante el proceso de fabricación de la membrana (método de inversión de fase vía precipitación por inmersión), y mediante la modificación superficial de membranas ya fabricadas inducida por radiación ultravioleta. En ambos métodos, la influencia de los aditivos a distintas concentraciones en la morfología y en las propiedades permselectivas (permeabilidad y selectividad) de las membranas poliméricas fue estudiada mediante distintas técnicas analíticas y microscópicas (espectroscopia infrarroja, microscopia electrónica de barrido, microscopía de fuerza atómica, medidas de mojabilidad, mediante ángulo de contacto, y determinación de porosidad, entre otros). Los aditivos seleccionados para modificar la estructura polimérica fueron un compuesto orgánico (polietilenglicol con un peso molecular de 400 Da), dos óxidos metálicos (óxido de aluminio y óxido de zinc) y un calcogenuro (disulfuro de tungsteno).

Los ensayos se realizaron a escala de laboratorio en una planta de ultrafiltración convencional con membranas de distinto material polimérico (poliéterimida, polisulfona y poliétersulfona) y con membranas comerciales (todas ellas de poliétersulfona fabricadas por el método de inversión de fase). Cada ensayo fue dividido en tres etapas: determinación de permeabilidad hidráulica y resistencia intrínseca de membrana, determinación de umbral de corte molecular (molecular weight cut-off) con disoluciones modelo de distintos pesos moleculares de polietilenglicol y ciclos de ensuciamiento/aclarado con distintas disoluciones alimento.

Los resultados obtenidos mostraron que los aditivos a ciertas concentraciones fueron capaces de mejorar enormemente las propiedades intrínsecas y permselectivas de las membranas originales. Del mismo modo, se observó la mayor eficiencia de la modificación inducida por radiación ultravioleta para preservar las características de la membrana original y, además, añadir las ventajas de los aditivos utilizados. Con todo ello, se determinaron las composiciones óptimas de los aditivos durante las modificaciones tanto internas como superficiales de las membranas para obtener membranas resistentes al ensuciamiento.

Títol: “Obtenció i caracterització de membranes polimèriques d’ultrafiltració de baix embrutament i estudi de condicions de fabricació”.

Resum

Amb la finalitat de millorar les propietats permselectives i la resistència a l’embrutament, en el present treball d’investigació es va estudiar la síntesi i el desenvolupament de membranes polimèriques planes d’ultrafiltració de baix embrutament mitjançant la incorporació de diversos additius de diferent naturalesa (orgànica i inorgànica) i hidrofilitat a escala nanoscòpica. Per a això, s’investigaren dos tipus diferents de modificació de membranes: mitjançant la introducció d’additius en la dissolució polimèrica durant el procés de fabricació de la membrana (mètode d’inversió de fase via precipitació per immersió), i mitjançant la modificació superficial de membranes ja fabricades induïda per radiació ultraviolada. En ambdós mètodes, la influència dels additius a diferents concentracions en la morfologia i en les propietats permselectives (permeabilitat i selectivitat) de les membranes polimèriques va estudiar-se mitjançant diferents tècniques analítiques i microscòpiques (com espectroscòpia infraroja, microscòpia electrònica de rastreig, microscòpia de força atòmica, mesures de mullabilitat per mitjà d’àngul de contacte, determinació de porositat). Els additius seleccionats per a modificar la estructura polimèrica van ser un compost orgànic (polietilenglicol amb un pes molecular de 400 Da), dos òxids metàl·lics (òxid d’alumini i òxid de zinc) i un calcogenur (disulfur de tungstèn).

Els assaigs es varen realitzar a escala de laboratori en una planta d’ultrafiltració convencional amb membranes de diferent material polimèric (poliéterimida, polisulfona i poliétersufona) i amb membranes comercials (totes elles fabricades pel mètode d’inversió de fase). Cada assaig va dividir-se en tres etapes:

determinació de permeabilitat hidràulica i resistència intrínseca de membrana, determinació d'umbral de tall molecular amb dissolucions models de diferents pesos moleculars de polietilenglicol i cicles d'embrutament/aclarat amb diferents dissolucions aliment.

Els resultats obtinguts mostraren que els additius a determinades concentracions van ser capaços de millorar enormement les característiques i propietats permselectives de les membranes originals. De la mateixa manera, es va observar la major eficiència de la modificació induïda per radiació ultraviolada per a preservar les característiques de la membrana original i a més, afegir els avantatges dels additius utilitzats. Amb tot això, les composicions òptimes dels additius durant les modificacions tant internes com superficial de les membranes per a obtenir membranes resistents a l'embrutament van ser determinades.

Title: “Preparation and characterisation of low-fouling polymeric ultrafiltration membranes and the study of the preparation conditions”.

Abstract

In order to improve the permselective and antifouling properties, in the present work the synthesis and development of low fouling flat-sheet polymeric ultrafiltration membranes by the incorporation of nano-sized additives with different nature (organic and inorganic) and hydrophilicity were studied. For this purpose, two different processes to modify membranes were investigated: by blending the additives in the polymer solution during the membrane synthesis (non-solvent induced phase separation or immersion-precipitation phase inversion) and by changing the surface properties of a formed membrane using UV-induced modification. In both methods, the influence of additives at different concentrations in the membrane morphology and in the permselective properties (permeability and selectivity) was studied using different analytic and microscopic techniques, such as IR spectroscopy, scanning electron microscopy, atomic force microscopy, water contact angle and porosity measurements. The additives used to modify the polymeric structure were: an organic polymer (polyethylene glycol with a molecular weight of 400 Da), two metal oxides (aluminium oxide and zinc oxide), and a metal dichalcogenide (tungsten disulphide).

Experiments were carried out in a standard ultrafiltration pilot plant using membranes based on different polymers (polyetherimide, polysulphone, polyethersulphone) synthesised in our laboratory and commercial membranes (all these membranes were synthesised by phase-inversion method). Each experiment was divided into three stages: determination of water permeability and intrinsic membrane resistance, molecular weight cut-off determination by using model

solutions consisting of polyethylene glycols with different molecular weights, and fouling/rinsing cycles using different feed solutions.

Results demonstrated that the additives at specific concentrations were able to greatly improve the characteristics and permselective properties of the pristine membranes. In the same way, a higher improvement in these properties were observed using the UV-induced modification technique compared to the presence of additives in the polymer solution during the phase-inversion method, which not only allowed the preservation of the main characteristics of the pristine membrane, but also allowed the incorporation of the advantages from the additives used. Furthermore, the optimal compositions of the membranes during the different modifications to obtain a membrane with higher fouling resistance were determined.

CAPÍTULO I:
OBJETIVOS Y ESTRUCTURACIÓN



Índice

I.1. Objetivos	11
I.2. Motivación	13
I.3. Contribución de la Tesis Doctoral	16
I.3.1. Relación de publicaciones	17
I.3.2. Participaciones en conferencias y congresos	18
I.4. Estructura de la Tesis Doctoral	21

I.1. Objetivos

El **principal objetivo** del presente trabajo de investigación es el estudio del desarrollo y síntesis de membranas poliméricas de ultrafiltración de bajo ensuciamiento mediante la incorporación de aditivos (con distintas propiedades y naturaleza) a escala nanoscópica, comparando sus propiedades con membranas sin dichos aditivos y optimizando su composición con el fin de mejorar el rendimiento de sus propiedades permselectivas y reducir el efecto perjudicial que los fenómenos de ensuciamiento pueden ocasionar en la membrana y, de ese modo, prolongar su vida media. Para ello, los aditivos utilizados a escala nanoscópica fueron compuestos inorgánicos (óxidos y calcogenuros metálicos) o combinación de inorgánicos y orgánicos (óxidos junto a compuestos poliméricos). Dicha modificación se llevó a cabo de dos maneras distintas: en la etapa de fabricación de la membrana mediante el proceso de inversión de fase (precipitación por inmersión) o tras la fabricación de la membrana de control (sin aditivos) mediante la modificación de su superficie inducida por radiación ultravioleta.

Para ello se plantean los **siguientes objetivos específicos**:

- Estudio de la etapa de fabricación de las membranas poliméricas de bajo ensuciamiento a partir de tres polímeros de diferentes propiedades superficiales: poliéterimida, polisulfona y poliétersulfona.
- Comparación de dos métodos distintos de síntesis de membrana en las propiedades finales de la misma: preparación de membranas por inversión de fase y modificación superficial de membranas fabricadas (tanto en laboratorio como comerciales) inducidas por radiación ultravioleta.
- Caracterización permselectiva de las membranas fabricadas y/o modificadas en términos de permeabilidad, porosidad, umbral de peso

molecular (molecular weight cut-off, MWCO) y coeficientes de rechazo mediante diferentes disoluciones de alimentación.

- Caracterización morfológica superficial e interna de las membranas sintetizadas mediante diversas técnicas microscópicas y analíticas.
- Estudio del carácter antifouling (bajo ensuciamiento) de las membranas sintetizadas mediante ensayos cíclicos de ensuciamiento y aclarado.

I.2. Motivación

En las últimas décadas, los procesos de separación por membranas han sido adaptados a una multitud de operaciones de separación por diferentes industrias. Entre la amplia gama de procesos por membranas, la implantación del proceso de ultrafiltración en la industria ha ido incrementándose primordialmente de manera individual o integrada a otros procesos existentes de separación, tanto convencionales como junto a otras tecnologías de membrana. A dicha integración se le conoce en la industria como procesos híbridos. El objetivo de su implantación es la mejora de la productividad y eficiencia en la concentración, purificación y separación de distintos compuestos como macromoléculas, proteínas, coloides o sólidos en suspensión, la recuperación de componentes de alto valor añadido y la eliminación de determinados compuestos contaminantes y peligrosos para el medio ambiente, particularmente en aquellos campos donde el fraccionamiento de una serie de componentes es más importante que una separación completa.

Debido a estos motivos, su empleo se ha incrementado considerablemente gracias a sus numerosas ventajas frente a otros métodos de separación como su facilidad de uso y selectividad elevada, el uso de condiciones de operación más suave y su bajo consumo energético necesario para su funcionamiento. Sin embargo, el proceso de ultrafiltración presenta un inconveniente muy importante relacionado con los fenómenos de ensuciamiento, puesto que afectan a su rendimiento y funcionamiento. Dicho fenómeno provoca comportamientos muy inestables en la membrana durante el período de operación debido al descenso de su permeabilidad y selectividad, pudiendo incluso llegar a un descenso de vida útil de la membrana y, en el caso más drástico, su rotura (aumentando de forma indirecta el coste de operación debido a la limpieza, cambio y mantenimiento tanto del módulo donde se halla la membrana como de la misma membrana).

Las propiedades de la superficie de la membrana juegan un papel crucial en el ensuciamiento puesto que en ella ocurren ciertas interacciones hidrófobas entre los compuestos que conforman la disolución a tratar y los materiales de la membrana. Recientes estudios se han centrado en la modificación superficial de la membrana mediante la inclusión de compuestos orgánicos y/o inorgánicos en forma de aditivos, los cuales ejercen una mejora en sus propiedades permselectivas e hidrófilas y, del mismo modo, mejoran su resistencia frente al ensuciamiento. Esto se debe a la inhibición que provocan los aditivos en las interacciones entre la membrana y los distintos compuestos en el alimento, limitando su adsorción y deposición sobre la superficie de la membrana. Todo ello conlleva un incremento en la permeabilidad y en la selectividad e intrínsecamente en la vida útil de la membrana. Este hecho repercute directamente en una disminución del número de limpiezas requeridas para recuperar las propiedades iniciales de la membrana y de la agresividad de los protocolos de limpieza, reduciendo los costes del proceso de ultrafiltración y, por tanto, incrementando la vida de los equipos. Asimismo, todo esto implica la generación de menores volúmenes de efluentes contaminantes.

Por todos estos importantes motivos y consecuencias, la modificación de membranas, ya sea desde su proceso primigenio de fabricación o tras el mismo, es vital para garantizar su funcionalidad, vida útil y su alto rendimiento en su implantación en el proceso de separación. Actualmente, la investigación y el desarrollo de técnicas que permitan la modificación de membranas así como la utilización de materiales inorgánicos para modificar estructuras poliméricas están viviendo una época de esplendor, tal y como demuestran las conferencias realizadas en los últimos congresos relacionados con la tecnología de membranas, en los cuales existía un “topic” o sesión especial únicamente dedicado a la caracterización y modificación de membranas.

Así, la presente Tesis Doctoral se ha llevado a cabo dentro del Programa de Doctorado de Ingeniería y Producción Industrial de la Escuela de Doctorado de la Universitat Politècnica de València, gracias a la concesión de una beca de especialización del Instituto de Seguridad Industrial, Radiofísica y Medio Ambiente (ISIRYM) junto con la empresa Depuración de Aguas del Mediterráneo, dentro del proyecto de investigación subvencionado por el CDTI (Centro para el Desarrollo Tecnológico Industrial) dependiente del Ministerio de Economía y Competitividad, denominado Tratamiento de aguas residuales de alto contenido en materia orgánica y sales mediante tecnologías de membrana con minimización del ensuciamiento y empleo de membranas modificadas. Estudio de separación de polifenoles para su valorización”.

Junto a ello, se realizó una estancia de tres meses en el grupo Process Engineering for Sustainable Systems (ProcESS) dentro del Departamento de Ingeniería Química de la Universidad Católica de Lovaina (Departement Chemische Ingenieurstechnieken, KU Leuven) bajo la supervisión del Profesor Bart Van der Bruggen, actual presidente del consejo de la European Membrane Society (EMS).

Teniendo en cuenta lo mencionado anteriormente, en la presente Tesis Doctoral se ha estudiado la síntesis de membranas poliméricas de ultrafiltración mediante la incorporación de aditivos de naturaleza inorgánica o mixta (combinación de orgánicos e inorgánicos) tanto en la fabricación de la membrana como modificándola tras su fabricación, con el fin de aumentar su resistencia al ensuciamiento así como mejorar sus propiedades permselectivas.

I.3. Contribución de la Tesis Doctoral

Las principales contribuciones de la presente Tesis Doctoral son las especificadas en los siguientes puntos:

- Actualizar la literatura sobre los métodos de fabricación y modificación de membranas, así como de la metodología de dicho proceso.
- Comparar el proceso de fabricación de membranas más utilizado a nivel industrial y académico (método de inversión de fase) frente a técnicas de modificación superficial inducida por radiación ultravioleta, bastante actual e innovadora, así como las características que definen ambos métodos.
- Ofrecer una visión actualizada de las técnicas de caracterización más útiles y actualizadas para describir las propiedades químicas, físicas y estructurales de las membranas fabricadas y/o modificadas.
- Analizar cualitativamente el papel y el efecto de distintos aditivos en los procesos de fabricación y modificación de membranas.
- Proponer las composiciones más apropiadas para la obtención de membranas de bajo ensuciamiento con buenas propiedades permselectivas.

Los resultados aquí recogidos han sido divulgados en distintos formatos tanto en revistas, congresos y conferencias de ámbito nacional como internacional, mostrando el interés generado por el tema y la buena acogida del mismo:

1.3.1. Relación de publicaciones

- **Enhancement in hydrophilicity of different polymer phase-inversion ultrafiltration membranes by introducing PEG/Al₂O₃ nanoparticles**, en la revista *Separation and Purification Technology* (número 128, pp. 45-57), con un factor de impacto 3.091. Los autores del artículo fueron: **J. García Ivars**, M.I. Alcaina Miranda, M.I. Iborra Clar, J.A. Mendoza Roca y L. Pastor Alcañiz. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.seppur.2014.03.012>.
- **Development of fouling-resistant polyethersulfone ultrafiltration membranes via surface UV photografting with polyethylene glycol/aluminum oxide nanoparticles**, en la revista *Separation and Purification Technology* (número 135, pp. 88-99), con un factor de impacto 3.091. Los autores del artículo fueron: **J. García Ivars**, M.I. Iborra Clar, M.I. Alcaina Miranda, J.A. Mendoza Roca y L. Pastor Alcañiz. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.seppur.2014.07.056>.
- **Treatment of table olive processing wastewaters using novel photomodified ultrafiltration membranes as first step for recovering phenolic compounds**, en la revista *Journal of Hazardous Materials* (número 290, pp. 51-59), con un factor de impacto 4.529. Los autores del artículo fueron: **J. García Ivars**, M.I. Iborra Clar, M.I. Alcaina Miranda, J.A. Mendoza Roca y L. Pastor Alcañiz. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2015.02.062>.
- **Comparison between hydrophilic and hydrophobic metal nanoparticles on the phase separation phenomena during formation of asymmetric polyethersulphone membranes**, aceptado en la revista *Journal of Membrane Science*, con un factor de impacto 5.056. Los autores del artículo fueron: **J. García Ivars**, M.I. Iborra Clar, M.I. Alcaina Miranda y B. Van der Bruggen.

DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2015.07.009>.

- **Surface photomodification of flat-sheet PES membranes with improved antifouling properties by varying UV irradiation time and additive solution pH**, enviado a la revista *Chemical Engineering Journal*, con un factor de impacto 4.321. Los autores del artículo fueron: **J. García Ivars**, M.I. Iborra Clar, M.I. Alcaina Miranda, J.A. Mendoza Roca y L. Pastor Alcañiz.

1.3.2. Participaciones en conferencias y congresos

- **Workshop Membrane Processes for Industrial Pollution Control with Water and Products Recovery** celebrado en Lisboa (Portugal) el 23 de Julio de 2013. El trabajo presentado (comunicación póster) fue: *Effect of coagulation bath temperatura and addition of PEG/Al₂O₃ solutions on the morphology and permeability of asymmetric polymeric membranes*, de los autores: **J. García Ivars**, M.I. Iborra Clar, M.I. Alcaina Miranda, J.A. Mendoza Roca y L. Pastor Alcañiz.
- **6th Membrane Conference of Visegrad Countries (PERMEA 2013)** celebrado en Varsovia (Polonia) los días 15 al 19 de Septiembre de 2013. El trabajo presentado (comunicación oral) fue: *Fabrication and characterization of antifouling ultrafiltration membranes with nano-sized alumina by phase inversión method*, de los autores: **J. García Ivars**, M.I. Iborra Clar, M.I. Alcaina Miranda, J.A. Mendoza Roca y L. Pastor Alcañiz.
- **IX Ibero American Conference on Membrane Science and Technology** celebrado en Santander (España) los días 25 al 28 de Mayo de 2014. El trabajo presentado (comunicación póster) fue: *Photo-modification with*

PEG/Al₂O₃ nanoparticles of polyethersulfone ultrafiltration membranes, de los autores: **J. García Ivars**, M.I. Iborra Clar, M.I. Alcaina Miranda, J.A. Mendoza Roca y L. Pastor Alcañiz.

- **IX Ibero American Conference on Membrane Science and Technology** celebrado en Santander (España) los días 25 al 28 de Mayo de 2014. El trabajo presentado (comunicación póster) fue: *Enhancement in hydrophilicity of polyethersulfone membranes using Al₂O₃ nanoparticles*, de los autores: **J. García Ivars**, M.I. Iborra Clar, M.I. Alcaina Miranda, J.A. Mendoza Roca y L. Pastor Alcañiz.
- **I Encuentro de Estudiantes de Doctorado** celebrado en la Universitat Politècnica de València (España) el día 12 de Junio de 2014. El trabajo presentado (comunicación póster) fue: *Obtención y caracterización de membranas poliméricas de ultrafiltración de bajo ensuciamiento y estudio de condiciones de fabricación*, de los autores: **J. García Ivars**, M.I. Iborra Clar, M.I. Alcaina Miranda, J.A. Mendoza Roca y L. Pastor Alcañiz.
- **II International Congress of Chemical Engineering** dentro de ANQUE-ICCE-BIOTEC 2014 celebrado en Madrid (España) los días 1 al 4 de Julio de 2014. El trabajo presentado (comunicación oral) fue: *Surface modification of polyethersulfone ultrafiltration membranes by nano-sized aluminium oxide: effect of concentration and pH solution*, de los autores: **J. García Ivars**, M.I. Iborra Clar, M.I. Alcaina Miranda, J.A. Mendoza Roca y L. Pastor Alcañiz.
- **XXXI EMS Summer School 2014** celebrado en Cetraro (Italia) los días 28 de Septiembre al 3 de Octubre de 2014. El trabajo presentado (comunicación póster) fue: *Preparation and characterization of UV photo-grafted PES ultrafiltration membranes with high antifouling properties*, de

los autores: **J. García Ivars**, M.I. Iborra Clar, M.I. Alcaina Miranda, J.A. Mendoza Roca y L. Pastor Alcañiz.

- **Desalination for Clean Water and Energy** celebrado en Palermo (Italia) los días 10 al 14 de Mayo de 2015. El trabajo presentado (comunicación póster) fue: *Surface modification of commercial polyethersulfone ultrafiltration membranes to treat table olive processing wastewaters*, de los autores: **J. García Ivars**, M.I. Iborra Clar, M.I. Alcaina Miranda, J.A. Mendoza Roca y L. Pastor Alcañiz.
- **Euromembrane 2015** celebrado en Aachen (Alemania) los días 6 al 10 de Septiembre de 2015. El trabajo presentado (comunicación póster) fue: *UV-induced modification of PES commercial membranes using PEG/Al₂O₃ nanoparticles*, de los autores: **J. García Ivars**, M.I. Iborra Clar, M.I. Alcaina Miranda, J.A. Mendoza Roca y L. Pastor Alcañiz.
- **Euromembrane 2015** celebrado en Aachen (Alemania) los días 6 al 10 de Septiembre de 2015. El trabajo presentado (comunicación póster) fue: *Ultra-low concentration of nanoparticles embedded in PES phase-inversion membranes: effect on morphology and performance*, de los autores: **J. García Ivars**, M.I. Iborra Clar, M.I. Alcaina Miranda y B. Van der Bruggen.

I.4. Estructura de la Tesis Doctoral

La presente Tesis Doctoral ha sido estructurada en un total de ocho capítulos, cuyo contenido se detallará seguidamente. Será presentada por compendio de publicaciones (tesis por artículos), donde los capítulos referidos a los resultados corresponden a los artículos publicados y adaptados al formato de tesis. En el primer apartado (Capítulo I) se exponen los objetivos principales y secundarios, la motivación que ha impulsado a desarrollar este trabajo de investigación, la contribución y estructura de dicha Tesis Doctoral que ha permitido la consecución de los objetivos expuestos al principio del apartado.

Posteriormente, se realiza una revisión bibliográfica que comprende los aspectos más importantes de la tecnología de membranas, su aplicación y su problemática (Capítulo II). Junto a ello, se detallan los métodos más utilizados y relevantes de fabricación y modificación de membranas, tanto orgánicas como inorgánicas.

En el Capítulo III son descritas las técnicas analíticas utilizadas a lo largo de la Tesis Doctoral así como la metodología experimental empleada para la medición de los distintos parámetros característicos de la membrana, útiles para la comparación y posterior discusión de los resultados obtenidos.

En los apartados siguientes, Capítulos IV y V se detallarán los resultados más importantes extraídos de esta investigación. En el primero de ellos, Capítulo IV, se analiza el método de fabricación por inversión de fase mediante precipitación por inmersión, donde el no-solvente induce la separación de fases entre polímero y disolvente. En el mismo se realiza una comparativa de los distintos

comportamientos y efectos ocasionados por la adición de compuestos orgánicos e inorgánicos en escala nanoscópica en la estructura del material polimérico base para la fabricación de la membrana frente a una membrana control formada únicamente por polímero. Del mismo modo, en el Capítulo V se estudiará la modificación superficial de membranas ya fabricadas y comerciales con aditivos similares a los utilizados en el Capítulo IV.

Esta Tesis Doctoral finaliza con una serie de capítulos (VI y VII) donde se detallan las conclusiones finales extraídas de los capítulos anteriores así como las futuras líneas de investigación que se podrían seguir para desarrollar el estudio realizado. Finalmente, un capítulo es dedicado a la nomenclatura empleada (Capítulo VIII). Por tanto, el diagrama de bloques que muestra la estructura de la presente Tesis Doctoral queda reflejado en la Fig. I.1:

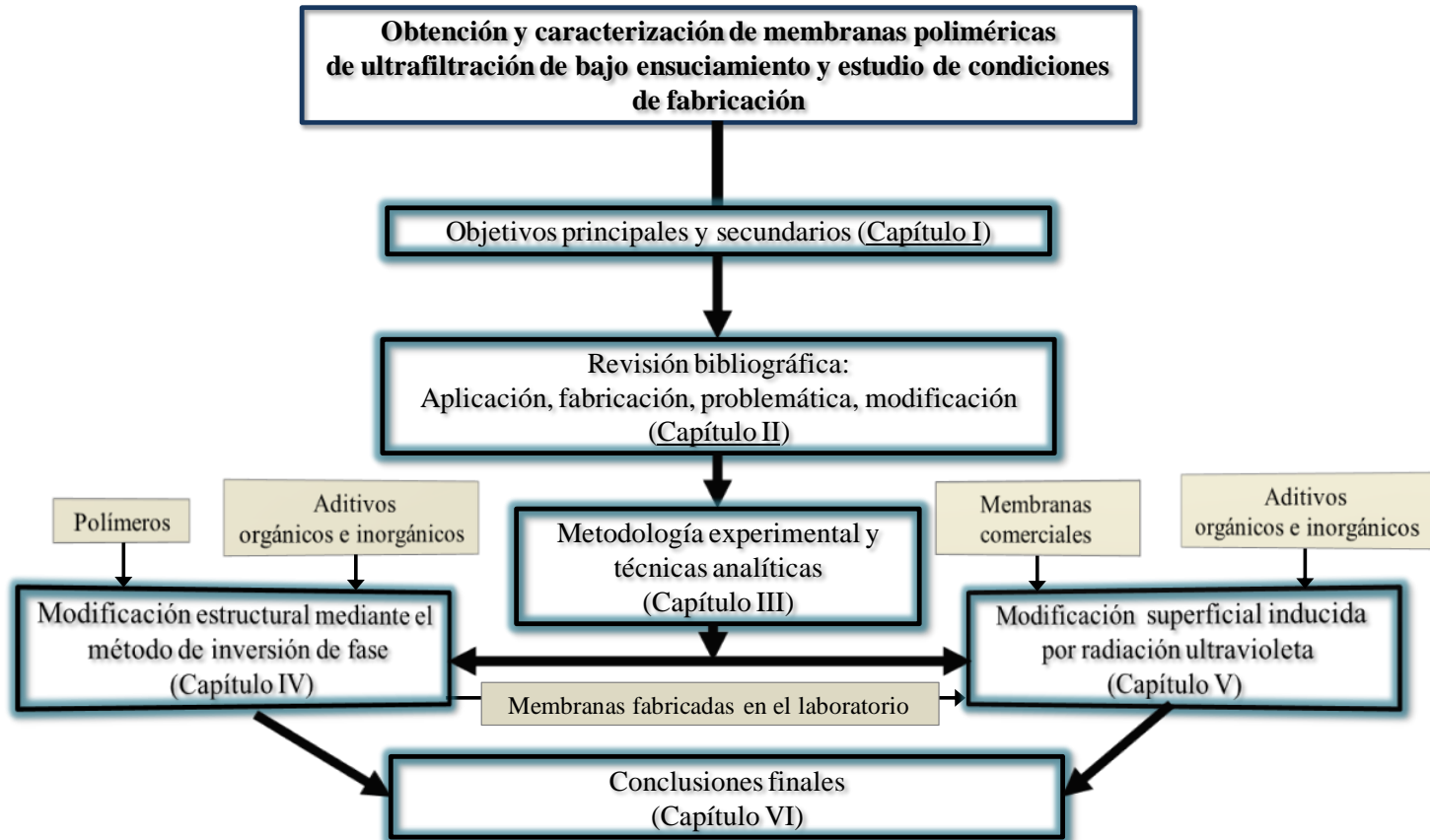
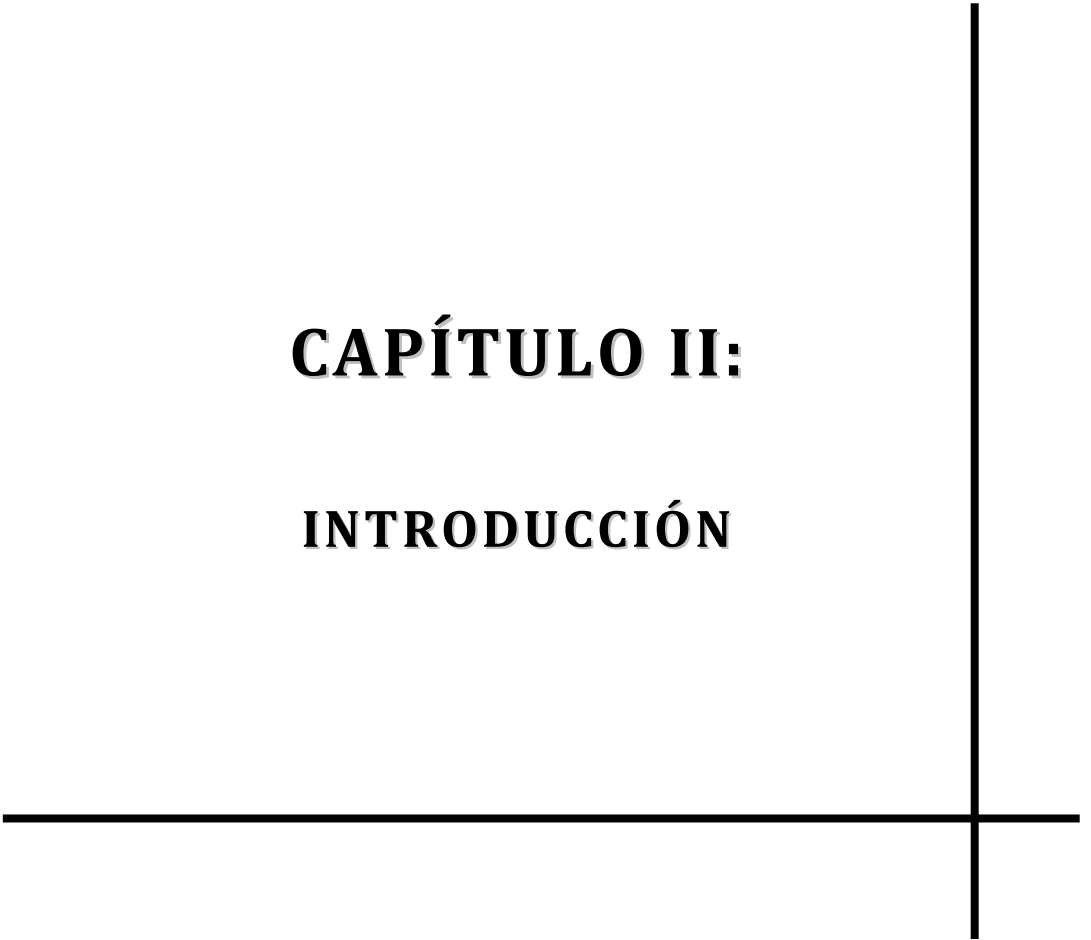


Fig. I.1. Diagrama de bloques de estructuración de la tesis doctoral

CAPÍTULO II:
INTRODUCCIÓN



Índice

II.1. Problemática de los contaminantes orgánicos en el agua	29
II.2. Clasificación de las membranas	32
II.3. Procesos de membranas para el tratamiento de aguas	40
II.4. Procesos de fabricación de membranas	47
II.4.1. Pista grabada o “track-etching”	48
II.4.2. Estriamiento	48
II.4.3. Fabricación de membranas de vidrio	49
II.4.4. Método de inversión de fase	49
II.4.5. Método sol-gel	50
II.4.6. Patrón de lixiviación	51
II.4.7. Sinterizado	52
II.5. Fenómeno de ensuciamiento	53
II.6. Técnicas de modificación de membranas	58
II.6.1. Reacciones químicas	58
II.6.2. Mezcla de polímeros o “blending”	59
II.6.3. Injerto polimérico o “grafting”	60
II.6.4. Capa por capa o “layer-by-layer”	60
II.6.5. Recubrimiento	61
II.7. Referencias	67

II.1. Problemática de los contaminantes orgánicos en el agua.

El agua es un recurso bastante complejo que comprende un ciclo dinámico compuesto por lluvia, evaporación y escorrentías con enormes variaciones temporales y espaciales así como cambios en su calidad que repercuten directamente en personas y ecosistemas [Rijsberman, 2006].

Sin embargo, los desequilibrios entre la disponibilidad y la demanda del agua así como la degradación de las aguas subterráneas y la calidad de las aguas superficiales, la competencia intersectorial y los conflictos interregionales e internacionales han llevado al crecimiento de ciertos problemas relacionados con el agua. Principalmente, éstos llevan a una escasez de suministro y calidad del agua para uso urbano, industrial y agrícola, en definitiva, para uso humano. En este contexto, la escasez de agua se refiere a los suministros o recursos limitados de agua proyectada para una demanda de agua en un lugar específico. Dicha limitación de recursos puede ser en cantidad o en calidad, donde esta última es especialmente significativa puesto que aproximadamente el 97 % del agua presente en la Tierra está distribuida en océanos y mares, los cuales poseen un alto contenido en sal (35000 mg/L). Este hecho convierte a esta vasta fuente natural en un recurso virtualmente inútil sin un tratamiento correcto.

Si se profundiza más en este análisis, un 2 % del agua presente en la Tierra está en forma de hielo en glaciares y casquetes polares. El 1 % restante del agua se encuentra dividida entre la atmósfera (0.3 %), acuíferos subterráneos (0.6 %, donde la mitad están a una profundidad superior a 800 m) y ríos y lagos (0.1 %). Así pues, con el agua presente en los acuíferos subterráneos más superficiales y el agua de

ríos y lagos hay que abastecer a toda la población mundial (~ 7000 millones de personas) que depende de ella para sus necesidades. Si se asume que los recursos de agua están disponibles para todo el mundo, los actuales niveles de consumo, el crecimiento demográfico y el desarrollo industrial provocarán una escasez de recursos de agua dulce.

El acceso a agua potable limpia es un derecho fundamental y una necesidad básica del ser humano, así como un factor clave para la prevención de muchas enfermedades contagiosas. Los requisitos mínimos de agua para satisfacer las necesidades humanas están establecidos en una disponibilidad total (agua potable, higiene humana, servicios sanitarios y uso cotidiano) de 50 litros de agua por persona y por día [Gleick, 1996]. Sin embargo, casi 2 millones de niños mueren cada año por falta de un vaso de agua limpia y un saneamiento adecuado. Las oportunidades y opciones son limitados para millones de mujeres y niñas que se ven obligadas a pasar horas recogiendo y transportando agua. Estas situaciones al límite de la existencia llevan al consumo de agua directamente de ríos y estanques, lo que representa un alto riesgo para la salud incrementando la posibilidad de contraer enfermedades infecciosas transmitidas por el agua como hepatitis, diarrea, disentería, polio, tracoma y tenia [Arnal *et al.*, 2009]. Este hecho ocasiona un mayor incremento en la pobreza y un decrecimiento económico en algunos de los países más pobres del mundo [Watkins, 2006], en las cuales dos fuentes de agua están normalmente disponible abundantemente: agua de mar y aguas residuales. Ambas aguas plantean desafíos significativos en su tratamiento, pero se está incrementando su uso como fuente de agua dulce para una amplia variedad de usos.

Sin embargo, estos procesos sociales han ocasionado la aparición de nuevas fuentes de aguas residuales a escala global, lo que ha convertido la contaminación

de los recursos hídricos en uno de los principales problemas medioambientales y, por ende, en una preocupación de primer orden para las autoridades competentes. Un número cada vez mayor de contaminantes de carácter nocivo es generado diariamente, alcanzando nuestro medio ambiente, es decir, el medio que nos rodea. Este tipo de aguas residuales necesita ser tratado eficientemente y con técnicas de gran calidad para obtener la descontaminación necesaria. Su estudio ha llevado a científicos e investigadores de toda índole a dedicar gran parte de su carrera a este tema y a la búsqueda de soluciones.

Los procesos de separación por membrana pueden jugar un papel determinante en la reducción de la escasez de agua. Esta tecnología es ampliamente aceptada como una técnica limpia para el tratamiento de aguas residuales antes de ser vertidos a aguas superficiales, para recuperar materiales o productos de valor añadido en la industria y para el tratamiento de aguas para producir cantidad y calidad de agua procedente de aguas superficiales, pozos, aguas salobres o agua marina para consumo humano [Mallevalle *et al.*, 1996]. Las principales ventajas que posee un proceso de membranas frente a las técnicas convencionales de separación son el uso de temperaturas de operación moderadas junto a condiciones de proceso más suaves sin necesidad de añadir agentes químicos y la posibilidad de añadir elementos si fuera necesario aumentar la capacidad de producción del proceso. Además, la versatilidad de este proceso radica en que puede implementarse a priori o a posteriori de otro proceso de separación, bien de membranas o bien convencional, con el objetivo de incrementar la pureza y calidad del agua producida. Esto implica que la tecnología de membranas puede mejorar la función de otros procesos desde el tratamiento y evacuación de aguas residuales hasta la obtención de agua potable a partir de fuentes inesperadas [Nicolaisen, 2002].

II.2. Clasificación de las membranas.

De acuerdo con [Sotto, 2008], el término de operación de membrana es más apropiado que la palabra proceso, ya que este segundo término engloba dos o más operaciones en su definición. Una membrana se define como una barrera fina que permite el paso selectivo de ciertas sustancias a su través, mientras que impide el transporte de otros compuestos [Mulder, 2003]. Por tanto, una operación de membranas estará definida a partir de una corriente de alimentación o alimento compuesta por una disolución a tratar que se divide en dos corrientes de distinta composición al aplicar una fuerza impulsora al sistema: un permeado, formado por el material que ha pasado a través de la membrana, y un concentrado, formado por las sustancias retenidas. Un esquema de un proceso de membranas de flujo tangencial se muestra en la Fig.II.1.

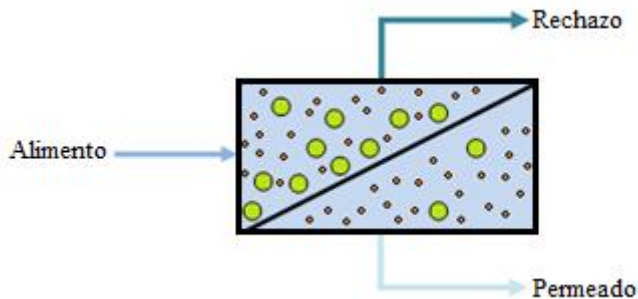


Fig.II.1. Esquema del transporte selectivo de un proceso de separación por membranas en flujo tangencial definido por sus corrientes de flujo.

La definición anterior no aporta información sobre la estructura o la función de la membrana. Una membrana puede tener mayor o menor espesor, ser natural o sintética, con una estructura más o menos homogénea, y presentar un transporte activo o pasivo entre otras muchas características [Mulder, 2003]. Con el fin de establecer una clasificación general y facilitar su entendimiento, se seleccionaron los criterios más comunes y distinguibles: naturaleza y estructura (Fig.II.2)

Naturaleza	Naturales	Vivas			
		No vivas			
	Sintéticas	Orgánicas		Metálicas	
		Inorgánicas		Cerámicas	
		Mixtas		Zeolíticas	
Líquidas			Vítreas		
			Soportadas		
				No soportadas	
Estructura	Macroscópica	Planas			
		Tubulares			
		Fibras huecas			
	Microscópica	Porosidad		Densas	Aniónicas
					Neutras
				Catiónicas	
			Porosas	Microporosas	
				Mesoporosas	
				Macroporosas	
		Configuración		Simétricas	
				Asimétricas	

Fig.II.2. Membranas clasificadas en función de su naturaleza y su estructura [Sotto, 2008].

En cuanto a la naturaleza de las membranas, se puede diferenciar dos tipos: naturales o biológicas y sintéticas. Las primeras de ellas son esenciales en los organismos vivos, donde cada célula viva es rodeada por una membrana, pero difieren en la estructura. Estas membranas poseen estructuras muy complejas y

resultan de vital importancia en funciones específicas de los procesos biotecnológicos desarrollados actualmente en la investigación médica y farmacéutica. A su vez, éstas pueden distinguirse en vivas y no vivas. Este tipo de membranas tiene poca aplicación industrial.

Mientras tanto, las membranas sintéticas son ampliamente utilizadas en el ámbito industrial y pueden clasificarse en inorgánicas, líquidas, mixtas y orgánicas o poliméricas.

Las membranas inorgánicas se caracterizan por su gran estabilidad térmica y química en comparación a los materiales poliméricos, por su alta resistencia a la presión y por ser inertes ante la degradación microbiológica. Su uso a nivel industrial es limitado, debido a su baja relación superficie/volumen, fragilidad y coste, lo que restringe su campo de aplicación a procesos donde no resulta viable el uso de membranas poliméricas. A su vez, las membranas inorgánicas pueden dividirse en membranas metálicas, cerámicas, zeolíticas y de vidrio.

Las membranas metálicas se fabrican a partir de polvos metálicos que son sinterizados o emulsificados, como acero inoxidable, molibdeno o tungsteno. Otros ejemplos de este tipo de membranas son los platos finos metálicos formados por paladio, plata, cobre y aleaciones de estos metales, donde éstas son utilizadas para reducir la fragilidad del paladio puro. El paladio se utiliza para este tipo de aplicaciones puesto que es un material muy selectivo frente al hidrógeno, pudiendo disociar hidrógeno molecular en átomos, los cuales pasan a través de la estructura de la membrana [Decaux *et al.*, 2010]. Las membranas metálicas poseen una alta

resistencia mecánica y mayor vida media que las membranas cerámicas [Suárez *et al.*, 2014].

Por otro lado, las membranas cerámicas son formadas mediante la combinación de un elemento metálico utilizado como soporte con un material cerámico en forma de óxido, sulfuro, nitruro o carburo. Estas membranas poseen varias ventajas como su estabilidad a altas temperaturas, alta resistencia mecánica y a la presión, buena estabilidad química, gran facilidad para ser limpiada y alta vida media así como una estructura porosa estable y bien definida [Zhang *et al.*, 2015]. Los materiales más utilizados para la fabricación de membranas son el óxido de aluminio o alúmina (Al_2O_3), el óxido de zirconio (ZrO_2) y el óxido de titanio (TiO_2).

Las zeolitas son aluminosilicatos microporosos cristalinos, con gran capacidad de hidratarse y deshidratarse de manera reversible. Son construidos a partir de redes tridimensionales de SiO_4 , AlO_4 o GeO_4 tetraédricos. Las membranas zeolíticas y de paladio suelen aplicarse en procesos de catálisis y producción de hidrógeno. Estos materiales poseen un tamaño de poro muy estrecho pudiéndose aplicar en distintos procesos de separación por membranas como pervaporación, reactores de membrana o separación de gases [Zhou *et al.*, 2012].

Al igual que se ha hablado de membranas cerámicas y metálicas, el vidrio es otro material que puede ser útil en la fabricación de membranas. Las membranas de vidrio porosas poseen gran estabilidad térmica, resistencia química y alta transparencia óptica, en comparación con otros sólidos porosos inorgánicos [Marković *et al.*, 2009]. Pyrex y Vycor suelen ser los vidrios más conocidos para

estas aplicaciones, los cuales están compuestos principalmente por SiO_2 , B_2O_3 y Na_2O , aunque también pueden estar compuestos por fosfatos [Qing *et al.*, 2014].

Continuando con la clasificación por material utilizado en la fabricación de la membrana, las membranas poliméricas constituyen el campo más amplio y desarrollado de las membranas tanto a nivel industrial como a nivel de laboratorio, debido a la gran versatilidad que aportan los polímeros y a su bajo coste (en comparación con otros tipos de membranas como las cerámicas). La elección del material polimérico (o materiales poliméricos) como base de la membrana está basada en su estado, tamaño molecular y en propiedades específicas (térmicas, químicas y mecánicas), originadas de factores estructurales del polímero, que son otorgadas a la membrana naciente. Por tanto, dicha elección determinará la estructura y la estabilidad de la membrana y, en función de su naturaleza, definirá las interacciones existentes entre la superficie de la membrana y los compuestos a tratar, posibilitando la aparición de fenómenos como la adsorción o la mojabilidad que influyen en el mecanismo de separación. Todo esto jugará un papel crucial en las propiedades permselectivas de la membrana. Sin embargo, su baja resistencia a los agentes oxidantes, su dependencia del pH del medio y el deterioro estructural que puede sufrir la membrana tras una larga exposición a altas temperaturas son sus principales inconvenientes [Ng *et al.*, 2013]. Entre los distintos materiales poliméricos utilizados, destacan: acetato de celulosa (AC), alcohol de polivinilo (PVA), nitrato de celulosa (NC), poliamida (PA), policloruro de vinilo (PVC), poliétersulfona (PES), polifluoruro de vinilideno (PVDF) y polisulfona (PSU).

En el caso de la estructura, esta clasificación es muy ilustrativa puesto que ésta determina el mecanismo de separación y, por tanto, su campo de aplicación. Desde

el punto de vista macroscópico, las membranas pueden dividirse en planas, tubulares o de fibra hueca en términos de su configuración modular.

En cuanto a la estructura a escala microscópica, las membranas pueden ser simétricas o asimétricas en términos de su morfología. Las membranas simétricas son homogéneas en todas las direcciones, mientras que las asimétricas poseen una estructura no uniforme en todo su espesor. Las membranas asimétricas están formadas por una capa delgada medianamente densa (capa activa), la cual posee un espesor de entre 0.1 a 0.5 μm y es responsable de las funciones de permeación y separación de todo el conjunto de la membrana. Esta capa es soportada por una subcapa porosa que proporciona resistencia mecánica y presenta una resistencia despreciable a la transferencia de materia. La subcapa o estructura porosa tiene un espesor comprendido entre 50 a 150 μm . Usualmente, este tipo de membranas suele prepararse sobre un substrato o soporte poroso que proporciona tensión mecánica al conjunto de la membrana. La gran ventaja que posee este tipo de estructuras es que combinan la gran selectividad proporcionada por una capa delgada densa con la alta permeabilidad de las membranas muy finas o de poco espesor. En la Fig.II.3 se muestra un esquema de la sección transversal de una membrana asimétrica.

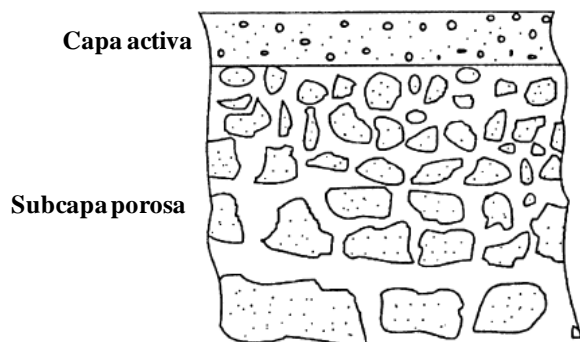


Fig.II.3. Representación esquemática de la sección transversal de una membrana de estructura asimétrica.

Además, a partir de la estructura asimétrica se puede extraer otro tipo de membrana que resulta interesante para muchas aplicaciones de separación por membranas como destilación por membranas, contactores de membrana, pervaporación o separación de gases que es el uso de membranas compuestas. Este tipo de membranas suelen ser asimétricas donde es depositada una fina capa densa de otro polímero sobre su capa superior. Como cada capa es de un material distinto, las capas pueden ser optimizadas de manera independiente, mejorando las características de todo el conjunto. Más adelante se comentarán distintos métodos de fabricación o modificación para conseguir este tipo de membranas.

Al mismo tiempo, si se considera la porosidad de la membrana, éstas pueden ser porosas y no porosas o densas. Esta característica importante puesto que el mecanismo de separación que tenga la membrana así como su campo de aplicación vendrán definidos por el tamaño y la distribución de los poros de las membranas y las dimensiones del soluto. Las membranas densas son aquellas que presentan unas dimensiones de poro menores a 2 nm donde la difusión de especies tiene lugar en el volumen libre presente entre las cadenas macromoleculares del material que conforma la membrana. Dicha transferencia de materia estará determinada por las características intrínsecas del polímero tales como la cristalinidad o el estado vítreo, las cuales son dependientes de la flexibilidad y la interacción de la cadena y la masa molecular del polímero. En algunas membranas, su estructura molecular posee un exceso de grupos químicos, proporcionando cierta naturaleza eléctrica a la superficie activa. A su vez, las membranas cargadas se pueden clasificar como:

- Aniónicas: membranas que poseen carga eléctrica superficial negativa.
- Neutras: membranas que no presentan carga eléctrica superficial.
- Cationicas: membranas que presentan carga eléctrica positiva en su superficie.

Sin embargo, el pH del medio puede influir seriamente en la carga superficial de este tipo de membranas, pudiéndose producir la hidrolización de los distintos grupos químicos presentes en la superficie. Así, la naturaleza del polímero y su carga superficial son factores decisivos en el funcionamiento del sistema.

En función del tamaño y distribución de poros que posea una membrana, ésta puede clasificarse en un rango intermedio entre las membranas porosas y densas. En este caso, habría que tener en cuenta los efectos de disolución-difusión y electroquímicos que influyen en la permeabilidad y selectividad de la membrana.

Cabe destacar la importancia en esta clasificación de un nuevo tipo de membranas que están teniendo gran repercusión en la actividad investigadora e industrial durante estos últimos años. Este tipo de membranas es conocido como membranas mixtas, orgánico-inorgánicas o nanohíbridos, las cuales abarcan un interesante espectro de aplicaciones, ya que la presencia de nanopartículas de naturaleza inorgánica en una base orgánica mejora la fortaleza mecánica del material sin afectar a las características más importantes del polímero, útiles para definir las propiedades permselectivas de la membrana. De este modo, el principal objetivo de esta clase de materiales es el uso de la estabilidad aportada por la fase inorgánica junto con la funcionalidad orgánica dada por el polímero [Sotto, 2008].

Finalmente, otra forma posible de clasificar las membranas es en función del proceso de aplicación de las mismas, pudiéndose diferenciar por el tipo de sustancias separadas y por las fuerzas impulsoras empleadas.

II.3. Procesos de membranas para el tratamiento de aguas.

La tecnología de membranas se puede utilizar para concentrar, purificar o fraccionar una disolución o suspensión. La concentración de un componente deseado se produce en sistemas donde dicho componente está presente en pequeñas cantidades, propiciándose la eliminación del disolvente del sistema por la corriente de permeado. Por otro lado, la purificación implica la eliminación de impurezas o componentes indeseables presentes en el sistema, bien en la corriente de permeado o bien en la de rechazo. Finalmente, el fraccionamiento se produce cuando se separa una disolución o mezcla en dos o más componentes de interés.

Dicho transporte de componentes a través de una membrana es posible debido a la acción de una fuerza impulsora sobre la corriente de alimentación. Normalmente, esta fuerza motriz consiste en una diferencia o gradiente de concentración, temperatura, potencial eléctrico, presión o de presión parcial a ambos lados de la membrana. Los gradientes de presión son los aplicados con mayor frecuencia al tratamiento de aguas residuales y de agua potable. En la Tabla II. 1 se muestran un resumen de los procesos de membranas regidos por un gradiente de presión.

Tabla II. 1. Comparación de los distintos procesos de separación por membranas regidos por un gradiente de presión. Dichos procesos son: Microfiltración (MF), Ultrafiltración (UF), Nanofiltración (NF) y Ósmosis Inversa (OI).

	MF	UF	NF	OI
Estructura	Simétrica Asimétrica	Simétrica Asimétrica	Asimétrica	Asimétrica
Naturaleza	Inorgánica Orgánica	Inorgánica Orgánica	Inorgánica Orgánica	Orgánica
Porosidad	Macroporosa	Microporosa	Microporosa Densa	Densa
Tamaño de poro	0.05 - 10 μm	0.002 - 0.05 μm	< 0.002 μm	< 0.0002 μm
Presión de trabajo	0.1 - 2 bar	0.5 - 5 bar	5 - 35 bar	10 - 100 bar

El principio básico de la MF y la UF es la separación física, donde la eficiencia en la eliminación de los solutos de interés viene definido por el tamaño de poro de la membrana. La forma y el tamaño de estos solutos, que alcanzan pesos moleculares del orden de miles de Dalton, son parámetros muy importantes para determinar el éxito del proceso aplicado. Así, las sustancias que poseen un tamaño mayor que las dimensiones de los poros de la membrana son retenidas totalmente, aunque en dicha retención también influyen la naturaleza de la membrana y las interacciones electrostáticas existentes entre la superficie de la membrana y las partículas presentes en la disolución a tratar. Ambas técnicas fueron desarrolladas para eliminar las partículas, coloides y macromoléculas presentes en las aguas residuales, por lo que la elección del material que conforma la membrana es principalmente determinada por las características de la disolución a tratar y el proceso de fabricación, tendencia al ensuciamiento y la estabilidad química y térmica de la futura membrana.

La diferencia principal entre ambas técnicas (MF y UF) radica en la estructura de la membrana, así como en una capa superior más densa que conlleva a un menor tamaño de poro y de porosidad superficial y, como consecuencia, una mayor resistencia hidrodinámica. A su vez, esto influye directamente en el tamaño de partículas separadas así como el intervalo de presiones de trabajo aplicables a cada proceso y, como consecuencia, a la permeabilidad al agua obtenida. De este modo, las membranas de MF presentan mayores dimensiones de poro que las membranas de UF y, por tanto, unos elevados valores de permeabilidad al agua ($> 150 \text{ L/m}^2 \cdot \text{h}$ para MF frente a $10\text{-}150 \text{ L/m}^2 \cdot \text{h}$ para UF), soportando un rango de presiones de trabajo más pequeño, tal y como se observa en Tabla II. 1.

A continuación, se muestran distintos ejemplos de aplicación de estas técnicas a numerosos ámbitos industriales:

- MF: en la eliminación de bacterias, esporas y células somáticas procedentes de leche desnatada [Gésan-Guiziu, 2010], en la eliminación de emulsiones de aceite, bacterias, levaduras y hongos de aguas residuales de aceite [Padaki *et al.*, 2015], como pretratamiento del caldo de fermentado para proteger los intercambiadores de calor y columnas de destilación frente al ensuciamiento en plantas de producción de bioetanol [Baeyens *et al.*, 2015], en la eliminación de partículas carbonizadas para mejorar la aplicabilidad de bio-aceites como combustibles [Javaid *et al.*, 2010] o como proceso alternativo en el clarificado de vinos blanco y tinto [El Rayess *et al.*, 2011].
- UF: en la eliminación de sólidos coloidales, virus, proteínas, polisacáridos y ácidos húmicos presentes en aguas residuales contaminadas con aceite [Padaki *et al.*, 2015], en el tratamiento de aguas residuales altamente concentradas procedentes de la industria alimentaria mediante

biorreactores anaerobios de membranas [He *et al.*, 2005], en la síntesis de varios productos de valor añadido mediante la separación y el fraccionamiento del licor negro de diferentes fracciones de lignina [Toledano *et al.*, 2010], en la eliminación de fármacos con alta masa molecular como Ibuprofeno, Estradiol o Diclofenaco en aguas sintéticas [Jermann *et al.*, 2009; Vona *et al.*, 2015] o en la industria láctea en distintos apartados como deshidratación de leche, concentración de lactosuero y fraccionamiento o purificación de proteínas [Kazemimoghadam y Mohammadi, 2007; Salvatore *et al.*, 2014].

El proceso de NF permite separar solutos de bajo peso molecular, de aproximadamente 150 a 200 Da, como sales inorgánicas y pequeñas moléculas compuestas, debido a su pequeño tamaño de poro, rechazando débilmente las sales monovalentes. Algunas membranas poliméricas de NF son estructuras no-porosas formadas por redes entrecruzadas, mientras que las membranas inorgánicas contienen discretos poros con un rango de tamaño de poro de 0.5 a 2 nm [Shen y Schäfer, 2014]. Esto les sitúa en un rango de selectividad comprendido entre los procesos de UF y OI, presentando altos valores de permeabilidad al agua (1.5-15 L/m²·h) combinado con una gran retención de solutos orgánicos. Debido a su gran resistencia hidráulica, este proceso admite mayor rango de presión de operación que la UF, abarcando de 5 a 35 bar. Además, en este proceso hay que tener en cuenta que la presión osmótica del disolvente a tratar debe ser superada para obtener la separación deseada [Mulder, 2003].

Algunas aplicaciones industriales de esta técnica son: la obtención de agua de alta calidad mediante el tratamiento de aguas subterráneas y superficiales [Mohammad *et al.*, 2014], la purificación de ácido láctico y distintos aminoácidos

en corrientes procedentes de biorefinerías [Koschu *et al.*, 2005], la eliminación de flúor y fosfatos de aguas residuales procedentes de la fabricación de fertilizantes [Dolar *et al.*, 2011] y de uranio de aguas subterráneas contaminadas [Gamal Khedr, 2013].

El último proceso de separación por membranas que tiene como fuerza impulsora un gradiente de presión es el proceso de OI. Este proceso permite la obtención de un agua de alta pureza ya que presentan un alto rendimiento en la retención de sales disueltas y bacterias, mostrando su capacidad para desalinizar física, química y bacteriológica el agua tratada. Generalmente, las membranas utilizadas son poliméricas con una estructura densa o no-porosa, implicando un alta resistencia hidráulica y, por tanto, un valor bajo de permeabilidad al agua (0.05–1.5 L/m²·h). Debido a su estructura, el mecanismo de transporte característico a través de la membrana es el de disolución-difusión [Wijmans y Baker, 1995].

El tratamiento de desalinización de agua salobres y agua de mar y la obtención de agua ultrapura para las industrias de la energía eléctrica, electrónica y farmacéutica son algunos de los usos más frecuentes y estandarizados de la OI [Baker *et al.*, 2004].

A modo de resumen, la Fig.II.4 muestra los distintos procesos de separación por membranas con un gradiente de presión como fuerza impulsora en función del tipo de compuesto que puede atravesar la membrana.

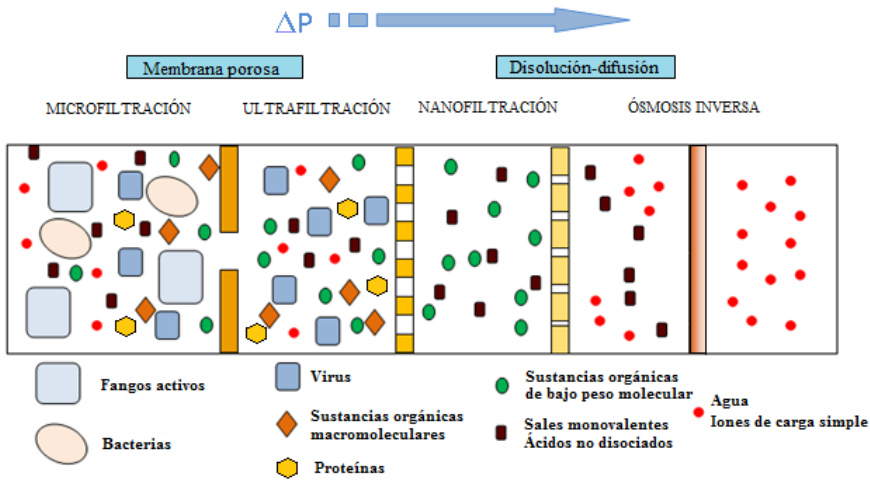


Fig.II.4. Separación mediante procesos de membranas basados en un gradiente de presión.

Finalmente, es importante destacar que los procesos de operación de membranas pueden dividirse en dos tipos atendiendo a la dirección de flujo de la corriente de alimentación con respecto a la superficie de la membrana: filtración tangencial o “cross-flow” y filtración lineal o “dead-end”. La principal diferencia existente entre una filtración “cross-flow” frente a una “dead-end” reside en que, en el primer caso, la disolución a tratar se dirige paralelamente al medio filtrante, a una velocidad suficiente que limita la formación de un depósito al entrar en contacto con la membrana y, de este modo, se reduce la rápida restricción de flujo producida por la saturación o colmatación de la superficie de la membrana. Por tanto, con la filtración “cross-flow” se reduce la deposición de partículas sobre el medio filtrante y permite trabajar a una velocidad lo suficientemente elevada como para minimizar el fenómeno de ensuciamiento de la membrana. Además, este tipo de filtración extiende el uso de membranas de bajo diámetro medio de poro para separar sustancias con mayor tamaño molecular y permite de manera simultánea la concentración y purificación de corrientes. Sin embargo, la configuración “dead-end” tiene ventajas a nivel operativo a escala piloto e industrial, puesto que la energía requerida para realizar la separación es menor que en “cross-flow”,

principalmente debido a las altas velocidades tangenciales que son requeridas para prevenir el fenómeno de ensuciamiento [Kennedy *et al.*, 2008].

El comportamiento de una membrana y su eficacia en el proceso de separación donde es aplicada vienen definidos por la selectividad y la densidad de flujo. Por tanto, para la aplicación correcta de un proceso de separación por membranas es necesario comprender y superar los inconvenientes que pueden aparecer como resultado de las interacciones existentes entre membrana, módulo y disolución a tratar. Así pues, la membrana viene definida por su composición química y su proceso de fabricación, mientras que la disolución viene definida por sus propiedades características y, finalmente, el tipo de material y la geometría definen al módulo de membranas. Por tanto, la creciente investigación y el desarrollo de la tecnología de membranas a escala de laboratorio y en planta piloto ayuda a la resolución de los problemas presentados por el proceso de forma útil e inmediata.

II.4. Procesos de fabricación de membranas.

Como se ha indicado anteriormente, existe una gran variedad de materiales que pueden emplearse en la preparación de membranas, distinguiéndose generalmente dos tipos de membranas por su gran aplicación en los procesos industriales y medioambientales: orgánicas (a partir de materiales poliméricos) e inorgánicas (a partir de materiales cerámicos y/o metálicos).

Una membrana debe poseer una serie de propiedades que la vuelven útil para su aplicación en distintos procesos de separación. En el caso de procesos que poseen como fuerza impulsora un gradiente de presión (por tanto, separación de sistemas líquido-líquido), las propiedades más importantes son: resistencias mecánicas excelentes, buen comportamiento frente al ensuciamiento, altas selectividad y permeabilidad y un buen control de la distribución de tamaño de poro en toda la superficie de la membrana [Akar *et al.*, 2013].

En función del campo de aplicación y la morfología deseada, existen distintos tipos de técnicas para sintetizar una membrana. La elección del material que compondrá la membrana es de gran importancia, puesto que condiciona sus propiedades de transporte. Del mismo modo, las técnicas de preparación necesarias para la obtención de la morfología y, por tanto, de la membrana deseada también es función del material seleccionado. Todo ello repercute en las propiedades mecánicas, termo y quimiorresistentes de la membrana. A continuación, se presenta un breve resumen de las técnicas de fabricación más empleadas, tanto para membranas orgánicas como inorgánicas.

II.4.1. Pista grabada o “track-etching”

En esta técnica (también conocida como de bombardeo ionizante o irradiación de partículas), una película lisa y densa de material metálico u orgánico es irradiada perpendicularmente a la lámina con electrones de elevada energía (0.5-5 MeV). Con esta acción, la matriz de la película es dañada produciendo trazas o pistas de ionización y, posteriormente, se introduce en un baño mordiente (ácido o alcalino) produciéndose un conjunto de poros cilíndricos de dimensión estrecha y uniforme a lo largo de las pistas. El material más común en esta técnica es el policarbonato y, en menor medida, la mica.

Mediante el bombardeo ionizante, las membranas poseen una porosidad muy pequeña (aproximadamente 10 % como máximo) y el diámetro de poro que varía entre 0.02 y 3 μm .

II.4.2. Estriamiento

Este método es utilizado para la fabricación de membranas poliméricas, donde una hoja de polímero cristalino es producida por extrusión mediante un esfuerzo sometido perpendicularmente a la dirección de extrusión, que produce pequeñas rupturas y, de ahí, la estructura porosa. La tensión mecánica se realiza en esa dirección debido a que las regiones cristalinas están localizadas en la dirección paralela a la extrusión.

Con esta técnica, los materiales típicamente utilizados son polímeros parcialmente cristalinos o semicristalinos (polietileno, polipropileno y politetrafluoroetileno) mientras que las porosidades obtenidas son muy altas (hasta 90 %) y el tamaño de poro oscila entre 0.1 y 3 μm .

II.4.3. Fabricación de membranas de vidrio

Los materiales utilizados más conocidos para la fabricación de membranas de vidrio son Pyrex y Vycor, conteniendo ambos SiO_2 , B_2O_3 y Na_2O . Una mezcla homogénea de estos compuestos entre 1300 y 1500 °C de temperatura es enfriada repentinamente a un rango de temperaturas entre 500 y 800 °C, donde ocurre la separación de fase en función de la composición de la mezcla. En el caso de Vycor, esta separación de fases lleva a una fase compuesta principalmente por SiO_2 , la cual no es soluble en ácidos minerales. La otra fase es rica en B_2O_3 , la cual puede extraerse formando estructuras mesoporosas. La principal ventaja es la facilidad con la que se puede modificar la superficie de estas membranas con cualquier clase de compuesto y, de ese modo, cambiar sus propiedades selectivas. Sin embargo, la pobre estabilidad mecánica y la susceptibilidad del material debido a un proceso de fabricación a alta temperatura destacan como sus desventajas más destacables [Mulder, 2003].

II.4.4. Método de inversión de fase

El desarrollo de este proceso en el campo de la fabricación de membranas poliméricas ha sido muy importante, siendo la más utilizada actualmente comercialmente y en la investigación en los procesos de ultrafiltración. Este proceso comprende el control de la conversión de una disolución polimérica (sistema homogéneo de concentración conocida formado normalmente por polímero y disolución), de una fase líquida a una fase sólida. La preparación de la membrana es influenciada por varios factores entre los que destaca la concentración y estado del polímero y el disolvente, la composición del agente coagulante o no-disolvente en el baño de coagulación y el rol y concentración de los aditivos utilizados. Esta técnica será extensamente explicada en el Capítulo III.

II.4.5. Método sol-gel

Este método es utilizado para la fabricación de membranas cerámicas, metálicas y de vidrio, con un tamaño de poro relativamente grande; aunque últimamente se está aplicando a la fabricación de membranas poliméricas e híbridas orgánicas-inorgánicas [Catauro *et al.*, 2015]. La base de este proceso radica en el uso de un precursor al que se le aplicarán reacciones de hidrólisis y polimerización (o policondesación). Usualmente, el precursor más utilizado es un alcóxido $[M(OR)_n]$, donde M representa el elemento metálico de enlace (Si, Al, Ti...) y R es un grupo alquilo. Ambos métodos de fabricación en función del material, orgánico o inorgánico, se muestran en la Fig.II.5. En primer lugar, el precursor se hidroliza mediante la adición de líquido (agua o medio orgánico, en función de la naturaleza que interese), obteniendo una dispersión coloidal o “sol”. Tras ello, el compuesto hidrolizado está compuesto por grupos OH capaces de reaccionar con otros reactivos, produciéndose un aumento de su viscosidad durante la polimerización y formando una fase sólida “gel” como resultado. Para la peptización del gel y formación de una suspensión estable, se añade un agente ácido como HCl o HNO₃. Una vez transcurrida la gelación, el producto obtenido es secado para preparar xerogeles (mediante su exposición a bajas temperaturas) o aerogeles (en condiciones supercríticas). Este método permite la obtención de estructuras con un tamaño de poro del orden de pocos nanómetros así como una membrana con las características necesarias a partir de precursores líquidos muy puros [Casado-Coterillo, 2005]. Además, es interesante tener en cuenta la elección del catalizador ácido o básico puesto que, además de acelerar o frenar las reacciones de hidrólisis y policondesación, puede afectar a las propiedades del material. En el caso de utilizar un catalizador ácido, la reacción de hidrólisis es favorecida, formando un material más compacto. Sin embargo, si se opta por un catalizador básico la estructura obtenida será más porosa [Curran y Stiegman, 1999; Catauro *et al.*, 2015].

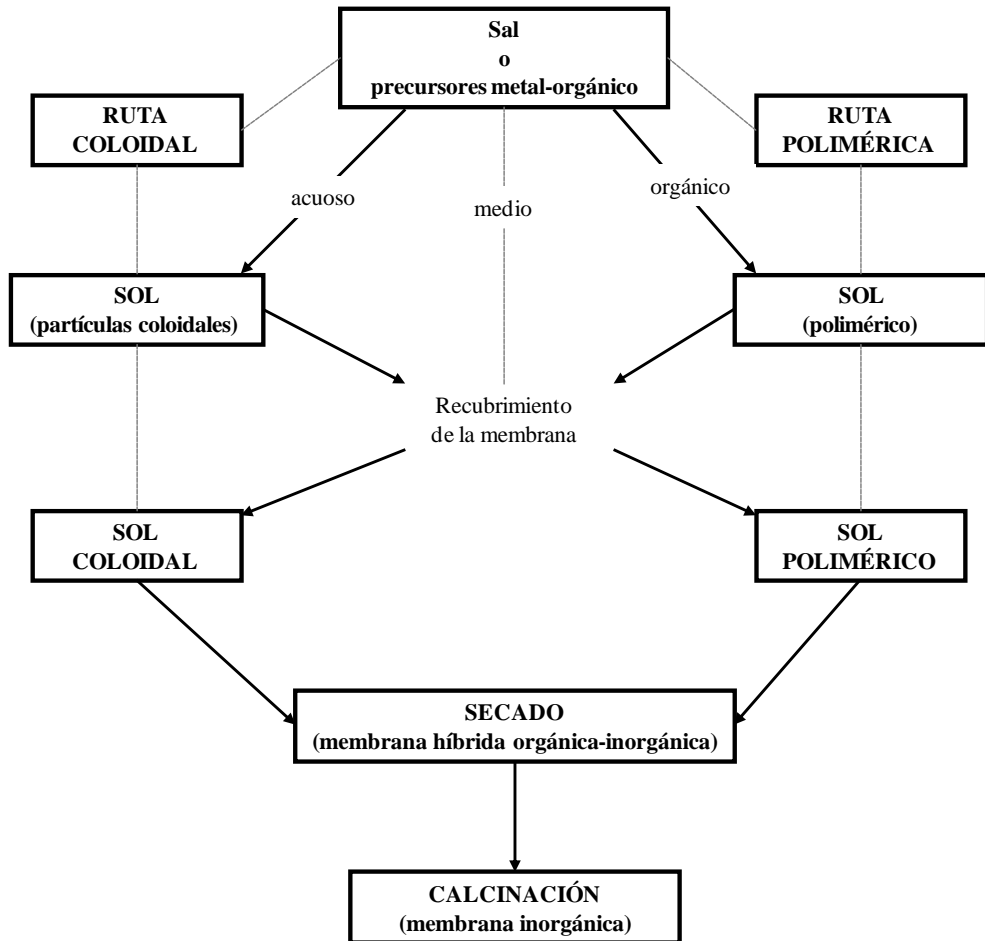


Fig.II.5. Representación esquemática del proceso de fabricación de membranas por el método sol-gel, extraído de Burggraaf *et al.*, 1996.

II.4.6. Patrón de lixiviación

Esta técnica, también conocido como “template-leaching”, es útil para la fabricación de membranas porosas mediante la lixiviación o percolado de uno de los componentes sobre un film. Es útil para fabricar membranas de vidrio y poliméricas, con polímeros que no se disuelven en disolventes orgánicos comunes.

En este proceso, una película homogénea formada por una mezcla del material base de la membrana y un compuesto lixiviable. Este compuesto puede ser una sustancia soluble de bajo peso molecular o incluso una macromolécula como el polivinilalcohol o el polietilenglicol [Sa-nguanruksa *et al.*, 2004]. Por tanto, la película es tratada químicamente (un ácido o una base) eliminando el compuesto lixiviable y formando una estructura porosa como resultado. De este modo, se pueden obtener estructuras porosas con un tamaño mínimo de poro de alrededor de 5 nm.

II.4.7. Sinterizado

Es un método de síntesis de membranas porosas válido para orgánicas y para inorgánicas. Admite un amplio rango de materiales con gran estabilidad térmica, química y mecánicamente como polímeros (polietileno, polipropileno y politetrafluoroetileno), cerámicas (óxido de zirconio y óxido de aluminio), metálicas (tungsteno y acero inoxidable), de grafito o de vidrio. Con esta técnica, se obtienen membranas con un diámetro de poro válido para microfiltración (desde 50 nm a 10 μm) y una porosidad media (de 10 a 20 % en materiales poliméricos y 80 % en materiales metálicos), en función del tamaño y distribución de poro del polvo.

El proceso de sinterizado consta de dos etapas: compactación del polvo hasta un determinado tamaño mediante la compresión homogénea de las partículas y un tratamiento térmico, donde el polvo compactado es calentado hasta que se produce una fusión parcial y, por tanto, la aglutinación de las partículas en contacto debido a la desaparición de las interfases que las separa.

II.5. Fenómeno de ensuciamiento.

La tecnología de membranas ha sido ampliamente utilizada para la eliminación de varios contaminantes procedentes de aguas residuales. La principal limitación que posee estas operaciones de separación, en especial en la microfiltración y la ultrafiltración, es el fenómeno de ensuciamiento. Éste es un complejo fenómeno que comprende la interacción entre la disolución de alimento (pudiendo estar formada por coloides, productos químicos y microbios), las propiedades de la membrana y las condiciones de operación (como la presión, la temperatura y la velocidad del proceso), conllevando a una disminución progresiva de la densidad de flujo de permeado a medida que avanza el tiempo de filtración. Exige una considerable atención puesto que el ensuciamiento ocasiona un descenso gradual del flujo de permeado a lo largo del tiempo de filtración, dando lugar a una mayor demanda energética, encarecer los costes de limpieza y, como consecuencia más grave, el reemplazo de la membrana.

El ensuciamiento es capaz de presentarse de diversas formas [Corbatón-Báguena *et al.*, 2015; Mohammad *et al.*, 2015]:

- Adsorción: interacción específica entre la membrana y el soluto, la cual puede ocurrir en la superficie de la membrana y/o en los poros. Es causada por solutos de dimensiones menores o similares al tamaño de poro de la membrana, los cuales pueden penetrar dentro de los poros de la membrana, reduciendo gradualmente su tamaño efectivo.
- Bloqueo de poros: solutos de tamaño menor o similar al tamaño medio de la membrana, los cuales bloquean o taponan los poros de la membrana. El bloqueo parcial o total de los poros dependerán del tamaño de las partículas del soluto.

- Formación de torta: deposición de partículas en forma de capas superpuestas sobre la superficie de la membrana. Usualmente, es causada por partículas con un tamaño superior al del poro de la membrana.
- Formación de una capa gel: debida principalmente al ensuciamiento superficial. Se forma homogéneamente en la inmediata vecindad de la superficie de la membrana, siendo originada por el efecto de polarización por concentración.

Las tres primeras formas de ensuciamiento están asociadas mayormente al ensuciamiento irreversible mientras que la última de ellas, correspondería al ensuciamiento reversible.

Los mecanismos de ensuciamiento están íntimamente relacionados con otros dos fenómenos: polarización por concentración y presión osmótica. El primero de ellos es un proceso de acumulación de solutos retenidos en los límites de la membrana que se encuentra en contacto con la corriente de alimentación y resulta en la formación de una zona de alta concentración en soluto comparada con la presente en el seno de la disolución. Esta acumulación es producida en forma de un gradiente de concentración e implica que, en todo proceso de membrana, la desviación entre la capa límite y la composición global de la disolución está relacionada con este fenómeno. El fenómeno de concentración por polarización tiene la tendencia que contribuir a otros mecanismos más severos de ensuciamiento (mencionados anteriormente), en especial, a la formación de la capa gel. Además de esto, la acumulación de solutos orgánicos e inorgánicos conlleva a un incremento en la presión osmótica de la disolución, la cual conduce a una reducción de la presión transmembranal y del flujo de permeado.

A su vez, el fenómeno de ensuciamiento puede dividirse en cuatro categorías diferentes: ensuciamiento orgánico, ensuciamiento coloidal, ensuciamiento inorgánico o scaling y ensuciamiento biológico o biofouling.

- **Ensuciamiento orgánico:** es uno de los mayores problemas aparecidos durante el proceso de separación por membranas, siendo producido por la adsorción o deposición de material orgánico disuelto o en forma coloidal sobre la superficie de la membrana. Ejemplos de agentes de ensuciamiento orgánico son: materia orgánica natural, proteínas y polisacáridos.
- **Ensuciamiento coloidal:** corresponde a la acumulación de coloides retenidos y material particulado sobre la superficie de la membrana. Ejemplos de ensuciamiento coloidal son: minerales arcillosos, sílice coloidal, óxidos metálicos, coloides orgánicos, materia suspendida y precipitados salinos.
- **Ensuciamiento inorgánico:** causado por la acumulación de precipitados de naturaleza inorgánica, formados debido al aumento de su concentración hasta el valor de superar su concentración de saturación, sobre la superficie de la membrana o en su interior. El sulfato de calcio, el carbonato cálcico y el sulfato de bario son algunos ejemplos de este tipo de ensuciamiento.
- **Ensuciamiento biológico:** la adhesión y crecimiento de microorganismos (células bacterianas o flóculos microbianos) acompañado con la aglomeración de materiales extracelulares en forma de películas y geles sobre la superficie de la membrana. Este tipo de geles, con una alta densidad de carga negativa, protege a los microorganismos de los ataques físicos y químicos de la limpieza. Algunos ejemplos de este tipo de ensuciamiento son: hongos y bacterias.

La comprensión de los fenómenos de ensuciamiento es crucial para el desarrollo efectivo de una aplicación basada en membranas. Por ello, los estudios de ensuciamiento proporcionan información útil para su reducción y tratamiento, así como valiosas guías para el diseño de procesos de membrana y su aplicación industrial.

Por todo lo comentado anteriormente, el ensuciamiento debe ser controlado para reducir los impactos negativos en el proceso de separación mediante la implantación de medidas preventivas previas a la unidad de membrana (como análisis de la composición y concentración de la corriente de alimentación o diferentes técnicas aplicadas como pretratamiento), la selección de membranas, el diseño del módulo, las condiciones de operación (velocidad tangencial, presión transmembranal, temperatura y flujo de permeado entre otros) y los procesos y productos de limpieza [Mohammad *et al.*, 2015]. Durante la realización de esta Tesis Doctoral, se estudiaron las técnicas de fabricación y modificación de membranas con el fin de seleccionar correctamente la composición y clase de las membranas a utilizar y prevenir el ensuciamiento sufrido por las mismas. De esta manera, se reduciría la degradación de las membranas producida por la frecuencia y agresividad de los distintos protocolos de limpieza aplicados.

Durante el proceso de separación, la superficie juega un papel determinante en la selectividad y permeabilidad de la membrana debido a que las interacciones existentes entre la membrana y el medio a tratar tienen lugar principalmente en la capa superficial. La naturaleza hidrófoba de algunos materiales utilizados como polímeros base para la fabricación de membranas, tanto a escala laboratorio como a escala comercial, las vuelve susceptibles a ser ensuciadas, lo que afecta negativamente a sus propiedades permselectivas y al tiempo de vida de la

membrana. Estos polímeros hidrófobos con bajas energías superficiales, sufren en su estructura la adsorción de solutos hidrófobos y anfóteros presentes en el alimento, como proteínas y grasas. Esto resulta en fuertes descensos en los flujos de permeado de las membranas con el tiempo, causados por el ensuciamiento. Por ese motivo, las superficiales hidrófilas son menos susceptibles al ensuciamiento [Rahimpour, 2011].

Por todos estos motivos, las técnicas de modificación de membranas se han enfocado en la mejora de las propiedades superficiales, para prevenir los efectos adversos causados por el ensuciamiento, manteniendo las características intrínsecas del polímero base en la estructura de la membrana, tales como su resistencia a la tensión.

II.6. Técnicas de modificación de membranas.

Actualmente, existe una gran variedad de procesos que permiten la modificación química de la superficie de la membrana tras su formación. La modificación superficial tiene como principal objetivo incrementar el carácter hidrófilo (o hidrófobo, según el caso) y la selectividad con la incorporación o funcionalización de segmentos poliméricos en la membrana.

En muchos casos, el objetivo de la modificación superficial es mejorar una serie de propiedades de la membrana que adapte su aplicación a la disolución (o disoluciones) a tratar y, por tanto, al estudio realizado. De este modo, distintos grupos de investigación han buscando un perfeccionamiento en el comportamiento de la membrana mediante la mejora de su:

- Resistencia a la tensión [Yao *et al.*, 2008; Huang *et al.*, 2014, Yan Li *et al.*, 2015].
- Rechazo o selectividad al soluto [Mansourpanah *et al.*, 2009; Peeva *et al.*, 2010, An *et al.*, 2013].
- Densidad de flujo de permeado o permeabilidad [Jiang *et al.*, 2014; Yuliwati *et al.*, 2011; Ananth *et al.*, 2012; Susanto *et al.*, 2009].
- Resistencia al ensuciamiento [Shi *et al.*, 2008; Vatanpour *et al.*, 2012; Dulebohn *et al.*, 2014; Xueli *et al.*, 2013].

II.6.1. Reacciones químicas

La modificación química de la superficie es una manera simple de variar el carácter hidrofóbico de una membrana a hidrofílico. Por tanto, esta técnica puede cambiar drásticamente las propiedades intrínsecas de la membrana, especialmente

si se introdujera un grupo aniónico. Este método permite introducir grupos de intercambio iónico fácilmente en un material. Uno de los primeros métodos utilizado para tratar la superficie es la formación de grupos carbonilo, hidroxilo y carboxílico en superficies poliméricas mediante la exposición del material a productos químicos oxidantes como ácido crómico, ácido nítrico o permanganato de potasio [Conceição *et al.*, 2009; Wang *et al.*, 2011]. Si este proceso se realiza en presencia de monómeros, puede tener lugar el injerto del monómero (o monómeros) de interés en la estructura polimérica [Nunes y Peinemann, 2006].

Uno de los métodos más utilizados últimamente, son las reacciones de sulfonación aromática de la superficie de una membrana con el fin de obtener mejorar su carácter hidrófilo. En dicha reacción se produce el entrecruzamiento de la membrana polimérica (normalmente, PSU o PES) en presencia de ácido sulfúrico concentrado o derivados, y debe ser controlada para limitar la solubilidad del agua del polímero resultante. Con dicha reacción, se introduce el ácido sulfónico como grupo funcional en la estructura [Klaysom *et al.*, 2011; Ng *et al.*, 2013; Farrokhzad *et al.*, 2015]. Otros métodos utilizados, especialmente en poliolefinas, son la descarga por efecto corona y el flameado de la superficie [Sutherland *et al.*, 1994; Farris *et al.*, 2010].

II.6.2. Mezcla de polímeros o “blending” polimérico

Este proceso es muy utilizado, principalmente en el método de inversión de fase, donde un polímero hidrófilo (o hidrófobo, en función de qué carácter se desee mejorar) es introducido durante la formación de una membrana polimérica de carácter hidrófobo con el fin de mejorar sus propiedades hidrófilas mediante un cambio en su composición con la formación de un sistema unido homopolimérico. Esta unión depende principalmente del disolvente utilizado para realizar dicha

combinación, de los pesos moleculares, naturaleza, estructura y grado de cristalinidad de los diferentes polímeros utilizados, entre otros parámetros [Khulbe *et al.*, 2010]. Este método puede aplicarse para la unión de partículas inorgánicas en estructuras poliméricas, explicándose con mayor detalle en el Capítulo III.

II.6.3. Injerto polimérico o “grafting”

Esta técnica es muy utilizada actualmente y consiste en la adhesión química de un grupo funcional procedente de uno o más tipos de monómeros (o polímeros) sobre una superficie usando distintos tipos de radiación como medio, tales como luz ultravioleta, rayos X o gamma [Rahimpour, 2011]. Con esta técnica no se modifican las propiedades existentes en el seno del polímero. Este método será ampliamente explicado en el Capítulo III.

II.6.4. Capa por capa o “layer-by-layer”

Técnica muy versátil para construir controladas nanoestructuras en superficies de objetos existentes. Consiste en la deposición capa por capa de polímeros cargados opuestamente mediante inmersiones alternadas y consecutivas de un substrato en distintos baños que contienen polielectrolitos cargados positiva y negativamente. Durante este tipo de modificación, la atracción electrostática, puentes de hidrógeno y/o enlace químico pueden estar implicados en la unión de múltiples capas de nanomateriales sobre la superficie de la membrana [Yin *et al.*, 2015]. Las membranas modificadas bajo este método han sido aplicadas en distintos campos como separación de gases, pervaporación y nanofiltración, mostrando una gran habilidad para mitigar el ensuciamiento orgánico [Lajimi *et al.*, 2011].

Algunos ejemplos de esta técnica son:

- Los estudios realizados por [Ng *et al.*, 2014], donde estos investigadores trabajaron en el desarrollo de membranas de NF con dicha técnica, con el fin de obtener un alta selectividad a la sal y, además, con un rendimiento estable.
- La utilización de compuestos de enganche como métodos de entrecruzamiento, como son los grupos amina y silano. El enganche con grupos amina consistió en el entrecruzamiento entre los grupos amino en polielectrolitos catiónicos y los grupos carboxilo entre los polielectrolitos aniónicos mientras que el enganche con grupos silano estaba compuesto por la reacción entre los polielectrolitos opuestamente cargados en grupos silano. Con ambos métodos, la estabilización de la capa formada bajo condiciones de alta fuerza iónica y el tratamiento con cloro pudo ser mejorada [Saeki *et al.*, 2013].
- El uso de óxido de grafeno durante la fabricación con el fin de desarrollar un nuevo tipo de membrana dedicado a la purificación de agua. Esta membrana estaba formada por un polímero cargado positivamente (hidrocloruro de polialilamina o PAH) y nano-hojas de óxido de grafeno cargados negativamente, y dio como resultado altos valores de rechazo de sacarosa y útil para procesos de tratamiento de agua con baja carga iónica [Hu and Mi, 2014; Mohammad *et al.*, 2015].

II.6.5. Recubrimiento o “coating”

Dicha técnica, también conocida como “coating”, es útil para la obtención de membranas poliméricas densas, puesto que el transporte es por difusión y da lugar a bajos flujos. Para incrementar dicho flujo y mejorar su selectividad, el espesor de la membrana debe reducirse al máximo. Por tanto, la solución es fabricar

membranas compuestas por dos materiales diferentes, introduciendo una nueva capa fina de polímero que aporte selectividad y permeabilidad sobre una capa de otro material poroso que aporte resistencia mecánica.

Con esta técnica, existe la posibilidad de que la capa de recubrimiento puede taponar los poros de la capa porosa, por lo que las propiedades de este material determinarán las propiedades de la membrana formada [Alcaina, 1991]. Normalmente, este material poroso suele ser una membrana asimétrica fabricada por inversión de fase.

Existen distintos tipos de recubrimiento como:

- ***Revestimiento por inmersión o “dip coating”***

Técnica simple y útil para la preparación de membranas compuestas mediante la aplicación de una capa muy fina y densa sobre un substrato poroso. Dicha estructura porosa (membrana asimétrica) es introducida en un baño compuesto por un disolvente y un polímero o monómero a una concentración muy baja. Posteriormente, se extrae la membrana con una capa de polímero/disolvente adherido a su superficie y se lleva a un horno donde se produce la evaporación del disolvente y, a su vez, el entrecruzamiento polimérico que favorece la adhesión entre la capa polimérica y el substrato. El espesor de la capa activa dependerá de la hidrodinámica de la disolución polimérica, entre ellas fuerzas viscosas, capilares e inerciales. Con este método suelen fabricarse membranas para distintas aplicaciones como OI, pervaporación y separación de gases.

- **Polimerización por plasma**

En esta técnica, la aplicación de la capa densa y fina sobre un sustrato poroso es realizada mediante polimerización por plasma, donde su acción puede ser útil para mejorar las características de un material. El plasma es un complejo estado gaseoso de la materia que consta de radicales libres, electrones, fotones, iones, etc. Puede ser generado por una continua descarga eléctrica a altas frecuencias (hasta 10 MHz) que ioniza un gas inerte o reactivo (vapor de agua, argón, dióxido de carbono, oxígeno, nitrógeno, hidrógeno entre otros) [Ng *et al.*, 2013]. Capas muy finas de polímero con un espesor del rango de 50 nm pueden ser obtenidas con esta técnica. La principal ventaja de su aplicación en la tecnología de membranas es la ausencia de disolventes o cualquier líquido peligroso, mientras que su mayor desventaja es la complejidad del revestimiento de una capa polimérica sobre la membrana y su control. En función del objetivo que se pretende conseguir, los distintos tipos de tratamiento de plasma sobre la superficie de la membrana tienen como objetivo:

- El entrecruzamiento de la capa activa y una reducción del tamaño de poro.
- La introducción de grupos funcionales en la superficie.
- La adhesión de una fina capa de un material selectivo sobre el sustrato poroso.

En el primer ejemplo, el tratamiento de plasma con gases inertes (argón, helio), nitrógeno u oxígeno permite la aparición de radicales libres en la superficie a partir de las moléculas procedentes del material irradiado que han sido excitadas por la acción del plasma. Tras ello, se produce una deposición de una capa fina mediante reacciones de entrecruzamiento del material radicalizado sobre la superficie. Mediante el control de exposición del tratamiento, se puede controlar la reducción del tamaño de poro deseada.

En cuanto a la introducción de diferentes grupos funcionales en la superficie de una membrana (como COOH, CO, NH₂ y OH entre otros), el tratamiento de plasma con aire, oxígeno y vapor de agua introduce grupos funcionales que contienen oxígeno en la superficie [Pal *et al.*, 2008]. Del mismo modo, si se utiliza nitrógeno, amonio o aminas en el tratamiento, se puede introducir grupos funcionales que contienen nitrógeno en la superficie [Kull *et al.*, 2005].

Finalmente, la adhesión de una capa selectiva e hidrófila sobre la membrana inicial puede realizarse mediante la polimerización inducida por plasma en presencia de monómeros hidrófilos, como el ácido acrílico (AA) o la N-vinil-2-pirrolidona (NVP). El plasma es generado de monómeros orgánicos en fase gaseosa que polimeriza y se entrecruza sobre la superficie de la membrana. Por tanto, las condiciones pueden ser ajustadas para obtener una capa polimérica densa con la selectividad y el tamaño deseado. [Ulbricht y Belfort, 1996] investigaron el efecto tratamiento de plasma (de agua y helio) a baja temperatura sobre membranas de UF de poliacrilonitrilo (PAN) y PSU utilizando 2-hidroxietil metacrilato (HEMA) y AA como monómeros. En su estudio demostraron la mejora del carácter hidrófilo de las superficies modificadas así como reducción del ensuciamiento producido por la adsorción estática de proteínas, mejorando su rendimiento en procesos de UF. Además, estos investigadores demostraron que no hubo pérdida de permeabilidad ni de flujo durante los experimentos con membranas modificadas ya que la reducción de poro sufrida tras el tratamiento fue compensada por la adición de la capa polimérica formada por el entrecruzamiento entre la membrana y el monómero.

- ***Polimerización interfacial***

Técnica práctica y útil en la que una capa activa fina es formada a partir de una reacción de polimerización entre dos monómeros muy reactivos que ocurre en la interfase de dos disolventes inmiscibles. Es el método más importante para la fabricación de membranas comerciales compuestas con capa fina o “thin-film composite (TFC)” para aplicaciones de NF y OI. La membrana que se utilizará como subcapa porosa o soporte es sumergida en un baño compuesto por una disolución acuosa formada por un monómero reactivo. Tras ello, el conjunto se introduce en un segundo baño que contiene el otro monómero reactivo junto a un disolvente inmiscible en agua, reaccionando ambos monómeros y formando la capa polimérica densa en la superficie de toda la estructura. En muchas ocasiones, para favorecer el entrecruzamiento y completar la reacción, se aumenta la temperatura de todo el conjunto.

Esta técnica es fácil de aplicar y la reacción se auto-inhíbe mediante el control de las cantidades de los reactivos, obteniendo una capa fina de ~ 50 nm. Esta capa determinará la permeabilidad, la selectividad y, por tanto, la eficiencia media de las membranas [Mohammad *et al.*, 2015].

Varios investigadores han dedicado su esfuerzo en el desarrollo de esta técnica, con el fin de mejorar diversas características de la membrana como la selectividad y la resistencia al ensuciamiento. La aplicación en dos etapas de la polimerización interfacial con polivinilamina reactiva con ácido benceno-1,3,5-tricarboxílico cloruro y m-fenilendiamina fue estudiada por [Tsuru *et al.*, 2013], obteniendo un incremento en la permeabilidad al agua. [Abu Seman *et al.*, 2011] estudió la mejora en las propiedades antifouling y el rendimiento de las membranas utilizando bisfenol A y tetrametil bisfenol A en su modificación por polimerización interfacial. También se han desarrollado nuevos tipos de monómeros para

conseguir una buena inhibición bacteriana y permselectividad como dietilenotriamina o clorhidrato de polihexametileno guanidina [Li *et al.*, 2014A; Li *et al.*, 2014B].

Además de monómeros reactivos y ácidos orgánicos, actualmente los investigadores se han centrado en la introducción de sales inorgánicas en fase acuosa así como de alcóxidos metálicos en el desarrollo de la membrana en términos del proceso de formación y permeabilidad obtenida [Kong *et al.*, 2011; Fan *et al.*, 2014].

- ***Polimerización in-situ***

Este método puede ser visto como una alternativa a los métodos comunes de preparación y modificación de membranas. Una de sus principales ventajas es que las membranas procedentes de polímeros entrecruzados pueden fabricarse en un solo paso. A partir de la foto-irradiación de un precursor (monómero o polímero), se produce la formación de radicales libres en dicho material con la que se inicializa una reacción de polimerización (de monómeros), una reacción de entrecruzamiento (de polímeros) o una degradación polimérica controlada (para incrementar el volumen libre o crear poros) [He *et al.*, 2009]. De este modo, se puede formar una nueva membrana o reaccionar con una existente para modificar su superficie.

II.7. Referencias.

Abu Seman, M.N., Khayet, M., y Hilal, N. (2011). “Development of antifouling properties and performance of nanofiltration membranes modified by interfacial polymerisation”. *Desalination* 273, p. 36-47.

Akar, N., Asar, B., Dizge, N., y Koyuncu, I. (2013). “Investigation of characterization and biofouling properties of PES membrane containing selenium and copper nanoparticles”. *Journal of Membrane Science* 437, p. 216-226.

Alcaina Miranda, M.I. (1991). *Optimización del proceso de desalcoholización de vinos por pervaporación*. Tesis Doctoral. Departamento de Ingeniería Química y Nuclear. Valencia: Universitat Politècnica de València (España).

An, W., Swenson, P., Gupta, A., Wu, L., Kuznicki, T.M., y Kuznicki, S.M. (2013). “Improvement of H₂/CO₂ selectivity of the natural clinoptilolite membranes by cation exchange modification”. *Journal of Membrane Science* 433, p. 25-31.

Ananth, A., Arthanareeswaran, G., y Wang, H. (2012). “The influence of tetraethylorthosilicate and polyethyleneimine on the performance of polyethersulfone membranes”. *Desalination* 287, p. 61-70.

Arnal, J.M., Garcia-Fayos, B., Verdú, G., y Lora, J. (2009). “Ultrafiltration as an alternative membrane technology to obtain safe drinking water from surface water: 10 years of experience on the scope of the AQUAPOT project”. *Desalination* 248, p. 34-41.

Baeyens, J., Kang, Q., Appels, L., Dewil, R., Lv, Y., y Tan, T. (2015). “Challenges and opportunities in improving the production of bio-ethanol”. *Progress in Energy and Combustion Science* 47, p. 60-88.

Baker, R.W. (2004). *Membrane technology and applications*. 2ª Edición. Reino Unido: John Wiley & Sons, Ltd. Chichester.

Burggraaf, A.J., y Cot, L. (1996). *Fundamentals of inorganic membrane science and technology*, 1ª Edición. Holanda: Membrane Science and Technology Series 4, Elsevier Science, Amsterdam.

Casado-Coterillo, C. (2005). Comportamiento de membranas cerámicas de pervaporación en la deshidratación de disolventes orgánicos industriales. Tesis Doctoral. Santander: Universidad de Cantabria (España).

Catauro, M., Bollino, F., Papale, F., Gallicchio, M., y Pacifico, S. (2015). "Influence of the polymer amount on bioactivity and biocompatibility of SiO₂/PEG hybrid materials synthesized by sol-gel technique". *Materials Science and Engineering C* 48, p. 548-555.

Conceição, T.F., Bertolino, J.R., Barra, G.M.O., y Pires, A.T.N. (2009). "Poly (ether ether ketone) derivatives: synthetic route and characterization of nitrated and sulfonated polymers". *Materials Science and Engineering C* 29, p. 575-582.

Corbatón-Báguena, M.J., Álvarez-Blanco, S., y Vincent-Vela, M.C. (2015). "Fouling mechanisms of ultrafiltration membranes fouled with whey model solutions". *Desalination* 360, p. 87-96.

Curran, M.D., y Stiegman, A.E. (1999). "Morphology and pore structure of silica xerogels made at low pH". *Journal of Non-Crystalline Solids* 249, p. 62-68.

Decaux, C., Ngameni, R., Solas, D., Grigoriev, S., y Millet, P. (2010). "Time and frequency domain analysis of hydrogen permeation across PdCu metallic membranes for hydrogen purification". *International Journal of Hydrogen Energy* 35, p. 4883-4892.

Dulebohn, J., Ahmadiannamini, P., Wang, T., Kim, S.S., Pinnavaia, T.J., y Tarabara, V.V. (2014). "Polymer mesocomposites: ultrafiltration membrane

materials with enhanced permeability, selectivity and fouling resistance”. *Journal of Membrane Science* 453, p. 478-488.

El Rayess, Y., Albasi, C., Bacchin, P., Taillandier, P., Raynal, J., Mietton-Peuchot, M., y Devatine, A. (2011). “Cross-flow microfiltration applied to oenology: a review”. *Journal of Membrane Science* 382, p. 1-19.

Fan, X., Dong, Y., Su, Y., Zhao, X., Li, Y., Liu, J., y Jiang, Z. (2014). “Improved performance of composite nanofiltration membranes by adding calcium chloride in aqueous phase during interfacial polymerization process”. *Journal of Membrane Science* 452, p. 90-96.

Farris, S., Pozzoli, S., Biagioni, P., Duó, L., Mancinelli, S., y Piergiovanni, L. (2010). “The fundamentals of flame treatment for the surface activation of polyolefin polymers – a review”. *Polymer* 51, p. 3591-3605.

Farrokhzad, H., Darvishmanesh, S., Genduso, G., Van Gerven, T., y Van der Bruggen, B. (2015). “Development of bivalent cation selective ion exchange membranes by varying molecular weight of polyaniline”. *Electrochimica Acta* 158, p. 64-72.

Gamal Khedr, M. (2013). “Radioactive contamination of groundwater, special aspects and advantages of removal by reverse osmosis and nanofiltration”. *Desalination* 321, p. 47-54.

Gésan-Guiziu, G. (2010). “Removal of bacteria, spores and somatic cells from milk by centrifugation and microfiltration techniques” en M.W. Griffiths (Ed.) *Improving the safety and quality of milk. Vol. 1: Milk production and processing*. 1ª edición. Reino Unido: Woodhead Publishing Ltd., p. 349-372.

Gleick, P.H. (1996). “Basic water requirements for human activities: meeting basic needs”. *Water International (IWRA)* 21, p. 83-92.

He, D., Susanto, H., y Ulbricht, M. (2009). "Photo-irradiation for preparation, modification and stimulation of polymeric membranes". *Progress in Polymer Science* 34, p. 62-98.

He, Y., Xu, P., Li, C., y Zhang, B. (2005). "High-concentration food wastewater treatment by an anaerobic membrane bioreactor". *Water Research* 39, p. 4110-4118.

Hu, M. y Mi, B. (2014) "Layer-by-layer assembly of graphene oxide membranes via electrostatic interaction". *Journal of Membrane Science* 469, p. 80-87.

Huang, L., Arena, J.T., Manickam, S.S., Jiang, X., Willis, B.G., y McCutcheon, J.R. (2014). "Improved mechanical properties and hydrophilicity of electrospun nanofiber membranes for filtration applications by dopamine modification". *Journal of Membrane Science* 460, p. 241-249.

Javaid, A., Ryan, T., Berg, G., Pan, X., Vispute, T., Bhatia, S.R., Huber, G.W., y Ford, D.M. (2010). "Removal of char particles from fast pyrolysis bio-oil by microfiltration". *Journal of Membrane Science* 363, p. 120-127.

Jermann, D., Pronk, W., Boller, M., y Schäfer, A.I. (2009). "The role of NOM fouling for the retention of stradiol and ibuprofen during ultrafiltration". *Journal of Membrane Science* 329, p. 75-84.

Jiang, J.H., Zhu, L.P., Zhang, H.T., Zhu, B.K., y Xu, Y.Y. (2014). "Improved hydrodynamic permeability and antifouling properties of poly(vinylidene fluoride) membranes using polydopamine nanoparticles as additive". *Journal of Membrane Science* 457, p. 73-81.

Kazemimoghadam, M., y Mohammadi, T. (2007). "Chemical cleaning of ultrafiltration membranes in the milk industry". *Desalination* 204, 213-218.

Kennedy, M.D., Kamanyi, J., Salinas Rodríguez, S.G., Lee, N.H., Schippers, J.C., y Amy, G. (2008). “Water Treatment by Microfiltration and Ultrafiltration” en N.N. Li, A.G. Fane, W.S.W. Ho, y T. Matsuura (Ed.) *Advanced Membrane Technology and Applications*. 1ª edición. EEUU: John Wiley & Sons, Hoboken (New Jersey), p. 131-165.

Klaysom, C., Ladewig, B.P., Lu, G.Q.M., y Wang, L. (2011). “Preparation and characterization of sulfonated polyethersulfone for cation-exchange membranes”. *Journal of Membrane Science* 368, p. 48-53.

Kong, C., Koushima, A., Kamada, T., Shintani, T., Kanezashi, M., Yoshioka, T., y Tsuru, T. (2011). “Enhanced performance of inorganic-polyamide nanocomposite membranes prepared by metal-alkoxide-assisted interfacial polymerization”. *Journal of Membrane Science* 366, p. 382-388.

Koschu, W., Thang, V.H., Krasteva, S., Novalin, S., y Kulbe K.D. (2005). “Flux and retention behaviour of nanofiltration and fine ultrafiltration membranes in filtrating juice from a green biorefiery: a membrane screening”. *Journal of Membrane Science* 261, p. 121-128.

Kull, K.R., Stern, M.L., y Fisher, E.R. (2005). “Surface modification with nitrogen-containing plasmas to produce hydrophilic, low-fouling membranes”. *Journal of Membrane Science* 246, p. 203-215.

Lajimi, R.H., Ferjani, E., Roudesli, M.S., y Deratani, A. “Effect of LbL surface modification on characteristics and performances of cellulose acetate nanofiltration membranes”. *Desalination* 266, p. 78-86.

Li, X., Cao, Y., Yu, H., Kang, G., Jie, X., Liu, Z., y Yuan, Q. (2014A). “A novel composite nanofiltration membrane prepared with PHGH and TMC by interfacial polymerization”. *Journal of Membrane Science* 466, p. 82-91.

Li, Y., Su, Y., Dong, Y., Zhao, X., Jiang, Z., Zhang, R., y Zhao, J. (2014B). "Separation performance of thin-film composite nanofiltration membrane through interfacial polymerization using different amine monomers". *Desalination* 333, p. 59-65.

Mallevalle, J., Odendaal, P.E., y Wiesner, M.R. (1996). "The emergence of membranes in water and wastewater treatment" en J. Mallevalle, P.E. Odendaal y M.R. Wiesner (Eds.) *Water treatment membrane processes*. 1ª edición. EEUU: McGraw-Hill, p. 1.1-1.10.

Mansourpanah, Y., Madaeni, S.S., Rahimpour, A., Farhadian, A., y Taheri, A.H. (2009). "Formation of appropriate sites on nanofiltration membrane surface for binding TiO₂ photo-catalyst: performance, characterization and fouling-resistant capability". *Journal of Membrane Science* 330, p. 297-306.

Marković, A., Stoltenberg, D., Enke, D., Schlünder, E.U., y Seidel-Morgenstern, A. (2009). "Gas permeation through porous glass membranes: Part I. Mesoporous glasses - effect of pore diameter and surface properties". *Journal of Membrane Science* 336, p. 17-31.

Mohammad, A.W., Teow, Y.H., Ang, W.L., Chung, Y.L., Oatley-Radcliffe, D.L., y Hilal, N. (2015). "Nanofiltration membranes review: recent advances and future prospects". *Desalination* 356, p. 226-254.

Mohammad, A.W., Teow, Y.H., Ang, W.L., Chung, Y.T., Oatley-Radcliffe, D.L. y Hilal, N. (2015). "Nanofiltration membranes review: recent advances and future prospects". *Desalination* 356, p. 226-254.

Mulder, M. (2000). *Basic principles of membrane technology*. 2ª Edición. Holanda: Kluwer Academic, Dordrecht.

Ng, L.Y., Ahmad, A., y Mohammad, A.W. (2013). "Alteration of polyethersulphone membranes through UV-induced modification using various

materials: a brief review”. *Arabian Journal of Chemistry*.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.arabjc.2013.07.009>

Ng, L.Y., Mohammad, A.W., Ng, C.Y., Leo, C.P., y Rohani, R. (2014). “Development of nanofiltration membrane with high salt selectivity and performance stability using polyelectrolyte multilayers”. *Desalination* 351, p. 19-26.

Nicolaisen, B. (2002). “Developments in membrane technology for water treatment”. *Desalination* 153, p. 355-360.

Nunes, S.P., y Peinemann, K.-V. (2006). “Membrane materials and membrane preparation” en S.P. Nunes y K.-V. Peinemann (Ed.) *Membrane Technology in the Chemical Industry*. 2ª edición. Alemania: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co., Weinheim, p. 39-43.

Padaki, M., Surya Murali, R., Abdullah, M.S., Misdan, N., Moslehyani, A., Kassim, M.A., Hilal, N., y Ismail, A.F. (2015). “Membrane technology enhancement in oil-water separation. A review”. *Desalination* 357, p. 197-207.

Pal, S., Ghatak, S.K., De, S., y Gupta, S.D. (2008). “Characterization of CO₂ plasma treated polymeric membranes and quantification of flux enhancement”. *Journal of Membrane Science* 323, p. 1-10.

Peeva, P.D., Pieper, T., y Ulbricht, M. (2010). “Tuning the ultrafiltration properties of anti-fouling thin-layer hydrogel polyethersulfone composite membranes by suited crosslinker monomers and photo-grafting conditions”. *Journal of Membrane Science* 362, p. 560-568.

Qing, G., Kikuchi, R., Takagaki, A., Sugawara, T., y Oyama, S.T. (2014). “CsH₅(PO₄)₂ doped glass membranes for intermediate temperatura fuel cells”. *Journal of Power Sources* 272, p. 1018-1029.

Rahimpour, A. (2011). “UV photo-grafting of hydrophilic monomers onto the surface of nano-porous PES membranes for improving surface properties”. *Desalination* 265, p. 93-101.

Rijsberman, F.R. (2006). “Water scarcity: Fact or fiction?”. *Agricultural Water Management* 80, p. 5-22.

Saeki, D., Imanishi, M., Ohmukai, Y., Maruyama, T., y Matsuyama, H. (2013). “Stabilization of layer-by-layer assembled nanofiltration membranes by crosslinking via amide bond formation and siloxane bond formation”. *Journal of Membrane Science* 447, p. 128-133.

Salvatore, E., Pes, M., Falchi, G., Pagnozzi, D., Furesi, S., Fiori, M., Roggio, T., Addis, M.F., y Pirisi, A. (2014). “Effect of whey concentration on protein recovery in fresh ovine ricotta cheese”. *Journal of Dairy Science* 97, p. 4686-4694.

Sa-nguanruksa, J., Rujiravanit, R., Supaphol, P., y Tokura, S. (2004). “Porous polyethylene membranes by template-leaching technique: preparation and characterization”. *Polymer Testing* 23, p. 91-99.

Shen, J. y Schäfer, A. (2014). “Removal of fluoride and uranium by nanofiltration and reverse osmosis: a review”. *Chemosphere* 117, p. 679-691.

Shi, Q., Su, Y., Zhao, W., Li, C., Hu, Y., Jiang, Z., y Zhu, S. (2008). “Zwitterionic polyethersulfone ultrafiltration membrane with superior antifouling property”. *Journal of Membrane Science* 319, p. 271-278.

Sotto Díaz, A. (2008). *Aplicación de la tecnología de membranas de nanofiltración y ósmosis inversa para el tratamiento de disoluciones acuosas de compuestos fenólicos y ácidos carboxílicos*. Tesis Doctoral. Madrid: Universidad Rey Juan Carlos (España).

Suárez, M.A., Gutiérrez, G., Matos, M., Coca, J., y Pazos, C. (2014). “Emulsification using tubular metallic membranes”. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification* 81, p. 24-34.

Susanto, H., Stahra, N., y Ulbricht, M. (2009). “High performance polyethersulfone microfiltration membranes having high flux and stable hydrophilic property”. *Journal of Membrane Science* 342, p. 153-164.

Sutherland, I., Papat, R.P., Brewis, D.M., y Calder, R. (1994). “Corona discharge treatment of polyolefins”. *The Journal of Adhesion* 46, p. 79-88.

Toledano, A., García, A., Mondragón, I., y Labidi, J. (2010). “Lignin separation and fractionation by ultrafiltration”. *Separation and Purification Technology* 71, p. 38-43.

Tsuru, T., Sasaki, S., Kamada, T., Shintani, T., Ohara, T., Nagasawa, H., Nishida, K., Kanezashi, M., y Yoshioka, T. (2013). “Multilayered polyamide membranes by spray-assisted 2-step interfacial polymerization for increased performance of trimesoyl chloride (TMC)/m-phenylenediamine (MPD)-derived polyamide membranes”. *Journal of Membrane Science* 446, p. 504-512.

Ulbricht, M., y Belfort, G. (1996). “Surface modification of ultrafiltration membranes by low temperatura plasma II. Graft polymerization onto polyacrylonitrile and polysulfone”. *Journal of Membrane Science* 111, p. 193-215.

Vatanpour, V., Madaeni, S.S., Moradian, R., Zinadini, S., y Astinchap, B. (2012). “Novel antibiofouling nanofiltration polyethersulfone membrane fabricated from embedding TiO₂ coated multiwalled carbon nanotubes”. *Separation and Purification Technology* 90, p. 69-82.

Vona, A., Di Martino, F., García-Ivars, J., Picó, Y., Mendoza-Roca, J.A., e Iborra-Clar, M.I. (2015). “Comparison of different removal techniques for selected pharmaceuticals”. *Journal of Water Process Engineering* 5, p. 48-57.

Wang, D., Zou, W., Li, L., Wei, Q., Sun, S., y Zhao, C. (2011). "Preparation and characterization of functional carboxylic polyethersulfone membrane". *Journal of Membrane Science* 374, p. 93-101.

Watkins, K. (2006). "Beyond scarcity: power, poverty and the global water crisis" en K. Watkins (Ed.) *Human Development Report*. Programa de desarrollo de las Naciones Unidas (United Nations Development Program).

Wijmans, J.G., y Baker, R.W. (1995). "The solution-diffusion model: a review". *Journal of Membrane Science* 107, p. 1-21.

Xueli, G., Haizeng, W., Jian, W., Xing, H., y Congjie, G. (2013). "Surface-modified PSf UF membrane by UV-assisted graft polymerization of capsaicin derivative moiety for fouling and bacterial resistance". *Journal of Membrane Science* 445, p. 146-155.

Yan Li, C., Groth, A., Gray, S., y Duke, M. (2015). "Impact of casting conditions on PVDF/nanoclay nanocomposite membrane properties". *Chemical Engineering Journal* 267, p. 73-85.

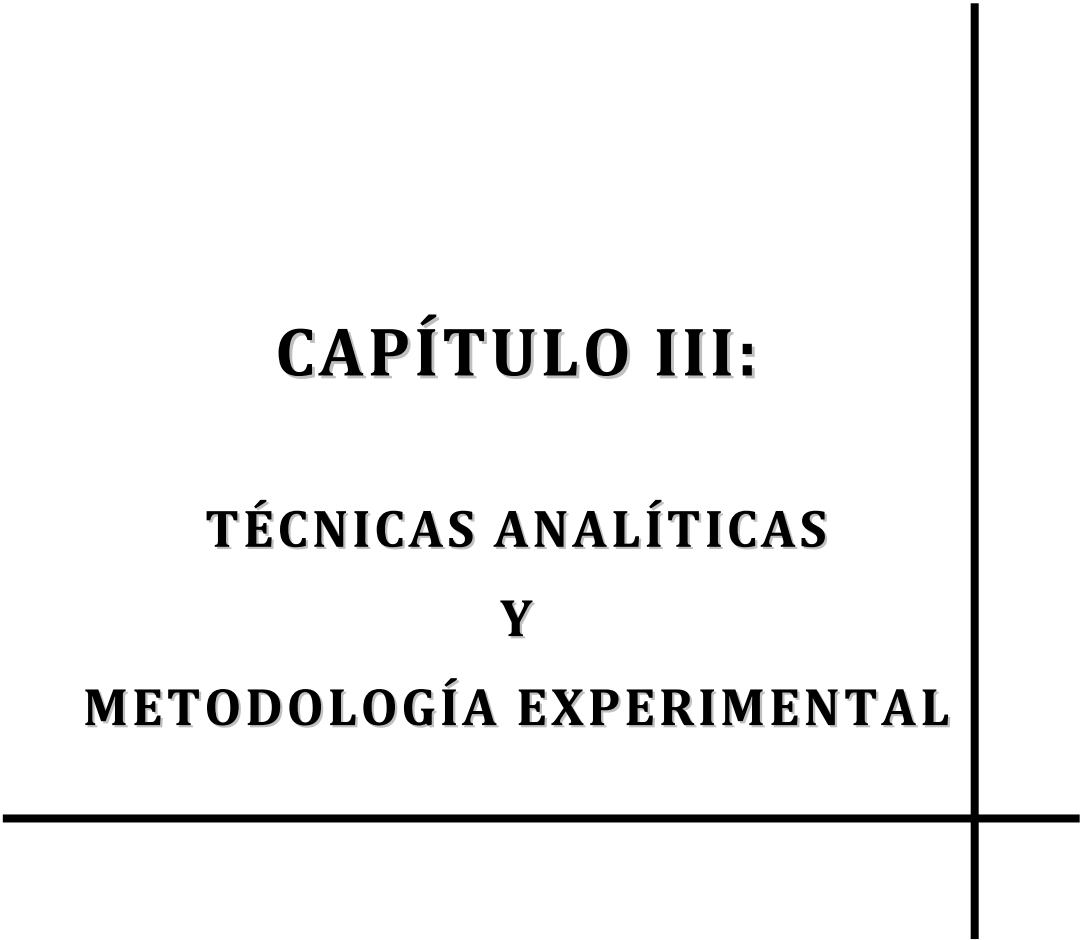
Yao, C., Li, X., Neoh, K.G., Shi, Z., y Kang, E.T. (2008). "Surface modification and antibacterial activity of electrospun polyurethane fibrous membranes with quaternary ammonium moieties". *Journal of Membrane Science* 320, p. 259-267.

Yuliwati, E., Ismail, A.F., Matsuura, T., Kassim, M.A., y Abdullah, M.S. (2011). "Effect of modified PVDF hollow fiber submerged ultrafiltration membrane for refinery wastewater treatment". *Desalination* 283, p. 214-220.

Zhang, D., Wu, J., Li, B., y Fan, Y. (2015). "Preparation of ceramic membranes on porous Ti-Al alloy supports by an in-situ oxidation method". *Journal of Membrane Science* 476, p. 554-560.

Zhou, R., Zhang, Q., Shao, J., Wang, Z., Chen, X., y Kita, H. (2012). “Optimization of NaY zeolite membrane preparation for the separation of methanol/methyl methacrylate mixtures”. *Desalination* 291, p. 41-47.

CAPÍTULO III:
TÉCNICAS ANALÍTICAS
Y
METODOLOGÍA EXPERIMENTAL



Índice

III.1. Plan de trabajo	83
III.2. Procesos de fabricación y modificación superficial de membranas	85
III.2.1. Fabricación de membranas por inversión de fase	85
III.2.2. Modificación superficial inducida por radiación ultravioleta	93
III.3. Caracterización de propiedades físicas de las membranas	103
III.3.1. Medida del ángulo de contacto	103
III.3.2. Medida de porosidad y contenido de agua en el equilibrio	105
III.3.3. Medida de tamaño medio de poro	107
III.3.4. Grado de modificación	107
III.3.5. Determinación del punto de turbidez	108
III.4. Caracterización microscópica de la membrana	110
III.4.1. Espectroscopia ATR-FTIR	110
III.4.2. Microscopía de fuerza atómica (AFM)	112
III.4.3. Microscopía electrónica de barrido (SEM)	115
III.4.4. Espectroscopia de dispersión de energía de rayos X (EDX)	116
III.5. Caracterización de propiedades permselectivas	117
III.5.1. Determinación de la permeabilidad al agua de las membranas	118
III.5.2. Determinación del umbral de corte molecular mediante las curvas de rechazo a solutos orgánicos	120
III.5.3. Determinación de propiedades antifouling	123
III.6. Referencias	129

III.1. Plan de trabajo.

Previamente a los ensayos de caracterización, se plantearon los procesos de fabricación y modificación de membranas poliméricas para la mejora de sus características permselectivas y de resistencia al ensuciamiento. Con este fin, el proceso de fabricación de membranas empleado a lo largo de esta Tesis Doctoral fue el método de inversión de fase vía precipitación por inversión. Tras ello, se realizó la modificación superficial inducida por radiación ultravioleta de dichas membranas así como de membranas comerciales fabricadas (también sintetizadas por inversión de fase).

Posteriormente a la fabricación y modificación de las distintas membranas probadas a lo largo de toda esta Tesis Doctoral, se establecieron una serie de ensayos de caracterización que serían útiles para visualizar el éxito del proceso y de la introducción de los aditivos dentro tanto de las matrices poliméricas (en el caso de fabricación por inversión de fase) como en la estructura superficial (en el caso de modificación inducida por radiación ultravioleta). Estos análisis fueron realizados tras los procesos de fabricación y/o modificación y se han subdividido en una serie de categorías para facilitar su explicación y su comprensión.

Las membranas en esta Tesis Doctoral han sido caracterizadas en función de:

- Propiedades físicas de las membranas.
 - Ángulo de contacto.
 - Porosidad y contenido de agua en el equilibrio.
 - Tamaño medio de poro.
 - Grado de modificación.
 - Determinación del punto de turbidez (cloud point).

- Técnicas microscópicas.
 - Espectroscopia ATR-FTIR.
 - Microscopía de fuerza atómica (AFM).
 - Microscopía electrónica de barrido (SEM).
 - Espectroscopia de dispersión de energía de rayos X (EDX).
- Propiedades permselectivas de las membranas.
 - Permeabilidad al agua.
 - Determinación del umbral de corte molecular mediante las curvas de rechazo a solutos orgánicos.
 - Propiedades antifouling.

III.2. Procesos de fabricación y modificación superficial de membranas.

III.2.1. Fabricación de membranas por inversión de fase

Actualmente, el método de fabricación de membranas poliméricas más empleado y versátil es el método por inversión de fase, el cual permite la obtención de membranas con diferentes configuraciones y morfologías, en función del proceso de aplicación y el compuesto o compuestos a separar. Desde un punto de vista básico, este proceso presenta una manera controlada de pasar un polímero líquido a estado sólido [Mulder, 2003].

En él, se parte de un sistema inicialmente homogéneo formado por un polímero convenientemente disuelto en un disolvente orgánico, formando lo que se denomina disolución polimérica. Posteriormente, ésta es depositada homogéneamente sobre un soporte con un espesor específico, que vendrá definido por el enrasador utilizado para su deposición (dicha deposición puede realizarse manual o mecánicamente). El proceso de precipitación o solidificación comienza cuando se produce una desestabilización termodinámica de la disolución polimérica mediante una disminución en su entalpía libre, provocando su separación en dos fases de distinta composición, una fase rica en polímero y otra diluida o pobre en polímero. A este tipo de separación se le conoce como separación líquido-líquido y está basada en la existencia de un intervalo de miscibilidad en el diagrama de fases ternario, presentado en la Fig.III.1 (donde el no-disolvente puede ser un líquido, un vapor o el mismo aire atmosférico). Dentro de este intervalo, la disolución polimérica no es estable y la separación de fase comienza con la aparición de un minúsculo núcleo en el seno de la disolución (fase

pobre en polímero y rica en disolvente) que interacciona con diversos núcleos desarrollados a lo largo de toda la disolución. En ese instante, se produce el fenómeno de coalescencia que señala el inicio de la inversión de fase, teniendo lugar la configuración de una estructura celular donde la formación de poros es producida por la fase pobre en polímero (en estado líquido) rodeada por la estructura sólida de la membrana formada a partir de la fase rica en polímero. Este mecanismo explica la formación de la estructura o subcapa porosa de la membrana asimétrica.

La separación sólido-líquido también puede jugar un papel importante, especialmente en los sistemas que contienen polímeros cristalizables, tales como CA y PVDF [Nunes y Peinemann, 2006]. Tras entrar en contacto la disolución polimérica con el no-disolvente, el intercambio entre disolvente y no-disolvente lleva al sistema a una zona termodinámicamente inestable causando una disminución de la entalpía de la disolución polimérica.

Esto hace posible la formación de estructuras cristalinas mediante la agregación ordenada de las macromoléculas que forman el polímero en forma de microcristales o regiones submicroscópicas. A este fenómeno se le conoce como microcristalización. Sin embargo, no solo está relacionado con la termodinámica de la disolución de polímero, sino también de la posibilidad de que el polímero cristalice en un rango determinado. Esto explica la formación de la capa densa ultrafina o capa activa en la superficie de la membrana asimétrica.

Ambos mecanismos (separación líquido-líquido y microcristalización) son posibles termodinámicamente, sin embargo la separación de fases líquido-líquido

se produce más rápidamente compitiendo con la cristalización, lo que ocasiona que se formen cristales de tamaño microscópico en la mayoría de los casos. Esta secuencia puede variarse, e incluso invertirse, favoreciendo la velocidad de formación de núcleos por la sobresaturación producida por el aumento de la concentración del polímero. Este hecho limita el crecimiento de los núcleos.

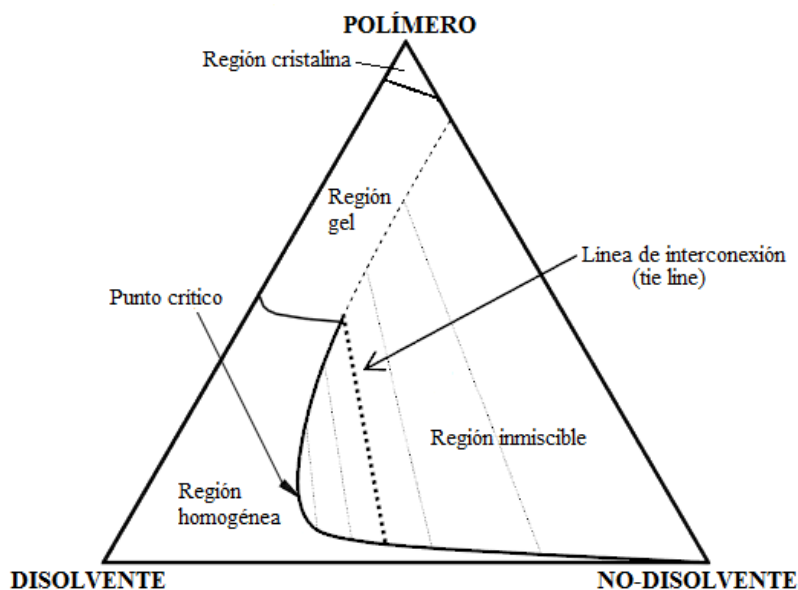


Fig.III.1. Esquema de un diagrama de fases ternario que muestra el mecanismo de separación de fase durante la formación de una membrana.

La desestabilización de la disolución polimérica y posterior formación de la membrana es debida a uno de los siguientes mecanismos:

- La separación por difusión del componente polimérico mediante la evaporación del disolvente en atmósfera abierta (EIPS, evaporation induced phase separation) o en atmósfera controlada (VIPS, vapor induced phase separation).

- La separación por difusión del componente polimérico por interacción con un no-disolvente o también conocida como precipitación por inmersión (NIPS/DIPS o non-solvent induced phase separation/diffusion induced phase separation).
- La separación por el descenso brusco de la temperatura de la disolución polimérica tras ser introducida en un baño de coagulación (TIPS o temperature induced phase separation).

La mayoría de las membranas de UF fabricadas actualmente en el mercado son obtenidas mediante el método de precipitación por inmersión. Este método admite un amplio rango de polímeros para su aplicación, siendo la única condición que el disolvente pueda disolver completamente al polímero. Mientras tanto, el no-disolvente (usualmente agua, aunque también puede ser una combinación acuosa de varios componentes) está dispuesto en un baño de coagulación a una temperatura y concentración conocida, donde será introducido el sistema polímero/disolvente para que se produzca el proceso de inversión de fase. Cuando entra en contacto la disolución polimérica con el no-disolvente, la rápida precipitación del polímero provoca que se forme una capa superficial densa sobre un substrato microporoso. Esto hace que el sistema polímero/disolvente entre en una zona de inmiscibilidad y comiencen a producirse mecanismos de difusión entre el disolvente y el no-disolvente así como entre este compuesto y el polímero, formándose la estructura de la membrana. Así pues, se produce una separación de fases debido a un gradiente de concentraciones entre disolvente y no-disolvente, lo que ocasiona un flujo de disolvente desde la membrana en formación (donde hay mayor concentración de disolvente) hasta el seno del baño de coagulación. Esto conlleva a que en la interfase entre el no-disolvente y la disolución polimérica se forme una zona sólida rica en polímero que conformará la estructura sólida final de la membrana.

Existen dos tipos de separación líquido-líquido que pueden resultar en distintas morfologías, independientemente del espesor de la membrana [Mulder, 2003]:

- Separación líquido-líquido instantánea (“instantaneous demixing”): la membrana se forma inmediatamente tras la inversión de la membrana, obteniendo superficies relativamente porosas.
- Separación líquido-líquido lenta (“delayed demixing”): la membrana necesita un tiempo para comenzar su formación, lo que conlleva a la formación de una capa superficial densa.

Entonces, las distintas estructuras que puede poseer una membrana fabricada utilizando el método de inversión de fase pueden clasificarse usualmente como estructuras tipo dedo (finger-like) o esponjosas (sponge-like). Las cavidades tipo dedo son formadas en muchos casos como la penetración del no-disolvente en la disolución polimérica. Esta estructura puede dar lugar a la formación de macroporos, los cuales pueden contribuir a la falta de estabilidad mecánica en las membranas cuando son expuestas a altas presiones. Así pues, la presencia de una estructura u otra puede ser inducida de diferentes maneras, siendo la estructura esponjosa favorecida por [Nunes y Peinemann, 2006]:

- Incremento de la concentración de polímero en el sistema polímero/disolvente.
- Incremento de la viscosidad de la disolución polimérica mediante la adición de un agente de entrecruzamiento.
- Cambio de disolvente.
- Introducir disolvente en el baño de coagulación con el no-disolvente.

Por todo lo mencionado anteriormente, puede afirmarse que el proceso de inversión de fase es dependiente de la concentración y temperatura del polímero, del tipo y temperatura de disolvente y del tipo, concentración y temperatura del no-disolvente. Sin embargo, un factor muy importante todavía no mencionado, y que ha sido introducido en el párrafo anterior, sería la presencia de aditivos orgánicos e inorgánicos, ya sea en el baño de coagulación o en la disolución polimérica inicial. En relación a esta última posibilidad, muchos estudios han demostrado que la adición en forma de nanopartículas de compuestos orgánicos e inorgánicos en el sistema polímero/disolvente puede mejorar el proceso de inversión de fase ajustando las propiedades de la membrana. Los aditivos modifican la superficie y estructura de la membrana mediante la variación de la cinética y termodinámica del proceso de formación. Este hecho, al igual que presenta muchas ventajas como la mejora de hidrofobicidad o de la distribución de tamaño de poro, puede presentar algunos inconvenientes ya que la consecución de una dispersión uniforme y homogénea de los aditivos en la disolución polimérica es muy difícil debido a la gran viscosidad de dicha disolución así como la facilidad de las nanopartículas a aglomerarse [Kim y Van der Bruggen, 2010; Ahmad *et al.*, 2013]. Esta última puede resultar en un bloqueo de los poros de la membrana, causado por el alto contenido de nanopartículas en la matriz de la membrana. Dicha desventaja produce un marcado descenso en el flujo de permeado de la membrana y reduce sus prestaciones [Razmjou *et al.*, 2011; Sinha y Purkait, 2013].

Los aditivos más utilizados durante la fabricación de membranas por el método de inversión de fase, son polímeros de distinta naturaleza a los que conforman la membrana en la disolución polimérica homogénea. Este método es conocido como mezcla de polímeros o “blending”. Muchos investigadores han estudiado la influencia de esta técnica en el comportamiento de la membrana. [Ochoa *et al.* 2003] estudiaron la modificación de membranas de PVDF usando como aditivo

polimetilmetacrilato (PMMA) para diferentes grados de hidrofiliidad. Durante su estudio, observaron que el incremento de concentración de PMMA provocó la aparición de macroporos en la subcapa porosa sin que la selectividad de la membrana se viera afectada, presentando mayor carácter hidrófilo. [Saljoughi *et al.*, 2010] analizaron la influencia de la temperatura del baño de coagulación (CBT) y las diferentes concentraciones de aditivo (en su caso polietilenglicol o PEG) en membranas de CA usando N-metil-2-pirrolidona (NMP) como disolvente. En estos ensayos se observó un incremento de la porosidad y la permeabilidad cuando se había introducido PEG de bajo peso molecular en la disolución polimérica de partida, así como un incremento de la estabilidad térmica y química de las membranas fabricadas a menores valores de CBT. [Chakrabarty *et al.*, 2008A] alteraron membranas de PSU con la adición de PEG de distintos pesos moleculares, lo que causó el incremento del flujo de agua a través de la membrana así como el aumento de rechazo al albúmina de suero bovina (BSA) cuando mayor era el peso molecular del PEG. Además, se observó como el número de poros y su densidad aumentó a lo largo de toda la superficie de la membrana. Sin embargo, cuando la adición fue de polivinilpirrolidona (PVP) de distintos pesos moleculares, mejoró el rechazo al BSA pero el flujo y la permeabilidad al agua descendieron. Esto pudo deberse a una estructura más compacta formada por este aditivo hidrófilo. Del mismo modo, demostraron que el disolvente N,N-dimetilacetamida (DMA) es más adecuado que la NMP en términos de rechazo de BSA, sea cual sea el pH de la disolución de BSA [Chakrabarty *et al.*, 2008B].

Por otro lado, la adición de nanopartículas es una técnica que está en auge durante las últimas décadas con el fin de mejorar la hidrofiliidad y, por tanto, el flujo de la membrana. Distintas nanopartículas como óxidos metálicos o metales cero valentes (como TiO_2 , Ag, ZnO, ZrO_2 , Fe, SiO_2 y Fe_3O_4 , entre otros) se han utilizado para mejorar sus propiedades bactericidas, catalíticas y proporcionar

conductividad eléctrica y magnetismo a la membrana [Yang *et al.*, 2009; Zodrow *et al.*, 2009; Li *et al.*, 2010; Maximous *et al.*, 2010; Xu *et al.*, 2007; Yu *et al.*, 2009; Homayoonfal *et al.*, 2014]. Últimamente, se ha extendido el uso de nanopartículas de óxido de aluminio o alúmina (Al_2O_3) en la modificación de membranas. [Yan *et al.*, 2005] investigaron su adición en membranas de PVDF de fibra hueca, mostrando una mejora de su hidrofiliidad superficial y en su recuperación de densidad de flujo de agua en comparación con las membranas sin aditivo, lo que conllevó a una mejora en su carácter antifouling. Del mismo modo, [Maximous *et al.*, 2009] estudiaron la distribución de Al_2O_3 dentro de la matriz polimérica de PES y la concentración óptima de nanopartículas que aseguran su presencia dentro de dicha matriz (0.05 % $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{PES}$). Sin embargo, no encontraron ninguna relación entre la presencia de Al_2O_3 y el comportamiento de la membrana.

Con toda esta información, el método de fabricación seleccionado fue la separación de fase inducida por un no-disolvente o, lo que es lo mismo, el método de inversión de fase vía precipitación por inmersión. Para ello, se prepararon disoluciones homogéneas formadas por polímero y disolvente. En el caso que hubiera que introducir aditivos en esta disolución, las nanopartículas inorgánicas se dispersan en el disolvente bajo agitación mecánica constante y vigorosa a temperatura ambiente. Posteriormente, en los casos donde figura en su composición, el aditivo orgánico se disuelve en el sistema formado por las nanopartículas y el disolvente. Cuando se homogeneiza la disolución anterior, una cantidad fija de polímero es añadida lentamente en constante agitación para evitar la aglomeración del polímero, hasta que la disolución es completamente homogénea. Esta disolución es conocida como disolución polimérica, independientemente de que posea aditivos o no. Las burbujas formadas en el seno de las resultantes disoluciones poliméricas se eliminaron empleando distintos aparatos, tales como una estufa de vacío o una centrifugadora. Tras ello, la

disolución polimérica fue depositada lenta y homogéneamente sobre un soporte no tejido con un enrasador de micraje conocido con un aplicador de pintura mecánica, mostrado en la Fig.III.2.

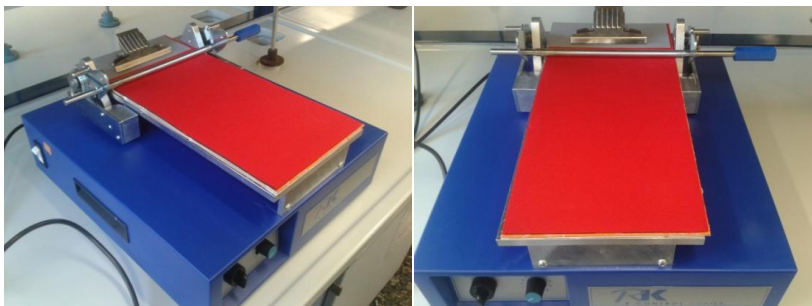


Fig.III.2. Imagen del aplicador micrométrico RK Print Applicator utilizado para el proceso de fabricación de membranas por inversión de fase por precipitación por inmersión.

Inmediatamente después, el sistema formado por el soporte y la disolución polimérica depositada fue introducido en un baño de coagulación compuesto de no-disolvente (agua desionizada) a temperatura ambiente ($\sim 18-20\text{ }^{\circ}\text{C}$). En este sistema comienzan a producirse los mecanismos de difusión entre el disolvente y el no-disolvente, formándose la estructura de la membrana. Tras completarse el proceso de coagulación, las membranas fueron almacenadas en agua desionizada hasta su uso.

III.2.2. Modificación superficial inducida por radiación ultravioleta

Las membranas del tipo poliméricas son las más utilizadas en los procesos de separación por membranas, debido principalmente a sus rendimientos y sus bajos costes de fabricación y mantenimiento en comparación con los materiales inorgánicos (destacando membranas cerámicas y metálicas). Sin embargo, en muchas ocasiones, las membranas fabricadas por métodos tradicionales, como el

método de inversión de fase, no consiguen satisfacer los objetivos planteados en su aplicación o no presentan las características permselectivas deseadas.

Es frecuente el caso de que un polímero que posee la estructura y la distribución de poros más conveniente para una separación o que posee las mejores capacidades resistentes a un disolvente sea demasiado hidrofóbico como para presentar un rendimiento aceptable durante un proceso de filtración de disoluciones acuosas. La gran desventaja que presentan los procesos de modificación de membranas a partir de los procesos de fabricación (es decir, la introducción de aditivos dentro del proceso de fabricación de membrana) es el cambio que los aditivos presentes en la disolución polimérica de partida pueden ocasionar en la estructura interna de la nueva membrana, provocando cambios irreversibles en la distribución de tamaño de poro de la membrana. Otras técnicas planteadas como la modificación química de la cadena polimérica antes del proceso de fabricación suele dañar drásticamente la estructura interna resultante. Por tanto, una solución reside en la modificación superficial de la membrana, sin alterar las propiedades de todo el conjunto.

A lo largo de los últimos años, muchos investigadores han trabajado en la modificación superficial de membranas poliméricas en términos de hidrofiliidad, porosidad, tamaño de poro y carga de la superficie. Dicho trabajo ha sido publicado en múltiples patentes, artículos y monografías aplicados a distintos campos de investigación tales como tratamiento de aguas residuales, eliminación e inhibición de fármacos, recuperación de productos de alto valor añadido, producción de agua potable y aplicaciones biomédicas, entre muchos otros. Este desarrollo se ha centrado en la mejora de las características superficiales de la membrana respecto a su ámbito de aplicación, manteniendo las características mecánicas que poseía la membrana pretratada. Así pues, los investigadores han prestado atención al

tratamiento de plasma, el injerto (o grafting) de polímeros o la adición de moléculas modificadoras de superficie (SMM) sobre la membrana [Khulbe *et al.*, 2010].

Debido a la facilidad del proceso de modificación, la utilización de radiación ultravioleta (UV) es una de las técnicas de modificación superficiales más interesantes y utilizadas actualmente. En ella, cadenas macromoleculares son enlazadas covalentemente a la superficie de la membrana. Para ello, dicha superficie es irradiada en presencia de un monómero o cualquier otro aditivo en estado líquido o gaseoso. Las razones que llevan a realizar la modificación superficial de una membrana dependen de la alimentación a tratar y la aplicación. Generalmente, este proceso permite cambiar ciertas propiedades de la membrana, afectando al rendimiento de la membrana. Sin embargo, no causan influencias adversas en las propiedades internas de la membrana.

El proceso de modificación estructural de la superficie de la membrana mediante radiación UV (u otros tipos de radiación como rayos de electrones, X o gamma) [Linggawati *et al.*, 2012] o de iniciadores de radicales previamente irradiados (usualmente cetonas aromáticas o peróxidos como hidroperóxido o diperóxido) [Kita *et al.*, 1994; Ulbricht *et al.*, 1998] puede dividirse en dos categorías: el foto-injerto (o “photo-grafting”), que consiste en la introducción de un grupo funcional presente en monómeros hidrófilos (o hidrófobos); o la modificación inducida por radiación UV, que consiste en la introducción de otras sustancias como nanopartículas inorgánicas que también se encuentran presentes en dispersadas sobre la membrana ya sea en estado líquido o en disolución acuosa. Cuando el polímero es expuesto a la radiación, se genera una serie de radicales inmovilizados a lo largo de la superficie rígida de la membrana, así como en los

poros. Esos radicales libres reaccionan con los monómeros o aditivos presentes en el medio, injertándose cadenas del monómero sobre la membrana.

Además de la irradiación directa de la superficie polimérica de la membrana para la liberación de radicales libres que reaccionen con el monómero, éstos pueden introducirse en la membrana mediante la inmersión o el baño de la membrana en disoluciones compuestas de monómeros o aditivos e irradiar posteriormente la membrana.

Existe una gran variedad de monómeros que pueden utilizarse en esta técnica para modificar la superficie de la membrana, tales como HEMA, AA, etilendiamina (EDA), 1,3-fenilendiamina (mPDA) y NVP, entre muchos otros. Dichos monómeros suelen poseer carácter hidrófilo, aunque también pueden ser hidrófobos. Normalmente, en este proceso, las membranas son inmersas en las soluciones monoméricas y se irradian posteriormente con una fuente UV, siendo modificadas las estructuras moleculares del polímero base mediante el injerto de los monómeros en su estructura. Tras ello, se suele realizar un lavado con agua para la eliminación del exceso de monómeros o aquellos que no han reaccionado. Con la presencia de cadenas hidrófilas en la estructura de la membrana, se reduce su hidrofobicidad y, por tanto, puede inhibirse en gran medida el fenómeno de ensuciamiento [Pieracci *et al.*, 2000]. Esta mejora depende del tipo de monómero y de su concentración óptima [Rahimpour, 2011; Ng *et al.*, 2013]. Así pues, [Rahimpour, 2011] demostró que la adición de mayor concentración del monómero (como HEMA, AA o mPDA) en una membrana de PES conllevó a la reducción del tamaño de poro y, por ende, a mayores rechazos de proteína láctea. Esto implicó mejores características antifouling o de resistencia al ensuciamiento. Sin embargo, las densidades de flujo obtenidas en la filtración de soluto (leche entera) fueron

menores en las membranas modificadas que en las membranas de control. Por tanto, se demuestra que la foto-modificación (o foto-injerto) de membranas con la adición de monómeros a ciertas concentraciones implica un incremento en el rendimiento de separación.

Del mismo modo, [Yamagishi *et al.*, 1995] demostraron la mejora de la resistencia al ensuciamiento de membranas de PSU y PES mediante esta técnica utilizando monómeros vinílicos como HEMA. Para ello, irradiaron la superficie de estas membranas debido a su habilidad para generar radicales libres debido a su intrínseca fotosensibilidad. [Deng *et al.*, 2008] trabajaron en el injerto de AA en polvos de PES mediante irradiación de rayos γ , obteniendo un incremento de porosidad y agua permeabilidad relacionado con el incremento del grado de modificación (DM) o “degree of grafting” (DG). Además, en el mismo estudio demostraron que las propiedades de las membranas modificadas son dependientes del pH de la disolución acuosa.

Esta relación entre los monómeros utilizados durante el injerto y su relación con el pH del proceso de separación también fue demostrada por otros investigadores. [Abu Seman *et al.*, 2012] demostraron que existía una dependencia entre el pH del alimento y la concentración del monómero necesaria en la superficie. Del mismo modo, estos investigadores observaron que un breve período de tiempo de irradiación UV no es suficiente para asegurar la incorporación del monómero en la superficie de una membrana de PES cuando éste se encuentra a una concentración muy baja. Sin embargo, grandes concentraciones de monómero frente a grandes períodos de exposición a la irradiación UV resultaron en incrementos de permeabilidad al agua producidos por posibles escisiones de polímero, el agotamiento de los monómeros o el desprendimiento de monómeros previamente

injertados en la superficie de la membrana. Por tanto, se demostró que existían intervalos de tiempo de irradiación y concentraciones óptimas de monómero para conseguir una exitosa modificación.

Así pues, el tipo de monómero no solamente afecta a la estructura y características de la membrana, sino que también determina su idoneidad para ser aplicada en diferentes medios (sea ácido, neutral o alcalino) y disoluciones a tratar. Por tanto, parámetros como la intensidad, distancia y duración de la irradiación juegan un papel significativo en el proceso de modificación UV (tanto en la fotomodificación con nanopartículas como en el foto-injerto monomérico), influyendo enormemente en la selección de monómeros y, al mismo tiempo, en la selección de la membrana base a irradiar y su umbral de corte molecular (o molecular weight cut-off, MWCO). Todos estos factores afectarán de una manera u otra al comportamiento y rendimiento de la membrana frente a una disolución a tratar, lo que lleva a que los monómeros deben ser seleccionados de acuerdo con el proceso de separación por membranas para mejorar la separación y las propiedades antifouling [Bernstein *et al.*, 2013; Mansourpanah y Momeni Habili, 2013].

Sin embargo, cuando se usa un fotoiniciador, éste es irradiado y reacciona para generar la polimerización con la superficie polimérica de la membrana. El fotoiniciador puede ser disuelto en una solución monomérica o adsorbida en la superficie de la membrana [Kochkodan *et al.*, 2015]. Un ejemplo de ello sería el realizado por [Ma *et al.*, 2000] durante su investigación, quienes utilizaron benzofenona (BF) como fotoiniciador. En primer lugar, BF es utilizado para formar fotoiniciadores en la superficie del sustrato (polipropileno, PP) en ausencia de la disolución monomérica. Tras ello, se añaden las disoluciones monoméricas sobre el sustrato activo polimérico y se produce el proceso de injerto bajo la radiación UV.

Los monómeros utilizados fueron monometacrilato de polietilenglicol, metacrilato de 2-dimetilaminoetilo y AA.

En cuanto a la modificación inducida por radiación UV en presencia de nanopartículas, éstas quedan adheridas durante el proceso de irradiación UV a la estructura superficial de la membrana mediante su deposición y atrapado. Las nanopartículas más utilizadas en este tipo de modificación suelen ser de TiO_2 . [Rahimpour *et al.*, 2008] investigaron la modificación de membranas de PES mediante irradiación UV en presencia de nanopartículas de TiO_2 y demostraron que las membranas modificadas con TiO_2 presentaron grandes flujos de permeado y selectividad en comparación con membranas no modificadas o modificadas con el mismo aditivo mediante el proceso de inversión de fase. Además, la radiación UV no causó ninguna clase de degradación en la morfología de PES conservando su integridad. Cuando un material semiconductor TiO_2 es expuesto a una energía equivalente o superior al salto energético entre la banda de valencia y la de conducción, los electrones producidos generan aniones radicales O_2^- como resultado de los agujeros generados y tienden a cambiar el estado de oxidación del titanio (IV) a titanio (II). Tras la irradiación UV, los agujeros o vacíos producidos reaccionan con el vapor de agua presente para producir radicales OH, los cuales son adheridos al titanio, formando estructuras superhidrófilas. Debido a todas estas características y a la habilidad del TiO_2 para limitar la acumulación y destruir la materia orgánica, ha sido ampliamente analizado el comportamiento antifouling de su incorporación tanto en la matriz estructural de la membrana como en su superficie [Kwak *et al.*, 2001; Rahimpour *et al.*, 2012; Yin *et al.*, 2015].

De este modo, para que tenga éxito ambos tipos de modificación, se tiene que tener en cuenta el tipo de monómero o aditivo, longitud de onda, tiempo, intensidad

y distancia de la radiación UV. Así, la elección de la técnica específica de modificación UV depende de la estructura química de la membrana y las características deseadas tras la modificación superficial. En nuestro caso, se ha aplicado la modificación superficial en aras de mejorar la hidrofiliidad, o reducir la hidrofobicidad, de la membrana de partida, que conllevará a una inhibición de la adsorción y deposición del ensuciamiento. De este modo, se minimizará el efecto del fenómeno de ensuciamiento y, por tanto, aumentará el flujo de permeado de la membrana y, al mismo tiempo, alargará su vida media en operación. Para ello, este estudio se centrará en modificar superficialmente membranas de inversión de fase fabricadas en el laboratorio y comercialmente, mostrando los efectos de la modificación en su estructura y propiedades permeselectivas. De este modo, las membranas serán introducidas en un baño con una solución aditiva (compuesta por PEG 400 y Al_2O_3 a distintas concentraciones) y, tras ello, irradiadas con luz UV.

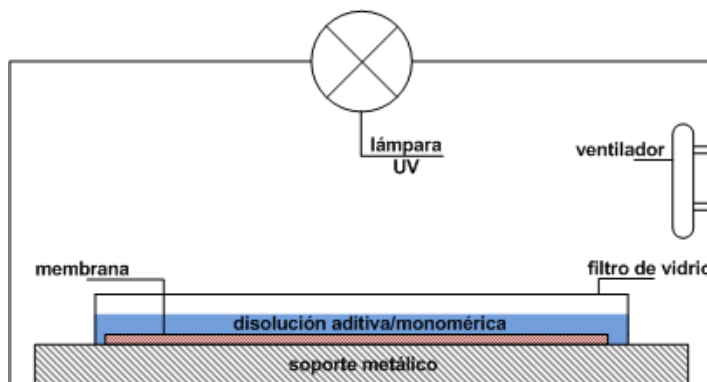


Fig.III.3. Esquema del sistema de modificación superficial.

Las membranas fueron modificadas utilizando un equipo diseñado en el laboratorio, el cual consta de un ventilador para controlar la temperatura y la humedad relativa del sistema, dos placas de Petri albergan la membrana y la disolución aditiva o monomérica y donde una de ellas actúa de filtro UV, un soporte metálico donde se sitúan las placas Petri y, además, actúa como sujeción del sistema de iluminación UV y dos lámparas UV de 6 W (una que emitía a una

longitud de onda de 300 nm y otra que emitía a 356 nm) de la casa comercial Vilber Lourmat (Francia) que son posicionadas en el centro de la celda y proporciona continua y uniforme luz UV en un área de hasta 100 cm². Su representación esquemática se muestra en la Fig.III.3.

Del mismo modo, las dimensiones de la celda se muestran en la Fig.III.4, la cual está hecha de poliestireno expandido recubierta por una fina lámina de papel de aluminio en su exterior, con el fin de proteger al operario y al medio que le rodea de la posible radiación que se pueda producir. Para la disipación del calor producido en la celda durante la irradiación UV, se perforó con diminutos agujeros. Con ello, se consiguió evitar la posible salida de radiación residual a través del material de la celda y a su vez la disipación de parte del calor generado durante la modificación.

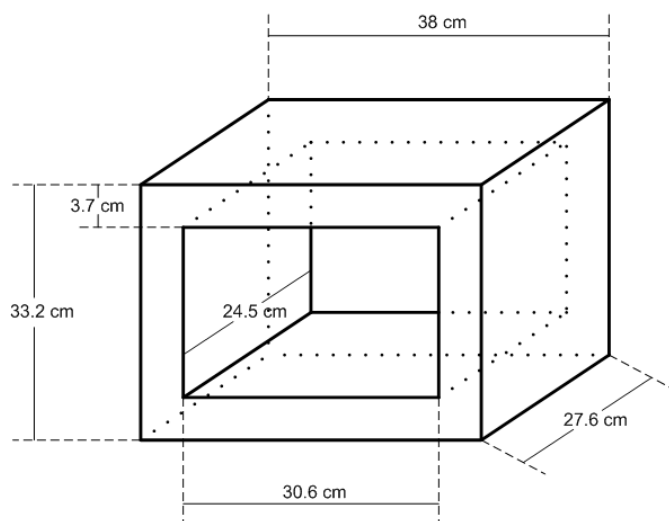


Fig.III.4. Dimensiones de la celda de modificación superficial.

La modificación superficial consta de las siguientes etapas:

1. Las membranas poliméricas (de PES; en resultados se explicará el motivo por el cual se ha seleccionado este material) son sumergidas en la disolución aditiva (formada por Al_2O_3 y PEG de 400 Da) en un recipiente durante un tiempo de 5 min.
2. Seguidamente, el recipiente se introduce en la celda donde se somete a radiación ultravioleta a una longitud de onda superior a 300 nm durante 10 min.
3. Inmediatamente después, se produce un aclarado rápido con agua osmotizada.
4. La muestra aclarada se introduce en distintos baños de agua desionizada, Primeramente, en un baño a temperatura ambiente durante 30 min. Seguidamente, en un baño a 50 °C durante 2 h y, finalmente, de nuevo en un baño con agua a temperatura ambiente durante 30 min.
5. Finalmente, la muestra lavada se almacena con agua desionizada.

III.3. Caracterización de propiedades físicas de las membranas.

III.3.1. Medida de ángulo de contacto

Como fue descrito en apartados anteriores, la estructura de una membrana asimétrica está compuesta principalmente por dos capas (sin incluir el soporte): una capa densa superficial y una subcapa porosa. La superficie de la membrana posee propiedades diferentes a las de la estructura interna, debido a que la primera es la encargada de otorgar las principales propiedades de permeación mientras que la segunda proporciona resistencia mecánica a la membrana. Por tanto, propiedades como la mojabilidad (hidrofilicidad e hidrofobicidad), resistencia química y térmica, presencia de cargas iónicas, biocompatibilidad o afinidad a distintas partículas están directamente relacionadas con la química de la estructura superficial de la membrana.

La medida del ángulo de contacto de agua es un método simple para el análisis de la superficie de un material y está relacionada con la energía y tensión superficial. Posee una gran utilidad para estimar la hidrofilicidad o hidrofobicidad de dicho material. El ángulo de contacto puede definirse como el ángulo formado por la superficie de un líquido al entrar en contacto con un material sólido.

Usualmente, suele emplearse el método de medida conocido como método de gota depositada o “sessile drop”, en el cual se mide el valor del ángulo de contacto a partir de la tangente al perfil de una gota de líquido (agua en este caso) depositada sobre la superficie plana de un material sólido. La forma que adquiera la gota dependerá de su naturaleza y de las fuerzas existentes entre las dos fases. Si el

material sólido fuera hidrófobo (o no humectante), el líquido formaría un glóbulo con un elevado ángulo de contacto entre la superficie del material y la gota. En dicho caso, el ángulo de contacto presentaría valores superiores a 90° (llegando a valores de hasta 180°). En caso contrario, si fuera hidrófilo (o humectante), la gota de líquido se extendería a lo largo de la superficie resultando en un ángulo de contacto pequeño y, por tanto, el material sólido quedaría mojado por el líquido. El valor del ángulo de contacto sería menor de 90° , siendo menor cuanto más hidrófilo fuera la superficie del sólido. La Fig.III.5 muestra el ejemplo de una superficie hidrófoba y otra hidrófila.

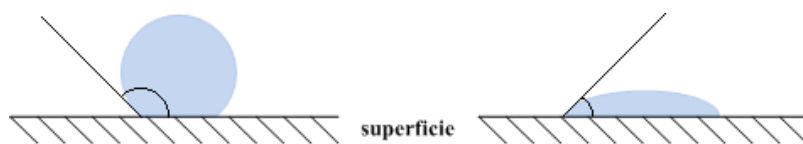


Fig.III.5. Ejemplo de la deposición de una gota de líquido sobre una superficie hidrófoba (izquierda) y sobre una superficie hidrófila (derecha).

Previamente a la medición, se secaron las muestras analizadas y se depositaron durante un día entero en un desecador a vacío con el fin de eliminar cualquier presencia de humedad en su superficie que pudiera interferir en los valores medidos por el equipo.

Las medidas de ángulo de contacto se realizaron utilizando un equipo óptico Dataphysics OCA20 (Alemania) situado en el Centro de Biomateriales e Ingeniería Tisular (CBIT) de la Universitat Politècnica de València (UPV). Dichas medidas se llevaron a cabo mediante el método de gota depositada o “sessile drop” en un sistema trifásico (aire, agua y muestra sólida). Tres microlitros de agua ultrapura fueron depositados sobre la superficie seca de la muestra usando una jeringa a temperatura ambiente. Mediante la cámara insertada en el equipo óptico se observa el ángulo que toma la gota por ambos lados con la superficie sólida y se determina

la tangente a esos ángulos. Con estas medidas, podría determinarse la energía superficial del material sólido. Los resultados expresados para cada membrana corresponden a valores medios extraídos de diez áreas aleatorias distintas de la superficie analizada.

En el caso concreto de la modificación superficial, se realizó un ensayo de incubación en agua desionizada para estudiar la estabilidad de las nanopartículas de PEG y Al_2O_3 introducidas en la estructura superficial de la membrana. Se prepararon muestras de cada una de las membranas modificadas con radiación ultravioleta así como muestras de las membranas de control o sin modificar. Todas ellas fueron introducidas en un baño con agua a 25 ± 2 °C durante un tiempo de incubación de 10 días. Cada 24 h, se midió el ángulo de contacto de agua para cada muestra y se usó la variación de esas medidas a lo largo de todo el tiempo de incubación como indicador de la estabilidad de la modificación superficial. Con estos experimentos se pudo confirmar si las nanopartículas de los agentes modificadores hidrófilos (PEG y Al_2O_3) quedaron bien selladas a la capa injertada durante el proceso de modificación.

III.3.2. Medida de porosidad y contenido de agua en el equilibrio

Los parámetros de porosidad y contenido de agua en el equilibrio son muy útiles para el estudio de la hidrofobicidad de una membrana. Dichos parámetros juegan un papel importante en la separación y permeación de una membrana y están íntimamente relacionados con su permeabilidad hidráulica [Chakrabarty *et al.*, 2008A].

Se equilibró una muestra de cada una de las membranas sumergiéndolas en un baño de agua desionizada a temperatura ambiente (~ 20-25 °C). El volumen ocupado por el agua y el volumen de la membrana en estado húmedo se determinaron mediante gravimetría. Posteriormente, se secó la capa superficial de agua de las muestras extraídas del baño con un pañuelo. De este modo, se obtuvieron y pesaron las muestras correspondientes a la membrana húmeda. A continuación, las muestras húmedas fueron introducidas en una estufa a vacío durante 24 h a 50-55 °C y, finalmente, se pesarán las muestras secas. Por tanto, la porosidad de la membrana (ε) puede definirse como el cociente entre el volumen de los poros y el volumen total de la membrana, y se calcula utilizando la siguiente ecuación:

$$\varepsilon(\%) = \frac{(W_W - W_D)}{\frac{\rho_W}{(W_W - W_D)} + \frac{W_D}{\rho_p}} \cdot 100 \quad \text{Eq. (III.1)}$$

donde W_W es el peso de la membrana húmeda (g), W_D es el peso de la membrana seca (g), ρ_w es la densidad del agua desionizada a temperatura ambiente (g/cm^3) y ρ_p es la densidad del polímero a temperatura ambiente (g/cm^3).

A su vez, el contenido de agua en el equilibrio (EWC) indica la cantidad de moléculas de agua necesaria para rellenar los poros de la membrana y se estimó del siguiente modo:

$$EWC(\%) = \frac{W_w - W_D}{W_w} \cdot 100 \quad \text{Eq. (III.2)}$$

III.3.3. Medida de tamaño medio de poro

El tamaño de poro de la membrana es un parámetro muy útil para evaluar el rendimiento de una membrana. El radio medio de poro (r_m) se considera como una estimación del tamaño de poro real y representa el tamaño medio de poro a lo largo del espesor de la membrana. Este parámetro fue determinado experimentalmente mediante el método de velocidad de filtración de agua a presión transmembranal constante, y la ecuación de Guerout-Elford-Ferry [Wu *et al.*, 2008; Yuliwati *et al.*, 2011]:

$$r_m (nm) = \sqrt{\frac{(2.9 - 1.75 \cdot \varepsilon) 8 \cdot \mu \cdot \zeta \cdot Q_W}{\varepsilon \cdot A_m \cdot \Delta P}} \quad \text{Eq. (III.3)}$$

donde μ es la viscosidad del agua (Pa·s), Q_W es el caudal de agua (m³/s), A_m es el área efectiva de la membrana (m²), ΔP es la presión transmembranal (MPa) y ζ es el espesor de la membrana (m).

Otra manera más aceptada y extensamente utilizada de calcular el mismo parámetro es mediante la determinación del umbral de corte molecular (MWCO). Con esta medida, que se explicará en el apartado “Determinación del umbral de corte molecular mediante las curvas de rechazo a solutos orgánicos”, se puede calcular el tamaño de poro en la superficie.

III.3.4. Grado de modificación o de injerto

Este parámetro es muy utilizado en los estudios que comprenden la modificación superficial de una membrana mediante técnicas de injerto o recubrimiento. El grado de modificación puede ser determinado a partir del espectro ATR-FTIR [Taniguchi y Belfort, 2004; Yune *et al.*, 2012] o

gravimétricamente mediante el incremento de masa por unidad de área experimentado por la membrana tras el proceso de modificación [Rahimpour, 2011; Susanto *et al.*, 2012; Peeva *et al.*, 2012]. Se representa bajo la siguiente expresión:

$$DM\left(\frac{\mu\text{g}}{\text{cm}^2}\right) = \frac{(m_m - m_0)}{A} \quad \text{Eq. (III.4)}$$

donde m_0 es el peso inicial de la muestra, m_m es el peso tras la modificación y A es el área superficial de la muestra usada.

Cabe mencionar que todas las muestras utilizadas para este tipo de determinaciones no fueron usadas en la determinación de las propiedades permselectivas ni en los ensayos de ensuciamiento puesto que la preparación y/o ejecución de estas medidas poseen un carácter destructivo para la estructura de la muestra.

III.3.5. Determinación del punto de turbidez (cloud point)

Esta determinación, englobada en el apartado de “Caracterización de propiedades físicas de la membrana”, posee una gran importancia para entender el proceso de formación de una membrana mediante el método de inversión de fase, donde este último será extensamente explicado en el Capítulo IV. Para su obtención, una cantidad pura de no-disolvente o coagulante (usualmente agua) o una disolución formada por coagulante y disolvente es añadida lentamente a una disolución homogénea de polímero y disolvente que se mantiene en agitación y a temperatura controlada. La utilidad de la agitación en el sistema polímero/disolvente es elevada, puesto que la adición de no-disolvente conduce a una precipitación local e instantánea del polímero. Con la agitación, se evita la

obtención de resultados engañosos. Este método es de análisis volumétrico donde los cambios producidos en la tonalidad del sistema, su paso de disolución homogénea a un estado turbio y, de ahí, a su separación en dos fases gracias a la adición de coagulante sirven para determinar el punto de turbidez. El paso contrario para obtener una disolución homogénea sería la adición de disolvente puro al sistema polímero/disolvente.

III.4. Caracterización microscópica de la membrana.

III.4.1. Espectroscopia ATR-FTIR

La espectroscopia infrarroja (IR) se basa en la interacción entre la radiación infrarroja y la muestra a analizar. Fue una de las primeras técnicas espectroscópicas que encontró un uso extendido debido principalmente a su versatilidad, ya que permite estudiar prácticamente cualquier tipo de muestra con independencia del estado en que se encuentre (gas, líquido o sólido). La región infrarroja del espectro electromagnético se encuentra comprendida entre $10\text{-}12800\text{ cm}^{-1}$. Dicha región puede subdividirse en tres zonas, tanto desde el punto de vista de las aplicaciones como de los instrumentos de medida: infrarrojo lejano ($10\text{-}400\text{ cm}^{-1}$), infrarrojo medio ($400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$) e infrarrojo cercano ($4000\text{-}14300\text{ cm}^{-1}$). La radiación correspondiente al infrarrojo medio es la más utilizada debido a su relación con el análisis de compuestos orgánicos. La importancia de esta técnica radica en que aporta información relacionada con las vibraciones características de una molécula, dependiendo de la naturaleza química de los átomos implicados en la vibración así como del tipo de vibración. Por tanto, permite elucidar la estructura de un compuesto orgánico. Además, el espectro infrarrojo de un compuesto orgánico, ayuda a la confirmación o rechazo de la presencia de determinados grupos funcionales en el mismo [Ortega y Blanco, 1982; Sotto, 2008].

La cantidad de radiación absorbida puede ser medida como el porcentaje de transmitancia o de absorbancia. A partir del espectro vibracional de una molécula y teniendo en cuenta que cada molécula y/o grupo funcional posee una o varias absorbancias características a una longitud de onda determinada, pueden identificarse los grupos funcionales presentes en dicha muestra. Sin embargo, aunque dicha técnica permite la determinación cuantitativa de compuestos

orgánicos, el rigor de sus resultados implica que su mayor aplicación se encuentre en la información cualitativa de los mismos [Ortega y Blanco, 1982].

Otra razón fundamental que convierte la espectroscopia infrarroja en una técnica muy atractiva es el uso de la espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR), la cual fue desarrollada con el fin de superar las limitaciones existentes de los instrumentos dispersivos. A raíz de esto, ha sido posible el desarrollo de nuevas técnicas, tales como CA-FTIR (de camino abierto) y ATR-FTIR (de reflectancia total atenuada), para solucionar problemas existentes en el análisis infrarrojo y perfeccionar su uso [De Fuentes Navarta *et al.*, 2008]. Durante nuestro estudio, la técnica ATR-FTIR fue utilizada.

En la espectroscopia ATR-FTIR, la radiación infrarroja incide sobre un cristal plano de elevado índice de refracción, produciéndose una reflexión total, en forma de onda evanescente [Martens y Naes, 1989]. Sin embargo, si una muestra (o material ópticamente poco denso) es puesta en contacto con dicho cristal, la radiación que viaja a través del cristal penetra en la muestra, viéndose atenuada en aquellas longitudes de onda en las que la muestra absorbe energía. De este modo, es posible obtener el registro de un espectro de absorción de la muestra. En la Fig.III.6, se muestra un esquema visual del sistema ATR. El ángulo del haz incidente y la geometría del cristal son parámetros fundamentales durante la obtención del espectro de absorción, ya que facilitan la producción de sucesivas reflexiones en las caras internas del cristal [Macho, 2002].

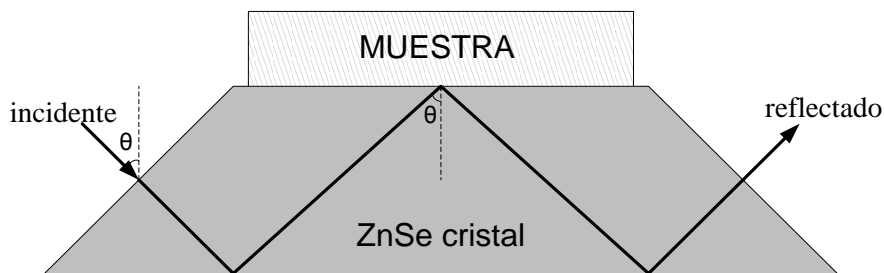


Fig. III.6. Elemento de reflexión interna utilizado en el sistema ATR, donde θ es el ángulo de incidencia del haz de radiación del cristal (de ZnSe). Extraído de [Macho, 2002].

El equipo utilizado a lo largo de esta investigación fue un espectrómetro Thermo Nicolet® Nexus compuesto por un cristal de ZnSe con un ángulo nominal de incidencia de 45° . Dicho espectrofotómetro se encuentra situado en el Centro de Biomateriales e Ingeniería Tisular (CBIT) de la Universitat Politècnica de València (UPV). Para cada medida de composición estructural, se realizaron 64 (para ensuciamiento) o 128 barridos (para caracterización) en el rango de $600\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ con una resolución de 4 cm^{-1} . Las muestras utilizadas deben ser secadas con anterioridad previamente al análisis para evitar la interferencia de la humedad en las medidas.

III.4.2. Microscopía de fuerza atómica (AFM)

Esta técnica tiene como principio de funcionamiento el barrido de la superficie de una muestra mediante un sensor de fuerzas, el cual está formado por una punta afilada situada en el extremo de una palanca flexible. Durante dicho barrido, se registran continuamente la topografía de la muestra mediante el campo de fuerzas de interacción producido entre la superficie de la muestra y la punta del sensor, detectándose las ligeras desviaciones o deflexiones existentes en la posición del sensor [Binning et al, 1986]. El cuerpo formado por la palanca y la punta se mantiene unido a un tubo piezoeléctrico, manteniendo el campo de fuerzas

constante. Así pues, la sensibilidad de este instrumento es elevada (del orden de piconewtons) [Sotto, 2008]. En la Fig.III.7, se muestra un esquema del método de detección empleado para registrar el movimiento del sensor durante la medida. En él, un haz láser se hace incidir sobre el sensor, registrándose su reflejo sobre un fotodiodo que actúa como detector. Los cambios en el voltaje producidos en el detector permiten conocer la magnitud de la deflexión del sensor.

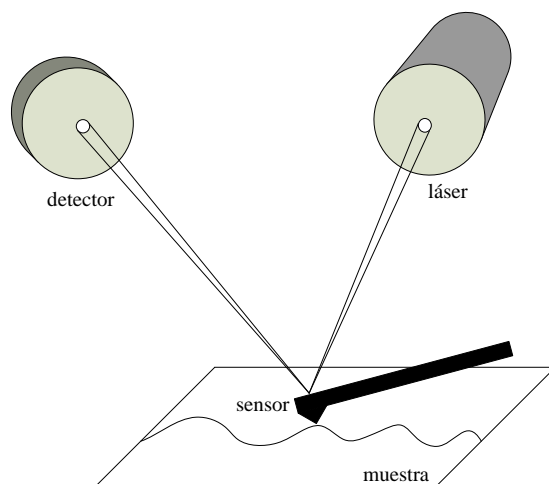


Fig.III.7. Esquema básico de un microscopio de fuerza atómica (AFM) formado por un detector óptico, un láser, el sensor de fuerzas (compuesto por aguja y palanca) y la muestra.

El modo de trabajo utilizado para esta técnica durante todo el estudio fue el conocido como “tapping air”, en el cual se mide la topografía de la superficie de la muestra en aire mediante el contacto intermitente con una punta oscilante. De este modo, las fuerzas laterales y de presión son eliminadas con el fin de no perder resolución en muestras blandas que puedan deteriorarse. Un esquema de este tipo de AFM es mostrado en la Fig.III.8. Este método es muy útil en el estudio de superficies funcionalizadas, las cuales podrían definirse como superficies sólidas donde las moléculas han sido adsorbidas (o han sido injertadas mediante ataque químico o fotoquímico) de manera aislada dispersándose a lo largo de la superficie o en películas homogéneas [Mourougou-Candoni, 2012].

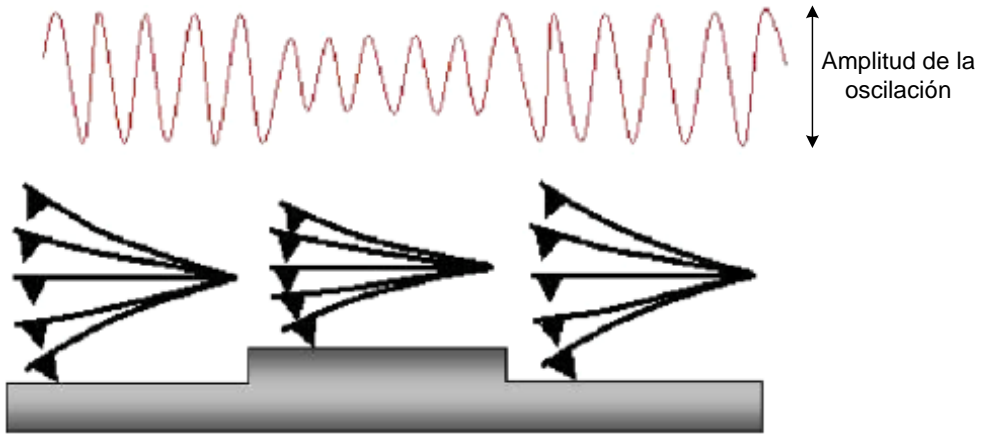


Fig.III.8. Representación esquemática de una aguja de AFM operando en modo "tapping". Imagen extraída de Alessandrini y Facci (2005).

En la investigación desarrollada, fue utilizado el equipo AFM VEECO Multimode (VEECO Instruments, EEUU), con el cual se tomaron una serie de imágenes a escalas diferentes (5 x 5, 2 x 2 y 1 x 1 μm) con el fin de caracterizar correctamente la superficie de las distintas membranas fabricadas y/o modificadas. Como se indicó anteriormente, todas las imágenes AFM fueron tomadas en aire en modo "tapping". La topografía de las muestras se estudió mediante la determinación de la rugosidad. Se definen la rugosidad media (S_a) y la raíz cuadrática media de la rugosidad (S_q) como:

$$S_a = \frac{1}{N} \sum_{i=0}^N |Z_i - Z_m| \quad \text{Eq. (III.5)}$$

$$S_q = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=0}^N |Z_i - Z_m|^2} \quad \text{Eq. (III.6)}$$

donde Z_m es el valor medio de las alturas de la punta en cada punto de la imagen en un área dada (Z_i) y N es el número de puntos en un área dada (en este caso, 512).

III.4.3. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

La observación y caracterización tanto de la morfología superficial como de la sección transversal de materiales sólidos (sean inorgánicos y/o orgánicos) puede realizarse mediante microscopía electrónica de barrido o SEM (Scanning Electron Microscopy), el cual puede definirse como un microscopio que usa un haz de electrones (5-50 keV) sobre una muestra para formar una imagen o fotografía. En función de los detectores disponibles en el equipo, los electrones generados de la interacción entre el haz de electrones y la superficie de la muestra sólida permiten extraer información del sólido irradiado (composición química, estructura y textura) en forma de imagen visualizada en un monitor. Al tener gran profundidad de campo, es capaz de realizar enfoque o aumentos sobre un área de tamaño definida por el usuario. De este modo, se pueden obtener imágenes de alta resolución e incluso en tres dimensiones. Como resultado, esta técnica permite procesar y analizar aspectos morfológicos de las imágenes obtenidas procedentes de zonas microscópicas de diversos materiales.

La preparación de las muestras requiere que sean conductoras, ya que algunos materiales poliméricos pueden sufrir daños en el análisis microscópico por el voltaje aplicado o por la sensibilidad del tipo de polímero a dicha técnica. Para ello, la muestra es recubierta con una capa muy delgada de metal (usualmente oro u oro/paladio) o carbono y, posteriormente, es barrida usando electrones procedentes de un cañón. De este modo, aumenta la producción de electrones de baja energía lo que conlleva a un mayor contraste de las imágenes. Un detector cuantifica la cantidad de electrones enviados mediante la intensidad de la zona de muestra, mostrándose en el monitor figuras en tres dimensiones de la muestra analizada.

La utilidad de esta técnica radica en la obtención de imágenes tanto de la estructura superficial como de la sección transversal de la membrana. De este modo, es posible la estimación de la porosidad y distribución de tamaño de poro mediante el uso de un software estadístico.

En este estudio fue utilizado un microscopio electrónico de barrido JEOL JSM 6300 (Japón), que se encuentra situado en las instalaciones pertenecientes al Servicio de Microscopía de la Universitat Politècnica de València (UPV).

III.4.4. Espectroscopia de dispersión de energía de rayos X (EDX)

Esta técnica es de gran utilidad puesto que permite obtener la composición real de la parte analizada de la muestra. El detector recibe los rayos X procedentes de cada uno de los puntos de la superficie de la muestra sobre la que ha pasado un haz de electrones (procedente del equipo de medida SEM). Así, puede obtenerse información analítica y cuantitativa de áreas del tamaño deseado debido a que la energía de cada rayo X es característica de cada elemento irradiado.

En esta investigación, un analizador de EDX adjunto al microscopio electrónico de barrido JEOL JSM 6300 (Japón) fue utilizado para obtener los resultados para cada una de las muestras analizadas.

III.5. Caracterización de propiedades permselectivas.

El rendimiento de la membrana se estudió mediante la caracterización de propiedades permselectivas en un sistema de ultrafiltración en términos de permeabilidad al agua, curvas de rechazo a solutos orgánicos y ensayos cíclicos de ensuciamiento y limpieza. Un esquema de la planta de ultrafiltración utilizada es mostrado en la Fig.III.9, y consta de un tanque de alimentación con una capacidad máxima de 20 L y una sonda de control de temperatura, una bomba de pistones, un prefiltro con un tamaño nominal de poro de 100 μm y un módulo de membranas planas de flujo tangencial RAYFLOW X100 con capacidad para dos unidades y con un área efectiva de 100 cm^2 . El equipo de ultrafiltración consta de medidores de temperatura, presión transmembranal (controlada por válvulas de estrangulamiento y medida por dos manómetros de 0 a 6 bar, situados a la entrada y salida del módulo), pH y caudal de alimentación y rechazo.

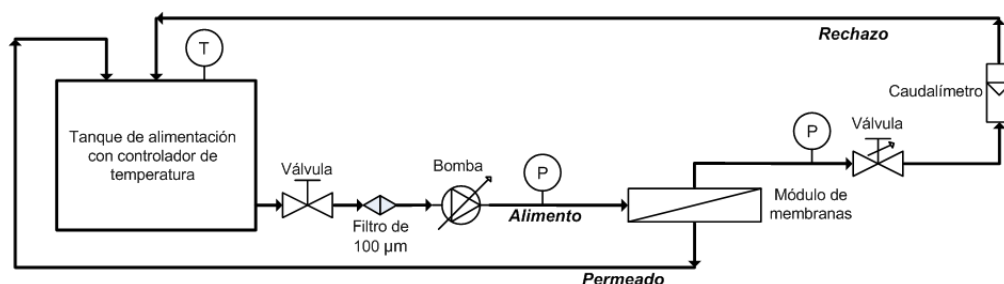


Fig.III.9. Esquema del sistema de ultrafiltración de flujo tangencial operando en recirculación total.

Durante la estancia realizada en el Departamento de Ingeniería Química de la Universidad Católica de Lovaina (KU Leuven), los ensayos de caracterización se realizaron en un sistema de ultrafiltración “dead-end” o filtración clásica. En la Fig.III.10 se muestra un esquema del equipo utilizado para dichos ensayos, el cual tenía como elemento principal un módulo de filtración dead-end (HP 4750, Sterlitech Corporation, USA) con un área efectiva de membrana de 14.6 cm^2 .

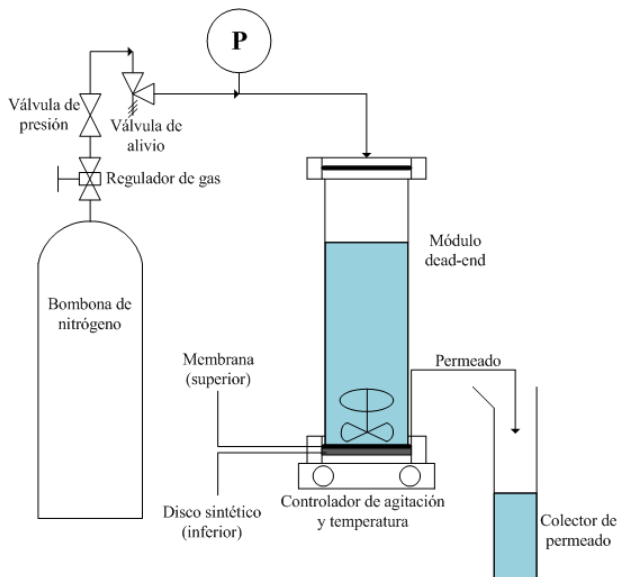


Fig.III.10. Diagrama esquemático del sistema de filtración clásica utilizado.

A continuación, se describe cada uno de los parámetros determinados para el estudio del transporte y la selectividad de las membranas fabricadas y/o modificadas.

III.5.1. Determinación de la permeabilidad al agua

Un parámetro crucial en la caracterización del transporte de las membranas es el coeficiente de permeabilidad al agua (P_H) de las mismas. Previamente a la obtención de dicho parámetro, se define el concepto de densidad de flujo o flux (J_W) como el volumen de permeado recogido V (m^3) durante un intervalo experimental de tiempo t (h) para un área efectiva de membrana A_m (m^2):

$$J_W = \frac{V}{A_m \cdot t} \quad \text{Eq. (III.7)}$$

Todas las densidades de flujo obtenidas a lo largo de esta investigación fueron determinadas mediante gravimetría.

Con J_w ya definido, el coeficiente de permeabilidad al agua (o permeabilidad hidráulica, P_H) puede obtenerse como la pendiente de la representación gráfica entre los valores de J_w para distintos valores de presión transmembranal ΔP :

$$P_H = \frac{J_w}{\Delta P} \quad \text{Eq. (III.8)}$$

La resistencia intrínseca de la membrana (R_m) puede definirse utilizando la ley de Darcy:

$$R_m = \frac{\Delta P}{\mu \cdot J_w} \quad \text{Eq. (III.9)}$$

Previamente a los ensayos de determinación del coeficiente de permeabilidad al agua, cada una de las membranas fue compactada a un valor de ΔP de 3 bar durante 30 min, hasta que la diferencia entre valores de masa del permeado recogido fue menor al 2 %. Después, se realizaron los ensayos correspondientes a la permeabilidad al agua con agua desionizada a distintos valores de ΔP (de 0.5 a 3 bar) manteniendo constante la temperatura a 25 °C y la velocidad tangencial de 2.08 m/s. Cada ensayo tuvo de duración 30 min a una presión determinada. Mediante la representación gráfica anteriormente mencionada de J_w frente ΔP , se realizó una regresión lineal de los datos obtenidos y, de ahí, se determinó el valor de la pendiente de la recta. Este valor corresponde al coeficiente de permeabilidad al agua de la membrana y, con él, se calculó el valor de resistencia intrínseca de la membrana.

En el caso de utilizar el sistema de filtración convencional o “dead-end”, la temperatura fue controlada (~ 25 °C) manteniendo una velocidad de agitación de 500 rpm. Las membranas fueron preconditionadas o compactadas mediante la filtración de agua desionizada a una presión con nitrógeno gaseoso de 3 bar hasta obtener un valor estable de densidad de flujo. Tras ello, se realizan los ensayos correspondientes a la obtención del coeficiente de permeabilidad hidráulica y la membrana intrínseca de la membrana del mismo modo que se describió anteriormente, a distintos valores de ΔP (de 0.5 a 3 bar).

III.5.2. Determinación del umbral de corte molecular mediante las curvas de rechazo a solutos orgánicos

La determinación del rechazo a solutos orgánicos con pesos moleculares ya conocidos es un ejercicio muy útil para la determinación del umbral de corte molecular cuando no se dispone de las últimas técnicas de análisis. Con ello, se determina el rango de separación que poseerá cada membrana analizada en función del tamaño de las sustancias presentes en la disolución alimento. Para ello, dichas sustancias deben estar no cargadas (ser neutras), puesto que si presentan carga pueden interaccionar con la carga de la membrana, debido a la influencia del pH del medio sobre la carga de las mismas (punto isoeléctrico). Por tanto, el umbral de corte molecular de una membrana puede determinarse a partir de la permeación de disoluciones diluidas que contienen moléculas neutras o no cargadas [Platt *et al.*, 2002].

Estas curvas de rechazo o curvas de exclusión por tamaño son obtenidas a partir de la representación gráfica del rechazo del soluto orgánico frente a la masa molecular del mismo, ya que la retención de un soluto es proporcional a su masa

molecular. Se define el umbral de corte molecular de una membrana como el peso molecular del soluto que es retenido o rechazado un 90 % por la membrana [Platt *et al.*, 2002; Maximous *et al.*, 2010].

En la actualidad, suelen utilizarse indistintamente dos métodos para determinar las curvas de exclusión por tamaño. El primero de estos métodos considera sucesivos ensayos de ultrafiltración de varias disoluciones formadas individualmente por un soluto. La principal desventaja de esta técnica es el tiempo que consume entre el ensayo y la recuperación de la membrana. Sin embargo, no existen interferencias entre más solutos presentes, por lo que permite analizar los resultados con técnicas sencillas como la refractometría o la espectroscopia UV-VIS. El segundo método considera una disolución alimento formada con una mezcla de disoluciones de solutos con diferentes pesos moleculares, el cual presenta la ventaja de que con un simple ensayo se puede determinar la curva de exclusión por tamaños. No obstante, su principal desventaja es que la técnica de análisis es más complicada que en el anterior método, requiriendo una serie de patrones bien preparados para detectar los picos de medida necesarios. En este trabajo, se ha utilizado el primero de los métodos por su fiabilidad, tal y como indicaron en sus estudios [Tram y Tremblay, 1991; Platt *et al.*, 2002].

La determinación del umbral de corte molecular mediante las curvas de exclusión por tamaño se realizó en las plantas de ultrafiltración anteriormente mencionadas utilizando como alimento disoluciones acuosas de PEG de distintos pesos moleculares (de 4000 a 35000 Da) con una concentración de 1 g/L. Dichas soluciones fueron preparadas individualmente usando agua desionizada. Cuando se trabajó con la planta de filtración tangencial, los experimentos se llevaron a cabo a velocidad tangencial constante (2.08 m/s), 25 °C y en un rango de ΔP de 0.5 a 4

bar. Las concentraciones de PEG fueron analizadas mediante un refractómetro ATAGO RX-5000 de alta precisión a 20 °C con una exactitud de ± 0.00004 unidades y el rechazo (R) se calculó de la siguiente forma:

$$R(\%) = \left(1 - \frac{C_p}{C_f} \right) \cdot 100 \quad \text{Eq. (III.10)}$$

donde C_p es la concentración de PEG en el permeado y C_f es la concentración de PEG en el alimento.

Sin embargo, cuando se utilizó el sistema de filtración convencional, la concentración de PEG se analizó mediante el cálculo del carbono orgánico total con el equipo Hach Lange IL550 TOC-TN de alta precisión. Se obtuvieron rectas de calibrado para los rangos de concentración experimentales de cada uno de los PEG utilizados con factores de regresión superiores al 99 %. Posteriormente, el rechazo fue calculado utilizando la misma ecuación anteriormente mencionada Eq. (III.10).

Para determinar el radio del soluto rechazado (PEG) en nanómetros y, de ahí, estimar el tamaño de poro de la membrana, se utilizó la ecuación siguiente [Cheng *et al.*, 2015]:

$$r_m(m) = 16.73 \cdot 10^{-12} \cdot M_w^{0.557} \quad \text{Eq. (III.11)}$$

donde r_m es el radio de PEG (m) y M_w es la masa molecular del PEG utilizado (Da).

III.5.3. Determinación de propiedades antifouling

Durante el presente trabajo, las propiedades de resistencia al ensuciamiento o antifouling que posee una membrana han sido evaluadas en función de su pérdida de densidad de flujo de permeado a lo largo de un período de ensuciamiento concreto. Teniendo en cuenta la literatura sobre medición de propiedades de resistencia al ensuciamiento que posee una membrana [Shi *et al.*, 2008; Yune *et al.*, 2011; Zhao *et al.*, 2011], se seleccionó un tipo de ensayo compuesto por distintos ciclos de ensuciamiento y aclarado con agua para comprobar la resistencia de la membrana a un ensuciamiento prolongado y a unas condiciones de operación que favorezcan dicho fenómeno. Como agentes de ensuciamiento se escogieron una disolución modelo de PEG de 35000 Da a una concentración de 5 g/L, ácido húmico a 500 mg/L y agua residual procedente del procesado y envasado de aceituna de mesa. Esta última agua residual se utilizó únicamente para la determinación de propiedades antifouling de membranas comerciales modificadas superficialmente.

El proceso seguido durante los ensayos de determinación de las propiedades antifouling de cada membrana se detalla a continuación, estando compuestos principalmente por: un ensayo de compactación y tres ciclos de ensuciamiento con aclarados de agua desionizada intercalados entre cada ensuciamiento. En primer lugar, se realizaron ensayos de ultrafiltración con agua desionizada para cada una de las membranas seleccionadas a un caudal de rechazo constante de 300 L/h (únicamente en el caso de filtración tangencial) y 2 bar durante 30 min. Tras ello, se utilizó la disolución alimento con distintos agentes de ensuciamiento para evaluar la capacidad antifouling de cada membrana a una presión de 2 bar durante 2 h. Posteriormente, las membranas ensuciadas fueron aclaradas con agua

desionizada por un período de 30 min. Como se ha indicado anteriormente, este proceso (ensuciamiento y aclarado) fue repetido tres veces.

Para la evaluación de la capacidad de resistencia al ensuciamiento de cada una de las membranas utilizadas, se calculó el coeficiente o ratio de flujo normalizado (*NFR*) con la siguiente expresión:

$$NFR(\%) = \left(\frac{J_{f2}}{J_{f1}} \right) \cdot 100 \quad \text{Eq. (III.12)}$$

donde J_{f2} es la densidad de flujo de la membrana tras el proceso de ensuciamiento y J_{f1} es la densidad de flujo de la membrana obtenida previamente a cada ciclo de ensuciamiento. Ambos presentan $L/m^2 \cdot h$ como unidades de medida. Valores elevados de *NFR* (cercaos a 1) indican mejores propiedades antifouling de una membrana.

- ***Polietilenglicol de 35000 Da***

En primer lugar, se estudió la resistencia al ensuciamiento de cada una de las membranas fabricadas y/o modificadas utilizando disoluciones modelo de PEG de 35000 Da con una concentración de 5 g/L. Pese a que su uso haya descendido estos últimos años en beneficio de otras sustancias como dextranos y BSA, esta sustancia no-ionizada ha sido extensamente utilizada como agente de ensuciamiento en diferentes ensayos de ultrafiltración para estudiar modelos de ensuciamiento y propiedades hidrófilas [Hilal *et al.*, 2007; Kim *et al.*, 2009; Corbatón-Báguena *et al.*, 2013].

- ***Ácido húmico***

En los ensayos realizados con el sistema de filtración convencional, se utilizó ácido húmico con una concentración de 500 mg/L como agente de ensuciamiento. Esta sustancia ha sido identificada como uno de los mayores contaminantes durante la aplicación de procesos de separación por membranas en procesos de tratamiento de agua residual y en obtención de agua potable. Del mismo modo, esta sustancia ha sido reconocida como el principal componente presente en la materia orgánica natural o “natural organic matter” que se halla en los recursos hídricos naturales [Huang *et al.*, 2009]. Esto ha llevado que dicha sustancia haya ganado mucha importancia en estudios sobre ensuciamiento y degradación de membranas en los últimos años [Balta *et al.*, 2012; Lin *et al.*, 2013; Zhang *et al.*, 2015].

Para determinar la concentración de ácido húmico presente en cada una de las corrientes tras el proceso de ultrafiltración, se empleó un espectrofotómetro UV-VIS Shimadzu UV-1601 a una longitud de onda de 254 nm. Los factores de regresión obtenidos para la calibración correspondiente al rango de concentración experimental fueron siempre superiores al 0.999. A partir de las concentraciones de alimento y de permeado, los rechazos fueron obtenidos utilizando la Eq. (III.10) anteriormente mencionada.

- ***Agua residual procedente del procesado y envasado de la aceituna de mesa***

Las membranas comerciales modificadas superficialmente fueron testeadas con muestras de agua residual procedente del procesado y envasado de aceituna de mesa. El fin de este ensayo fue observar la selectividad a la reducción de color, demanda química de oxígeno y contenido fenólico de dichas modificaciones

realizadas a las membranas, además de sus propiedades de resistencia al ensuciamiento. Actualmente, no hay muchos artículos ni trabajos donde se hayan aplicado procesos de separación por membranas a este tipo de efluentes, debido principalmente a su alto contenido en sales (cloruro sódico e hidróxido sódico) y compuestos fenólicos. Por ello, se plantea su aplicación como un pretratamiento para procesos de recuperación de productos de valor añadido, tales como los polifenoles. Esto se detallará con mayor profundidad en el apartado correspondiente a dichos ensayos (Capítulo V).

Las reacciones colorimétricas son ampliamente utilizadas para caracterizar muestras de agua residual mediante el uso de un espectrofotómetro UV-VIS Hach-Lange DR 6000 (Alemania). Dicho método es aplicable a escala de laboratorio, rápido, de fácil operación y bajo coste [Blainski *et al.*, 2013]. Todos los análisis fisicoquímicos del agua residual fueron realizados al menos por triplicado.

a. Demanda química de oxígeno y decoloración.

La demanda química de oxígeno o DQO fue medida mediante un método colorimétrico usando kits de medida de Hach Lange. Usualmente, el agua residual procedente del procesado de aceitunas contiene grandes concentraciones de cloruro, superiores a 15 g Cl/L. En dichos casos, las muestras deben diluirse con agua ultrapura hasta una concentración de 1.5 g Cl/L, que es el valor más alto de cloruros recomendado por el fabricante para el uso de los kits, para evitar cualquier posible interferencia en los resultados obtenidos. La concentración de cloruros fue obtenida usando el kit de Hach Lange LCK 311. 2 mL de muestra fueron adicionados a los tubos de ensayo de Hach Lange (kits LCK 114 y 314) y mezclados adecuadamente. Posteriormente, las muestras fueron depositadas en un termoreactor a 150 °C durante 2 h. Tras este tiempo de reacción, se enfriaron los

tubos de ensayo a 20 °C y se analizaron las muestras mediante espectrofotometría UV-VIS. En dicho espectrofotómetro, el color de las muestras de agua residual fue determinado mediante la diferencia de absorbancias a 440 y 700 nm.

Las eficiencias en la decoloración y en la eliminación de demanda química de oxígeno (*chemical oxygen demand* en inglés) se evaluaron utilizando las siguientes expresiones:

$$DC(\%) = \left(1 - \frac{OD_p}{OD_f}\right) \cdot 100 \quad \text{Eq. (III.13)}$$

$$R_{COD}(\%) = \left(1 - \frac{COD_p}{COD_f}\right) \cdot 100 \quad \text{Eq. (III.14)}$$

donde DC es el porcentaje de decoloración durante la ultrafiltración de agua residual, OD_p es la densidad óptica (definida como la diferencia entre absorbancias a 440 y 700 nm) del permeado recogido, OD_f es la densidad óptica de la disolución de alimento, R_{COD} es el valor porcentual del rechazo de DQO durante el proceso de ultrafiltración, y COD_p y COD_f son los valores de DQO en la corriente de permeado y alimento respectivamente.

b. Compuestos fenólicos totales.

Para la determinación de compuestos fenólicos totales se utilizó el método de Folin-Ciocalteu, descrito por [Singleton y Rossi, 1965]. En él, una curva de calibración con tirosol es construida para expresar los compuestos fenólicos totales como miligramos de tirosol equivalentes por litro de agua residual. Las muestras fueron diluidas con el fin de obtener absorbancias dentro del rango de la curva de calibración. Tras ello, se agregaron secuencialmente el reactivo de Folin-

Ciocalteau y la solución saturada de Na_2CO_3 . Posteriormente, las muestras se incubaron durante 2 h a temperatura ambiente (25 °C) midiendo la absorbancia a 765 nm utilizando el espectrofotómetro UV-VIS mencionado anteriormente.

La eficiencia en la eliminación de compuestos fenólicos durante el proceso de ultrafiltración se calculó de la siguiente manera:

$$R_{TPC}(\%) = \left(1 - \frac{C_{p_TPC}}{C_{f_TPC}} \right) \cdot 100 \quad \text{Eq. (III.15)}$$

donde R_{TPC} es el porcentaje de compuestos fenólicos totales rechazados durante la ultrafiltración de agua residual, C_{p_TPC} y C_{f_TPC} son las concentraciones de dichos compuestos en la disolución de permeado y alimento, respectivamente.

III.6. Referencias.

Abu Seman, M.N., Khayet, M., y Hilal, N. (2012). “Comparison of two different UV-grafted nanofiltration membranes prepared for reduction of humic acid fouling using acrylic acid and N-vinylpyrrolidone”. *Desalination* 287, p. 19-29.

Ahmad, A.L., Abdulkarim, A.A., Ooi, B.S., e Ismail, S. (2013). “Recent development in additives modifications of polyethersulfone membrane for flux enhancement”. *Chemical Engineering Journal* 223, p. 246-267.

Alessandrini, A., y Facci, P. (2005). “AFM: a versatile tool in biophysics”. *Measurement Science and Technology* 16, p. 65-92.

Baker, R.W. (2004). *Membrane Technology and Applications*. 2ª Edición. Gran Bretaña: John Wiley & Sons, Chichester.

Balta, S., Sotto, A., Luis, P., Benea, L., Van der Bruggen, B., y Kim, J. (2012). “A new Outlook on membrane enhancement with nanoparticles: the alternative of ZnO”. *Journal of Membrane Science* 389, 155-161.

Bernstein, R., Antón, E., y Ulbricht, M. (2013). “Tuning the nanofiltration performance of thin film strong polyelectrolyte hydrogel composite membranes by photo-grafting conditions”. *Journal of Membrane Science* 427, 129-138.

Binnig, G., Quate, C.F., y Gerber, Ch. (1986). “Atomic Force Microscope”. *Physical Review Letters* 56, p. 930-933.

Blainski, A., Lopes, G.C., y Palazzo de Mello, J.C. (2013). “Application and analysis of the Folin Ciocalteu method for the determination of the total phenolic content from *Limonium Brasiliense* L.”. *Molecules* 18, p. 6852-6865.

Chakrabarty, B., Ghoshal A.K., y Purkait, M.K. (2008A). "Effect of molecular weight of PEG on membrane morphology and transport properties". *Journal of Membrane Science* 309, p. 209-221.

Chakrabarty, B., Ghoshal, A.K., y Purkait, M.K. (2008B). "Preparation, characterization and performance studies of polysulfone membranes using PVP as an additive". *Journal of Membrane Science* 315, p. 36-47.

Cheng, X.Q., Shao, L., y Lau, C.H. (2015). "High flux polyethylene glycol based nanofiltration membranes for water environmental remediation". *Journal of Membrane Science* 476, p. 95-104.

Corbatón Báguena, M.J. (2011). *Limpieza de membranas de ultrafiltración aplicadas en la industria alimentaria por medio de disoluciones salinas y caracterización del ensuciamiento de las membranas*. Tesis de Máster (periodo pre-Bolonia). Departamento de Ingeniería Química y Nuclear. Valencia: Universitat Politècnica de València (España).

Corbatón-Báguena, M.J., Vincent-Vela, M.C., Álvarez-Blanco, S., y Lora-García, J. (2013). "Analysis of two ultrafiltration fouling models and estimation of model parameters as a function of operational conditions". *Transport in Porous Media* 99, p. 399-411.

Das, I., y Gupta, S.K. (2005). "Polyethylene glycol degradation by UV irradiation". *Indian Journal of Chemistry - Section A Inorganic, Physical, Theoretical and Analytical Chemistry* 44, p. 1355-1358.

De Fuentes Navarta, M., Bosch Ojeda, C., y Sánchez Rojas, F. (2008). "Aplicación de la espectroscopia del infrarrojo medio en química analítica de procesos". *Boletín de la Sociedad Química de México* 2(3), p. 93-103.

Deng, B., Li, J., Hou, Z., Yao, S., Shi, L., Liang, G., y Sheng, K. (2008). "Microfiltration membranes prepared from polyethersulfone poder grafted with

acrylic acid by simultaneous irradiation and their pH dependance”. *Radiation Physics and Chemistry* 77, p. 898-906.

Hilal, N., Al-Abri, M., y Al-Hinai, H. (2007). “Characterization and retention of UF membranes using PEG, HS and polyelectrolytes”. *Desalination* 206, p. 568-578.

Homayoonfal, M., Mehmia, M.R., Shariaty-Niassar, M., Akbari, A., Ismail, A.F., y Matsuura T. (2014). “A comparison between blending and surface deposition methods for the preparation of iron oxide/polysulfone nanocomposite membranes”. *Desalination* 354, p. 125-142.

Huang, H., Schwab, K., y Jacangelo, J.G. (2009). “Pretreatment of low pressure membranes in water treatment: a review”. *Environmental Science and Technology* 43, p. 3011-3019.

Kaeselev, B., Pieracci, J., y Belfort, G. (2001). “Photoinduced grafting of ultrafiltration membranes: comparison of poly(ether sulfone) and poly(sulfone)”. *Journal of Membrane Science* 194, p. 245-261.

Khulbe, K.C., Feng, C., y Matsuura, T. (2010). “The art of surface modification of synthetic polymeric membranes”. *Journal of Applied Polymer Science* 115, p. 855-895.

Kim, J., y Van der Bruggen, B. (2010). “The use of nanoparticles in polymeric and ceramic membrane structures: review of manufacturing procedures and performance improvement for water treatment”. *Environmental Pollution* 158, p. 2335-2349.

Kim, Y., Rana, D., Matsuura, T., y Chung, W-J. (2009). “Influence of surface modifying macromolecules on the surface properties of poly(ether sulfone) ultrafiltration membranes”. *Journal of Membrane Science* 338, p. 84-91.

Kita, H., Inada, T., Tanaka, K., y Okamoto, K. (1994). “Effect of photocrosslinking on permeability and permselectivity of gases through benzophenone-containing polyimide”. *Journal of Membrane Science* 87, p. 139-147.

Kochkodan, V., y Hilal, N. (2015). “A comprehensive review on surface modified polymer membranes for biofouling mitigation”. *Desalination* 356, p. 187-207.

Kwak, S.Y., Kim, S.H., y Kim, S.S. (2001). “Hybrid organic/inorganic reverse osmosis (RO) membrane for bactericidal anti-fouling. 1. Preparation and characterization of TiO₂ nanoparticle self-assembled aromatic polyamide thin-film-composite (TFC) membrane”. *Environmental Science and Technology* 35, p. 2388-2394.

Li, F., Meng, J., Ye, J., Yang, B., Tian, Q., y Deng, C. (2014). “Surface modification of PES ultrafiltration membrane by polydopamine coating and poly(ethylene glycol) grafting: morphology, stability, and anti-fouling”. *Desalination* 344, p. 422-430.

Li, L.H., Deng, J.C., Deng, H.R., Liu, Z.L., y Xin, L. (2010). “Synthesis and characterization of chitosan/ZnO nanoparticle composite membranes”. *Carbohydrate Research* 345, p. 994-998.

Lin, J., Zhang, R., Ye, W., Jullok, N., Sotto, A., y Van der Bruggen, B. (2013). “Nano-WS₂ embedded PES membrane with improved fouling and permselectivity”. *Journal of Colloid and Interface Science* 396, p. 120-128.

Linggawati, A., Mohammad, A.W., y Leo, C.P. (2012). “Effects of APTEOS content and electron beam irradiation on physical and separation properties of hybrid nylon-66 membranes”. *Materials Chemistry and Physics*. 133, p. 110-117.

Ma, H.M., Davis, R.H., y Bowman, C.N. (2000). “A novel sequential photoinduced living graft polymerization”. *Macromolecules* 33, p. 331-335.

Macho Aparicio, S. (2002). *Metodologías analíticas basadas en espectroscopia de infrarrojo y calibración multivariante. Aplicación a la industria petroquímica*. Tesis Doctoral. Tarragona: Universitat Rovira i Virgili (España).

Mansourpanah, Y., y Momeni Habili, E. (2013). “Preparation and modification of thin film PA membranes with improved antifouling property using acrylic acid and UV irradiation”. *Journal of Membrane Science* 430, p. 158-166.

Martens, H., y Naes, T. (1989). *Multivariate Calibration*. EEUU: John Wiley & Sons, New York.

Maximous, N., Nakhla, G., Wan, W., y Wong, K. (2009). “Preparation, characterization and performance of Al₂O₃/PES membrane for wastewater filtration”. *Journal of Membrane Science* 341, p. 67-75.

Maximous, N., Nakhla, G., Wan, W., y Wong, K. (2010). “Performance of a novel ZrO₂/PES membrane for wastewater filtration”. *Journal of Membrane Science* 352, p. 222-230.

Mourougou-Candoni, N. (2012). “Tapping mode AFM imaging for functionalized surfaces” en Frewin, C. (Ed.). *Atomic Force Microscopy investigations into biology – from cell to protein*. InTech, p. 55-84.

Mulder, M. (2003). *Basic principles of membrane technology*. 3ª Edición. Holanda: Kluwer Academic, Dordrecht.

Ng, L.Y., Ahmad, A., y Mohammad, A.W. (2013). “Alteration of polyethersulphone membranes through UV-induced modification using various materials: a brief review”. *Arabian Journal of Chemistry*. <http://dx.doi.org/10.1016/j.arabjc.2013.07.009>

Nunes, S.P., y Peinemann, K.-V. (2006). "Membrane materials and membrane preparation" en S.P. Nunes y K.-V. Peinemann (Ed.) *Membrane Technology in the Chemical Industry*. 2ª edición. Alemania: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co., p. 6-11.

Ochoa, N.A., Masuelli, M., y Marchese, J. (2003). "Effect of hydrophilicity on fouling of an emulsified oil wastewater with PVDF/PMMA membranes". *Journal of Membrane Science* 226, p. 203-211.

Ortega López de Prado, J.J., y Blanco Fernández, M. (1982). *Identificación de compuestos orgánicos por espectroscopía infrarroja*. España. Ministerio de Fomento.

Peeva, P.D., Million, N., y Ulbricht, M. (2012). "Factors affecting the sieving behavior of anti-fouling thin-layer cross-linked hydrogel polyethersulfone composite ultrafiltration membranes". *Journal of Membrane Science* 390-391, p. 99-112.

Pieracci, J., Wood, D.W., Crivello, J.V., y Belfort, G. (2000). "UV-assisted graft polymerization of N-vinyl-2-pyrrolidinone onto poly(ether sulfone) ultrafiltration membranes: comparison of dip versus immersion modification techniques". *Chemistry of Materials* 12, p. 2123-2133.

Platt, S., Mauramo, M., Butylina, S., y Nyström, M. (2002). "Retention of pegs in cross-flow ultrafiltration through membranes". *Desalination* 149, p. 417-422.

Rahimpour, A. (2011). "UV photo-grafting of hydrophilic monomers onto the surface of nano-porous PES membranes for improving surface properties". *Desalination* 265, p. 93-101.

Rahimpour, A., Jahanshahi, M., Mollahosseini, A., y Rajaeoan, B. (2012). "Structural and performance properties of UV-assisted TiO₂ deposited nano-composite PVDF/SPES membranes". *Desalination* 285, p. 31-38.

Rahimpour, A., Madaeni, S.S., Taheri, A.H., y Mansourpanah, Y. (2008). “Coupling TiO₂ nanoparticles with UV irradiation for modification of polyethersulfone ultrafiltration membranes”. *Journal of Membrane Science* 313, p. 158-169.

Razmjou, A., Mansouri, J., y Chen, V. (2011). “The effects of mechanical and chemical modification of TiO₂ nanoparticles on the surface chemistry, structure and fouling performance of PES ultrafiltration membranes”. *Journal of Membrane Science* 378, p. 73-84.

Saljoughi, E., Amirilargani, M., y Mohammadi, T. (2010). “Effect of PEG additive and coagulation bath temperatura on the morphology, permeability and termal/chemical stability of asymmetric CA membranes”. *Desalination* 262, p. 72-78.

Shi, Q., Su, Y., Zhao, W., Li, C., Hu, Y., Jiang, Z., y Zhu, S. (2008). “Zwitterionic polyethersulfone ultrafiltration membrane with superior antifouling property”, *Journal of Membrane Science* 319, p. 271-278.

Singleton, V.L., y Rossi, J.A. (1965). “Colorimetry of total phenolics with phosphomolybdic-phosphotungstic acid reagents”. *American Journal of Enology and Viticulture* 16, p. 144-158.

Sinha, M.K., y Purkait, M.K. (2013). “Increase in hydrophilicity of polysulfone membrane using polyethylene glycol methyl ether”. *Journal of Membrane Science* 437, p. 7-16.

Sotto Díaz, A. (2008). *Aplicación de la tecnología de membranas de nanofiltración y ósmosis inversa para el tratamiento de disoluciones acuosas de compuestos fenólicos y ácidos carboxílicos*. Tesis Doctoral. Madrid: Universidad Rey Juan Carlos (España).

Susanto, H., Roihatin, A., Aryanti, N., Anggoro, D.D., y Ulbricht, M. (2012). “Effect of membrane hydrophilization on ultrafiltration performance for biomolecules separation”. *Materials Science and Engineering C*. 32, p. 1759-1766.

Taniguchi, M., y Belfort, G. (2004). “Low protein fouling synthetic membranes by UV-assisted surface grafting modification: varying monomer type”. *Journal of Membrane Science* 231, p. 147-157.

Tram, C.M., y Tremblay, A.Y. (1991). “Membrane pore characterisation-comparison between single and multicomponent solute probe techniques”. *Journal of Membrane Science* 57, p. 271-287.

Ulbricht, M., Richau, K., y Kamusewitz, H. (1998). “Chemically and morphologically defined ultrafiltration membrane surfaces prepared by heterogeneous photo-initiated graft polymerization”. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 138, p. 353-366.

Wu, G., Gan, S., Cui, L., y Xu, Y. (2008). “Preparation and characterization of PES/TiO₂ composite membranes”. *Applied Surface Science* 254, p. 7080-7086.

Xu, J., y Bhattacharyya, D. (2007). “Fe/Pd nanoparticle immobilization in microfiltration membrane pores: synthesis, characterization, and application in the dechlorination of polychlorinated biphenyls”. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 46, p. 2348-2359.

Yamagishi, H., Crivello, J.V., y Belfort, G. (1995). “Development of a novel photochemical technique for modifying poly(arylsulfone) ultrafiltration membranes”. *Journal of Membrane Science* 105, p. 237-247.

Yan, L., Li, Y.S., y Xiang, C.B. (2005). “Preparation of poly(vinylidene fluoride) (PVDF) ultrafiltration membrane modified by nano-sized alumina (Al₂O₃) and its antifouling research”. *Polymer* 46, p. 7701-7706.

Yang, H.L., Lin, J.C.T., y Huang, C. (2009). "Application of nanosilver surface modification to RO membrane and spacer for mitigating biofouling in seawater desalination". *Water Research* 43, p. 3777-3786.

Yin, J., y Deng, B. (2015). "Polymer-matrix nanocomposite membranes for water treatment". *Journal of Membrane Science* 479, p. 256-275.

Yu, S., Zuo, X., Bao, R., Xu, X., Wang, J., y Xu, J. (2009). "Effect of SiO₂ nanoparticle addition on the characteristics of a new organic-inorganic hybrid membrane". *Polymer* 50, p. 553-559.

Yuliwati, E., Ismail, A.F., Matsuura, T., Kassim, M.A., y Abdullah, M.S. (2011). "Effect of modified PVDF hollow fiber submerged ultrafiltration membrane for refinery wastewater treatment". *Desalination* 283, p. 214-220.

Yune, P.S., Kilduff, J.E., y Belfort, G. (2011). "Fouling-resistant properties of a surface-modified poly(ether sulfone) ultrafiltration membrane grafted with poly(ethylene glycol)-amide binary monomers". *Journal of Membrane Science* 377, p. 159-166.

Yune, P.S., Kilduff, J.E., y Belfort, G. (2011). "Fouling-resistant properties of a surface-modified poly(ether sulfone) ultrafiltration membrane grafted with poly(ethylene glycol)-amide binary monomers". *Journal of Membrane Science* 377, p. 159-166.

Yune, P.S., Kilduff, J.E., y Belfort, G. (2012). "Searching for novel membrane chemistries: producing a large library from a single graft monomer at high throughput". *Journal of Membrane Science* 390-391, p. 1-11.


Zhang, Q., Rao, G., Rogers, J., Zhao, C., Liu, L., y Li, Y. (2015). "Novel anti-fouling Fe₂O₃/TiO₂ nanowire membranes for humic acid removal from water". *Chemical Engineering Journal* 271, p. 180-187.

Zhao, X., Su, Y., Chen, W., Peng, J., y Jiang, Z. (2011). “pH-responsive and fouling-release properties of PES ultrafiltration membranes modified by multi-functional block-like copolymers”. *Journal of Membrane Science* 382, p. 222-230.

Zodrow, K., Brunet, L., Mahendra, S., Li, D., y Zhang, A. (2009). “Polysulfone ultrafiltration membranes impregnated with silver nanoparticles show improved biofouling resistance and virus removal”. *Water Research* 43, p. 715-72.

CAPÍTULO IV:

**FABRICACIÓN DE MEMBRANAS
DE ULTRAFILTRACIÓN POR
INVERSIÓN DE FASE**



Índice

IV.1. Introducción	143
IV.2. Mejora en la hidrofiliidad de diferentes membranas poliméricas de inversión de fase de ultrafiltración mediante la introducción de nanopartículas de PEG/Al₂O₃	145
IV.2.1. Abstract	145
IV.2.2. Introduction	146
IV.2.3. Experimental	150
IV.2.4. Results and Discussion	158
IV.2.5. Conclusions	176
IV.3. Comparativa entre nanopartículas metálicas hidrófilas e hidrófobas en los fenómenos de separación de fase durante la formación de membranas asimétricas de poliétersulfona	178
IV.3.1. Abstract	178
IV.3.2. Introduction	179
IV.3.3. Experimental	183
IV.3.4. Results and Discussion	192
IV.3.5. Conclusions	210
IV.4. Referencias	212

IV.1. Introducción.

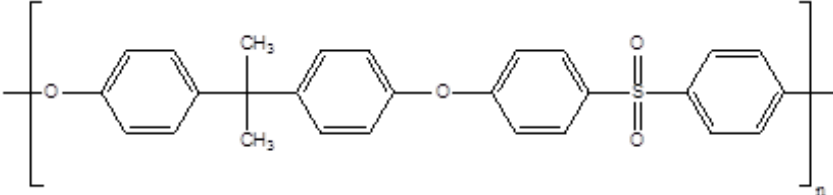
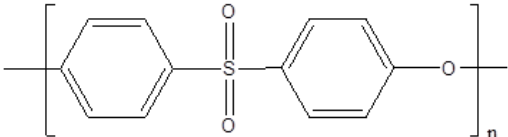
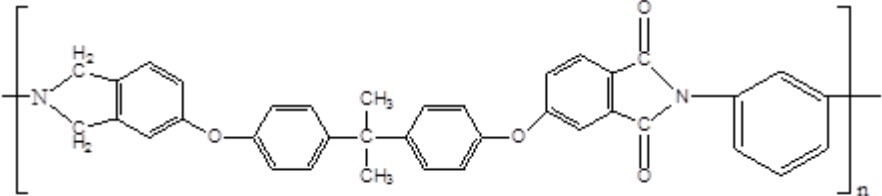
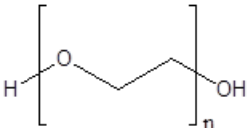
En este capítulo se estudiará el proceso de fabricación de membranas poliméricas de ultrafiltración mediante uno de los métodos más utilizados en la industria, conocido como el método de inversión de fase, el cual ha sido extensamente explicado en el capítulo anterior (Capítulo III).

En el primer apartado, se evaluará la combinación de dos aditivos de diferente naturaleza, uno orgánico (PEG de 400 Da) y otro inorgánico (Al_2O_3), en las propiedades hidrófilas y estructurales de las membranas de ultrafiltración fabricadas con diferentes polímeros base (PSU, PES y PEI), mostrados en la Tabla IV.1. Para su caracterización, se hará uso de ensayos tanto en estado estático como dinámico y técnicas microscópicas. A su vez, se estudiará el efecto de la concentración de polímero y aditivos en las membranas fabricadas para determinar sus características permselectivas y su resistencia al ensuciamiento.

En el segundo apartado se analizará el efecto de pequeñas concentraciones de nanopartículas inorgánicas (del orden de μg) en el proceso de formación de una membrana por inversión de fase y en las características que la conforman. Este estudio fue planteado debido a que la tendencia actual en el campo de las membranas de matriz mixta (mezcla de orgánicos e inorgánicos) es la observación de la influencia de muy pequeñas cantidades de compuestos inorgánicos añadidos en una matriz orgánica. Sin embargo, estos estudios siempre se centran en la mejora de las propiedades hidrófilas debido a la hidrofiliidad del material introducido. Para demostrar que dicha mejora se debe al hecho de la adición de nanopartículas, independientemente de su naturaleza, se planteó la comparación de la influencia en el proceso de formación de una membrana polimérica hecha de

PES de dos compuestos diferentes con un carácter hidrófilo opuesto; un óxido metálico hidrófilo (óxido de zinc, ZnO) y un calcogenuro hidrófobo (disulfuro de tungsteno, WS₂). Dicha influencia fue estudiada en función de distintas características de la membrana como la morfología (tanto la sección transversal como la superficie), el punto de turbidez, hidrofiliidad, resistencia al ensuciamiento y permselectividad.

Tabla IV.1. Estructuras de los polímeros utilizados.

Polímero	Estructura
PSU (Ultrason S 2010)	
PES (Ultrason E 6020)	
PEI (Ultem 1010)	
PEG	

IV.2. Mejora en la hidrofiliicidad de diferentes membranas poliméricas de inversión de fase de ultrafiltración mediante la introducción de nanopartículas de PEG/Al₂O₃.

Originalmente titulado: “Enhancement in hydrophilicity of different polymer phase inversion ultrafiltration membranes by introducing PEG/Al₂O₃ nanoparticles”, publicado en la revista *Separation and Purification Technology* 128 (2014) 45-57.



IV.2.1. Abstract

The influence of the modification by additives in the characteristics of several ultrafiltration polymeric membranes was studied. Three asymmetric membranes with similar pore size (MWCO of around 30000 Da) but different materials and pore microstructures – polysulfone, polyethersulfone and polyetherimide – were used. Effects of two different hydrophilic additives on membrane structure and the resulting performance were compared to determine the material with the best antifouling properties. Polyethyleneglycol (PEG) and alumina (Al₂O₃) were employed as additives in the phase-inversion method, N,N-Dimethylacetamide (DMA) and deionized water were used as solvent and coagulant, respectively. Membranes were characterized in terms of hydraulic permeability, membrane resistance, MWCO profile and hydrophilicity (by membrane porosity and contact angle). The cross-sectional and membrane surface were also examined by

microscopic techniques. Membrane antifouling properties were analysed by the experimental study of fouling/rinsing cycles using feed solutions of PEG of 35000 Da. Permeation and morphological studies showed that the addition of PEG/Al₂O₃ results in formation of a hydrophilic finger-like structure with macrovoids, whereas the addition of Al₂O₃ results in the formation of a hydrophilic structure with a dense top layer with Al₂O₃ nanoparticles and a porous sponge-like sublayer. Furthermore, polyethersulfone/PEG/Al₂O₃ membranes displayed superior antifouling properties and desirable ultrafiltration performance.

IV.2.2. Introduction

Ultrafiltration (UF) is a pressure-driven membrane separation process using membranes with pore sizes between 0.1 and 0.001 μm . This technique is widely used for separating macromolecules, proteins, colloids, and suspended particles from different solutions in several industrial fields, such as water production, chemicals processing, food processing, biotechnology, and water and wastewater treatment [Baker 2004; Barredo-Damas *et al.*, 2012]. Due to the growing application of UF process, efforts to improve UF process performance are gaining more and more importance.

Commercial UF membranes are prepared using several polymers like cellulose acetate (CA), polyacrylonitrile (PAN), polyetherimide (PEI), polyethersulfone (PES), polyethylene (PE), polypropylene (PP), polysulfone (PSU) and polyvinylidene fluoride (PVDF), and among them PSU and PES are the most common polymers used in membrane preparation because their mechanical strength and physicochemical characteristics for UF applications [Zhang *et al.*, 2011]. Unfortunately, the inherent hydrophobic nature of PSU and PES membranes

makes them susceptible to be contaminated, which can lead to a decline of permeability properties and membrane lifetime [Zhao *et al.*, 2013; Sinha and Purkait, 2013].

Therefore, the contamination of the membrane, known as membrane fouling, is an important problem in UF. Membrane fouling depends on membrane surface characteristics such as morphology, pore size, porosity, and hydrophilicity [Vatanpour *et al.*, 2012A]. During an UF process, the initial blockage of the membrane pores results in a rapid flux decline. After that, the accumulation of the retained macromolecules on the membrane surface leads to a gradual flux decline [Su *et al.*, 2008; Corbatón-Báguena *et al.*, 2013]. To avoid this problem, the composition of the membrane can be modified in order to obtain a more hydrophilic material. So, the increase of the hydrophilicity of the membrane surface and pore surfaces can remarkably reduce membrane fouling [Li *et al.*, 2006; Ahmad *et al.*, 2013].

Many researchers have studied the modification of the membrane surface properties [Vatanpour *et al.*, 2012A; Su *et al.*, 2008; Susanto and Ulbricht, 2007; Susanto and Ulbricht, 2009] in terms of hydrophilicity, pore size, porosity and surface charge, which has several advantages as the inhibition of the foulants adsorption and deposition, and hence an increase in the permeate flux and a decrease in membrane fouling. However these modifications change the internal structure of the membrane, making irreversible changes in pore size distribution of the membranes. Therefore recent studies are focused on the addition of organic and inorganic nanoparticles within the membrane matrix [Sinha and Purkait, 2013].

The use of organic or inorganic nanoparticles as additives in membranes to decrease its hydrophobicity is extensively reported. The presence of nanoparticles in the membrane matrix improves the thermal stability, strength and stiffness, permeability, hydrophilicity, flux recovery and antifouling property of the membrane [Razmjou *et al.*, 2011; Sotto *et al.*, 2011; Saleh and Gupta, 2012; Sinha and Purkait, 2013]. Also the addition could control the membrane surface properties and prevent the macrovoids formation [Liu *et al.*, 2003; Li *et al.*, 2006; Idris *et al.*, 2007]. However, uniform and homogeneous dispersion of the additives in the casting solution is very difficult due to the high viscosity of the casting solution and the ease of the nanoparticles to agglomerate [Qiu *et al.*, 2009; Sinha and Purkait, 2013]. This agglomeration could result in the decrease of pure water flux (PWF) because of the blockage of the membrane pores is caused by the high content of nanoparticles in the membrane matrix [Razmjou *et al.*, 2011].

One of the most common methods to prepare membranes is the phase-inversion process. The phase-inversion method induced by immersion precipitation has been widely used for preparing asymmetric polymeric membranes. This is a useful method to introduce nanoparticles as additives in the membrane matrix [Saljoughi *et al.*, 2010; Al Malek *et al.*, 2012]. In this process, the membrane preparation is influenced by many factors, including the concentration and state of the polymer and solvent, the composition of the non-solvent in the coagulation bath, and the role and concentration of the additive. Several studies [Shi *et al.*, 2008; Rahimpour and Madaeni, 2010; Yuliwati *et al.*, 2011; Wang *et al.*, 2011; Balta *et al.*, 2012] had demonstrated that the addition of organic/inorganic nanoparticles in the casting solution could enhance the phase-inversion process, adjusting the membrane properties. Additives modify the membrane surface and structure by changing the kinetics and thermodynamics of the formation process. [Ochoa *et al.*, 2003] prepared PVDF with polymethyl methacrylate (PMMA) membranes with different

degrees of hydrophilicity, obtaining the appearance of macrovoids in the porous substructure without any modification of the selective surface structure and high hydrophilic character when PMMA concentration increases. [Yan *et al.*, 2005] prepared PVDF membranes modified by nano-sized alumina (Al_2O_3), improving the surface hydrophilicity, PWF, flux recovery and then antifouling character in comparison with unmodified membranes. [Chakrabarty *et al.*, 2008] modified PSU membranes with the addition of polyethyleneglycol (PEG) of different molecular weight, causing the increase in the PWF and BSA rejection when the molecular weight of PEG increases. [Saljoughi *et al.*, 2010] studied the effect of coagulation bath temperature (CBT) and different PEG concentrations in prepared CA with PEG and 1-methyl-2-pyrrolidone, resulting in the increase of porosity and permeability with the presence of low molecular weight PEG and the increase of thermal/chemical stability of the prepared membranes with the decline of CBT.

In the present work, alumina (Al_2O_3) and PEG of molecular weight 400 Da (PEG 400) are used as additives to obtain a hydrophilic polymeric membrane having a molecular weight cut-off of around 30000 Da. Al_2O_3 is one of the most stable inorganic materials, inexpensive, highly abrasive, resistant and non-toxic (even in form of nanoparticles). Previous studies [Jones *et al.*, 2001; Yan *et al.*, 2005; Liu *et al.*, 2011] have demonstrated that the use of Al_2O_3 nanoparticles in UF membranes is of interest. PEG has been extensively used as additive to enhance the membrane preparation. [Shieh *et al.*, 2001] showed that PEG is used to improve membrane selectivity as well as a pore forming agent due to its hydrophilic nature. [Liu *et al.*, 2003] reported that PEG 400 can be used as polymeric additive to improve the hydrophilicity and to prevent the macrovoid formation when PEG 400 is added in appropriate amounts.

This research aimed to study the influence of the combination of two compounds with different nature, an organic additive (PEG 400) with an inorganic additive (Al_2O_3), on the preparation of several UF polymeric membranes with different chemical and physical properties to improve their hydrophilicity. Until now, no papers dealing with the combination of both types of additives for membrane modification by phase inversion method have been published. The effect of addition of PEG 400 and nano-sized Al_2O_3 at different concentrations in casting solution on morphology, permeability properties and on the hydrophilicity of the membranes were investigated. Morphology and composition of each membrane were analysed by scanning electron microscope (SEM) and energy dispersive X-ray (EDX). Membrane hydrophilicity was also determined using contact angle measurements. The performances of the prepared membranes were tested by water permeation and different molecular weights of PEG rejection.

IV.2.3. Experimental

IV.2.3.1. Materials

Polyethersulfone (PES, Ultrason E 6020 P, $M_w = 51000$ Da) and polysulfone (PSU, Ultrason S 2010, $M_w = 42000$ Da) were purchased from BASF Co. (Germany). Polyetherimide (PEI, Ultem 1010, $M_w = 48000$ Da) was donated by General Electric (United States). These polymers were independently used as base polymer in the different membrane casting solutions. The nonwoven support was commercial grade Viledon FO 2431 from Freudenberg (Germany). The solvent N,N-Dimethylacetamide (DMA) was selected in the current study because it is widely accepted as a good solvent for many polymers [Rahimpour and Madaeni, 2010; Liu *et al.*, 2013; Daraei *et al.*, 2013]. Aluminium oxide (Al_2O_3) in gamma phase with primary particle size of 13 nm and a surface area of 90 m^2/g (Sigma

Aldrich, Germany) was used as an inorganic hydrophilic additive. Also, PEGs with different M_w of 400, 10000, 20000 and 35000 Da were provided by Sigma Aldrich (Germany). The additives (Al_2O_3 and PEG 400) were specifically selected to study the effects of the organic/inorganic nature on the membrane performance. Deionized water was used throughout this study.

IV.2.3.2. Membrane preparation

Phase-inversion method by immersion precipitation was applied for preparing asymmetric ultrafiltration membranes. Homogeneous solutions were prepared by dissolving PEG in DMA in the presence of Al_2O_3 under vigorous and constant mechanical stirring with a vortex mixer at a room-temperature, in which PEG was rapidly dissolved and Al_2O_3 nanoparticles were dispersed. After that, a predetermined amount of each polymer was added with continuous stirring for at least 48 h until the solution was completely dissolved and homogeneous. The effect of polymer concentration was studied by preparing casting solutions consisting of 15 and 20 wt%. According to previous studies about modification of organic membranes, these polymer compositions were selected to prepare membranes [Ahmad *et al.*, 2013]. When polymer was completely dissolved, Al_2O_3 was well-dispersed and also entrapped into the polymer solution matrix due to the high viscosity of the polymer solution. Then, the resultant polymer solutions were centrifuged at 1500 rpm during 2 min, and placed in a desiccator to keep intact their characteristics and release all of the bubbles. Membranes were cast with a 75 μm casting knife onto nonwoven supports by using a film applicator at room-temperature. After that, membranes were immediately immersed in a coagulation bath of deionized water at 18 °C for 48 h to not allow a preceding dry phase-inversion in the atmosphere [Barth *et al.*, 2000] and to remove the remaining solvent from the membrane structure [Wu *et al.*, 2008]. After complete the

coagulation process, the prepared UF membranes were stored in deionized water until use.

IV.2.3.3. Characterization of membranes

All the membranes prepared were characterized in terms of pure water flux, hydraulic permeability and membrane resistance, fouling/rinsing experiments, MWCO determination, porosity, equilibrium water content, contact angle, and morphological studies as follows.

IV.2.3.4. Hydraulic permeability

UF experimental set up used in this part of the study is shown schematically in Fig.IV.1. This system consisted of a temperature-controlled feed tank (1) with 20 L in volume, a centrifugal pump (4), a pre-filter (3) with a nominal pore size of 100 μm , and two UF membranes inside a RAYFLOW X100 cross-flow membrane module supplied by TECHSEP (6), where the effective membrane area was 100 cm^2 . Feed solution stream crosses the membrane module, dividing it into two different streams, permeate and concentrate. Both streams return to the feed tank. The required transmembrane pressure is obtained by two manometers (0-600 kPa), placed at the inlet (5) and outlet (7) of the membrane module, which are controlled by two throttling valves (2 and 8). Also, a flow meter (9) is placed at the concentrate outlet and is used to measure cross-flow rate.

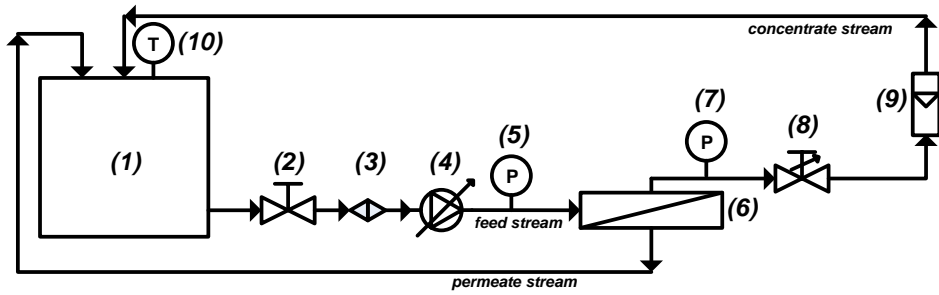


Fig.IV.1. Schematic diagram of experimental UF setup: (1) temperature-controlled feed tank, (2) feed valve, (3) pre-filter, (4) centrifugal pump, (5) manometer, (6) membrane module, (7) manometer; (8) valve, (9) flow meter, (10) thermometer.

Water permeation properties of asymmetric polymeric membranes were tested using the above-mentioned cross-flow filtration system. Initially, membranes were compacted at 100 kPa of transmembrane pressure (ΔP) for 30 min. Then, hydraulic permeability experiments were carried out with deionized water. Flux was measured at different transmembrane pressures ranging from 100 to 300 kPa at a constant flow rate of 300 L/h and at room-temperature conditions. J_W ($L/m^2 \cdot h$) was evaluated by the expression,

$$J_W = \frac{V}{A_m \cdot t} \quad \text{Eq. (IV.2.1)}$$

where V is the total volume permeated (m^3) during the experimental time interval t (h) and A_m is the effective surface area of the membrane (m^2).

Hydraulic permeability (P_h) was obtained from the slope of the plot of J_W and ΔP and was calculated by

$$P_h = \frac{J_W}{\Delta P} \quad \text{Eq. (IV.2.2)}$$

Membrane intrinsic resistance or membrane resistance (R_m) was calculated according to Darcy's law (Eq. (IV.2.3)):

$$R_m = \frac{\Delta P}{\mu \cdot J_W} \quad \text{Eq. (IV.2.3)}$$

where μ is the water viscosity (Pa s).

IV.2.3.5. Molecular weight cut-off determination

Molecular weight cut-off (MWCO) of the membranes was determined using 1 g/L aqueous solutions of PEG with different molecular weights from 10000 to 35000 Da. PEG solutions were prepared individually using deionized water and used as a standard for rejection studies. Experiments were carried out at a constant cross-flow velocity (2.08 m/s), 25 °C, and ΔP ranging from 50 to 400 kPa in the same above-mentioned ultrafiltration set up. PEG concentrations were analysed using a high-precision Atago Refractometer (Atago RX-5000) at 20 °C within an accuracy of ± 0.00004 units. Rejection (R) was calculated by Eq. (IV.2.4):

$$R(\%) = \left(1 - \frac{C_p}{C_f} \right) \cdot 100 \quad \text{Eq. (IV.2.4)}$$

where C_p is the concentration of PEG in permeate and C_f is the concentration of PEG in the feed solution.

The smallest molecular weight that is rejected by 90% is taken as the MWCO of the membrane [Maximous *et al.*, 2010A]. Membranes with higher rejection and lower MWCO were selected for following studies.

IV.2.3.6. Fouling experiments

After obtaining the MWCO and the hydraulic permeability, selected membranes were subjected to a series of fouling experiments with hydraulic cleaning (rinsing). Firstly, water flux tests were performed for each selected membrane at 200 kPa at a constant flow rate of 300 L/h during 30 min. Then, a solution of PEG of 35000 Da with a concentration of 5 g/L was used as a feed solution in fouling studies. PEG has been extensively used as a standard macromolecule in different UF experiments to study fouling models and hydrophilicity properties [Kim *et al.*, 2009]. The permeate flux during PEG ultrafiltration J_f (L/m²·h) was measured by weighing permeate versus time at 200 kPa for 2 h. After filtration of PEG solution, fouled membranes were washed with deionized water for 30 min, measuring the water flux of the tested membranes. These experiments were repeated three times. In order to evaluate the fouling-resistant ability of the prepared membranes, normalized flux ratio (*NFR*) was calculated by the following expression.

$$NFR(\%) = \left(\frac{J_{f2}}{J_{f1}} \right) \cdot 100 \quad \text{Eq. (IV.2.5)}$$

where J_{f2} is the flux of the membranes after the fouling process (2 h) and J_{f1} is the flux of the membranes obtained at the beginning of each fouling cycle. Generally, higher *NFR* values (next to 1) indicate better antifouling property of the membrane.

IV.2.3.7. Surface hydrophilicity

Water contact angle on membrane surfaces was measured using an optical instrument (Dataphysics OCA20, Germany) for predicting hydrophilicity. Before water contact angle measurements, membrane samples were dried and stored in a vacuum desiccator during 24 h. Three microlitres of water were dropped on the dried flat membrane surface from a microsyringe with a stainless steel needle at

room-temperature conditions. Deionized water was used as the probe liquid in all the measurements. Contact angle values were averaged from ten random locations for each membrane. If membranes are hydrophilic, the angle stays lower than 90 ° [Ananth *et al.*, 2012].

In addition, two parameters were studied to determine the degree of hydrophobicity of a membrane: equilibrium water content (*EWC*) and membrane porosity (ε). Both parameters play an important role on permeation and separation [Chakrabarty *et al.*, 2008]. After the membrane was equilibrated in water, the volume occupied by water and the volume of the membrane in wet state were determined. Membranes were mopped with a tissue paper to remove the water layer retained on the membrane surface, obtaining the wet membrane samples. These samples were weighed in wet state. After that, wet samples were dried by putting in a vacuum oven for 24 h at 50 °C and then they were weighed in dry state. Membrane porosity was defined as the volume of the pores divided by the total volume of the membrane. Membrane porosity was obtained using the following equation,

$$\varepsilon(\%) = \frac{(W_W - W_D)}{\frac{\rho_W}{(W_W - W_D)} + \frac{W_D}{\rho_P}} \cdot 100 \quad \text{Eq. (IV.2.6)}$$

where W_W is the weight of wet membranes (g), W_D is the weight of dry membranes (g), ρ_W is the density of pure water at operating conditions (g/cm^3), and ρ_P is the density of the polymer (g/cm^3) [Yuliwati *et al.*, 2011]. *EWC* was estimated by

$$EWC(\%) = \frac{W_W - W_D}{W_W} \cdot 100 \quad \text{Eq. (IV.2.7)}$$

Values of membrane porosity and *EWC* were averaged from five different samples of the same prepared membrane to minimize the error of the weighing measurements.

IV.2.3.8. Average pore radius

Membrane pore size is a useful parameter to evaluate the membrane performance. Membrane average pore radius (r_m) is regarded as an estimation of true pore size and it represents the average pore size along the membrane thickness (ζ). This parameter was determined by water filtration velocity method under constant transmembrane pressure (300 kPa) and it could be calculated by the Guerout-Elford-Ferry equation [Wu *et al.*, 2008; Yuliwati *et al.*, 2011],

$$r_m = \sqrt{\frac{(2.9 - 1.75\varepsilon)(8\mu\zeta Q_w)}{\varepsilon A_m \Delta P}} \quad \text{Eq. (IV.2.8)}$$

where μ is the water viscosity (Pa s), Q_w is the water flow (m³/s) and ΔP is the transmembrane pressure (MPa).

IV.2.3.9. Morphological studies

A multimode atomic force microscopy (VEECO Instruments (USA)) was also used to characterize the surface of all membranes. All AFM images were taken in ambient air in tapping mode and were obtained over different areas of each membrane sample. The tapping mode is ideal for the study of relatively soft samples such as grafted polymers [Yoshida and Cohen, 2003]. Roughness values were obtained from 5 μm x 5 μm samples and considering the average of five areas of 1 μm x 1 μm . The average roughness (S_a) and the root mean square roughness (S_q) are expressed as follows [Li *et al.*, 2014]:

$$S_a = \frac{1}{N} \sum_{i=0}^N |Z_i - Z_{avg}| \quad \text{Eq. (IV.2.9)}$$

$$S_q = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=0}^N |Z_i - Z_{avg}|^2} \quad \text{Eq. (IV.2.10)}$$

where Z_{avg} is the average of the Z values within the given area, Z_i is the current Z value measured and N is the number of points within the given area.

The cross-sectional morphologies of the prepared membranes were observed by scanning electron microscopy (SEM). For this purpose, membranes were frozen in liquid nitrogen, and then broken and sputtered with a thin conductive layer of carbon, prior to SEM analysis. During SEM observation, energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX) analysis was performed to reveal the real composition of a certain part of the membrane. In this research, both analyses were carried out with a scanning electron microscope and its adjunct EDX analyser (JEOL JSM6300 scanning microscope, Japan). Each reported element composition value was expressed by the average of three measurements for each sample.

IV.2.4. Results and discussion

IV.2.4.1. Hydraulic characterization

UF membranes were prepared using different polymers and additives. Tabla IV.2 shows the effect of different polymer concentrations as well as the incorporation of different PEG/Al₂O₃ concentrations on the membrane hydraulic permeability and the membrane resistance. The hydraulic permeability of membranes prepared with 20 wt% polymer concentration was lower than 15 wt%, because an increase in polymer concentration in the casting solution leads to a

more thermodynamically stable membrane with denser structure and less macrovoids [Maximous *et al.*, 2009]. As a consequence, hydraulic permeability declines but membrane resistance increases. [Lohokare *et al.*, 2011] had investigated the optimization of membrane preparation parameters on membrane morphology and separation performance (including the effect of polymer concentration and additive). These researchers showed that an increase in polymer concentration at constant solvent ratio produced higher solution viscosities and selectivity but generally lower membrane pore size. The aforementioned authors demonstrated that there was an optimal composition (20.5 wt% PAN concentration) up to which these effects had been achieved. A further increase in polymer concentration caused an increase in membrane pore size because a very high viscosity resulted in a delayed gelation.

As shown in Tabla IV.2, addition of Al₂O₃ caused an increase in hydraulic permeability and a decrease in membrane resistance. Generally, incorporation of additives in the casting solution increases the water permeation rate. Water flux of the modified membranes should be higher than water flux of the unmodified membranes due to the improvement of membrane hydrophilicity [Yan *et al.*, 2005; Sinha and Purkait, 2013]. But this increase depends on the nature of the additive as well as the homogeneity of its dispersion in the base polymer. For PEI membranes, incorporation of additives in the polymer matrix caused a significant increase in hydraulic permeability in contrast to PES and PSU membranes; especially in membranes with low polymer concentration. In this case, hydraulic permeability showed higher differences between unmodified and modified membranes. This phenomenon could be due to the hydrophilicity nature of PEI.

Tabla IV.2. Membrane composition and hydraulic characteristics for all prepared polymeric membranes.

Membrane	Composition of casting solution (wt%)				Hydraulic permeability (L m ⁻² h ⁻¹ kPa ⁻¹)	Membrane resistance ·10 ⁻¹¹ (m ⁻¹)
	P	DMA	Al ₂ O ₃	PEG		
PES1	15	85	---	---	4.998	8.060
PES2	15	84.5	0.5	---	7.828	5.146
PES3	15	82.5	0.5	2.0	9.422	4.275
PES4	15	80	0.5	4.5	9.601	4.196
PES5	20	80	---	---	2.352	17.017
PES6	20	79.5	0.5	---	2.612	15.422
PES7	20	77.5	0.5	2.0	4.210	9.567
PES8	20	75	0.5	4.5	5.146	7.828
PS1	15	85	---	---	11.828	3.406
PS2	15	84.5	0.5	---	14.696	2.741
PS3	15	80	0.5	4.5	15.408	2.614
PS4	20	80	---	---	4.658	8.648
PS5	20	79.5	0.5	---	5.102	7.895
PS6	20	75	0.5	4.5	5.742	7.015
PEI1	15	85	---	---	10.591	3.803
PEI2	15	84.5	0.5	---	28.011	1.438
PEI3	15	80	0.5	4.5	32.001	1.259
PEI4	20	80	---	---	10.410	3.870
PEI5	20	79.5	0.5	---	11.770	3.422
PEI6	20	75	0.5	4.5	16.194	2.487

P, polymer; Membrane area = 100 cm²; Temperature = 25 °C; Coagulation Bath Temperature (CBT) = 18 °C.

According to [Maximous *et al.*, 2009], membrane permeability increased as the nanoparticles concentration in the casting solution increased. During the phase-inversion process, these authors demonstrated that penetration velocity of water into nascent membrane increased with Al₂O₃ concentration due to the higher affinity of Al₂O₃ for water than base polymer (PES in their research). In addition, the interaction between polymer and solvent molecules decreased due to the hindrance of nanoparticles, which causes an easier diffusion of these solvent

molecules from polymer matrix. Therefore, porosity and pore size of modified membranes with Al_2O_3 were slightly higher than those of unmodified membranes [Kim *et al.*, 2001; Maximous *et al.*, 2009]. However, higher contents of nanoparticles could negatively affect the membrane permeability due to agglomerations of the inorganic nano-sized Al_2O_3 particles on the membrane matrix during the membrane preparation, decreasing their dispersion in the polymeric membrane. These agglomerated nanoparticles may clog some pores causing a decline in the water flux [Maximous *et al.*, 2010B]. These agglomerations may be caused by attractive Van der Waals forces, which could give rise to defects and heterogeneities in membrane morphology [Arsuaga *et al.*, 2013]. Hydraulic permeability also increased with the addition of PEG/ Al_2O_3 principally due to the pore forming character of the PEG 400 [Shieh *et al.*, 2001; Kim and Lee, 1998]. As an example, for membranes prepared using 20 wt% PES, hydraulic permeability increased from 2.352 $\text{L}/\text{m}^2\cdot\text{h}$ kPa to 5.146 $\text{L}/\text{m}^2\cdot\text{h}$ kPa. Consequently, the combined addition of PEG/ Al_2O_3 resulted in a high PWF, and hence in an increase in hydraulic permeability and a low membrane resistance.

IV.2.4.2. Molecular weight cut-off determination

To determine the MWCO of the prepared membranes, different molecular weights of PEG (10000, 20000 and 35000 Da) were used as feed solutions. Fig.IV.2 presents the MWCO of the prepared membranes in absence and presence of PEG and Al_2O_3 . The trend observed by the different cut-off curves is similar to those obtained in the study of PEGs retention and MWCO determination by several other authors [Platt *et al.*, 2002; Idris *et al.*, 2007]. At the same conditions, all the membranes prepared had a MWCO about 20000 and 35000 Da, except all the PEI membranes and PSU membrane modified by Al_2O_3 . These membranes showed a higher MWCO than 35000 Da because solute rejection was lower than 90 %. For

such membranes, the modification with nanoparticles increased the porosity and MWCO as occurred with other additives such as TiO₂ and PVP studied by other authors [Sivakumar *et al.*, 2006; Razmjou *et al.*, 2011]. In addition, no significant difference existed between unmodified membranes and membranes prepared with PEG/Al₂O₃ as additive in PEG rejection. This phenomenon can be explained if the separately effect of each additive is studied. When PEG concentration increased, macrovoids formation and membrane porosity increased and therefore, high PWF values and lower PEG rejection were obtained [Idris *et al.*, 2007; Saljoughi *et al.*, 2010]. However, increase in Al₂O₃ content could reduce membrane MWCO due to the aggregation phenomenon of Al₂O₃ nanoparticles explained before (see Section IV.2.4.1). Thus, modification with Al₂O₃ resulted in high values of solute rejection (see Fig.IV.2) compared to the other membranes tested, therefore it is clearly shown that the PES membranes showed better performance when Al₂O₃ is added.

Regarding the polymer concentration, the comparison among all the membranes with PEG of 35000 Da as feed solution showed that there was a slightly improvement in solute rejection when the polymer concentration was 20 wt% compared to membranes of 15 wt% of polymer concentration. As the polymer concentration increased, the number of polymer molecules increased in the membrane surface and then, the pore size and MWCO decreased. However, prepared membranes showed a similar performance when PEG of 10000 and 20000 Da were used as feed. Therefore, PES membranes were selected for fouling experiments, morphological and hydrophilicity studies.

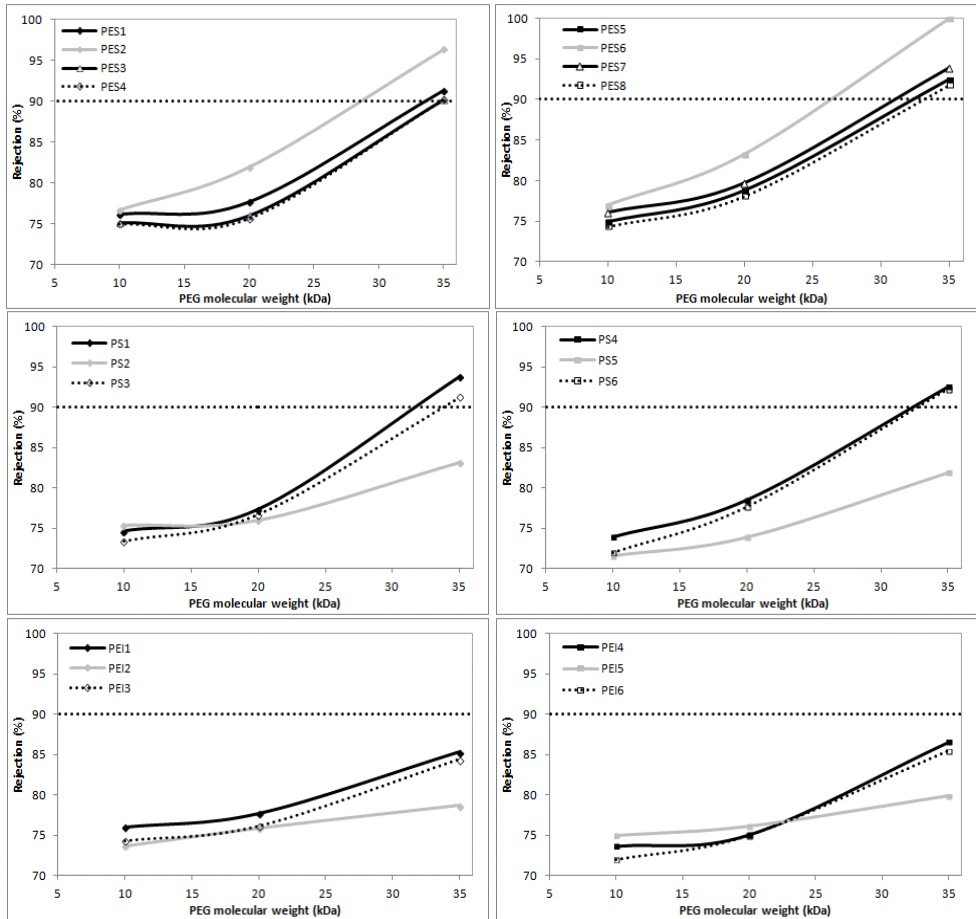


Fig.IV.2. Experimental solute rejection as a function of PEG molecular weight for different prepared polymeric membranes, where dotted line represents the MWCO.

IV.2.4.3. Fouling experiments

Fouling experiments were performed to investigate the antifouling properties of the PES membranes modified with additives in comparison to PES membranes without nanoparticles of PEG or Al_2O_3 . Firstly, PWF was measured during 30 min and then, three cycles of fouling/rinsing experiments were carried out for a total filtration time of 450 min. Each fouling experiment was performed with PEG (of

35000 Da) solution with a concentration of 5 g/L during 2 h, while each rinsing experiment was performed with deionized water during 30 min.

Fig.IV.3 shows the results obtained for membranes with high PES concentration (20 wt% PES). After all the fouling/rinsing experiments, PES7 exhibited the highest flux recoveries with a final flux value of 488.03 L/m² h (85.12 % of the initial value), whereas water flux value of the unmodified PES membrane (PES5) declined to 306.71 L/m² h (77.67 % of the initial value). This behaviour could be caused by the introduction of the hydrophilic PEG/Al₂O₃ nanoparticles in the active layer, which made solute fouling less severe. However, PES8 showed the highest flux decline, presenting a final water flux of 224.71 L/m² h (59.53 % of the initial value). This flux decline may be due to the excessive PEG 400 content in the membrane, which formed a membrane porous structure because of the intensification of thermodynamic instability of the cast film [Saljoughi *et al.*, 2010]. As [Liu *et al.*, 2003] demonstrated, PEG is a great polymeric additive to enhance the polymer dope viscosity and pore interconnectivity, which leads to enhance membrane hydrophilicity; although this improvement occurs when PEG is added in appropriate amounts.

Furthermore, the permeate flux of PES6 and PES7 slightly increased with operation time during the second and the third period of PEG ultrafiltration. Such phenomenon was opposite to the traditional results for fouling ultrafiltration. These results could be caused by the inherent interactions between foulant (PEG of 35000 Da) and Al₂O₃ nanoparticles presented in the membrane top layer [Maximous *et al.*, 2010A]. [Shi *et al.*, 2008] obtained a similar behaviour for tertiary amine-modified PES membranes using BSA (1 g/L) as feed solution.

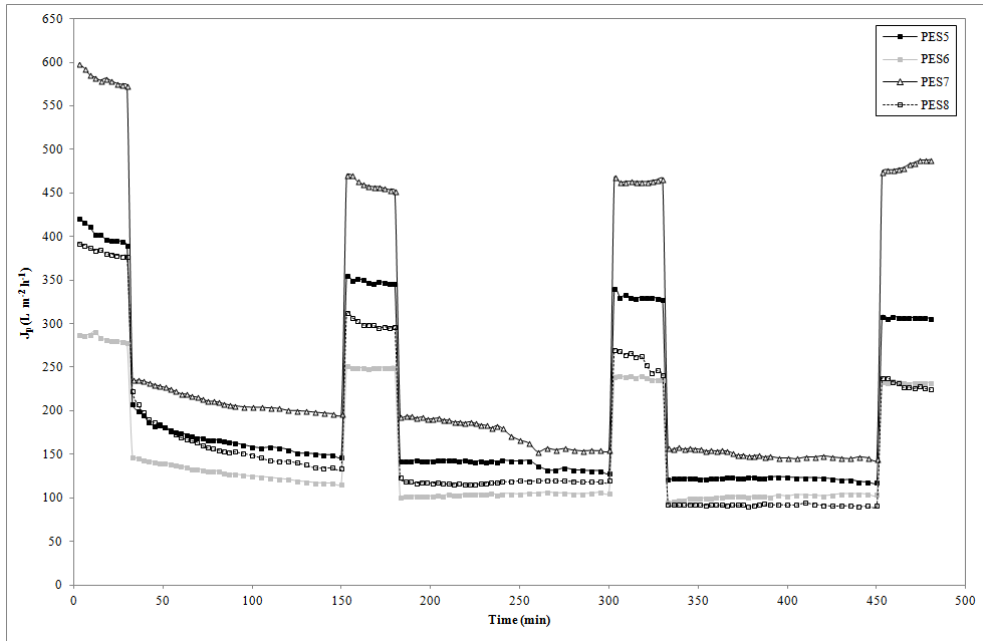


Fig.IV.3. Permeate flux versus filtration time for PES membranes with a polymer concentration of 20 wt%, with and without additive during one PWF test and three PEG fouling/rinsing cycles (25 °C, 200 kPa, 2.08 m s⁻¹).

Fig.IV.4 shows the evolution of the parameter normalized flux ratio (NFR) with filtration time (2 h), where fouling degree of the original membrane and modified membranes can be compared. PES7 presented the highest NFR value (85.88 %), which indicates lower total flux loss and thus, less foulant adsorption or deposition on the surface and pore walls of the membrane [Kimmerle and Strathmann, 1990]. Consequently, the combined effect of PEG/Al₂O₃ resulted in a higher resistance towards fouling and reduced the hydrophobic interaction between foulants and membrane surface [Maximous *et al.*, 2010A]. Nevertheless, PES8 showed a significant decline in the permeate flux to about 60 % of the initial flux, because the excessive PEG 400 caused an increase in porosity, pore size and macrovoids formation [Ma *et al.*, 2011]. Therefore, PES7 exhibited better antifouling properties

in the dynamic fouling process than the unmodified membrane (PES5) and PES/Al₂O₃ membrane (PES6).

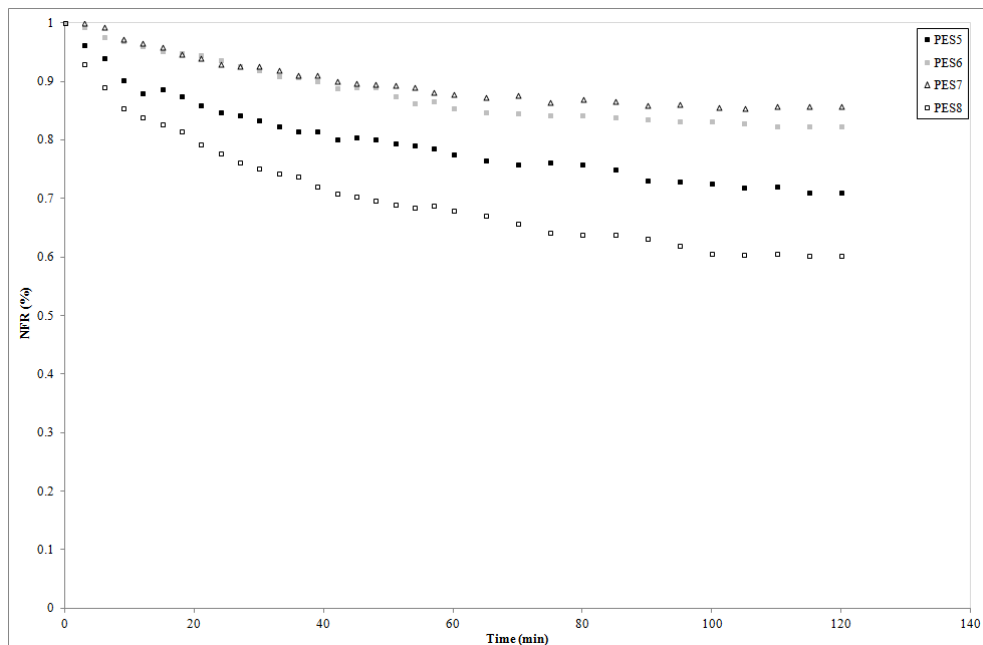


Fig.IV.4. Normalized flux ratio (NFR) in PEG ultrafiltration of PES membranes with a polymer concentration of 20 wt%, with and without additive (25 °C, 200 kPa, 2.08 m s⁻¹).

Fig.IV.5 shows the results obtained for membranes with low PES concentration (15 wt% PES). The flux decline was the highest for PES4 with a value of 571.80 L/m²·h (64 % of the initial value), which corroborated the negative effect of the excessive PEG 400 content in the membrane. After all the fouling/rinsing experiments, flux values of the unmodified PES membrane (PES1) declined to 212.75 L/m²·h (77 % of the initial value). Similar flux reduction was observed for PES2 (up to 489.82 L/m²·h, 75 % of the initial value) and PES3 (909.22 L/m²·h, 77 % of the initial value), which could be attributed to the similar MWCO of these membranes.

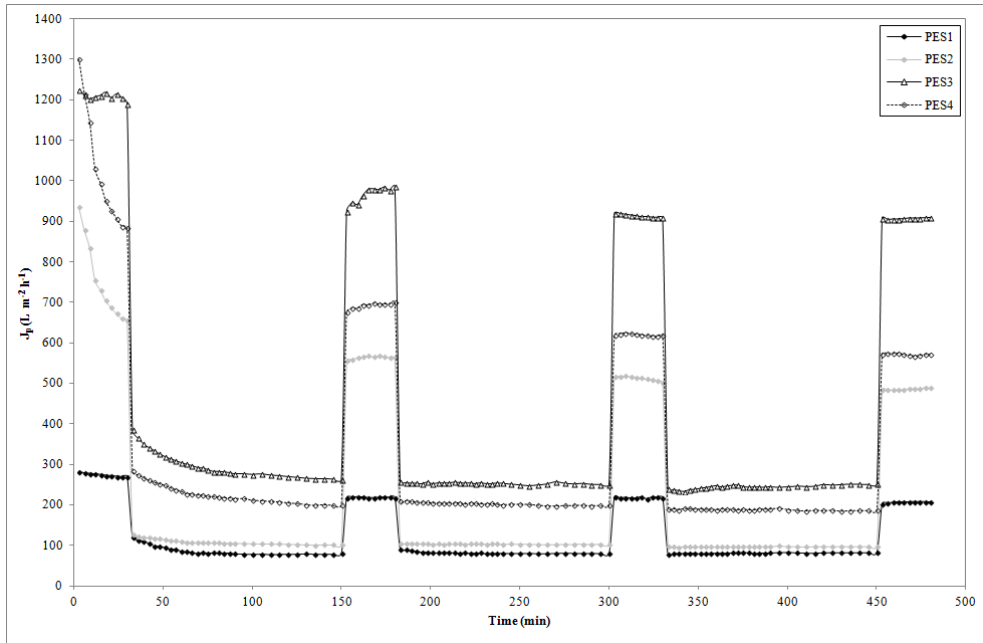


Fig.IV.5. Permeate flux versus filtration time for PES membranes with a polymer concentration of 15 wt%, with and without additive during one PWF test and three PEG fouling/rinsing cycles (25 °C, 200 kPa, 2.08 m s⁻¹).

However, the hydrophilic effect of PEG/Al₂O₃ is clearly shown in Fig.IV.6. At low PES concentration, PES1 presented the lowest flux values, which declined to about 64.18 % of the initial flux in 2 h. During the same filtration time, PES/Al₂O₃ membrane (PES2) exhibited higher resistance towards fouling with a flux decline to about 80.14 % of the initial flux. Similar behaviour was observed for PES3 membrane (membrane with low PEG 400 content) with a flux decline to about 79.56 % of the initial flux value.

Therefore, these results showed that the incorporation of PEG/Al₂O₃ nanoparticles in PES membranes improved their antifouling properties, obtaining a low decline of their normalized flux and a high rinsing efficiency [Li *et al.*, 2008].

But, it should be noted that the PEG/Al₂O₃ addition in PES membranes could negatively affect their antifouling properties when PEG 400 content was higher than 2 wt%.

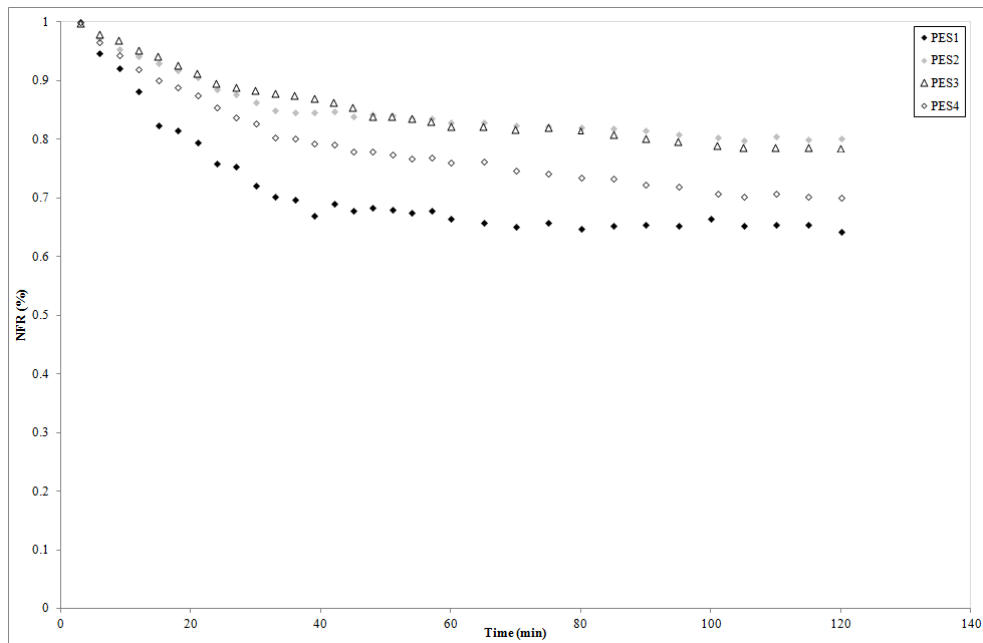


Fig.IV.6. Normalized flux ratio (NFR) in PEG ultrafiltration of PES membranes with a polymer concentration of 15 wt%, with and without additive (25 °C, 200 kPa, 2.08 m s⁻¹).

IV.2.4.4. Porosity, EWC and average pore radius

Membrane porosity and EWC are two important parameters for membrane characterization to determine indirectly the degree of hydrophilicity or hydrophobicity of a membrane. Both parameters are related to PWF and then, to hydraulic permeability [Chakrabarty *et al.*, 2008]. Several authors demonstrated their application in the characterization of different asymmetric polymeric membranes, in which pores on the membrane surface as well as cavities in the porous sublayer are responsible for accommodating water molecules in the membrane [Chakrabarty *et al.*, 2008; Yuliwati *et al.*, 2011; Sinha and Purkait,

2013]. Average pore radius (r_m) was also applied in studies in which asymmetric membrane porosity was evaluated [Yuliwati *et al.*, 2011]. Results are presented in Tabla IV.3.

Tabla IV.3. Properties of all the prepared flat-sheet membranes in terms of membrane porosity (ϵ), equilibrium water content (EWC) and average pore radius (r_m).

Membrane	ϵ (%)	EWC (%)	r_m (nm)
PES1	71.75	70.44	21.04
PES2	75.41	75.20	20.53
PES3	78.76	79.77	21.92
PES4	83.07	83.52	25.57
PES5	69.11	68.52	14.32
PES6	73.82	71.69	12.21
PES7	81.17	81.27	17.54
PES8	86.55	86.25	17.85

Firstly, all the prepared membranes showed a good porosity with values between 69 to 87 %, which could be due to the low polymer concentration in the casting solution and the low membrane thickness over the nonwoven support. It is observed that porosity, EWC, and average pore radius of all the membranes enhanced with addition of PEG 400 content. [Feng *et al.*, 2006] demonstrated that macromolecules distribution must be influenced as a result of the addition of PEG and other researchers confirmed the forming pore character of the PEG [Ma *et al.*, 2011; Jayalakshmi *et al.*, 2012]. Also, [Saljoughi *et al.*, 2010] demonstrated that the presence of PEG in membrane composition facilitates macrovoid formation in the membrane sublayer as well as increases the thickness of the prepared membranes. However, the porosity and EWC values slightly increased with an increase in Al_2O_3 content according to [Arsuaga *et al.*, 2013], even though average pore radius was barely affected by adding Al_2O_3 [Yan *et al.*, 2006]. Therefore, the values of membrane porosity and EWC increased when additive concentration was higher due to the increment of the number of pores in the membrane surface and/or

the pore size of the existing pores. Also, it can be observed that an increase of polymer concentration in the casting solution led to a membrane with low porosity and pore size in comparison with lower polymer concentrations [Lalia *et al.*, 2013].

Tabla IV.4. Water contact angles measured by sessile drop method and roughness parameters for PES membranes unmodified and modified with different PEG/Al₂O₃ mixtures.

Membrane	Contact Angle (°)	Surface roughness (nm)	
		S _a	S _q
PES1	75.9±1.1	3.09	3.93
PES2	69.6±2.8	3.42	4.64
PES3	56.9±2.4	5.54	7.04
PES4	58.2±2.6	5.46	6.96
PES5	72.9±1.5	2.75	3.52
PES6	65.3±2.0	2.98	3.76
PES7	57.2±2.7	3.60	4.63
PES8	57.6±2.9	3.27	4.37

IV.2.4.5. Contact angle measurement

Water contact angle is also an important parameter in measuring of the surface hydrophilicity. The contact angle measurements were done for membranes with the best behaviour in terms of rejection, membrane porosity and EWC. These membranes were membranes based on PES. Contact angle measurement is very important to evaluate the hydrophilicity of modified membranes because the hydrophobic nature of PES causes an excessive fouling tendency [Rahimpour *et al.*, 2009]. Tabla IV.4 shows the results obtained for all the PES membranes with and without additives. PES membranes without an additive (PES1 and PES4) had similar contact angle than those obtained for non-porous PES film (about 76 °) by other researchers [Susanto and Ulbricht, 2007]. These researchers demonstrated that the value of the contact angle is influenced by membrane material as well as by membrane surface porosity. This could be the reason of the fluctuation in the

contact angle results for the same material. As clearly seen in Tabla IV.4, membranes prepared with hydrophilic additive showed lower contact angle than the unmodified membranes. This could be explained because modified membranes had higher surface porosity (see Tabla IV.3). Thus, as the membrane contact angle decreased, membrane surface hydrophilicity increased [Yan *et al.*, 2005; Yuliwati *et al.*, 2011]. An increase in Al₂O₃ concentration caused a decrease in the contact angle [Yan *et al.*, 2006; Lalia *et al.*, 2013], due to its higher affinity for water than base polymer. The same trend was observed for a high PEG 400 content. Due to the hydrophilic nature of PEG, the PEG segments in the base polymer during the immersion precipitation process can diffuse preferentially on the membrane surface, causing an improvement of wettability on the membrane surface. Therefore, contact angle is closely related with surface energy [Cho *et al.*, 2011]. The incorporation of both additives caused a higher decrease in the contact angle than the addition of Al₂O₃, indicating that the PES membranes with PEG/Al₂O₃ as additive (PES3, PES4, PES7 and PES8) were the most hydrophilic membrane. These results demonstrated that the membrane hydrophilicity increased with the combination of both additives.

IV.2.4.6. Energy dispersive X-ray (EDX) analysis

EDX analysis was performed to obtain the element composition of membrane surface. The results in the top layer are shown in Tabla IV.5. EDX analysis demonstrated the presence of C, O, S for all the membranes, including Al for all the modified membranes. As [Ma *et al.*, 2009] demonstrated, oxygen was present in all the selected regions of the membranes, even in the unmodified membrane. Therefore, the identification of all possible chemical states of oxygen is difficult. Al element was incorporated and distributed homogeneously through the top layer after the coating process as Al₂O₃. The presence of Al was somewhat higher in PES

membranes modified only with Al₂O₃ (PES2 and PES5) than in PES membranes with PEG/Al₂O₃ as additive (PES3, PES4, PES5 and PES6), because macrovoids formation caused by the addition of PEG reoriented the Al₂O₃ nanoparticles in the membrane, diminishing its presence. However, there was no a great difference between the values obtained by EDX analysis for Al₂O₃ in all the modified membranes. Furthermore, it can be found that the content of sulphur on the surface of the unmodified membrane was higher than membranes with additive, because its presence decreased by the incorporation of higher amounts of additives.

Tabla IV.5. EDX results for PES membranes modified with different additives.

Sample	Element							
	C K		S K		O K		Al K	
	wt%	at%	wt%	at%	wt%	at%	wt%	at%
PES1	23.58	29.88	5.52	2.62	70.90	67.50	0.00	0.00
PES2	23.20	29.52	5.48	2.61	70.63	67.47	0.69	0.39
PES3	23.29	29.61	5.41	2.57	70.69	67.47	0.62	0.35
PES4	23.55	29.86	5.11	2.43	70.83	67.43	0.51	0.28
PES5	23.20	29.52	6.00	2.86	70.80	67.62	0.00	0.00
PES6	23.29	29.61	5.53	2.63	70.59	67.43	0.59	0.33
PES7	23.59	29.90	4.98	2.36	70.89	67.44	0.54	0.30
PES8	24.31	30.59	4.06	1.91	71.18	67.24	0.45	0.26

IV.2.4.7. Morphological studies

AFM analyses were performed to investigate the surface morphology at a nanoscopic scale and quantify the surface roughness of a membrane. Tabla IV.4 indicates the roughness values of the different membrane surfaces in terms of the average roughness (S_a) and the root mean square roughness (S_q). AFM results showed that S_a value of PES1 was 3.09 nm. When PES concentration in the membrane increased (PES5), membrane surface became slightly smoother, achieving a roughness value of 2.75 nm. This phenomenon may be due to the decrease in pore size caused by the increment in the number of polymer molecules

in the membrane surface. As [Rahimpour *et al.*, 2009] demonstrated, a direct correlation between surface roughness and membrane wettability exists when the base polymer of the membrane surface is identical. Consequently, membrane with higher hydrophilicity has lower surface roughness and vice-versa.

Comparing the values obtained at the same PES concentration, the surface roughness of PES/Al₂O₃ membranes was scarcely higher than the unmodified PES membranes. So, Al₂O₃ content did not significantly affect the roughness of the PES membrane and thus, their mean pore size and membrane porosity had similar values (see Section IV.2.4.4). The small improvement of membrane roughness may be attributed to the surface enrichment of Al₂O₃ nanoparticles. Generally, high surface roughness allows more adhesion of the foulants on the membrane surface [Daraei *et al.*, 2013]. However, this typical behaviour changes when additives with hydrophilic nature are incorporated in the polymer structure. As Al₂O₃ nanoparticles were porous and ceramic, the increase in roughness caused by the accumulation of hydrophilic Al₂O₃ nanoparticles on the membrane surface significantly improved the membrane surface hydrophilicity, which reduced the interaction between foulants and membrane surface [Yan *et al.*, 2006].

In addition, S_a improved with increasing the PEG content into the casting solution, which was remarkable for membranes with a low PES concentration. This indicated that the PEG chains tended to aggregate on the porous membrane surface, which endows the PES membrane with a more porous and relatively rougher surface. These results are in good agreement with those obtained by [Idris *et al.*, 2007]. At 20 wt% PES concentration, these authors demonstrated that the addition of PEG of different molecular weight barely affected the roughness parameter. However, the surface roughness slightly increased when PEG 400 was added.

Thus, these results showed that higher surface roughness caused by the presence of hydrophilic additives in the membrane was related to higher porosity as well as lower water contact angle of the membrane, which led to an improvement in hydrophilicity and thus, in the antifouling properties [Yan *et al.*, 2006; Ananth *et al.*, 2012]. Therefore, these results confirmed the enhancement in hydrophilicity of the membrane surface and pore walls with the introduction of PEG/Al₂O₃ nanoparticles.

Microscopic study through SEM analysis was carried out to have qualitative information about surface and cross-sectional morphology of all the prepared membranes. This technique is suitable for microscopic observations of the membrane morphology. The effect of the presence of different additives is shown in Fig.IV.7. The unmodified membrane had an asymmetric structure consisting of a dense thin top layer, a porous finger-like substructure, and nonwoven support (see Fig.IV.7 (A and D)). The formation of this typical structure and its inherent phenomena had been explained by previous researchers [Smolders *et al.*, 1992; Boom *et al.*, 1992; Wienk *et al.*, 1996]. As it can be seen in Fig.IV.7 (B and E), PES/Al₂O₃ membrane had a similar structure to that of the unmodified membranes. However, the incorporation of Al₂O₃ caused the formation of nano-sized pores, which were uniformly dispersed along the entire membrane. The sublayer changed to a denser sponge-like structure, making a more hydrophilic membrane by the suppression in formation of macrovoids and the enhancement in formation of micropores without changing the asymmetric nature of these membranes [Yan *et al.*, 2005; Tran *et al.*, 2012]. As it can be observed, in turn, there were some Al₂O₃ nanoparticles along the membrane structure, close to the formed nanopores above mentioned. Also, some agglomerations of Al₂O₃ nanoparticles can be seen in this membrane. These agglomerations could cause the blockage of some pores along

the membrane structure and could lead to a low value of average pore radius [Yuliwati *et al.*, 2011].

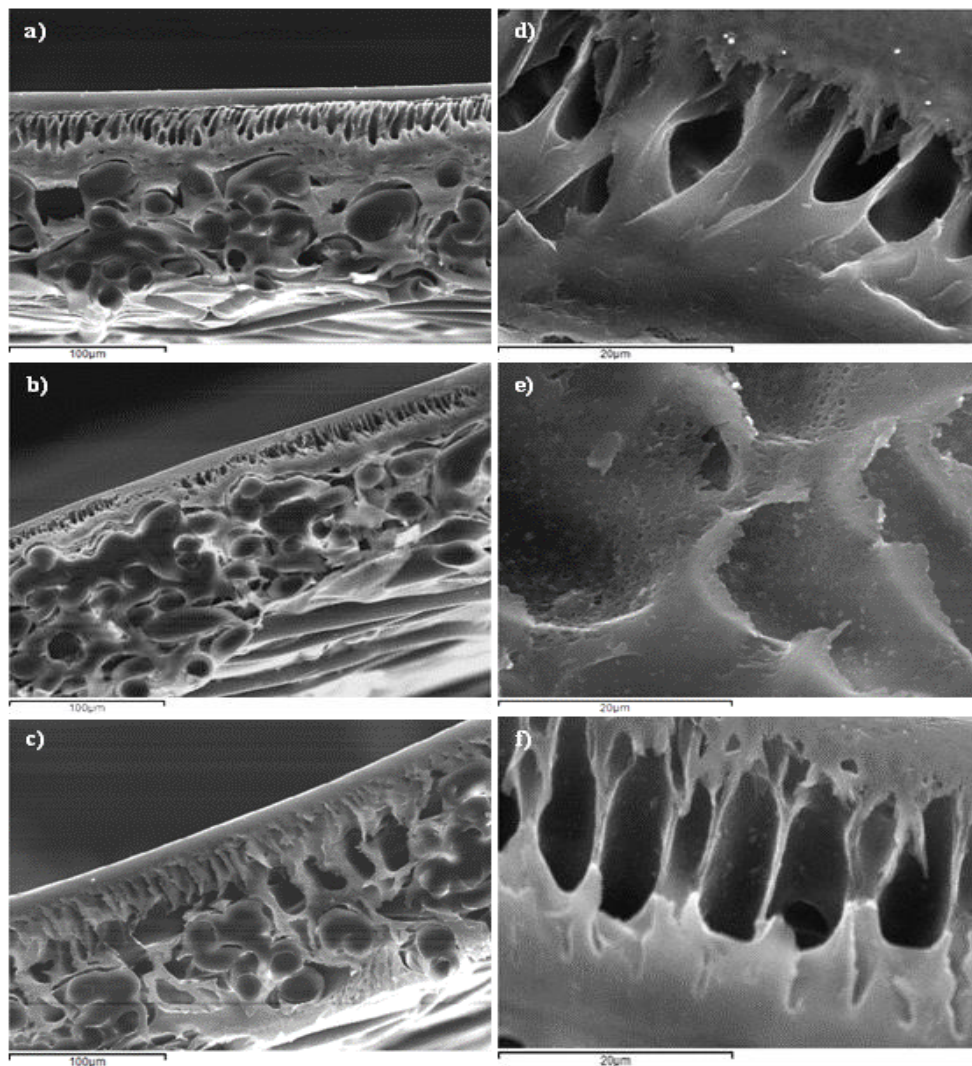


Fig.IV.7. SEM images of the cross-section morphology of prepared membranes. From the top to the bottom panel: unmodified PES (A and D), PES modified with Al_2O_3 (B and E), and PES membrane modified with PEG/ Al_2O_3 (C and F), respectively.

Finally, the presence of such nanoparticles in the membrane structure and formed agglomerations can be also observed in Fig.IV.7 (C and F). The addition of

PEG transformed the finger-like cavities in the substructure into a macrovoids structure due to the rapid formation of the membrane (known as instantaneous demixing) in the coagulation bath, which increases the membrane thickness and enhances the macrovoid formation in the sublayer [Saljoughi *et al.*, 2010]. Therefore, the membrane pore size as well as the membrane hydrophilicity increased with this new formed substructure and then, the hydraulic permeability also increased and the solute rejection and the fouling resistance decreased [Saljoughi *et al.*, 2010; Wongchitphimon *et al.*, 2011].

IV.2.5. Conclusions

The characteristics and performance of three different polymeric membranes (PES, PSU and PEI) prepared with two hydrophilic nano-sized additives (PEG and Al_2O_3) have been investigated. All the prepared membranes were synthesized by phase-inversion process, showing similar MWCO (30000 Da). When polymer concentration decreased, hydraulic permeability increased and then, membrane resistance decreased. The same trend was caused by the incorporation of additives in the casting solution. In terms of solute rejection, when the polymer concentration increased, pore size decreased as well as the MWCO. PES membranes presented the best solute rejection among the membranes prepared, where PES membranes prepared with Al_2O_3 as additive showed the highest solute rejection using different molecular weights of PEG.

The incorporation of PEG/ Al_2O_3 resulted in a more hydrophilic membrane, showing better results in terms of contact angle, surface roughness, membrane porosity and EWC. However, the combined addition of PEG/ Al_2O_3 enhanced membrane hydrophilicity with the formation of macrovoids, which negatively affected to antifouling properties when PEG 400 content was higher than 2 wt%.

Furthermore, the average pore radius of membranes increased with the presence of PEG, whereas this parameter was barely affected by adding Al_2O_3 . According to fouling tests, incorporation of PEG/ Al_2O_3 resulted in a more hydrophilic membrane with a higher normalized flux ratio, reducing the hydrophobic interaction between the membrane surface and foulants. These results indicated that the addition of PEG/ Al_2O_3 improved the antifouling properties of PES membranes when PEG 400 is added in appropriate amounts, modifying the membrane morphology to a sponge-like substructure.

IV.3. Comparativa entre nanopartículas metálicas hidrófilas e hidrófobas en los fenómenos de separación de fase durante la formación de membranas asimétricas de poliétersulfona.

Originalmente titulado: “Comparison between hydrophilic and hydrophobic metal nanoparticles on the phase separation phenomena during formation of asymmetric polyethersulphone membranes”, artículo aceptado para su publicación en la revista “Journal of Membrane Science”.



IV.3.1. Abstract

Inorganic nanoparticles have been applied as additive in membrane synthesis for improving different properties from the base polymer such as hydrophilicity, fouling resistance or permselectivity. To investigate the changes caused by the presence of the inorganic nanoparticles in the formation of the membrane structure, two different metallic compounds with opposite hydrophilicity were used as additives: hydrophilic zinc oxide (ZnO) and hydrophobic tungsten disulphide (WS₂). For this purpose, the effect of these metal nanoparticles at ultra-low concentrations (0.05 and 0.25 wt% metal nanoparticles/polymer ratio) in the preparation of flat-sheet membranes based on polyethersulphone (PES) by immersion-precipitation method was investigated. N-methyl-2-pyrrolidone (NMP) was used as solvent. The influence of both metal nanoparticles on the

microscopic observations, contact angle measurements, and filtration experiments. Although the system became thermodynamically unstable when the metal nanoparticles were added, the demixing process during the membrane formation was slightly delayed, suppressing the macrovoid formation (remarkably using WS₂). Regardless the nature of the metal nanoparticles, results showed an overall improvement in membrane hydrophilicity and permselectivity by adding metal nanoparticles compared to the control PES membrane, demonstrating that the behaviour of both metal nanoparticles at ultra-low concentrations was very similar.

IV.3.2. Introduction

Non-solvent induced phase separation method (NIPS) is the most widely used technique to prepare membranes with different morphologies and properties varying from microfiltration to pervaporation and gas separation [Boom *et al.*, 1994]. This process is governed by the thermodynamic and diffusional properties of the different components present in the system, which is usually composed of a polymer, a solvent and a non-solvent. Thermodynamic properties are usually studied by the ternary phase diagram formed by the previous components, where the construction of the cloud point curve can be used to obtain the binodal curve of liquid-liquid phase separation, which determines the membrane structure. In this way, the composition at which the polymer solution (basically formed by at least one polymer dissolved in at least one solvent) is no longer thermodynamically stable can be determined [Mulder, 2003]. However, besides thermodynamics, the kinetics factors (such as diffusion rate) also play an important role in the morphology development. When the polymer solution (or dope solution) is immersed in a non-solvent bath (or coagulation bath), polymer is solidified through the exchange between the solvent and non-solvent [Guillen *et al.*, 2011]. In their studies, Reuvers *et al.* predicted two types of demixing in a membrane forming-

system using the Flory-Huggins theory with binary data on thermodynamics and on the diffusional behaviour of the components present in the system: delayed and instantaneous demixing [Reuvers *et al.*, 1987A; Reuvers *et al.*, 1987B]. Different authors demonstrated that the formation of porous substructures with open and large channel-like cavities (called macrovoids) is related to the mechanism of instantaneous demixing [Lau *et al.*, 1991; Smolders *et al.*, 1992; Di Luccio *et al.*, 2000]. In the same way, slow precipitation rates (delayed demixing) produce sponge-like structures [Guillen *et al.*, 2011; Rezaei *et al.*, 2015]. For these reasons, the choice of solvent/non-solvent system (related to their miscibility), the composition of polymer solution, the composition of the coagulation bath and the casting conditions are key factors during membrane preparation process [Wang and Lai, 2013].

The comprehension of the different processes taking place in the ternary system is essential to understand the membrane formation mechanism. The presence of additives in the polymer/solvent/non-solvent system (forming a quaternary or pseudo-ternary system) could be very important to control the membrane morphology and to improve some characteristics of the nascent membrane such as mechanical, thermal, magnetic, hydrophilic and even antifouling properties. The incorporation of additives in the casting solution (blending modification) or in the coagulation bath has been studied in a micro or nanoscale by many researchers [Vatanpour *et al.*, 2012B; Ahmad *et al.*, 2013; Zhao *et al.*, 2013].

Nanotechnology involves the creation, modification and use of both materials and systems at a size scale lower than 100 nm [Zarbin *et al.*, 2010]. The aim of this technology is to be developed in a wide range of purposes, regardless of the research field. Examples of some applications of nanotechnology are: to treat the

oxidative states and to prevent scarring after glaucoma surgery in ophthalmology [Zarbin *et al.*, 2010], as nanocarriers to treat cancer or malaria [Santos-Magalhães and Furtado Mosqueira, 2010], to improve lithium battery systems [Costa *et al.*, 2014], in food structure research [Chellaram *et al.*, 2014], and in membrane separation processes. In the last case, the nanotechnology applied to membrane synthesis has recently caught the attention of many researchers in order to combine the unique properties of the nanoscale structures (such as catalytic activity and antimicrobial) with the morphology and polymer properties to prepare mixed matrix membranes (MMMs), which can be defined as inorganic and organic nanofillers dispersed at a nanometer level in a polymer matrix [Kiadeni *et al.*, 2015]. These membranes may also be referred to as “hybrid inorganic-organic nanocomposite membranes”. MMMs make use of the benefits of the transport properties of both inorganic and organic materials in the polymer matrix that provide higher strength, permselectivity and antifouling characteristics compared to bare polymeric membranes. Some examples are polymeric membranes modified with zeolite [Hosseini *et al.*, 2014], zero-valent metals [Basri *et al.*, 2012], carbon nanotubes [Khan *et al.*, 2013], metal oxide nanoparticles [Maximous *et al.*, 2010C; Ng. *et al.*, 2013], and fullerenes [Chung *et al.*, 2003].

Normally, the studies about membrane modification using metal nanoparticles as additives are focused on their hydrophilic or hydrophobic character rather than the synergism caused by their own presence in the matrix structure and on the membrane surface, regardless of their hydrophobicity. No papers have reported the effect of ultra-low concentrations of metal nanoparticles with different nature and hydrophobicity in the membrane morphology. For this reason, in order to explore the changes caused by the presence of the inorganic nanoparticles even at ultra-low concentrations in the formation of the membrane structure, the novelty of the present work is to investigate the effect of two inorganic compounds with different

physical and chemical characteristics and opposite hydrophobicity in the formation of membranes made of polyethersulphone (PES) by phase inversion method (NIPS in this case): a well-known hydrophilic metal oxide (zinc oxide, ZnO) and a hydrophobic transition metal chalcogenide (tungsten disulphide, WS₂). Both metal nanoparticles are widely used as additives in both research and commercial applications due to their unique structure and functional properties, which are different from those of the bulk forms. Similar to other metal oxides in nanoparticle form (such as TiO₂), nano-sized ZnO show excellent antibacterial, antifungal and anticorrosion features, including promising catalytic activity, high surface area, photosensitivity, chemical stability, hydrophilicity, and low cost compared to TiO₂. For these reasons, ZnO nanoparticles have been used by other researchers as additive in blending modification of polymer membranes for improving hydrophilic and antifouling properties [Balta *et al.*, 2012; Leo *et al.*, 2012; Hong and He, 2014]. As transition metal chalcogenide (such as MoS₂), nano-sized WS₂ is insoluble in common solvents and practically inert and has some interesting electronic and optical properties. Due to their hydrophobic character, WS₂ nanoparticles can be used as additives to increase the hydrophobicity of polymer films (such as polytetrafluoroethylene) and as a photocatalyst, especially when these nanoparticles are coupled to TiO₂ and SiO₂ for organic matter degradation [Raichman *et al.*, 1998; Hou *et al.*, 2012, James *et al.*, 2013; Therese *et al.*, 2005].

In this work, morphology, surface properties and composition of each membrane were analysed using Scanning Electron Microscope (SEM), Atomic Force Microscopy (AFM), Energy Dispersive X-ray spectroscopy (EDX), Fourier Transform IR spectroscopy with Attenuated Total Reflectance (ATR-FTIR), membrane porosity, pore size, and water contact angle measurements. Also, the influence of both compounds on the permeation properties was studied by water

permeation, molecular weight cut-off (MWCO) determination and humic acid rejection.

IV.3.3. Experimental

IV.3.3.1. Materials

Polyethersulphone (PES, Veradel P 3100, $M_w = 35000$ Da, supplied by Solvay Advanced Polymer, Belgium) was employed as base polymer and N-methyl-2-pyrrolidone (NMP, purity of 99.5 %, purchased from Sigma Aldrich, Germany) was selected as solvent and used without further purification. The non-woven support was commercial grade Viledon FO 2471 from Freudenberg (Germany). WS_2 and ZnO were used as additives in nanoparticle form, where the former was supplied by MK nano, MK Impex Corp. (Canada) and the latter was purchased from Sigma Aldrich (Germany) with a particle size lower than 50 nm. Polyethylene glycols (PEGs) of different molecular weights (from 6000 to 20000 Da) were selected for MWCO characterisation. Humic Acid (HA) was used as feed solution to during fouling experiments because this compound is one of the main well-known foulant and also the main component for natural organic matter (NOM) in surface waters, causing different adverse effects such as the growth of microbial population, unpleasant odours, changes in colour, and the formation of different dangerous by-products for human health (trihalomethanes or haloacetic acids) [Costa and de Pinho, 2005; Dehkordi *et al.*, 2015; Sathish Kumar *et al.*, 2015]. Both solutes (PEG and HA) were also purchased from Sigma Aldrich (Germany). All reagents were employed as received without further purification. Deionised water was used throughout this study.

IV.3.3.2. Membrane preparation

Membranes were prepared by using non-solvent induced phase separation method (NIPS). Firstly, different additive concentrations (i.e. 0.05 and 0.25 wt% metal nanoparticles/PES ratio) were fully dispersed in NMP for 3 h by vigorous mechanical stirring (600 rpm) at room temperature (20 °C). Subsequently, a predetermined amount of PES (20 wt%) was gradually added with continuous stirring at the same conditions for at least 48 h until the polymer was completely dissolved. The polymer concentration used in this study was selected according to previous studies about preparation and modification of polymeric membranes [Ahmad *et al.*, 2013, Lalia *et al.*, 2013], whereas these additive concentrations were selected to examine the effect of ultra-low concentrations of metal nanoparticles on the membrane morphology and performance.

After obtaining a homogeneous solution, the air bubbles that might be trapped in the polymer solution were removed by vacuum pump (40 °C for 15 min). Polymer solutions were then cast onto nonwoven supports by using a film applicator (K4340 Automatic Film Applicator, Elcometer) with a 200 µm casting knife at 20 °C and constant relative humidity (~ 20 %), followed by immediate immersion in a non-solvent coagulation bath (distilled water at 20 °C) for precipitation. This procedure (the control of both temperature and relative humidity and also the immediate immersion) was implemented to prevent a preceding dry phase-inversion in the atmosphere. After 1 h, the resulting membranes were washed with deionised water to remove the remaining solvent and finally stored in ultrapure water for further testing. For each composition, three polymer solutions were prepared; obtaining three membranes for each polymer solution.

IV.3.3.3. Ternary phase diagram for polymer/solvent/non-solvent system

Ternary phase diagram for PES/NMP/water system was constructed by titration method to obtain the clouds points [Darvishmanesh *et al.*, 2011]. For this purpose, 5 g of a homogeneous PES/NMP solution prepared with 20 wt% PES was introduced in a sealed container with a magnetic stirrer. Subsequently, a known quantity of water/solvent solution was added dropwise while the PES/NMP solution is thoroughly stirred. When this solution became turbid and persisted during a few minutes (~ 10-15 min), the cloud point was reached. Solvent was then added to dilute the solution and make it clear again. After each change in the composition of the PES/NMP solution, the container weight was recorded to obtain each fraction of the different compounds used.

The same procedure was applied for plotting the ternary phase diagrams for PES + metal nanoparticles/NMP/water systems. The main difference was the presence of different concentrations of additives (0.05 and 0.25 wt% metal nanoparticles/PES ratio) during the preparation of PES/NMP solution in the first stage of this procedure. These solutions were prepared as it was described before (Section 2.2).

IV.3.3.4. Morphological characterisation

All the synthesised membranes were characterised in terms of water contact angle, membrane porosity, plane and thickness shrinkage ratio, FTIR-ATR, SEM, EDX, and AFM techniques. For this purpose, three samples of each membrane were used for testing.

A contact angle measuring system DSA10 MK2 (Krüss, Germany) was used for determining the water contact angle of each membrane surface. A water droplet (2 ml) was placed on a dry flat homogeneous membrane sample and the contact angle between the droplet and membrane was measured. The average contact angle for ultrapure water was determined in a series of 10 measurements for each membrane sample.

Membrane porosity (ϵ) of each membrane was determined by wet-dry weighting method, where wet samples were weighed after mopping superficial water and after that, these samples were dried by putting them in a vacuum oven for 24 h at 50 °C and then they were weighed in a dry state. Therefore, ϵ was calculated using the following equation [Luo *et al.*, 2002; Vikingsoon *et al.*, 2015]:

$$\epsilon(\%) = \frac{(W_W - W_D)}{\frac{\rho_W}{(W_W - W_D)} + \frac{W_D}{\rho_p}} \cdot 100 \quad \text{Eq. (IV.3.1)}$$

where W_W and W_D are the weights of membrane in swollen and dry states, respectively. ρ_w denotes the density of pure water at operating conditions (g/cm^3) and ρ_p represents the density of the polymer (g/cm^3). The overall porosity value was obtained as the average for five different samples of each membrane.

In the same way, shrinkage ratios of all the synthesised membranes were determined using the length (a), width (b) and thickness (h) of each sample considering the theoretical dimensions values before and after the phase inversion process. The theoretical membrane thickness was 380 μm (200 μm from casting knife and 180 μm from non-woven support) and the sample dimensions were 1 x 1 cm. The shrinkage ratio was calculated using the following expressions:

$$ab_{shrinkage}(\%) = \left(1 - \frac{a_{after} \cdot b_{after}}{a_{theoretical} \cdot b_{theoretical}} \right) \cdot 100 \quad \text{Eq. (IV.3.2)}$$

$$h_{shrinkage}(\%) = \left(1 - \frac{h_{after}}{h_{theoretical}} \right) \cdot 100 \quad \text{Eq. (IV.3.3)}$$

where $ab_{shrinkage}$ is the plane shrinkage ratio (%) and $h_{shrinkage}$ is the thickness shrinkage ratio.

ATR-FTIR spectra of the synthesised membranes were recorded on a Perkin-Elmer Spectrum 100 spectrometer equipped with an ATR accessory in the range from 4000 to 650 cm^{-1} . Membrane samples were dried at the same conditions (by using a vacuum oven at 50 °C) before the FTIR-ATR analyses.

Cross-sections of the synthesised membranes were observed by scanning electron microscopy (SEM). SEM images were made with a JEOL JSM6300 (Japan) instrument equipped with an adjunct EDX spectrometer in high vacuum condition at an accelerating voltage of 20 keV. Prior to SEM analysis, cross-sections were prepared by fracturing dry membrane samples in liquid nitrogen. These samples were sputtered with a thin conductive layer (< 10 nm) of gold/palladium. In addition, EDX analysis was used to investigate the real composition on the membrane surface. Each reported element composition value was expressed by the average of three measurements for each sample.

The surface AFM images were visualised using a multimode AFM (VEECO Instruments, United States) by a tapping mode. The surface AFM images were obtained in different square areas of each membrane sample based on a scan size of 5 μm x 5 μm . The surface roughness parameters were determined in terms of

average roughness (S_a) and the root mean square of the Z data (S_q) by averaging the values measured over a scan area of $1 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$ in ten different areas selected arbitrarily for each membrane sample. Both parameters were calculated by the following expression, considering 512 data points as N_p parameter:

$$S_a = \frac{1}{N_p} \sum_{i=0}^N |Z_i - Z_{avg}| \quad \text{Eq. (IV.3.4)}$$

$$S_q = \sqrt{\frac{1}{N_p} \sum_{i=0}^N |Z_i - Z_{avg}|^2} \quad \text{Eq. (IV.3.5)}$$

where Z_i is the current Z value measured, while Z_{avg} is the average of the Z values within the given area and N_p is the number of points within the given area.

IV.3.3.5. Filtration experiments

The permeation properties of all the prepared membranes were characterised in terms of water permeability (membrane intrinsic resistance), MWCO determination and HA rejection studies using dead-end filtration experiments. For this purpose, three samples of each membrane were used for testing the permselective properties. Firstly, all the membranes were compacted at room temperature and 4 bar in dead-end mode with a Sterlitech HP 4750 stirred cell, with a similar experimental setup as that is shown in [Rohani *et al.*, 2011]. The effective membrane area in the cell was 14.6 cm^2 and its volume capacity was 300 ml. After the compaction procedure, water permeability experiments were carried out with ultrapure water at different operating pressures ranging from 1 to 4 bar at $25 \text{ }^\circ\text{C}$. The ultrapure water flux (J_w , $\text{L}/\text{m}^2 \cdot \text{h}$) was measured using the gravimetric method and was determined by:

$$J_w = \frac{V}{A_m \cdot t} \quad \text{Eq. (IV.3.6)}$$

where V is the volume of permeate water (m^3), A_m is the effective area of the membrane (m^2) and t is the permeation time (h). The slope of the linear regression of J_w on ΔP was determined as the water permeability (P_H), which was calculated using the following expression:

$$P_H = \frac{J_w}{\Delta P} \quad \text{Eq. (IV.3.7)}$$

According to Darcy's law, the membrane intrinsic resistance (R_m) was obtained by Eq. (IV.3.8):

$$R_m = \frac{1}{\mu \cdot P_H} \quad \text{Eq. (IV.3.8)}$$

Pore size and MWCO determination of the different synthesised membranes were characterised by solute rejection via ultrafiltration experiments. Aqueous solutions of PEG (1000 ppm) with different molecular weights from 6000 to 20000 Da were individually prepared using ultrapure water and used as feed solutions in the above-mentioned filtration setup. The PEG concentration was selected according to previous studies about MWCO determination [Idris et al., 2007; García-Ivars et al., 2014]. After compacting each membrane at 4 bar, experiments were carried out at different ΔP ranging from 1 to 4 bar. The effect of the concentration polarisation phenomenon was minimised by using a Teflon coated magnetic stirring bar on the top of the membrane during MWCO determination and fouling experiments [Balta *et al.*, 2012]. Regression factors obtained for calibrations within the experimental concentration range were above 0.99. PEG rejections were measured by the solute concentration using a Hach Lange IL550 TOC-TN analyser, and were calculated by Eq. (IV.3.9):

$$R(\%) = \left(1 - \frac{C_p}{C_f} \right) \cdot 100 \quad \text{Eq. (IV.3.9)}$$

where C_p is the solute concentration in the permeate stream and C_f is the solute concentration in the feed solution.

The solute radius can be obtained from its diffusivity in a solution by using the Stokes-Einstein equation. Details of these calculations were reported by [Singh *et al.*, 1998]. If it is assumed that the diffusing solute could be a sphere moving in a continuous fluid of solvent, the diffusivity D_{AB} can be expressed as:

$$D_{AB} = \frac{k \cdot T}{6 \cdot \pi \cdot \eta \cdot r} \quad \text{Eq. (IV.3.10)}$$

where k is Boltzmann's constant, T is the temperature, η is the solvent viscosity, and r is the hydrodynamic radius or Stokes-Einstein radius. This is known as the Stokes-Einstein equation and is a good approximation for large solutes greater than 0.5 nm [Baker, 2004]. The hydrodynamic radius can be defined as the radius of a hypothetical sphere that diffuses at the same rate as the particle under study.

In the same way, the diffusivity can be determined using the following equation:

$$D_{AB} = \frac{2.5 \cdot 10^6 kT}{\eta \cdot (M_w [\eta])^{1/3}} \quad \text{Eq. (IV.3.11)}$$

where $[\eta]$ is the intrinsic polymer viscosity and M_w is the molecular weight of the solute. If both expressions are combined, the next equation is obtained:

$$r(\text{cm}) = 2.122 \cdot 10^{-8} \cdot (M_w [\eta])^{1/3} \quad \text{Eq. (IV.3.12)}$$

The intrinsic viscosity of PEG is related to its own molecular weight and it can be calculated using the following equation [Meireles *et al.*, 1995]:

$$[\eta] = 4.9 \cdot 10^{-4} \cdot (M_w)^{0.672} \quad \text{Eq. (IV.3.13)}$$

By substituting Eq. (IV.3.13) in Eq. (IV.3.12), Stokes-Einstein radii of PEG molecules can be calculated based on their molecular weights.

$$r(\text{cm}) = 16.7310^{-10} \cdot M_w^{0.557} \quad \text{Eq. (IV.3.14)}$$

where r was the Stokes-Einstein radius of PEG in cm, and M_w is the average molecular weight of PEG in g/mol. Therefore, the average pore size can be predicted by the r calculated from the MWCO of the membrane that was determined from the Stokes-Einstein radius of the solute which gives 90 % separation applying this equation. This relationship was extensively used by other researchers [Mosqueda-Jimenez *et al.*, 2004; Idris *et al.*, 2007].

After obtaining the MWCO and the water permeation experiments, each synthesised membrane was firstly subjected to a compaction test with ultrapure water at 2 bar during 30 min. Then, HA solution (500 ppm, pH = 7) was prepared in ultrapure water by adding 1 mM NaOH (Merck, Germany) solution using a pH meter (Orion pH meter model 420A). This solution was filtered at 2 bar for 1.5 h and the permeate flux during HA filtration J_f (L/m²·h) was measured by weighing the collected permeates. In order to evaluate the antifouling ability of the membranes tested, normalised flux ratio (*NFR*) was determined by:

$$NFR(\%) = \left(\frac{J_{f2}}{J_{f1}} \right) \cdot 100 \quad \text{Eq. (IV.3.15)}$$

where J_{f1} and J_{f2} are the permeate fluxes at the beginning and after the fouling filtration, respectively.

Finally, HA rejection for each membrane was calculated by obtaining the HA concentration in the permeate stream using a Shimadzu UV-1601 double beam spectrophotometer (Japan) and applying the Eq. (IV.3.9).

IV.3.4. Results and Discussion

IV.3.4.1. Morphological study

In order to visualise the effect of the metal nanoparticles in the membrane structure, SEM analysis of the different synthesised membranes was carried out to study the surface and especially cross-sectional morphology in a qualitative way. Fig.IV.8 presents the SEM images of the cross-sections obtained for each synthesised PES membrane prepared with and without metal nanoparticles in its polymer structure. It can be seen that control PES membrane have an asymmetric structure consisting of a dense thin skin layer on a porous thick open channel-like sublayer with the presence of macrovoids inside the channel-like pores and near to the bottom of the membrane and a skin layer with a dense nodular like structure, which agrees with the typical structure obtained for membranes formed by immersion-precipitation phase inversion method [Shaban *et al.*, 2015]. In general, phase-inversion method is dominated by the exchange rate or affinity between the solvent in the casting solution and the non-solvent in the coagulation bath. The presence of macrovoids indicates that there is a good miscibility between NMP (as solvent) and water (as non-solvent), which allows the penetration of the water into the casting solution (instantaneous demixing) and generates a porous structure [Smolders *et al.*, 1992; Barzin and Sadatnia, 2008].

Even at ultra-low concentrations, the incorporation of metal nanoparticles had influence in both thermodynamic and kinetic properties of the PES/NMP/water system, resulting in interesting modifications in the inner membrane structure: the open channel-like structure with macrovoids turn into a longer and narrower finger-like structure with partial or total suppression of macrovoids. Their effect was more significant in the kinetics than in the thermodynamics, which led to a delayed demixing in membrane formation and then, the formation of a long finger-like structure with macrovoids free. These changes could be explained by the following reasons: metal nanoparticles increased the thermodynamic instability of the polymer solution when reacted with water, which could cause a rapid phase demixing and then, the macrovoid formation [Vatanpour *et al.*, 2012B]. However, metal nanoparticles have higher affinity for water compared to PES material (especially metal oxides such as ZnO), resulting in a longer time for the exchange between the non-solvent in the coagulation bath and the solvent in the polymer casting film before gelation and vitrification. Therefore, longer exchange between solvent and non-solvent led to form larger finger-like pores when the casting solution was immersed in the coagulation bath [Rahimpour *et al.*, 2008]. Also, these metal nanoparticles had strong interactions with PES/NMP, which was reflected in a significant increase in viscosity (data not shown) and was confirmed by other authors, who worked with incorporating nano-ZnO in PES structures [Shen *et al.*, 2012; Zhao *et al.*, 2015]. These effects caused a delay in the precipitation of the polymer (a decrease in the diffusion rate of water into the polymer film) and then, the existing macrovoids in the synthesized membranes were partially suppressed due to the delayed liquid-liquid demixing [Vatanpour *et al.*, 2012B; Lalia *et al.*, 2013; Sile-Yuksel *et al.*, 2014; Lin *et al.*, 2015].

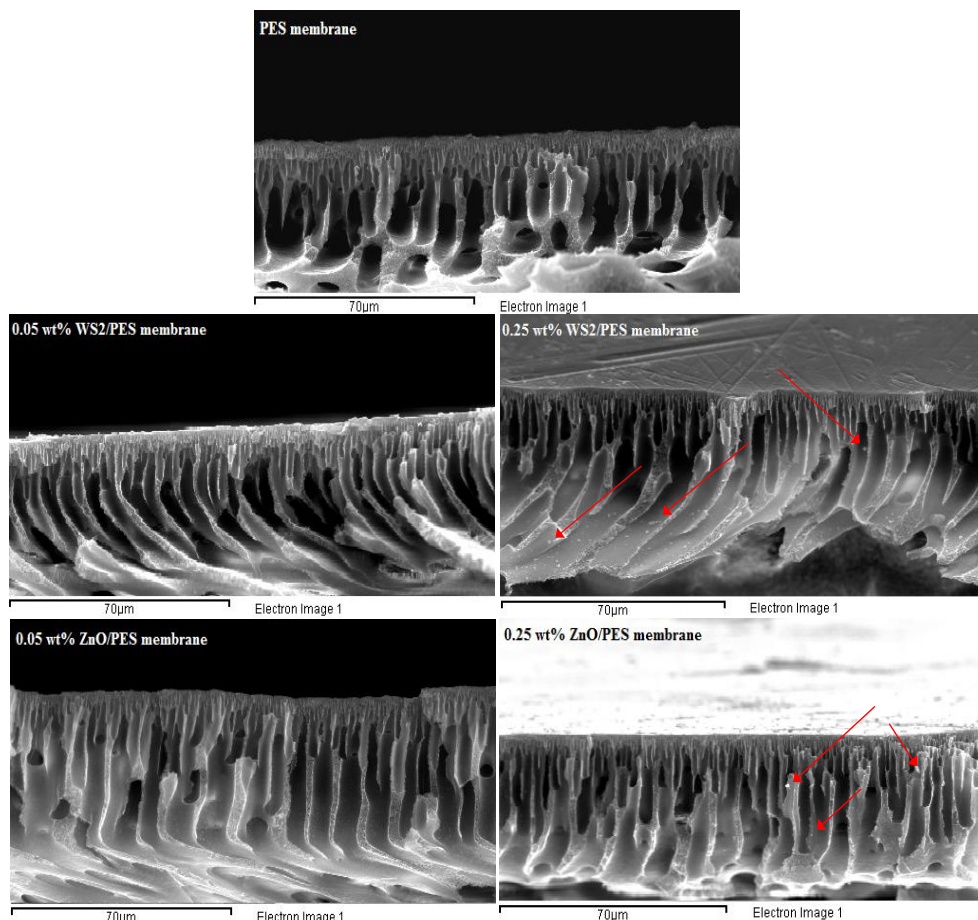


Fig.IV.8. SEM images of the cross-sections of the synthesised membranes at different concentrations of metal nanoparticles (0, 0.05 and 0.25 wt% metal nanoparticle/PES).

For all these reasons, both types of nanoparticles have the same effect in the membrane structure. However, the suppression of macrovoids in the presence of hydrophilic ZnO nanoparticles was lower in comparison with PES membranes with hydrophobic WS₂ nanoparticles. The higher affinity of nano-sized ZnO for water molecules (compared to hydrophobic WS₂ nanoparticles) suppressed the diffusion of solvent through the polymer solution due to the competitive mass transfer between ZnO and solvent, which favoured the formation of a sponge-like structure

in the sublayer and as a consequence, the presence of small macrovoids [Lin *et al.*, 2015].

These results were corroborated with the cloud point measurements for PES/NMP/water (represented as PES membrane) and (PES + metal nanoparticles)/NMP/water systems obtained by the visual titration method and presented in Fig.IV.9. It can be observed that the values obtained for PES/NMP/water system were consistent with the literature [Liu *et al.*, 1991; Barzin and Sadatnia 2008; Xu and Qiu, 2014]. If each system formed by base polymer and metal nanoparticles is considered as a pseudo single component during the initial stages of the liquid-liquid phase separation, this quaternary system can be represented as a pseudo ternary diagram and in this way, it could be possible the study of the presence of different metal nanoparticle concentrations on the control system formed by polymer/solvent/non-solvent. Irrespective of the hydrophobicity of both metal nanoparticles, the changes in the phase border curves (binodal curves) is observed in the miscibility gap, where the critical point was moved far from the polymer-solvent axis in comparison with the system without nanoparticles and therefore, the homogeneous region was enlarged and more water was needed for the precipitation of PES in these (PES + metal nanoparticles)/NMP/water systems. Thus, the presence of metal nanoparticles could absorb more water molecules and then, the system presented larger tolerance to non-solvent. Furthermore, the shift of the binodal curves in PES/metal nanoparticles membranes in the cloud point measurements indicated the membrane development by a more delayed liquid-liquid demixing in comparison with the PES/NMP/water system, resulting in large finger-like structures without the presence of macrovoids (as it was shown in Fig.IV.8) [Sadzadeh and Bhattacharjee, 2013].

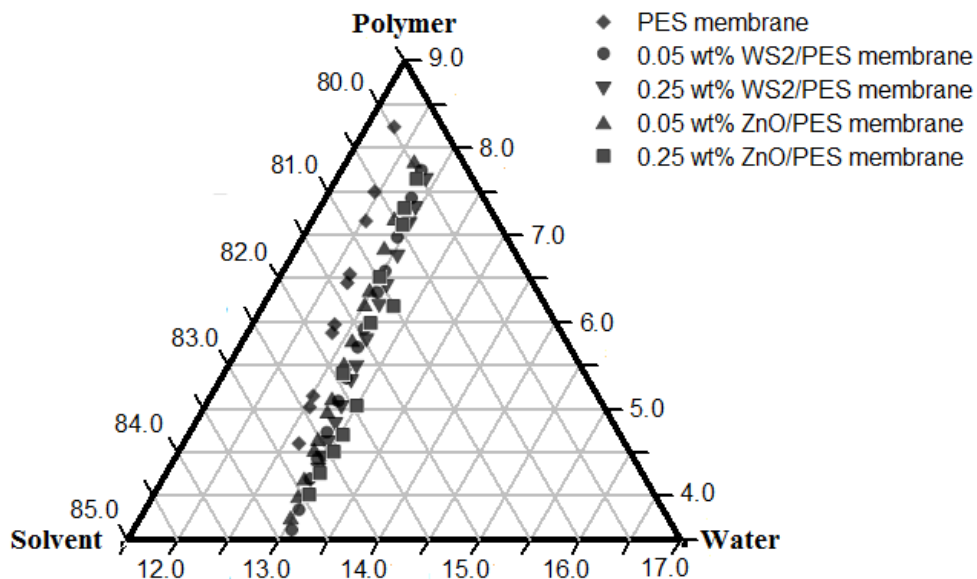


Fig.IV.9. Ternary phase diagram of PES with and without metal nanoparticles using NMP as solvent constructed based on cloud point measurements by titration method at 20 °C.

In addition, some nanoparticles trapped inside the porous sublayer can be seen in the SEM images of the synthesised membranes, especially in membranes with high concentrations of nanoparticles (marked with red arrows) due to the low dispersion of the entrapped nanoparticles at these conditions and their agglomeration in the matrix structure (see Fig.IV.8). The agglomeration of nanoparticles plays a large role in improving effectively the membrane properties. The presence of agglomerations can be principally caused by the high surface energy of the metal nanoparticles, which tend to agglomerate for diminishing their surface energy to reach a more stable state. For this reason, these agglomerations lead to a bad distribution of metal nanoparticles along both polymer structure and surface, negatively altering membrane flux and antifouling properties by changing parameters such as surface roughness and hydrophilicity [Razmjou *et al.*, 2011; Zhao *et al.*, 2015; Mobarakabad *et al.*, 2015].

Simultaneously to SEM technique, EDX analysis was performed to corroborate the presence of the different metal nanoparticles on the surface structure (the active layer). The compositions of metal nanoparticles were collected for five different samples and the average values are summarised in Tabla IV.6. The results demonstrated the presence of C,O and S for all the membranes (from the PES material) and the existence of metal nanoparticles in their corresponding membranes. When the WS₂ concentration increased in the casting solution, the presence of W and S elements in the surface structure also increased. In the case of ZnO/PES membranes, the same trend was observed where the content of Zn and O elements increased. Therefore, even if the values obtained were very small, the content of metal nanoparticles in each sample increased with its increment in the casting solution.

Tabla IV.6. EDX results for each synthesised membrane with and without metal nanoparticles by phase inversion method.

Membrane	Element				
	C wt%	S wt%	O wt%	W wt%	Zn wt%
PES	26.86 ± 0.93	2.57 ± 0.51	70.57 ± 0.67	0.00 ± 0.00	0.00 ± 0.00
0.05 wt% WS ₂ /PES	26.12 ± 0.49	3.74 ± 0.51	70.10 ± 0.91	0.04 ± 0.01	0.00 ± 0.00
0.25 wt% WS ₂ /PES	24.28 ± 1.02	5.54 ± 1.27	70.09 ± 1.61	0.09 ± 0.02	0.00 ± 0.00
0.05 wt% ZnO/PES	25.65 ± 0.99	2.90 ± 1.41	71.43 ± 0.46	0.00 ± 0.00	0.02 ± 0.01
0.25 wt% ZnO/PES	25.56 ± 0.96	2.91 ± 0.87	71.47 ± 0.95	0.00 ± 0.00	0.06 ± 0.02

In order to confirm the presence of these species on the membrane surface, ATR-FTIR analyses were performed for all the synthesised membranes. The ATR-FTIR spectra of the control PES membrane and all the (PES + metal nanoparticle) membranes are shown in Fig.IV.10. In this operating range of wavelengths, the spectra related to WS₂/PES membranes exhibited a similar ATR-FTIR spectrum to those obtained for PES membranes, except the 1151 cm⁻¹ peak which was shifted to 1148 cm⁻¹ and also, its intensity was slightly increased. These changes could be attributed to the presence of sulphur-containing groups and are in accordance with

those obtained by other researchers [Hou *et al.*, 2008]. In the case of PES membranes with ZnO nanoparticles, two new absorption bands appeared at 1660 cm^{-1} and at $3100\text{--}3600\text{ cm}^{-1}$ respectively, which could be assigned to O-H groups of adsorbed water by hydrophilic nano-sized ZnO [Zhang *et al.*, 2014; Parvizian *et al.*, 2014; Farzana and Meenakshi, 2014].

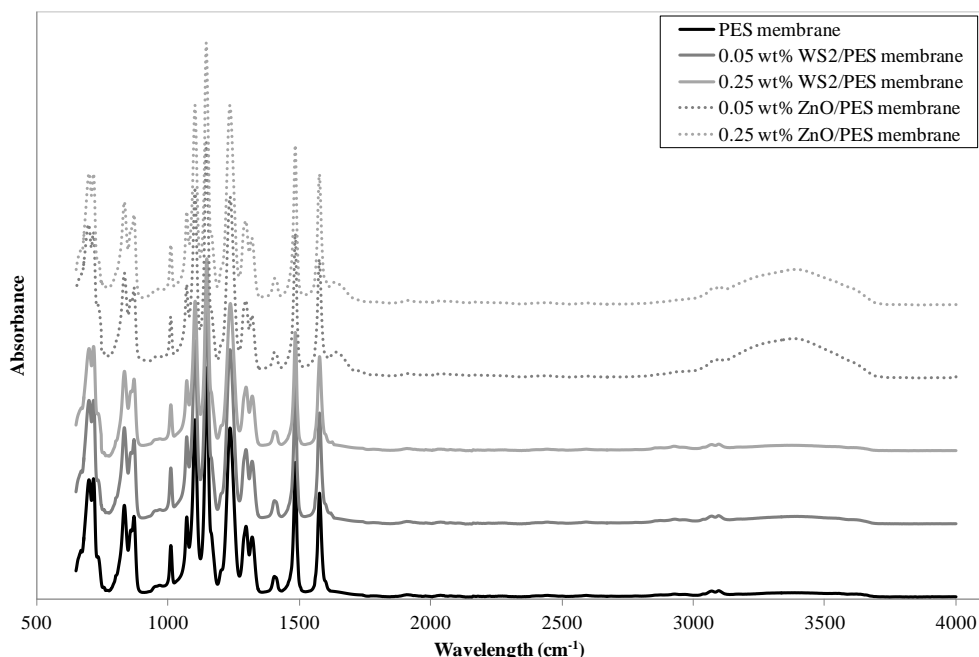


Fig.IV.10. ATR-FTIR spectra of all the membrane surfaces for different compositions of metal nanoparticles.

Fig.IV.11 provides the three-dimensional AFM images for all the synthesised membranes, both with and without metal nanoparticles. The brightest area presents the highest points of the sample surface and the dark regions illustrate valleys or sample pores. From the AFM images, it can be seen that bare PES membrane showed a smoother surface than (PES + metal nanoparticle) membranes. The presence of nanoparticles caused a surface with larger peaks and therefore, membrane roughness was increased.

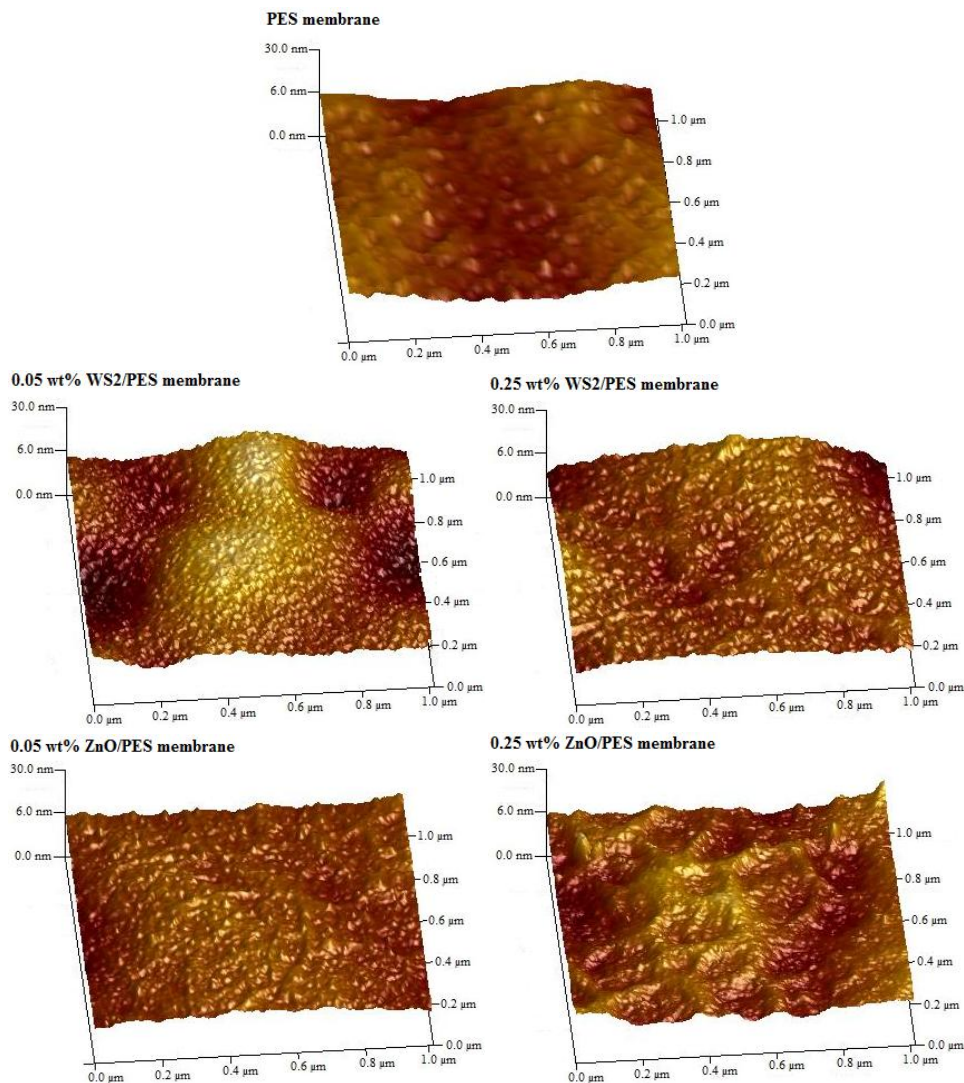


Fig.IV.11. Surface 3D AFM images of unmodified PES membrane and PES membranes modified with different concentrations of metal nanoparticles.

These results were numerically confirmed with the calculated roughness values for each membrane surface presented in Tabla IV.7. Although the roughness values were very similar in all the membranes and there were no significant differences

among them, metal nanoparticles tend to protrude at PES membrane surface during immersion-precipitation method even in ultra-low concentrations and increased the roughness values. This behaviour was observed by other researchers in previous studies [Sile-Yuksel *et al.*, 2014]. In the same way, the presence of agglomerations could be observed in PES membranes with high concentration of metal nanoparticles, especially in 0.25 wt% ZnO/PES membranes. These agglomerations are represented in the AFM image as broad hills on the membrane surface, which led to an uneven distribution of nanoparticles on the surface structure. This could negatively affect the permselective properties of the membrane [Razmjou *et al.*, 2011].

Tabla IV.7. Membrane resistance (R_m) and roughness parameters (S_a and S_q) for each synthesised membrane.

Membrane	R_m ($\cdot 10^{12} \text{ m}^{-1}$)	S_a (nm)	S_q (nm)
PES	4.162 ± 0.107	3.9 ± 0.1	5.0 ± 0.2
0.05 wt% WS ₂ /PES	3.372 ± 0.106	4.4 ± 0.1	5.7 ± 0.3
0.25 wt% WS ₂ /PES	2.630 ± 0.083	5.4 ± 0.2	6.8 ± 0.4
0.05 wt% ZnO/PES	2.456 ± 0.094	4.3 ± 0.1	5.6 ± 0.2
0.25 wt% ZnO/PES	1.413 ± 0.056	4.7 ± 0.2	5.8 ± 0.2

Water contact angle measurements are the most commonly used parameter to describe the hydrophilic character of a membrane. Fig.IV.12 shows the water contact angle measurements for the different membranes prepared. The control membrane was the least hydrophilic, as it had a water contact angle of $77.1 \pm 1.96^\circ$, which was the highest value obtained for water contact angle measurements among all the membranes tested. This value shows the semi-hydrophobic nature of PES and is in accordance with the studies of other researchers [Susanto and Ulbricht, 2011; Balta *et al.*, 2012; Garcia-Ivars *et al.*, 2014A]. As can be observed in this figure, an increasing metal nanoparticles concentration caused a decline in the contact angle values of the different membranes, indicating an increase in the

surface hydrophilicity due to the high affinity of nanoparticles for water compared to PES material. In the same way, the structural changes caused by adding metal nanoparticles may also have some influence in the contact angle results, which led to an increase in surface pore density and pore size (as will be explained in porosity and MWCO section). All these effects could cause an increase in water absorption and permeation. In addition to all these effects and due to its hydrophobic character, the improvement of the hydrophilicity in PES membranes with ultra-low WS₂ concentrations (0.05 wt% WS₂/PES ratio) could also be related the presence of small amounts of WO₃ in these WS₂ nanoparticles [Therese *et al.*, 2005; Lin *et al.*, 2013]. However, their predominant hydrophobic character appears when their concentration increased (0.25 wt% WS₂/PES ratio), which led to a slight increase in the contact angle values ($70.1 \pm 2.47^\circ$) next to those obtained for the bare PES membrane. The lowest contact angle values were obtained for ZnO/PES membranes, which nano-sized ZnO presented higher hydrophilic character than WS₂ nanoparticles. These results were consistent with the high surface area of nano-ZnO and therefore, its ability to absorb hydrophilic hydroxyl groups because a larger fraction of water could pass through the membrane structure [Shen *et al.*, 2012]. Shen *et al.* demonstrated that the presence of ZnO nanoparticles on the PES surface and in its matrix structure generated two effects: an increase in the hydrophilicity and also, an increase in the viscosity, as it was observed during the preparation of the polymer solutions [Shen *et al.*, 2012]. When the ZnO concentration increased in the membrane (from 0.05 to 0.25 wt% ZnO/PES ratio), contact angle did not change significantly which indicates that the presence of ultra-low concentrations of ZnO can notably improve the hydrophilicity of a membrane, as it has been confirmed in other studies [Balta *et al.*, 2012; Jafarzadeh *et al.*, 2015].

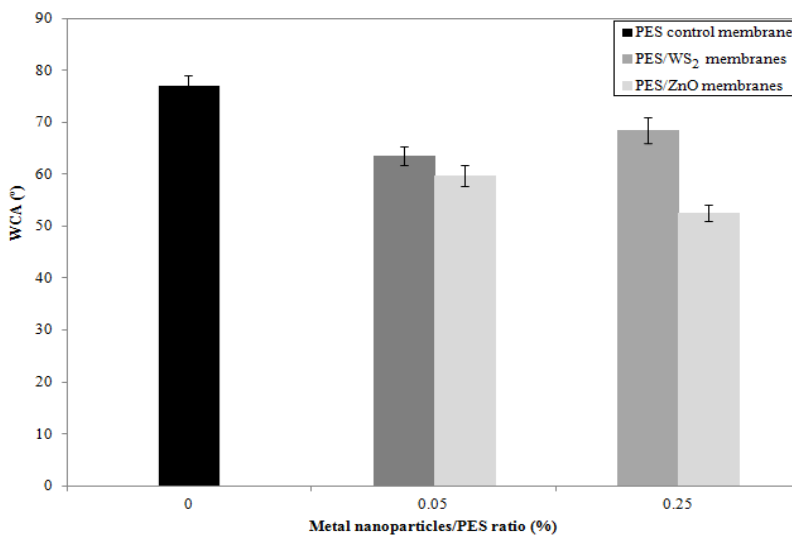


Fig.IV.12. Water contact angle (WCA) values measured for PES control membrane and PES/metal nanoparticles membranes at different metal nanoparticles/PES ratios.

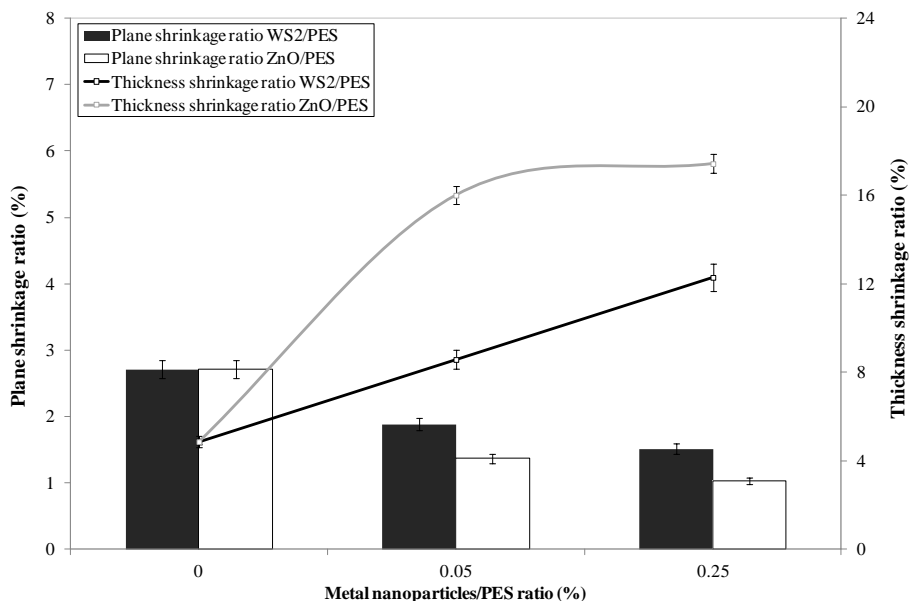


Fig.IV.13. Plane and thickness shrinkage ratios in PES membranes with different metal nanoparticle content.

Fig.IV.13 shows both plane and thickness shrinkage ratios obtained after the preparation of PES membranes with different metal nanoparticle content. During the phase separation, exchange of solvent and non-solvent takes place between the polymer solution film and the coagulation bath in which shrinkage occurs [Aerts *et al.*, 2006; Bikel *et al.*, 2010]. The polymer solution film shrinks in both the direction parallel (plane shrinkage ratio) and perpendicular (thickness shrinkage ratio) to the support. It can be observed in Fig.IV.13 that the plane shrinkage ratio is in a smaller scale than the thickness shrinkage ratio for all the synthesised membranes. These results are in accordance with the studies carried out by Finken, who demonstrated that a membrane cast on a backing material (non-woven support) could only shrink in thickness because lateral shrinkage is hindered by the strong bonding between membrane and support [Finken, 1983]. In the same way, lateral shrinkage (plane shrinkage ratio) decreased when the content of metal nanoparticle increased in the polymer solution, which could be caused by the change in viscosity of these solutions. This phenomenon opposes high resistance against lateral shrinkage because the interactions between the nonwoven support and the polymer solution with metal nanoparticles are strengthened [Aerts *et al.*, 2006]. However, thickness shrinkage increased with higher concentration of metal nanoparticle in PES solutions, especially in PES/ZnO membranes, which indicated that the mechanisms of both shrinkages (lateral and thickness shrinkage) have the same origin but their effects on the final dimensions of the membrane are different. Thickness shrinkage is the combination of the retraction of the polymer film during the casting process (before immersion) on the nonwoven support and the shrinkage caused by the precipitation of the polymer (during immersion) [Aerts *et al.*, 2006]. It can be observed that thickness shrinkage increased with the addition of metal nanoparticle due to the higher affinity of these nanoparticles for water molecules and their hindrance effect during the phase inversion process, which could cause interfacial stresses between polymer and nanoparticles and then, an increase in

membrane porosity due to the formation of interfacial pores by the shrinkage of organic phase during the demixing process [Sotto *et al.*, 2011]. The effect of thickness shrinkage on the membrane structure associated to the agglomeration of metal nanoparticles could induce the presence of macrovoids, which can be prevented by the addition of metal nanoparticles at ultra-low concentrations (see Fig.IV.8).

Fig.IV.14 shows the change in the porosity before and after the presence of metal nanoparticles in the PES matrix structure of all the synthesised membranes. The incorporation of different types and concentrations of metal nanoparticles resulted in a slight increase in the overall porosity of the membrane [Ma *et al.*, 2012], which could also be observed in SEM images because the number of fingers increased along the sublayer structure and also near to the surface. The difference between membranes with and without metal nanoparticles was remarkable after adding ultra-low contents of metal nanoparticles, where the overall porosity increased from 51 ± 0.5 % for the bare PES membranes to 56.2 ± 0.5 % for 0.05 wt% ZnO/PES membranes. At high ZnO concentration, porosity increased up to 60.5 ± 0.6 %. Similar trends but lower increases were observed when WS₂ nanoparticles were added, obtaining an overall porosity of about 55 % for both WS₂/PES membranes. These results could be related to the higher values of surface roughness in membranes with metal nanoparticles and the decrease in their water contact angle results. Higher surface roughness caused higher porosity on the membrane surface and, combined with the lower contact angle values obtained, caused an improvement in hydrophilicity [Ananth *et al.*, 2012]. This improvement further confirmed the hydrophilicity of the membrane surface and pore walls with the introduction of nano-sized metal, especially with ZnO nanoparticles.

IV.3.4.2. Filtration experiments

The effect of metal nanoparticles in the water permeability is shown in Fig.IV.14. In general, with increasing the concentration of metal nanoparticles, the water permeability increased. A strong correlation between the results obtained for both the membrane porosity and the water permeability was observed, which followed the same trend after incorporating the metal nanoparticles. When metal nanoparticles were added, a more porous membrane was formed and its skin layer could be reduced.

This effect caused a decline in the intrinsic membrane resistance (see Tabla IV.7) and then, the increase of the water permeability. Thus, an increase in the membrane porosity is directly related to the increase in water permeability [Ananth *et al.*, 2012; Lin *et al.*, 2013]. This phenomenon was remarkably reflected in membranes with ZnO nanoparticles in their composition (where the maximum permeability for water was observed at high ZnO concentration, 285.01 L/m²·h·bar), which can also be explained by the alteration of the membrane structure and the improvement in the affinity of the modified polymeric matrix for water molecules caused by high hydrophilic character of these nanoparticles [Balta *et al.*, 2012; Ananth *et al.*, 2012]. Furthermore, this increase in water permeability can be also related to the decrease in lateral shrinkage (plane shrinkage ratio) principally due to the presence of inorganic particles in the membrane structure as was reported by [Aerts *et al.*, 2006].

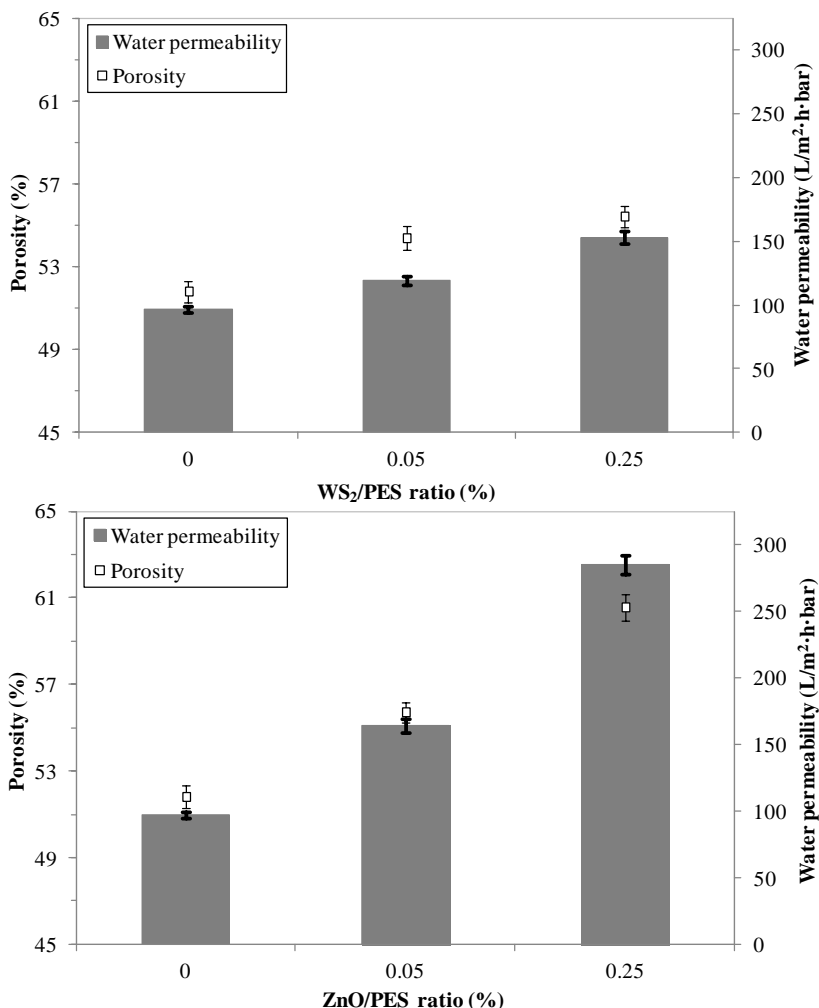


Fig.IV.14. Correlation between water permeability and porosity of the synthesised membranes.

MWCO measurements are widely used to determine the pore size of the membrane and this parameter can be defined as the molecular weight of the solute that has a rejection value of 90 %. The PEG separation curves used for measuring the MWCO of each membrane are depicted in Fig.IV.15. At the same conditions, all the synthesised membranes had a MWCO between 15000 and 23000 Da (a

solute radius between 3.67 and 4.50 nm, respectively), where the control PES membrane presented the lowest MWCO obtained. The incorporation of WS₂ nanoparticles in PES membranes had a small effect in the pore size, which increased up to 18000 Da (3.92 nm) at low concentrations and 20000 Da (4.16 nm) at high concentrations. However, the effect of nano-sized ZnO in pore size was higher, increasing this parameter up to 20000 Da (4.16 nm) at low concentrations and 23000 Da (4.50 nm) at high concentrations.

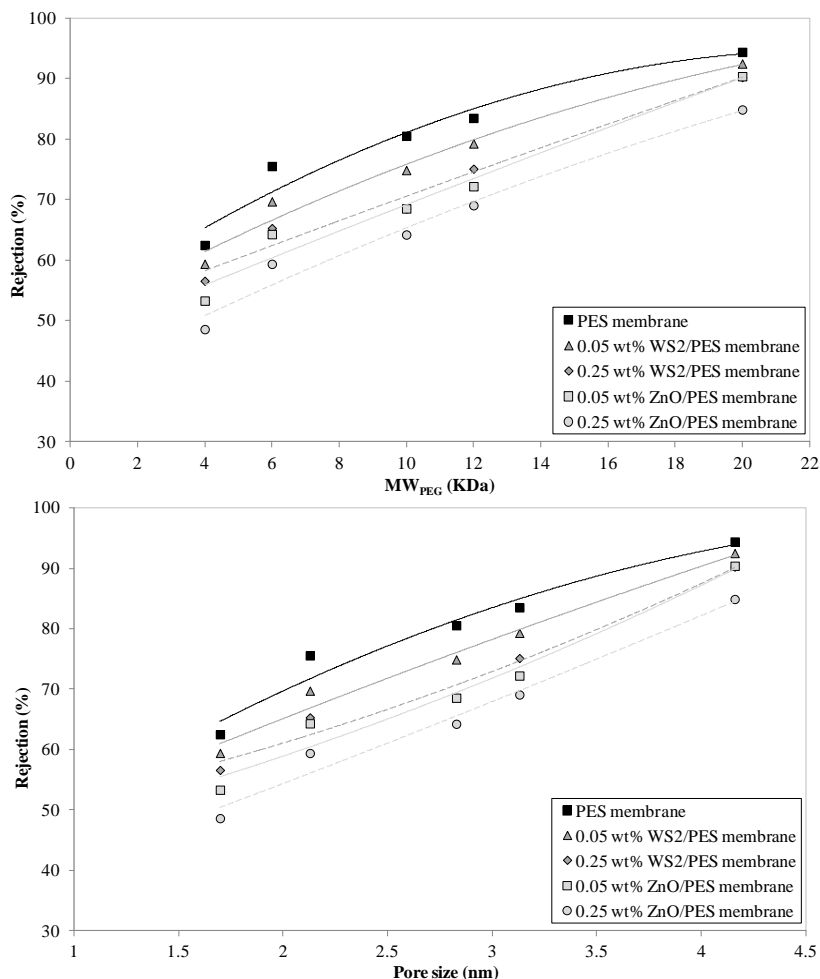


Fig.IV.15. MWCO measurement of membranes with and without metal nanoparticles in their structure using different PEG solutions at a concentration of 1 g/L.

Thus, even at ultra-low concentrations, a smaller increase in the content of metal nanoparticles slightly increased the pore size of the membrane. Although the addition of metal nanoparticles at ultra-low concentrations could cause the suppression of macrovoids inside the membrane structure, the smaller increase in the overall porosity, pore density (as it was observed in SEM images) and surface roughness had a predominant role on the membrane performance, which led to an increase in pore size in the same range. This strong relationship was also observed by other researchers [Idris *et al.*, 2007].

The rejection values of HA solutions with each synthesised membrane are shown in Fig.IV.16.

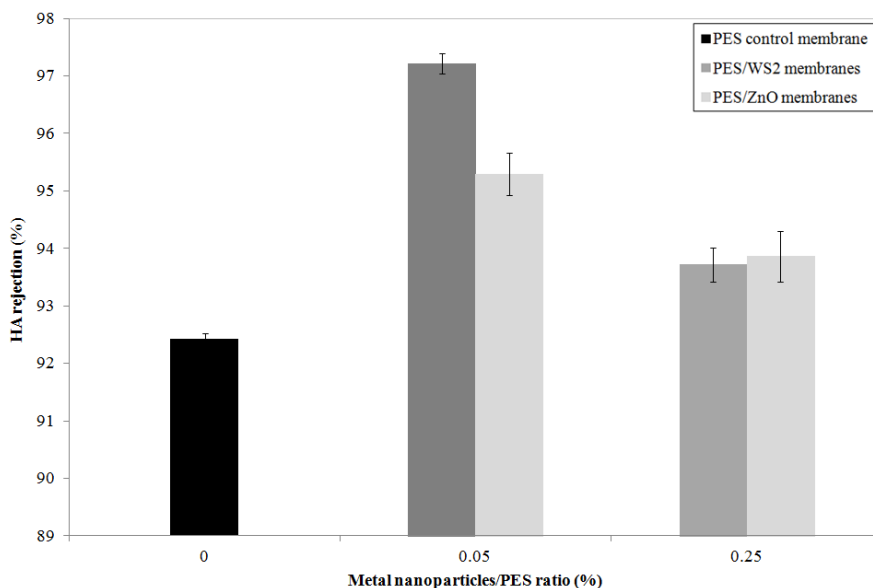


Fig.IV.16. Rejection performances at different metal nanoparticles concentrations using HA solutions at a concentration of 500 mg/L.

The rejection coefficients for the modified membranes are higher than that obtained for the control PES membrane, which implied an enhancement in HA rejection due to the incorporation of metal nanoparticles into the membrane structure and on its surface. This improvement could be better observed in PES membranes with ultra-low contents of metal nanoparticles, due to the better dispersion of the metal nanoparticles at these conditions in comparison with the worse dispersion and formed agglomerations at high content of nanoparticles.

Fig.IV.17 shows the normalised flux ratio (NFR) as a function of time during the constant pressure (2 bar) filtration of HA solutions through each synthesised membrane. The WS₂/PES membrane with the highest WS₂ content exhibited the highest flux decline (~ 37 % of NFR), which was very similar to the control PES membrane (~ 40 % of NFR). At high WS₂ concentration, the hydrophobic character of the combination WS₂/PES (as it was depicted in Fig.IV.12) played a dominant role in the membrane permselectivity and made the membrane more susceptible to fouling. Nevertheless, the PES membrane with the lowest ZnO content exhibited the lowest flux decline (~ 50 % of NFR) followed by the 0.05 wt% WS₂/PES membrane (~ 48 % of NFR). These results are an indicator that the potential application of ultra-low contents of nanoparticles (irrespective to their nature) to improve the membrane performance and its antifouling properties, because the presence of metal nanoparticles at ultra-low concentrations reduced the hydrophobic interactions between the PES membrane and the foulant HA [Balta et al., 2012; Lin *et al.*, 2013; Mobarakabad *et al.*, 2015]. This is in accordance with the water contact angle results described above. It is well known that the improvement of the membrane surface hydrophilicity inhibits the existing interactions between solute (organic matter) and membrane surface, which avoids the undesired fouling phenomena [Lin *et al.*, 2013; Li *et al.*, 2015]. However, the effect of high concentrations of metal nanoparticles in membrane performance

higher flux decline and a less selective membrane compared to membranes with ultralow content of metal nanoparticles.

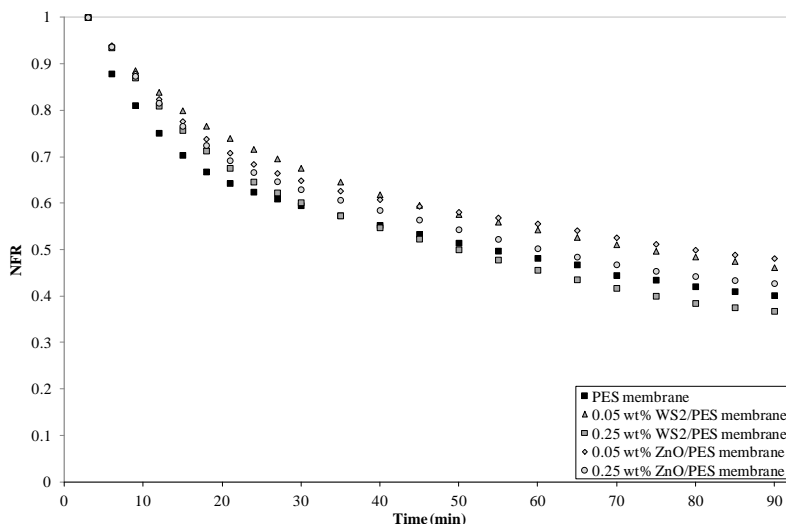


Fig.IV.17. Normalised flux ratio (NFR) of PES membranes with and without metal nanoparticles using HA solutions at a concentration of 500 mg/L. $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ and $\Delta P = 2\text{ bar}$.

IV.3.5. Conclusions

In order to determine the influence on the structure formation, intrinsic characteristics and permselective properties of a MMM prepared by NIPS method, the incorporation of nanoparticles at ultra-low concentrations in the polymer casting solution was studied. For this purpose, two metal nanoparticles of opposite hydrophobicity and characteristics (hydrophilic ZnO and hydrophobic WS₂) at two different concentrations were compared (0.05 and 0.25 wt% metal nanoparticle/PES ratio). Irrespective of the hydrophobicity of both metal nanoparticles, modified membranes showed a structural change from a channel-like structure with the presence of macrovoids to a finger-like structure with the partial or total suppression of the macrovoids (the former in the case of ZnO/PES

membranes and the latter in the case of WS₂/PES membranes), where this delay in the liquid-liquid demixing was confirmed by SEM analysis and cloud point measurements. At high concentrations of metal nanoparticles, the presence of agglomerations in the sublayer structure was observed. ATR-FTIR, EDX and AFM results demonstrated the presence of both species in the surface of the different synthesised membranes, increasing the surface roughness as well as the overall porosity of the membrane. Even at ultra-low concentrations, this last parameter (overall porosity) presented a strong relationship with the pore size and water permeability in both control and modified membranes, especially for ZnO/PES membranes where the increment was more significant. Contact angle results corroborated the improvement in the membrane hydrophilicity using both metal nanoparticles at low concentrations, which can be explained by the higher affinity of both inorganic compounds for water in comparison with the base PES material, especially for hydrophilic ZnO nanoparticles. The possible presence of WO₃ on the nano-sized WS₂ can provide more hydrophilic character to these nanoparticles. Furthermore, the addition of ultra-low concentrations of metal nanoparticles in the membrane structure significantly improved both HA rejection and antifouling properties, which confirms the improvement of the membrane hydrophilicity. Therefore, regardless of their hydrophilicity, the presence of metal nanoparticles at ultra-low concentrations can cause similar structural changes when they were added in a polymeric matrix structure.

IV.4. Referencias

Aerts, P., Genné, I., Leysen, R., Jacobs, P.A., y Vankelecom, I.F.J. (2006). “The role of the nature of the casting substrate on the properties of membranes prepared via immersion precipitation”. *Journal of Membrane Science* 283, p. 320-327.

Ahmad, A.L., Abdulkarim, A.A., Ooi, B.S., e Ismail, S. (2013). “Recent development in additives modifications of polyethersulfone membrane for flux enhancement”. *Chemical Engineering Journal* 223, p. 246-267.

Al Malek, S.A., Abu Seman, M.N., Johnson, D., y Hilal, N. (2012). “Formation and characterization of polyethersulfone membranes using different concentrations of polyvinylpyrrolidone”. *Desalination* 288, p. 31-39.

Ananth, A., Arthanareeswaran, G., y Wang, H. (2012). “The influence of tetraethylorthosilicate and polyethyleneimine on the performance of polyethersulfone membranes”. *Desalination* 287, p. 61-70.

Arsuaga, J.M., Sotto, A., del Rosario, G., Martínez, A., Molina, S., Teli, S.B., y de Abajo, J. (2013). “Influence of the type, size, and distribution of metal oxide particles on the properties of nanocomposite ultrafiltration membranes”. *Journal of Membrane Science* 428, p. 131-141.

Baker, R.W. (2004). *Membrane technology and applications*. 2ª Edición. Reino Unido: John Wiley & Sons, Ltd. Chichester.

Balta, S., Sotto, A., Luis, P., Benea, I., Van der Bruggen, B., y Kim, J. (2012). “A new outlook on membrane enhancement with nanoparticles: the alternative of ZnO”. *Journal of Membrane Science* 389, p. 155-161.

Barredo-Damas, S., Alcaina-Miranda, M.I., Iborra-Clar, M.I., y Mendoza-Roca, J.A. (2012). “Application of tubular ceramic ultrafiltration membranes for the

treatment of integrated textile wastewaters”. *Chemical Engineering Journal* 192, p. 211-218.

Barth, C., Gonçalves, M.C., Pires, A.T.N., Roeder, J., y Wolf, B.A. (2000). “Asymmetric polysulfone and polyethersulfone membranes: effects of thermodynamic conditions during formation on their performance” *Journal of Membrane Science* 169, p. 287-299.

Barzin, J., y Sadatnia, B. (2008). “Correlation between macrovoid formation and the ternary phase diagram for polyethersulfone membranes prepared from two nearly similar solvents”. *Journal of Membrane Science* 325, p. 92-97.

Basri, H., Ismail, A.F., y Aziz, M. (2012). “Microstructure and anti-adhesion properties of PES/TAP/Ag hybrid ultrafiltration membrane”. *Desalination* 287, p. 71-77.

Bikel, M., Pünt, I.G.M., Lammertink, R.G.H., y Wessling, M. (2010). “Shrinkage effects during polymer phase separation on microfabricated molds”. *Journal of Membrane Science* 347, p. 141-149.

Boom, R.M., Van den Boomgaard, Th., y Smolders, C.A. (1994). “Mass transfer and thermodynamics during immersion precipitation for a two-polymer system. Evaluation with the system PES-PVP-NMP-water”. *Journal of Membrane Science* 90, p. 231-249.

Boom, R.M., Wienk, I.M., Van den Boomgaard, Th., y Smolders, C.A. (1992). “Microstructures in phase inversion membranes. Part 2. The role of a polymeric additive”. *Journal of Membrane Science* 73, p. 277-292.

Chakrabarty, B., Ghoshal A.K., y Purkait, M.K. (2008). “Effect of molecular weight of PEG on membrane morphology and transport properties”. *Journal of Membrane Science* 309, p. 209-221.

Chellaram, C., Murugaboopathi, G., John, A.A., Sivakumar, R., Ganesan, S., Krithika, S., y Priya, G. (2014). “Significance of Nanotechnology in Food Industry”. *APCBEE Procedia* 8, p. 109-113.

Cho, Y.H., Kim, H.W., Nam, S.Y., y Park, H.B. (2011). “Fouling-tolerant polysulfone-poly(ethylene oxide) random copolymer ultrafiltration membranes”. *Journal of Membrane Science* 379, p. 296-306.

Chung, T.S., Chan, S.S., Wang, R., Lu, Z., y He, C. (2003). “Characterization of permeability and sorption in Matrimid/C60 mixed matrix membranes”. *Journal of Membrane Science* 211, p. 91-99.

Corbatón-Báguena, M.J., Vincent-Vela, M.C., Álvarez-Blanco, S., y Lora-García, J. (2013). “Analysis of two ultrafiltration fouling models and estimation of model parameters as a function of operational conditions”. *Transport and Porous Media* 99, p. 391-411.

Costa, A., y de Pinho, M.N. (2005). “Effect of membrane pore size and solution chemistry on the ultrafiltration of humic substances solutions”. *Journal of Membrane Science* 255, p. 49-56.

Costa, C.M., Gómez-Ribelles, J.L., Lanceros-Méndez, S., Appetecchi, G.B., y Scrosati, B. (2014). “Poly(vinylidene fluoride)-based, co-polymer separator electrolyte membranes for lithium-ion battery systems”. *Journal of Power Sources* 245, p. 779-786.

Daraei, P., Madaeni, S.S., Ghaemi, N., Khadivi, M.A., Astinchap, B., y Moradian, R. (2013). “Fouling resistant mixed matrix polyethersulfone membranes blended with magnetic nanoparticles: Study of magnetic field induced casting”. *Separation and Purification Technology* 109, p. 111-121.

Darvishmanesh, S., Jansen, J.C., Tasselli, F., Tocci, E., Luis, P., Degrève, J., Drioli, E., y Van der Bruggen, B. (2011). “Novel polyphenylsulfone membrane for

potential use in solvent nanofiltration”. *Journal of Membrane Science* 379, p. 60-68.

Das, I., y Gupta, S.K. (2005). “Polyethylene glycol degradation by UV irradiation”. *Indian Journal of Chemistry - Section A Inorganic, Physical, Theoretical and Analytical Chemistry* 44, p. 1355-1358.

Dehkordi, F.S., Pakizeh, M., y Namvar-Mahboub, M. (2015). “Properties and ultrafiltration efficiency of cellulose acetate/organically modified Mt (CA/OMMt) nanocomposite membrane for humic acid removal”. *Applied Clay Science* 105-106, p. 178-185.

Di Luccio, M., Nobrega, R., y Borges, C.P. (2000) “Microporous anisotropic phase inversion membranes from bisphenol-A polycarbonate: study of a ternary system”. *Polymer* 41, p. 4309-4315.

Farzana, M.H., y Meenakshi, S. (2014). “Visible light-driven photoactivity of zinc oxide impregnated chitosan beads for the detoxification of textile dyes”. *Applied Catalysis A: General*, <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcata.2014.12.034>

Feng, C., Wang, R., Shi, B., Li, G., y Wu, Y. (2006). “Factors affecting pore structure and performance of poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoro propylene) asymmetric porous membrane”. *Journal of Membrane Science* 277, p. 55-64.

Finken, H. (1983). “Bentonite-stabilized CDA/CTA membranes. I. Improved long-term transport properties”. *Desalination* 48, 207-221.

García-Ivars, J., Alcaina-Miranda, M.I., Iborra-Clar, M.I., Mendoza-Roca, J.A., y Pastor-Alcañiz, L. (2014). “Enhancement in hydrophilicity of different polymer phase-inversion ultrafiltration membranes by introducing PEG/Al₂O₃ nanoparticles”. *Separation and Purification Technology* 128, p. 45-57.

Guillen, G.R., Pan, Y., Li, M., y Hoek, E.M.V. (2011). "Preparation and characterization of membranes formed by nonsolvent induced phase separation: a review". *Industrial & Engineering Chemistry Research* 50, p. 3798-3817.

Homayoonfal, M., Mehmia, M.R., Shariaty-Niassar, M., Akbari, A., Ismail, A.F., y Matsuura T. (2014). "A comparison between blending and surface deposition methods for the preparation of iron oxide/polysulfone nanocomposite membranes". *Desalination* 354, p. 125-142.

Hong, J., y He, Y. "Polyvinylidene fluoride ultrafiltration membrane blended with nano-ZnO particle for photo-catalysis self-cleaning". *Desalination* 332, p. 67-75.

Hosseini, S.M., Rafiei, S., Hamidi, A.R., Moghadassi, A.R., y Madaeni, S.S. (2014). "Preparation and electrochemical characterization of mixed matrix heterogeneous cation exchange membranes filled with zeolite nanoparticles: ionic transport property in desalination". *Desalination* 351, p. 138-144.

Hou, X., Deem, P.T., y Choy, K.L. (2012). "Hydrophobicity study of polytetrafluoroethylene nanocomposite films". *Thin Solid Films* 520, p. 4916-4920.

Hou, X., Shan, C.X., y Choy, K.L. (2008). "Microstructures and tribological properties of PEEK-based nanocomposite coatings incorporating inorganic fullerene-like nanoparticles". *Surface and Coatings Technology* 202, p. 2287-2291.

Idris, A., Zain, N.M., y Noordin, M.Y. (2007) "Synthesis, characterization and performance of asymmetric polyethersulfone (PES) ultrafiltration membranes with polyethylene glycol of different molecular weights as additives". *Desalination* 207, p. 324-339.

Jafarzadeh, Y., Yegani, R., y Sedaghat, M. (2015). "Preparation, characterization and fouling analysis of ZnO/polyethylene hybrid membranes for collagen separation". *Chemical Engineering Research and Design* 94, p. 417-427.

James, D., y Zubkov, T. (2013). "Photocatalytic properties of free and oxide-supported MoS₂ and WS₂ nanoparticles synthesized without surfactants". *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 262, p. 45-51.

Jayalakshmi, A., Rajesh, S., Senthilkumar, S., y Mohan, D. (2012). "Epoxy functionalized poly(ether-sulfone) incorporated cellulose acetate ultrafiltration membrane for the removal of chromium ions". *Separation and Purification Technology* 90, p. 120-132.

Jones, C.D., Fidalgo, M., Wiesner, M.R., y Barron, A.R. (2001). "Alumina ultrafiltration membranes derived from carboxylate-alumoxane nanoparticles". *Journal of Membrane Science* 193, p. 175-184.

Karim, M.R., Rahman, M.A., Miah, M.A.J., Ahmad, H., Yanagisawa, M., y Ito, M. (2011). "Synthesis of γ -alumina particles and surface characterization". *The Open Colloid Science Journal* 4, p. 32-36.

Khan, M.M., Filiz, V., Bengtson, G., Shishatskiy, S., Rahman, M.M., Lillepaerg, J., y Abetz, V. (2013). "Enhanced gas permeability by fabricating mixed matrix membranes of functionalized multiwalled carbon nanotubes and polymers of intrinsic microporosity (PIM)". *Journal of Membrane Science* 436, p. 109-120.

Kiadeni, A.D., Rahimpour, A., Jahanshahi, M., y Ghoreyshi, A.A. (2015). "Novel carbon nano-fibers (CNF)/polysulfone (PSf) mixed matrix membranes for gas separation". *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 22, p. 199-207.

Kim, I.C., Lee, K.H., y Tak, T.M. (2001). "Preparation and characterization of integrally skinned uncharged polyetherimide asymmetric nanofiltration membrane". *Journal of Membrane Science* 183, p. 235-247.

Kim, J., y Van der Bruggen, B. (2010). "The use of nanoparticles in polymeric and ceramic membrane structures: review of manufacturing procedures and

performance improvement for water treatment”. *Environmental Pollution* 158, p. 2335-2349.

Kim, J.H., y Lee, K.H. (1998). “Effect of PEG additive on membrane formation by phase inversion”. *Journal of Membrane Science* 138, p. 153-163.

Kim, Y., Rana, D., Matsuura, T., y Chung, W.J. (2009), “Influence of surface modifying macromolecules on the surface properties of poly(ether sulfone) ultra-filtration membranes”. *Journal of Membrane Science* 338, p. 84-91.

Kimmerle, K., y Strathmann, H. (1990). “Analysis of the structure-determining process of phase inversion membranes”. *Desalination* 79, p. 283-302.

Lalia, B.S., Kochkodan, V., Hashaikeh, R., y Hilal, N. (2013). “A review on membrane fabrication: structure, properties and performance relationship”. *Desalination* 326, p. 77-95.

Lau, W.W.Y., Guiver, M.D., y Matsuura, T. (1991). “Phase separation in polysulfone/solvent/water and polyethersulfone/solvent/water systems”. *Journal of Membrane Science* 59, p. 219-227.

Leo, C.P., Cathie Lee, W.P., Ahmad, A.L., y Mohammad, A.W. (2012). “Polysulfone membranes blended with ZnO nanoparticles for reducing fouling by oleic acid”. *Separation and Purification Technology* 89, p. 51-56.

Li, J.H., Yan, B.F., Shao, X.S., Wang, S.S., Tian, H.Y., y Zhang, Q.Q. (2015). “Influence of Ag/TiO₂ nanoparticle on the surface hydrophilicity and visible-light response activity of polyvinylidene fluoride membrane”. *Applied Surface Science* 324, p. 82-89.

Li, L.H., Deng, J.C., Deng, H.R., Liu, Z.L., y Xin, L. (2010). “Synthesis and characterization of chitosan/ZnO nanoparticle composite membranes”. *Carbohydrate Research* 345, p. 994-998.

Li, Y., Zhang, H., Zhang, H., Cao, J., Xu, W., y Li, X. (2014). “Hydrophilic porous poly(sulfone) membranes modified by UV-initiated polymerization for vanadium flow battery application”. *Journal of Membrane Science* 454, p. 478-487.

Li, Y.S., Yan, L., Xiang, C.B., y Hong, L.J. (2006). “Treatment of oily wastewater by organic-inorganic composite tubular ultrafiltration (UF) membranes”. *Desalination* 196, p. 76-83.

Lin, J., Ye, W., Zhong, K., Shen, J., Jullok, N., Sotto, A., y Van der Bruggen, B. (2015). “Enhancement of polyethersulfone (PES) membrane doped by monodisperse Stöber silica for water treatment”. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, <http://dx.doi.org/10.1016/j.cep.2015.03.011>.

Lin, J., Zhang, R., Ye, W., Jullok, N., Sotto, A., y Van der Bruggen, B. (2013). “Nano-WS₂ embedded PES membrane with improved fouling and permselectivity”. *Journal of Colloid Interface Science* 396, p. 120-128.

Liu, F., Moghareh Abed, M.R., y Li, K. (2011). “Preparation and characterization of poly(vinylidene fluoride) (PVDF) based ultrafiltration membranes using nano γ -Al₂O₃”. *Journal of Membrane Science* 366, p. 97-103.

Liu, M., Wei, Y.M., Xu, Z.L., Guo, R.Q., y Zhao, L.B. (2013). “Preparation and characterization of polyethersulfone microporous membrane via thermally induced phase separation with low critical solution temperature system”. *Journal of Membrane Science* 437, p. 169-178.

Liu, Y., Koops, G.H., y Strathmann, H. (2003). “Characterization of morphology controlled polyethersulfone hollow fiber membranes by the addition of polyethylene glycol to the dope and bore liquid solution”. *Journal of Membrane Science* 223, p. 187-199.

Lohokare, H., Bhole, Y., Taralkar, S., y Kharul, U. (2011). “Poly(acrylonitrile) based ultrafiltration membranes: Optimization of preparation parameters”. *Desalination* 282, p. 46-53.

Luo, F., Zhang, J., Wang, X.L., Cheng, J.F., y Xu, Z.J. (2002). “Formation of hydrophilic EAA copolymer microporous membranes via thermally induced phase separation”. *Acta Polymerica Sinica*, p. 566-571.

Ma, J., Wang, Z., Pan, M., y Guo, Y. (2009). “A study on the multifunction of ferrous chloride in the formation of poly(vinylidene fluoride) ultrafiltration membranes”. *Journal of Membrane Science* 341, p. 214-224.

Ma, Y., Shi, F., Ma, J., Wu, M., Zhang, J., y Gao, C. (2011). “Effect of PEG additive on the morphology and performance of polysulfone ultrafiltration membranes”. *Desalination* 272, p. 51-58.

Ma, Y., Shi, F., Wang, Z., Wu, M., Ma, J., y Gao, C. (2012). “Preparation and characterization of PSf/clay nanocomposite membranes with PEG 400 as a pore forming additive”. *Desalination* 286, p. 131-137.

Maximous, N., Nakhla, G., Wan, W., y Wong, K. (2009). “Preparation, characterization and performance of Al₂O₃/PES membrane for wastewater filtration”. *Journal of Membrane Science* 341, p. 67-75.

Maximous, N., Nakhla, G., Wan, W., y Wong, K. (2010A). “Performance of a novel ZrO₂/PES membrane for wastewater filtration”. *Journal of Membrane Science* 352, p. 222-230.

Maximous, N., Nakhla, G., Wong, K., y Wan, W. (2010B). “Optimization of Al₂O₃/PES membranes for wastewater filtration”. *Separation and Purification Technology* 73, p. 294-301.

Maximous, N., Nakhla, G., Wan, W., y Wong, K. (2010C). “Effect of the metal oxide particle distributions on modified PES membranes characteristics and performance”. *Journal of Membrane Science* 361, p. 213-222.

Meireles, M., Bessieres, A., Rogissart, I., Aimar, P., y Sanchez V. (1995). “An appropriate molecular size parameter for porous membranes calibration”. *Journal of Membrane Science* 103, p. 105-115.

Mobarakabad, P., Moghadassi, A.R., y Hosseini, S.M. (2015). “Fabrication and characterization of poly(phenylene ether-ether sulfone) based nanofiltration membranes modified by titanium dioxide nanoparticles for water desalination”. *Desalination* 365, p. 227-233.

Mosqueda-Jimenez, D.B., Narbaitz, R.M., Matsuura, T., Chowdhury, G., Pleizier, G., y Santerre, J.P. (2004). “Influence of processing conditions on the properties of ultrafiltration membranes”. *Journal of Membrane Science* 231, p. 209-224.

Mulder, M. (2003). *Basic principles of membrane technology*. 3ª Edición. Holanda: Kluwer Academic, Dordrecht.

Ng, L.Y., Mohammad, A.W., Leo, C.P., y Hilal, N. (2013). “Polymeric membranes incorporated with metal/metal oxide nanoparticles: a comprehensive review”. *Desalination* 308, p. 15-33.

Ochoa, N.A., Masuelli, M., y Marchese, J. (2003). “Effect of hydrophilicity on fouling of an emulsified oil wastewater with PVDF/PMMA membranes”. *Journal of Membrane Science* 226, p. 203-211.

Parvizian, F., Hosseini, S.M., Hamidi, A.R., Madaeni, S.S., y Moghadassi, A.R. (2014). “Electrochemical characterization of mixed matrix nanocomposite ion exchange membrane modified by ZnO nanoparticles at different electrolyte

conditions pH/concentration”. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 45, p. 2878-2887.

Platt, S., Mauramo, M., Butylina, S., y Nyström, M. (2002). “Retention of PEGs in cross-flow ultrafiltration through membranes”. *Desalination* 149, p. 417-422.

Qiu, S., Wu, L.G., Pan, X.J., Zhang, L., Chen, H.L., y Gao, C.J. (2009). “Preparation and properties of functionalized carbon nanotube/PSF blend ultrafiltration membranes”. *Journal of Membrane Science* 342, p. 165-172.

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

Rahimpour, A., Madaeni, S.S., Taheri, A.H., y Mansourpanah, Y. (2008). “Coupling TiO₂ nanoparticles with UV irradiation for modification of polyethersulfone ultrafiltration membranes”. *Journal of Membrane Science* 313, p. 158-169.

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”. *Journal of Membrane Science* 360, p. 371-379.

Razmjou, A., Mansouri, J., y Chen, V. (2011). “The effects of mechanical and chemical modification of TiO₂ nanoparticles on the surface chemistry, structure and fouling performance of PES ultrafiltration membranes”. *Journal of Membrane Science* 378, p. 73-84.

Reuvers, A.J., Van den Berg, J.W.A., y Smolders, C.A. (1987A). “Formation of membranes by means of immersion precipitation. Part I. A model to describe mass

transfer during immersion precipitation”. *Journal of Membrane Science* 34, p. 45-65.

Reuvers, A.J., y Smolders, C.A. (1987B). “Formation of membranes by means of immersion precipitation. Part II. The mechanism of formation of membranes prepared from the system CA/acetone/water”. *Journal of Membrane Science* 34, p. 67-86.

Rezaei, M., Ismail, A.F., Bakeri, G., Hashemifard, S.A., y Matsuura, T. (2015). “Effect of general montmorillonite and Cloisite 15A on structural parameters and performance of mixed matrix membranes contactor for CO₂ absorption”. *Chemical Engineering Journal* 260, p. 875-885.

Rohani, R., Hyland, M., y Patterson, D. (2011). “A refined one-filtration method for aqueous based nanofiltration and ultrafiltration membrane molecular weight cut-off determination using polyethylene glycols”. *Journal of Membrane Science* 382, p. 278-290.

Sadrzadeh, M., y Bhattacharjee, S. (2013). “Rational design of phase inversion membranes by tailoring thermodynamics and kinetics of casting solution using polymer additives”. *Journal of Membrane Science* 441, p. 31-44.

Saleh, T.A., y Gupta, V.K. (2012). “Synthesis and characterization of alumina nano-particles polyamide membrane with enhanced flux rejection performance”. *Separation and Purification Technology* 89, p. 245-251.

Saljoughi, E., Amirilargani, M., y Mohammadi, T. (2010). “Effect of PEG additive and coagulation bath temperatura on the morphology, permeability and termal/chemical stability of asymmetric CA membranes”. *Desalination* 262, p. 72-78.

Santos-Magalhães, N.S., y Furtado-Mosqueira, V.C. (2010). “Nanotechnology applied to the treatment of malaria”. *Advanced Drug Delivery Reviews* 62, p. 560-575.

Shaban, M., Abdallah, H., Said, L., Hamdy, H.S., y Khalek, A.A. (2015). “Titanium dioxide nanotubes embedded mixed matrix PES membranes characterization and membrane performance”. *Chemical Engineering Research and Design* 95, p. 307-316.

Shen, L., Bian, X., Lu, X., Shi, L., Liu, Z., Chen, L., Hou, Z., y Fan, K. (2012). “Preparation and characterization of ZnO/polyethersulfone (PES) hybrid membranes”. *Desalination* 293, p. 21-29.

Shi, Q., Su, Y., Zhao, W., Li, C., Hu, Y., Jiang, Z., y Zhu, S. (2008). “Zwitterionic polyethersulfone ultrafiltration membrane with superior antifouling property”. *Journal of Membrane Science* 319, p. 271-278.

Shieh, L., Chung, T.S., Wang, R., Srinivasan, M.P., y Paul, D.R. (2001). “Gas separation performance of poly(4-vinylpyridine)/polyetherimide composite hollow fibers”. *Journal of Membrane Science* 182, p. 111-123.

Sile-Yuksel, M., Tas, B., Koseoglu-Imer, D.Y., y Koyuncu, I. (2014). “Effect of silver nanoparticle (AgNP) location in nanocomposite membrane matrix fabricated with different polymer type on antibacterial mechanism”. *Desalination* 347, p. 120-130.

Singh, S., Khulbe, K.C., Matsuura, T., y Ramamurthy P. (1998). “Membrane characterization by solute transport and atomic force microscopy”. *Journal of Membrane Science* 142, p. 111-127.

Sinha, M.K., y Purkait, M.K. (2013). “Increase in hydrophilicity of polysulfone membrane using polyethylene glycol methyl ether”. *Journal of Membrane Science* 437, p. 7-16.

Sivakumar, M., Mohan, D.R., y Rangarajan, R. (2006). "Studies on cellulose acetate-polysulfone ultrafiltration membranes II. Effect of additive concentration". *Journal of Membrane Science* 268, p. 208-219.

Smolders, C.A., Reuvers, A.J., Boom, R.M., Wienk, I.M. (1992). "Microstructures in phase-inversion membranes. Part 1. Formation of macrovoids". *Journal of Membrane Science* 73, p. 259-275.

Sotto, A., Boromand, A., Zhang, R., Luis, P., Arsuaga, J.M., Kim, J., y Van der Bruggen, B. (2011). "Effect of nanoparticle aggregation at low concentrations of TiO₂ on the hydrophilicity, morphology, and fouling resistance of PES-TiO₂ membranes". *Journal of Colloid and Interface Science* 363, p. 540-550.

Su, Y., Li, C., Zhao, W., Shi, Q., Wang, H., Jiang, Z., y Zhu, S. (2008). "Modification of polyethersulfone ultrafiltration membranes with phosphorylcholine copolymer can remarkably improve the antifouling and permeation properties". *Journal of Membrane Science* 322, p. 171-177.

Susanto, H., y Ulbricht, M. (2007). "Photografted thin polymer hydrogel layers on PES ultrafiltration membranes: characterization, stability, and influence on separation performance". *Langmuir* 23, p. 7818-7830.

Susanto, H., y Ulbricht, M. (2009). "Characteristics, performance and stability of polyethersulfone ultrafiltration membranes prepared by phase separation method using different macromolecular additives". *Journal of Membrane Science* 327, p. 125-135.

Therese, H.A., Li, J., Kolb, U., y Tremel, W. (2005). "Facile large scale synthesis of WS₂ nanotubes from WO₃ nanorods prepared by a hydrothermal route". *Solid State Science* 7, p. 67-72.

Tran, A.T.T., Patterson, D.A., y James, B.J. (2012). “Investigating the feasibility of using polysulfone-montmorillonite composite membranes for protein adsorption”. *Journal of Food Engineering* 112, p. 38-49.

Vatanpour, V., Madaeni, S.S., Moradian, R., Zinadini, S., y Astinchap, B. (2012A). “Novel antifouling nanofiltration polyethersulfone membrane fabricated from embedding TiO₂ coated multiwalled carbon nanotubes”. *Separation and Purification Technology* 90, p. 69-82.

Vatanpour, V., Madaeni, S.S., Rajabi, L., Zinadini, S., y Derakhshan, A.A. (2012B). “Boehmite nanoparticles as a new nanofiller for preparation of antifouling mixed matrix membranes”. *Journal of Membrane Science* 401-402, p. 132-143.

Vikingsoon, L., Claessens, B., Gómez-Tejedor, J.A., Gallego-Ferrer, G., y Gómez-Ribelles, J.L. (2015). “Relationship between micro-porosity, water permeability and mechanical behaviour in scaffolds for cartilage engineering”. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials* 48, p. 60-69.

Wang, D.M., y Lai, J.Y. (2013). “Recent advances in preparation and morphology control of polymeric membranes formed by nonsolvent induced phase separation”. *Current Opinion in Chemical Engineering* 2, p. 229-237.

Wang, X.M., Li, X.Y., y Shih, K. (2011). “In situ embedment and growth of anhydrous and hydrated aluminium oxide particles on polyvinylidene fluoride (PVDF) membranes”. *Journal of Membrane Science* 368, p. 134-143.

Wienk, I.M., Boom, R.M., Beerlage, M.A.M., Bulte, A.M.W., Smolders, C.A., y Strathmann, H. (1996). “Recent advances in the formation of phase inversion membranes made from amorphous or semi-crystalline polymers”. *Journal of Membrane Science* 113, p. 361-371.

Wongchitphimon, S., Wang, R., Jiratananon, R., Shi, L., y Loh, C.H. (2011). “Effect of polyethylene glycol (PEG) as an additive on the fabrication of polyvinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene (PVDF-HFP) asymmetric microporous hollow fiber membranes”. *Journal of Membrane Science* 369, p. 329-338.

Wu, G., Gan, S., Cui, L., y Xu Y. (2008). “Preparation and characterization of PES/TiO₂ composite membranes”. *Applied Surface Science* 254, 7080-7086.

Xu, J., y Bhattacharyya, D. (2007). “Fe/Pd nanoparticle immobilization in microfiltration membrane pores: synthesis, characterization, and application in the dechlorination of polychlorinated biphenyls”. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 46, p. 2348-2359.

Xu, L., y Qiu, F. (2014). “Simultaneous determination of three Flory-Huggins interaction parameters in polymer/solvent/nonsolvent systems by viscosity and cloud point measurements”. *Polymer* 55, p. 6795-6802.

Yan, L., Li, Y.S., Xiang, C.B., y Xiandia, S. (2006). “Effect of nano-sized Al₂O₃-particle addition on PVDF ultrafiltration membrane performance”. *Journal of Membrane Science* 276, p. 162-167.

Yan, L., Li, Y.S., y Xiang, C.B. (2005). “Preparation of poly(vinylidene fluoride) (PVDF) ultrafiltration membrane modified by nano-sized alumina (Al₂O₃) and its antifouling research”. *Polymer* 46, p. 7701-7706.

Yang, H.L., Lin, J.C.T., y Huang, C. (2009). “Application of nanosilver surface modification to RO membrane and spacer for mitigating biofouling in seawater desalination”. *Water Research* 43, p. 3777-3786.

Yoshida, W., y Cohen, Y. (2003). “Topological AFM characterization of graft polymerized silica membranes”. *Journal of Membrane Science* 215, p. 249-264.

Yu, L.Y., Shen, H.M., y Xu, Z.L. (2009). “PVDF-TiO₂ composite hollow fiber ultrafiltration membranes prepared by TiO₂ sol-gel method and blending method”. *Journal of Applied Polymer Science* 113, p. 1763-1772.

Yu, S., Zuo, X., Bao, R., Xu, X., Wang, J., y Xu, J. (2009). “Effect of SiO₂ nanoparticle addition on the characteristics of a new organic-inorganic hybrid membrane”. *Polymer* 50, p. 553-559.

Yuliwati, E., Ismail, A.F., Matsuura, T., Kassim, M.A., y Abdullah, M.S. (2011). “Effect of modified PVDF hollow fiber submerged ultrafiltration membrane for refinery wastewater treatment”. *Desalination* 283, p. 214-220.

Zarbin, M.A., Montemagno, C., Leary, J.F., y Ritch, R. (2010). “Nanotechnology in ophthalmology”. *Canadian Journal of Ophthalmology* 45, p. 457-476.

Zhang, X., Wang, Y., Liu, Y., Xu, J., Han, Y., y Xu, X. (2014). “Preparation, performances of PVDF/ZnO hybrid membranes and their applications in the removal of copper ions”. *Applied Surface Science* 316, p. 333-340.

Zhang, Y., Jin, Z., Shan, X., Sunarso, J., y Cui P. (2011). “Preparation and characterization of phosphorylated Zr-doped hybrid silica/PSf composite membrane”. *Journal of Hazardous Materials* 186, p. 390-395.

Zhao, C., Xue, J., Ran, F., y Sun, S. (2013). “Modification of polyethersulfone membranes – a review of methods”. *Progress in Materials Science* 58, p. 76-150.

Zhao, S., Yan, W., Shi, M., Wang, Z., Wang, J., y Wang, S. (2015). “Improving permeability and antifouling performance of polyethersulfone ultrafiltration membrane by incorporation of ZnO-DMF dispersión containing nano-ZnO and polyvinylpyrrolidone”. *Journal of Membrane Science* 478, p. 105-116.

Zhao, W., Mou, Q., Zhang, X., Shi, J., Sun, S., y Zhao, C. (2013). "Preparation and characterization of sulfonated polyethersulfone membranes by a facile approach". *European Polymer Journal* 49, p. 738-751.

Zodrow, K., Brunet, L., Mahendra, S., Li, D., y Zhang, A. (2009). "Polysulfone ultrafiltration membranes impregnated with silver nanoparticles show improved biofouling resistance and virus removal". *Water Research* 43, p. 715-723.

CAPÍTULO V:

MODIFICACIÓN SUPERFICIAL EN MEMBRANAS FABRICADAS POR INVERSIÓN DE FASE



Índice

V.1. Introducción	235
V.2. Desarrollo de membranas de poliétersulfona de ultrafiltración resistentes al ensuciamiento vía foto-injerto superficial inducido por radiación ultravioleta con nanopartículas de polietilenglicol y óxido de aluminio	236
V.2.1. Abstract	236
V.2.2. Introduction	237
V.2.3. Experimental	240
V.2.4. Results and Discussion	248
V.2.5. Conclusions	267
V.3. Fotomodificación superficial de membranas planas de poliétersulfona con mejoras en su resistencia al ensuciamiento mediante la variación del tiempo de irradiación UV y el pH de la disolución aditiva	269
V.3.1. Abstract	269
V.3.2. Introduction	270
V.3.3. Experimental	274
V.3.4. Results and Discussion	280
V.3.5. Conclusions	297
V.4. Tratamiento de aguas residuales procedentes del procesado de la aceituna de mesa mediante nuevas membranas fotomodificadas de ultrafiltración como primer paso para la recuperación de compuestos fenólicos	298

CAPÍTULO V

V.4.1. Abstract _____	298
V.4.2. Introduction _____	299
V.4.3. Experimental _____	303
V.4.4. Results and Discussion _____	308
V.4.5. Conclusions _____	320
V.5. Referencias _____	321

V.1. Introducción.

En este capítulo se estudiará el proceso de modificación superficial inducida por radiación ultravioleta de membranas poliméricas hechas esencialmente de PES. Dicha técnica es una de las más utilizadas y económicas para la modificación de membranas ya fabricadas e incluso del polímero en estado puro previo a ser disuelto en un disolvente orgánico durante la elaboración de la misma. Dicha técnica ha sido explicada extensamente en el Capítulo III.

Primeramente, se evaluará la modificación superficial de membranas de PES fabricadas en el laboratorio en presencia de diferentes disoluciones de PEG/Al₂O₃ y su efecto en la morfología, permselectividad y resistencia al ensuciamiento de las distintas membranas obtenidas. Para ello, se hará uso de las técnicas analíticas y metodologías descritas en el Capítulo III, determinando la concentración óptima de aditivos para obtener membranas con buenas propiedades permselectivas y alta resistencia al ensuciamiento.

Posteriormente, se realizará el mismo estudio con membranas comerciales de PES fabricadas por inversión de fase (adquiridas de la firma comercial Synder Filtration, Vacaville, California, EEUU).

Finalmente, se analizará el rendimiento de membranas comerciales modificadas superficialmente mediante radiación ultravioleta en la separación de salmueras procedentes del procesado y envasado de aceitunas de mesa con el fin de reducir su carga contaminante y, a su vez, obtener la mayor concentración de polifenoles posible, que son productos de alto valor añadido para diversas industrias.

V.2. Desarrollo de membranas de poliétersulfona de ultrafiltración resistentes al ensuciamiento vía fotoinjerto superficial inducido por radiación ultravioleta con nanopartículas de polietilenglicol y óxido de aluminio.

Originalmente titulado: “Development of fouling-resistant polyethersulfone ultrafiltration membranes via surface UV photografting with polyethylene glycol/aluminum oxide nanoparticles”, publicado en la revista *Separation and Purification Technology* 135 (2014) 88-99.



V.2.1. Abstract

Polyethersulfone ultrafiltration membranes prepared via immersion precipitation with similar pore size were modified using UV irradiation with two nano-sized hydrophilic compounds of a different nature (an organic compound and a metal oxide). Effects of PEG/Al₂O₃ nanoparticles on membrane structure and the resulting performance were compared to determine the material with the best antifouling properties. Membranes were characterized by hydrophilicity (water contact angle, porosity, equilibrium water content and average pore radius), surface microscopic techniques (ATR-FTIR, SEM, EDX and AFM) and cross-flow ultrafiltration experiments (hydraulic permeability, membrane resistance and antifouling measurements). Membrane antifouling properties were analysed by several fouling/rinsing cycles using feed solutions of PEG of 35000 g/mol with a

concentration of 5 g/L. Water contact angle measurements, ATR-FTIR spectra, SEM images and EDX analysis indicated the presence of PEG/Al₂O₃ nanoparticles on the membrane surface. All UV-grafted membranes had higher hydraulic permeability than the unmodified membrane. Furthermore, polyethersulfone membranes photografted with 2.0 wt% PEG and 0.5 wt% Al₂O₃ displayed superior antifouling properties and desirable performance compared to all membranes tested. Therefore, this study proved that UV photografting of PEG/Al₂O₃ onto membrane surfaces is an appropriate technique for modifying polyethersulfone membranes to minimize membrane fouling.

V.2.2. Introduction

Nowadays, ultrafiltration (UF) is a well-established membrane technology to separate water and microsolute from macromolecules and colloids. UF membranes are used in a huge variety of applications, particularly in water production, chemicals processing, food processing, biotechnology, and wastewater treatment. These membranes are usually made from polymeric materials, though ceramic membranes are also available [Baker, 2004].

However, the contamination of a membrane, known as membrane fouling, is one of the most serious and inevitable problems in the UF membrane performance. Fouling depends on feed characteristics, operating parameters and membrane surface properties such as porosity, pore size, morphology, and hydrophilicity [Mosqueda-Jimenez *et al.*, 2004]. This phenomenon remarkably reduces membrane performance due to the adsorption and deposition of solutes or particles onto the membrane surface or within its pores and hence, leads to an increase in hydraulic resistance during the filtration time. A higher hydraulic resistance is manifested as

a decline in membrane permeation flux, which increases operating costs due to the need for frequent cleaning and maintenance, even replacement of the membrane [Khulbe *et al.*, 2010]. In this way, many researchers have paid close attention to the study of the problems associated with membrane fouling. These studies focus on different areas such as fouling characterization and mechanism [Nataraj *et al.*, 2008], fouling modelling [Corbatón-Báguena *et al.*, 2014], and fouling minimization. For this last purpose, several researchers have modified membrane characteristics to obtain a new material with better antifouling properties than the unmodified material. These unmodified materials are often high-performance UF membranes, which are made from polysulfone (PS) or polyethersulfone (PES) and are strongly fouled due to their low hydrophilic surface properties [Lalia *et al.*, 2013]. As a consequence, the improvement in membrane hydrophilicity is a good way to increase the fouling-resistant capability [Zhao *et al.*, 2010]. Membrane surface plays a determining role in permeation and separation properties because interactions between membrane and foulants take place mainly at the surface, while the porous sublayer provides the mechanical strength to the whole membrane structure.

Among the different existing techniques used in surface modification, photografting stands out as one interesting method to modify polymer membrane surfaces. In this technique, membranes are irradiated in the presence of monomer or any other additive in vapour or solution state. The irradiation source could be UV irradiation, X-ray irradiation, low temperature plasma, electron beam, etc [Zhao *et al.*, 2013]. However, UV irradiation is a very useful technique due to its relatively low investment cost, low temperature, simple and rapid operation, and versatility. Moreover, modification via UV photografting produces a selective top-layer on the membrane surface due to a strong chemical bond to the substrate, which makes the membrane more mechanically stable under high operating

pressure and preserves the mechanical properties of the base polymer [Zhong *et al.*, 2012].

This work deals with the modification of UF membranes made of PES by UV photografting. As PS, PES can easily generate free radicals when is irradiated by UV light, because of its inherent photosensitivity [Xueli *et al.*, 2013]. A recently method to enhance the membrane antifouling properties is using metal oxide nanoparticles on membrane structure and surface [Arsuaga *et al.*, 2013]. Among these metal oxide nanoparticles, nano-sized Al_2O_3 in gamma phase ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) stands out due to their chemical inertness, availability, surface enrichment of reactive functional hydroxyl groups, mechanical strength and resistance to oxidation and corrosion [Karim *et al.*, 2011].

The novelty of this work is the UV-modification of PES membranes by combining polyethylene glycol (PEG) of 400 g/mol and aluminium oxide (Al_2O_3) nanoparticles to improve antifouling properties. The aim is the introduction of both compounds in the surface structure of PES phase-inversion ultrafiltration membranes to minimize fouling. The surface properties and performance of all membranes were evaluated by Attenuated Total Reflectance Fourier Transform Infrared Spectroscopy (ATR-FTIR), Scanning Electron Microscopy (SEM), Energy Dispersive X-ray (EDX), Atomic Force Microscopy (AFM), membrane porosity, contact angle, hydraulic permeability, and fouling analysis.

V.2.3. *Experimental*

V.2.3.1. Materials

Polyethersulfone (PES, Ultrason E 6020 P, $M_w = 51000$ g/mol) was donated by BASF Co. (Germany). Nonwoven support was commercial grade Viledon FO 2431 from Freudenberg (Germany). N,N-Dimethylacetamide (DMA) was used as solvent in the phase-inversion method. Aluminium oxide (Al_2O_3) nanoparticles in gamma phase with primary particle size of 13 nm and a surface area of 100 m²/g (Sigma Aldrich, Germany) were used as the metal oxide. Polyethylene glycol of 400 g/mol (PEG 400) was provided by Sigma Aldrich (Germany), and was used as a water-soluble organic compound in UV-modification. Other researchers demonstrated that covalent bonding and grafting of PEG to other molecules may enhance their properties rendering them non-immunogenic, water soluble and protein rejecting. Das and Gupta investigated the degradation of PEG of different molecular weights using UV irradiation, showing that PEG is degraded at higher exposure time (2-7 h) than those used in this study (10 min, see in Chapter V.2.3.3). Also, they demonstrated that PEGs with low molecular weight suffer lesser mass loss during UV irradiation than PEGs with high molecular weight. In addition, the hydrophilic nature of PEG 400 is such that water-hydrogen bonds with the polymer chain can inhibit protein absorption [Das and Gupta, 2005]. Therefore, PEG 400 can be a good choice as an organic compound in UV surface modification. PEG 400 and Al_2O_3 were selected to investigate the effects of the organic/inorganic nature on the membrane performance. Other types of polyethylene glycol (PEG 20000, and PEG 35000 from Sigma Aldrich, Germany; and PEG 10000 from Merck, Spain; the number indicates the different molar mass in g/mol) were also used as a part of the feed solution in membrane characterization. Deionized water was used throughout this study.

V.2.3.2. Membrane preparation

Phase-inversion method by immersion precipitation was applied for preparing asymmetric PES membranes. In this study, a homogeneous polymer solution with a composition of PES/DMA (20/80 wt%) was prepared under constant mechanical stirring at room temperature for at least 48 h. After that time, the polymer solution was then cast onto nonwoven supports by using a film applicator with a 75 μm casting knife, followed by immediate immersion in a coagulation bath of deionized water at room temperature to not allow a preceding dry phase-inversion in the atmosphere [Barth *et al.*, 2000] and to remove the remaining solvent from the membrane structure. Once the coagulation process was finished, PES membranes were stored in deionized water until use. Prepared membranes with an approximate molecular weight cut-off of 30000 g/mol (30580 ± 2170 g/mol) were selected as base membranes for UV-modification. According to previous studies [Puro *et al.*, 2010], MWCO of these membranes was obtained by sieving curves measured with PEG of different molecular weight in which solute rejection values were presented versus solute molecular weight. Thus, the smallest molecular weight at which 90% of rejection was obtained corresponded to membrane MWCO.

V.2.3.3. Surface modification

PES membranes were modified using the UV photografting equipment schematically represented in Fig.V.1. An UV lamp of 6 W (Vilber Lourmat, France) is placed at the center of the ceil, providing uniform UV illumination ($\lambda > 300$ nm) over an area of up to 100 cm^2 . PES membrane samples were immersed in grafting solutions (well-dispersed PEG/ Al_2O_3 nanoparticles in aqueous solution) and they were covered with a glass UV filter. After 5 min since the first contact between the membrane and grafting solutions, samples were subjected to UV irradiation for 10 min. In all experiments, reaction time was controlled by fixing

the irradiation duration, the distance between the membrane surface and the UV lamp, and the relative humidity of the environment (40 %). Thereafter, UV-grafted membranes were taken out and immediately rinsed with excess water to remove any unreacted compound and non-grafted chains from the membrane surface and pores. The washing process was sequentially done at room temperature for 30 min, at 50 ± 2 °C for 2 h, and again at room temperature for 30 min. After washing, all the photografted membranes were stored in deionized water until use. The degree of modification or “degree of modification” (DM) can be gravimetrically determined as the weight increase per membrane surface area as described by the following expression:

$$DM = \frac{(m_m - m_0)}{A} \quad \text{Eq. (V.2.1)}$$

where m_0 is the initial membrane sample weight, m_m is the membrane weight after grafting modification, and A is the outer surface area of the membrane used.

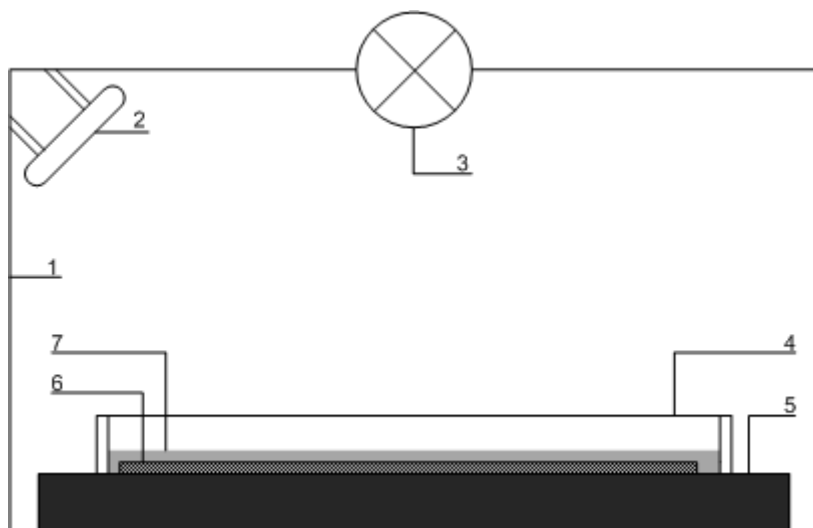


Fig.V.1. Scheme of the UV-grafting equipment: 1, container; 2, mechanical fan; 3, UV lamp; 4, glass UV filter; 5, stainless steel support; 6, membrane; 7, additive solution.

All the membrane samples used for *DM* determination were not used for flux and fouling experiments because these measurements were destructive testing for the sample structure.

V.2.3.4. ATR-FTIR analysis

Attenuated total reflection Fourier transform infrared spectroscopy (ATR-FTIR) was used to evaluate the chemical structure of the different membranes tested. ATR-FTIR spectra were measured on a Thermo Nicolet® Nexus spectrometer using a ZnSe crystal with a nominal incident angle of 45 °. For each measurement, 128 scans were performed for the range of 600-4000 cm⁻¹, with a resolution of 4 cm⁻¹. Membrane samples were dried in a vacuum oven overnight at room temperature before analysis.

V.2.3.5. Membrane porosity (ϵ) and equilibrium water content (EWC)

Membrane porosity (ϵ) and equilibrium water content (*EWC*) were studied to determine the degree of hydrophilicity or hydrophobicity of the membranes. After membranes were equilibrated in water, the volume occupied by water and the volume of the membranes in wet state were determined. Wet membranes were dried by putting in a vacuum oven for 24 h at 50 °C and then they were weighed in dry state. Membrane porosity was obtained using the following equation [Yuliwati *et al.*, 2011]:

$$\epsilon(\%) = \frac{\frac{(W_W - W_D)}{\rho_W}}{\frac{(W_W - W_D)}{\rho_W} + \frac{W_D}{\rho_p}} \cdot 100 \quad \text{Eq. (V.2.2)}$$

where W_w is the weight of wet membranes (g), W_D is the weight of dry membranes (g), ρ_w is the density of pure water at operating conditions (g/cm^3), and ρ_p is the density of the polymer (g/cm^3).

EWC indicates the amount of water molecules that fill the membrane pores and was estimated by Eq. (V.2.3):

$$EWC(\%) = \frac{W_w - W_D}{W_w} \cdot 100 \quad \text{Eq. (V.2.3)}$$

These parameters are strongly related to hydraulic permeability and therefore have an important role on permeation and separation [Chakrabarty *et al.*, 2008].

V.2.3.6. Average pore radius (r_m)

Membrane average pore radius (r_m) represents the average pore size along the membrane thickness (ζ) and is used to estimate the true membrane pore size. This parameter was determined by water filtration velocity method under constant transmembrane pressure (300 kPa) and it could be calculated by the Guerout-Elford-Ferry equation [Wu *et al.*, 2008]:

$$r_m = \sqrt{\frac{(2.9 - 1.75 \cdot \varepsilon)(8 \cdot \mu \cdot \zeta \cdot Q_w)}{\varepsilon \cdot A_m \cdot \Delta P}} \quad \text{Eq. (V.2.4)}$$

where η is the water viscosity (Pa s), Q_w is the water flow (m^3/s) and ΔP is the transmembrane pressure (MPa).

V.2.3.7. Contact angle measurement

Water contact angle was measured using an optical measurement system (Dataphysics OCA20, Germany) for predicting hydrophilicity. Three microlitres of deionized water were dropped on a dried flat membrane surface from a microsyringe with a stainless steel needle at room temperature conditions. Contact angle values were averaged from ten random locations for each membrane sample. If membranes are hydrophilic, the angle stays lower than 90 ° [Ananth *et al.*, 2012].

In order to study the stability of the hydrophilic PEG/Al₂O₃ nanoparticles incorporated on the membrane surface and its structure in a qualitative way, all membranes were soaked in water (25 ± 2 °C). During 10 days of incubation time, WCA measurements were performed for each membrane and the variation of these measurements was used as the indicator of the photomodification stability. With this experiment, it can be confirmed if Al₂O₃ nanoparticles were well trapped in the grafted layer. This test was similar to that reported by [Susanto *et al.*, 2012].

V.2.3.8. Membrane morphology

The cross-sectional morphology was observed by scanning electron microscopy (SEM). Cross-sections were obtained by breaking the membranes into small pieces. For this purpose, membrane samples were immersed in liquid nitrogen and all the samples were sputtered with a thin conductive layer of carbon, prior to SEM analysis. Energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX) analysis was also performed to reveal the real composition of a certain part of the membrane. Both analyses were carried out with a scanning electron microscope and its adjunct EDX analyser (JEOL JSM6300 scanning microscope, Japan). Each reported value was expressed by the average of three measurements for each sample.

A multimode atomic force microscopy (VEECO Instruments (USA)) was also used to obtain the membrane surface roughness. All AFM images were obtained from 5 μm x 5 μm samples over different areas of each membrane. Also, these images were taken in ambient air in tapping mode, which is ideal for studying relatively soft samples such as grafted polymers [Yoshida and Cohen, 2003]. Roughness values were obtained as the average of ten different areas of 1 μm x 1 μm for each membrane sample. The average roughness (S_a) and the root mean square roughness (S_q) were calculated by the following expression, considering a value for the parameter N_p (number of data points) of 512 [Corbatón-Báguena *et al.*, 2014]:

$$S_a = \frac{1}{N_p} \sum_{i=0}^N |Z_i - Z_{avg}| \quad \text{Eq. (V.2.5)}$$

$$S_q = \sqrt{\frac{1}{N_p} \sum_{i=0}^N |Z_i - Z_{avg}|^2} \quad \text{Eq. (V.2.6)}$$

where Z_{avg} is the average of the Z values within the given area, Z_i is the current Z value measured and N_p is the number of points within the given area.

V.2.3.9. Membrane performance

Membrane performance was studied in terms of hydraulic permeability, solute rejection and fouling experiments. All experiments were conducted with an UF experimental setup, which is described in a previous paper [García-Ivars *et al.*, 2014A]. Initially, all membranes were compacted at a transmembrane pressure (ΔP) of 100 kPa for 30 min, until the difference between values of the permeate mass during the filtration time was lower than 2 %. Then, hydraulic permeability experiments were carried out with deionized water at different transmembrane pressures (from 100 to 300 kPa), constant cross-flow velocity (2.08 m/s) and 25 °C.

All deionized water fluxes (J_W) were measured by gravimetric method until the values remained constant (with a difference lower than 5 % in periods of 6 min). J_W ($L/m^2 \cdot h$) was determined as follows:

$$J_W = \frac{V}{A_m \cdot t} \quad \text{Eq. (V.2.7)}$$

where V is the total volume permeated (m^3) during the experimental time interval t (h) and A_m is the effective surface area of the membrane (m^2).

Hydraulic permeability (P_h) was obtained from the slope of the plot of J_W and ΔP and was calculated by:

$$P_h = \frac{J_W}{\Delta P} \quad \text{Eq. (V.2.8)}$$

According to Darcy's law, membrane intrinsic resistance or membrane resistance (R_m) was obtained using the following expression (Eq. (V.2.9)):

$$R_m = \frac{\Delta P}{\mu \cdot J_W} \quad \text{Eq. (V.2.9)}$$

Rejection tests were conducted in the same above-mentioned UF setup using 1 g/L PEG solutions individually prepared with different molecular weights from 10000 to 35000 g/mol. The compositions of PEG solutions in the permeate stream (C_p) and in the feed/concentrate streams (C_f) were analysed using a high-precision Atago Refractometer (Atago RX-5000) at 20 °C within an accuracy of ± 0.00004 units. Rejection (R) was estimated by Eq. (V.2.10):

$$R(\%) = \left(1 - \frac{C_p}{C_f} \right) \cdot 100 \quad \text{Eq. (V.2.10)}$$

After hydraulic permeability and solute rejection tests, dynamic permeation experiments via cross-flow ultrafiltration were performed using PEG of 35000 g/mol with a concentration of 5 g/L as a model foulant solution. PEG has been extensively used as a standard foulant in different UF experiments to study fouling behaviour and surface hydrophilic properties [Kim *et al.*, 2009]. Each PES membrane was firstly subjected to a compaction test with deionized water at 200 kPa and constant cross-flow velocity (2.08 m/s) during 30 min and then, three cycles of fouling experiments with hydraulic cleaning (rinsing) were carried out for each membrane. Each filtration cycle included two steps: PEG solution filtration at 200 kPa for 2 h and rinsing with deionized water for 30 min. These experiments were repeated three times. The permeate flux during PEG ultrafiltration J_f (L/m²·h) and water flux during rinsing J_w (L/m²·h) were measured by gravimetric method. In order to evaluate the membrane fouling-resistant capability, normalized flux ratio (*NFR*) was expressed as follows:

$$NFR(\%) = \left(\frac{J_{f2}}{J_{f1}} \right) \cdot 100 \quad \text{Eq. (V.2.11)}$$

where J_{f1} and J_{f2} are the membrane fluxes at the beginning and after the fouling process, respectively. Generally, higher *NFR* values (next to 1) indicate better antifouling property of the membrane.

V.2.4. Results and Discussion

V.2.4.1. Surface chemistry analysis by ATR-FTIR

In order to improve the hydrophilicity and the separation performance of PES membranes, UV-modification of PES membranes with four different PEG/Al₂O₃ concentrations were studied. Tabla V.1 shows the different PEG/Al₂O₃ compositions in the additive solution for each membrane studied. ATR-FTIR was

employed to provide information about the chemical structure of all membranes. Fig.V.2 presents the ATR-FTIR spectra of the modified PES membranes with varying PEG/Al₂O₃ contents. Additionally to all the membranes tested, two new samples were prepared to compare all the possible absorption peaks and bands appeared during ATR-FTIR spectra (UV-irradiated PES membrane without additives (PES/UV) and UV-grafted PES/PEG membrane without Al₂O₃ (PES/PEG)). It is also important to note that the PES/UV membrane was not included in the experimental design because the UV irradiation in the absence of monomer/additive solution degraded PES material and made this membrane unsuitable for the next tests.

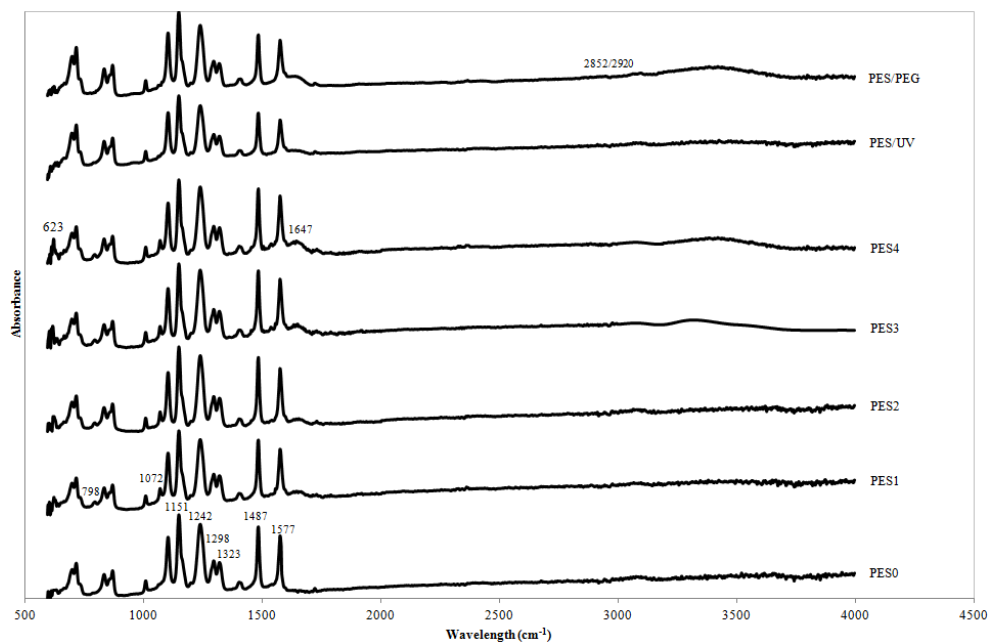


Fig.V.2. ATR-FTIR spectra of PES membrane surfaces for different PEG/Al₂O₃ content.

Tabla V.1. Degree of modification (*DM*), water contact angle (*WCA*), membrane porosity (ϵ), equilibrium water content (*EWC*), average pore radius (r_m) and surface roughness of unmodified PES membrane (PES0) and membranes photomodified with different PEG/Al₂O₃ concentration.

Membrane	Additive composition (wt%)		DM ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	WCA ($^\circ$)	ϵ (%)	EWC (%)	r_m (nm)	S_a (nm)	S_q (nm)
	Al ₂ O ₃	PEG							
PES0	---	---	---	72.9 ± 1.5	69.1 ± 0.3	68.5 ± 0.4	14.3 ± 0.2	3.4 ± 0.4	4.4 ± 0.4
PES1	0.50	---	287.8 ± 16.4	59.8 ± 2.0	71.5 ± 0.3	70.9 ± 0.5	9.5 ± 0.4	3.6 ± 0.6	4.7 ± 0.7
PES2	1.00	---	378.5 ± 10.7	49.9 ± 2.1	72.0 ± 0.4	71.4 ± 0.5	9.4 ± 0.3	8.4 ± 1.7	11.6 ± 2.3
PES3	0.50	2.00	494.1 ± 40.2	53.9 ± 1.9	73.5 ± 0.3	72.9 ± 0.6	10.2 ± 0.4	3.9 ± 0.6	5.1 ± 0.8
PES4	0.50	4.50	553.1 ± 26.6	51.9 ± 1.6	74.6 ± 0.5	74.0 ± 0.6	10.6 ± 0.6	7.3 ± 1.8	9.6 ± 2.4

All the membranes showed typical spectrum of PES material, aromatic bands at 1577 cm^{-1} and 1487 cm^{-1} from the benzene ring stretching and C-C bond stretching, respectively. Also, the absorption peak at 1242 cm^{-1} was assigned to the aromatic ether (C-O-C) stretching. The absorption band appeared at 1012 cm^{-1} could be attributed to the symmetric O=S=O stretching vibrations of sulfonated groups [Belfer *et al.*, 2000]. In the same way, $1323\text{ cm}^{-1}/1298\text{ cm}^{-1}$ doublet and 1151 cm^{-1} peak were assigned to the asymmetric and symmetric stretching of the aromatic sulfone chromophore, respectively [Hua *et al.*, 2008].

Comparing the photomodified membranes with the unmodified membrane, a new absorption band appeared at 1647 cm^{-1} , which could be attributed to the carboxyl group (O-C=O) in asymmetrical stretching and appeared when PES was UV-grafted [Belfer *et al.*, 2000; Rahimpour, 2011]. Also, new absorption peaks appeared (in a very low scale, but there are present in ATR-FTIR spectra) at 2920 cm^{-1} and 2852 cm^{-1} , which could be assigned to the asymmetric and symmetric stretching vibration of $-\text{CH}_2$. However, the low values of the intensity of these peaks made them barely perceptible in the ATR-FTIR spectra depicted in Fig.V.2. There was no evidence that all these peaks (1647 , 2852 and 2920 cm^{-1}) existed onto the unmodified PES membrane surface, so their appearance was related to the UV grafting process. These peaks had higher intensity when the presence of PEG on the membrane increased. The evidence of Al_2O_3 on the membrane surface was presented below. Two small peaks at 798 cm^{-1} and 1072 cm^{-1} were identified with the stretching vibration and the symmetric bending modes of Al-O-Al bonds, respectively. Likewise, the band observed at 623 cm^{-1} could be attributed to Al-O vibrations [Ahmed and Abdel-Messih, 2011; Akkaya Arier and Tepehan, 2014].

Finally, the small and characteristic broad band around 3300-3400 cm^{-1} could be attributed to the stretching of the hydroxyl group (O-H). However, there was no hydroxyl band in PES structure. Compared with the ATR-FTIR spectrum of PES/PEG samples, the presence of PEG chains with hydroxyl groups in the polymeric membrane structure may cause the appearance of this band. Moreover, the intensity of such band was slightly stronger when PEG content increased. Therefore, these peaks indicated the presence of PEG/ Al_2O_3 on the membrane surface and then, a successful photomodification of the PES membranes.

V.2.4.2. Degree of modification

The effect of UV irradiation in the presence of different PEG/ Al_2O_3 concentrations on PES membranes was analyzed using the degree of modification (DM), and the results are presented in Tabla V.1. For PES3 and PES4 membranes, the DM results included both PEG and Al_2O_3 nanoparticles contribution. DM increased with Al_2O_3 content, while the increasing rate of DM was considerably higher when PEG/ Al_2O_3 was added due to the UV-induced grafting of hydrophilic PEG chains onto the PES membrane surface. In this process, hydrophilic $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ nanoparticles were entrapped on the surface structure, modifying the weight of polymer grafted on the membrane surface. This influence between the PEG content and the DM was also studied by other researchers [Yune *et al.*, 2011]. The maximum value of DM ($553.14 \mu\text{g}/\text{cm}^2$) was obtained at a concentration of 4.5 wt% PEG and 0.5 wt% Al_2O_3 (PES4). With an increase in additives concentration during the UV irradiation, surface free radical had more chance to contact with PEG/ Al_2O_3 and a higher DM was achieved. However, UV photografting on the surface structure was prevented due to the insufficient room for new polymer chains at high PEG concentration. Thus, the increasing rate of DM was slow at high PEG concentration [Yu *et al.*, 2009].

V.2.4.3. Contact angle

Water contact angle (*WCA*) is an important parameter used to evaluate the surface hydrophilicity of a membrane. A high *WCA* value represents a hydrophobic surface, whereas a small *WCA* value implies a hydrophilic surface. Tabla V.1 summarizes the *WCA* results obtained for UF membranes before and after UV photografting. As expected, all the photomodified membranes had lower contact angles than the unmodified PES membrane (PES0), which possesses a hydrophobic surface [Susanto and Ulbricht, 2007]. So, PES0 exhibited the highest *WCA* ($72.9 \pm 1.5^\circ$), whereas 1 wt% Al_2O_3 photomodified PES membrane (PES2) presented the lowest *WCA* ($49.9 \pm 2.1^\circ$). These results indicated that the membrane became more hydrophilic with the presence of Al_2O_3 nanoparticles in its surface, due to their higher affinity for water than PES material [García-Ivars *et al.*, 2014A]. While PEG incorporation on the membrane surface slightly entailed changes in the hydrophilic properties [Chinpa *et al.*, 2010], the *WCA* values obtained for PES membranes photomodified with PEG/ Al_2O_3 were higher than PES2. Therefore, the main responsible for the improvement of membrane surface hydrophilicity with increasing PEG/ Al_2O_3 content is the high affinity for water from $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ nanoparticles and to a lesser extent the presence of hydrophilic functional groups from PEG 400.

Also, it was found that *WCA* showed a dependence on the values of *DM*. At the same Al_2O_3 concentration, when PEG was added, *WCA* decreased (from 59.8 to 53.9 and 51.9 °) as well as *DM* value increased (from 287.8 to 494.1 and 553.1 °). Strong dependence between *WCA* and *DM* can be seen when Al_2O_3 concentration increased. An intrinsic relationship between both parameters (*DM* and *WCA*) was obtained by [Zhao *et al.* 2010], who studied the changes in the hydrophilicity of polypropylene (PP) membrane surfaces after UV-induced graft

polymerization using two oppositely charged monomers, [2-(methacryloyloxy)ethyl]trimethylammonium chloride and 3-sulfopropyl methacrylate potassium salt. When membrane surfaces were entirely grafted with one monomer, authors obtained higher WCA than the WCA presented by the combination of both monomers.

Fig.V.3 shows the results obtained for this stabilization test. WCA values of all modified membranes were higher with increasing the incubation time in water. After the incubation time, all modified membranes presented lower WCA values than those obtained for the unmodified membrane, which was an indication of the presence of Al_2O_3 nanoparticles on the surface structure and that they were stabilized and well secured.

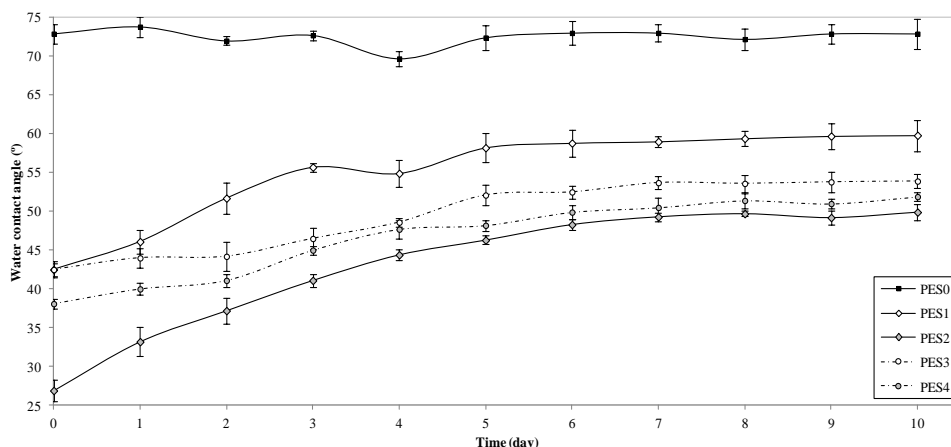


Fig.V.3. Stability examination of different photomodification additive solutions investigated by measuring the water contact angle as a function of incubating time. Membranes were soaked in water at 25 °C.

Comparing the modified membranes among themselves, PES membranes photomodified only with Al_2O_3 nanoparticles (PES1 and PES2) presented a higher increase in WCA values than PES membranes photomodified with PEG/ Al_2O_3

(PES3 and PES4) during the incubation time. Therefore, Al₂O₃ nanoparticles could leach out from the membrane matrix after certain time, but the presence of PEG prevented the leaching of Al₂O₃ nanoparticles, causing a lower increase in WCA values during the incubation time and thus, a lower loss of Al₂O₃ nanoparticles.

V.2.4.4. Membrane porosity, equilibrium water content and average pore radius

Membrane porosity (ϵ) and Equilibrium water content (*EWC*) can be used for membrane characterization to determine the hydrophilicity of a membrane and their results are presented in Tabla V.1. Firstly, all the membranes showed good porosity and *EWC* with values between 68 and 75 %. It can be observed that the *EWC* percentage slightly increased after the photomodification process. *EWC* of the unmodified membrane was 68.52 %, but it increased up to 71.44 % when the presence of Al₂O₃ on the membrane surface increased up to 1 wt%. Furthermore, the presence of PEG/Al₂O₃ resulted in a more hydrophilic surface, increasing from 68.52 to 74.04 % when the PEG content was 4.5 wt%. Therefore, the results showed that the UV photomodification with PEG/Al₂O₃ increased the hydrophilic character of PES membranes. Membrane porosity presented the same trend. Similar behaviour was observed by [Pulat and Babayigit, 2001], whose research demonstrated that the *EWC* increased with the grafting of acrylamide (AAM) and itaconic acid (IA) in polyurethane (PU) membranes by swelling measurements.

Regarding the results shown in Tabla V.1, the unmodified membrane had a relatively larger mean pore size. However, the average pore size of the PES membrane decreased when hydrophilic Al₂O₃ nanoparticles were grafted by UV irradiation onto the membrane surface. Therefore, UV grafting reduced pore size

[Emin *et al.*, 2014]. However, the results for PES membranes with PEG/Al₂O₃ are very interesting and noteworthy. At low PEG concentration, an increase in PEG content caused a decrease in r_m , hence a smaller pore size was obtained compared to the unmodified PES membrane. However, when higher PEG concentrations were added onto the membrane surface, more open pores were formed (r_m increased). These results are in agreement with the pore size studies performed by [Abu Seman *et al.*, 2012] with acrylic acid in nanofiltration PES membranes. At low monomer concentration, some molecules penetrated into the membrane pores during the immersion process and then were photografted by UV light. During the UV irradiation, these molecules indirectly narrowed the membrane pores. At higher monomer concentration, a more compact membrane matrix could be developed, what minimized the amount of grafted additive and its penetration inside the pores.

V.2.4.5. Scanning electron microscopy (SEM)

Microscopic study through SEM analysis was used to have qualitative information about the influence of the photomodification on the membrane structure. The cross-section morphology of the membranes was observed using SEM and these images are presented in Fig.V.4. The unmodified membrane (PES0) exhibited typical asymmetric structure consisting of a compact top layer and a porous finger-like substructure. The formation of this structure by phase-inversion method and its inherent phenomena had been explained by previous researchers [Wienk *et al.*, 1996]. Also, this membrane had a smoother and more homogeneous surface and apparently a larger porosity than all photomodified membranes. Compared with unmodified PES, both pore narrowing and pore blocking were observed as consequences of the UV photografted surface [Susanto and Ulbricht, 2007].

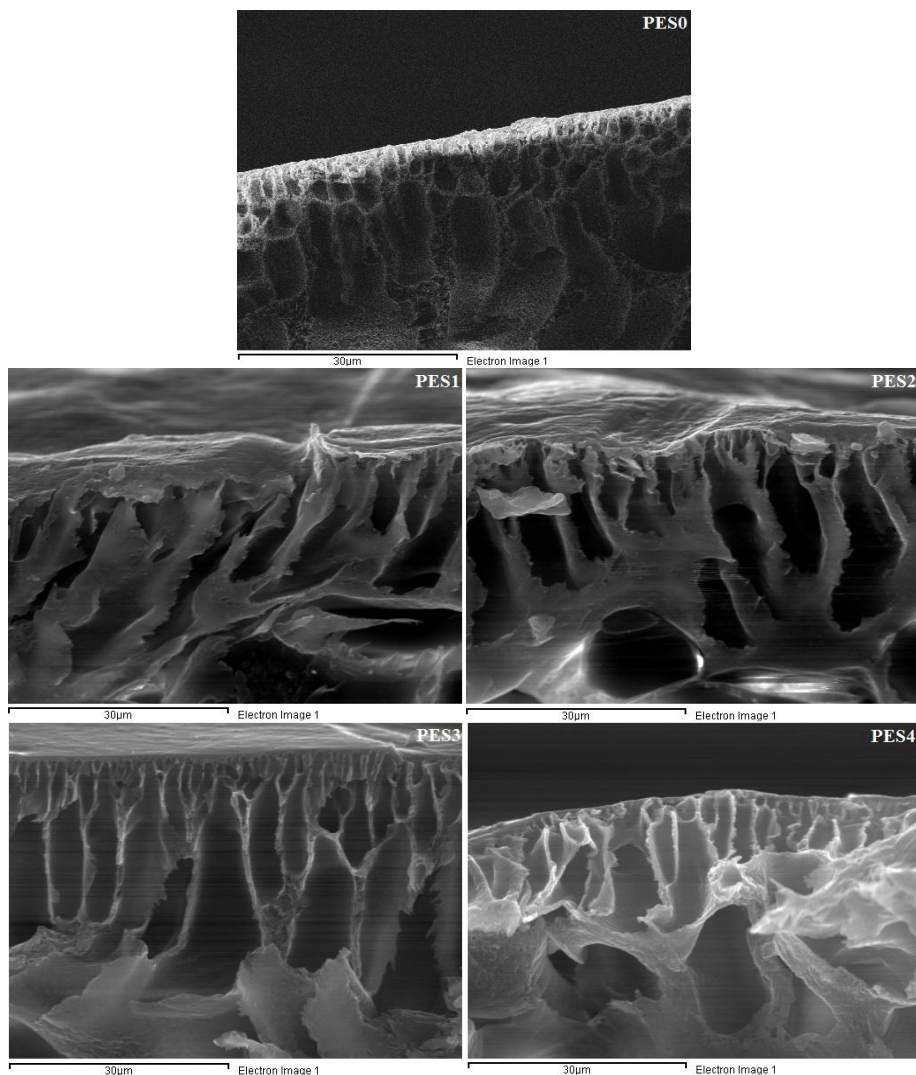


Fig.V.4. Cross-section SEM images of the unmodified PES membrane (PES0), PES membranes photografted with Al₂O₃ (PES1 and PES2), and PES membranes photografted with PEG/Al₂O₃ (PES3 and PES4).

These effects were more pronounced for UV-modification using only Al₂O₃. PES membranes photomodified with Al₂O₃ (PES1 and PES2) presented an irregular and smaller finger-like structure with little agglomerations of Al₂O₃ nanoparticles entrapped in the pore channels because UV grafting can occur a

certain depth into the membrane structure, not only in the outer membrane surface. [Saha *et al.*, 2009] demonstrated that photomodification will not completely be limited to the outer membrane surface because both additives and UV irradiation could penetrate into the membrane pores. For higher Al₂O₃ concentration in the UV-grafted membrane (PES2), modification resulted in a rougher structure. PEG/Al₂O₃ photomodified membranes (PES3 and PES4) and PES0 had very similar morphologies [Yuan *et al.*, 2013], except that a larger finger-like structure was observed below the skin layer of the PES/PEG/Al₂O₃ membranes. Furthermore, there was no evidence of Al₂O₃ agglomerations in pore channels near the membrane surface, which may be due to the fact that PEG reoriented the Al₂O₃ nanoparticles on the membrane surface during UV photografting. Therefore, the heterogeneous appearance of PEG/Al₂O₃ UV-grafted surfaces is another proof of the modification.

V.2.4.6. Energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX)

Simultaneously to SEM technique, EDX analysis was performed to investigate the distribution of Al₂O₃ nanoparticles as well as the effect of the photomodification on membrane surfaces. This technique is useful to corroborate the results obtained by ATR-FTIR spectroscopy. Tabla V.2 shows the EDX results of unmodified and photomodified membranes. EDX results demonstrated the presence of C, O, S for all the membranes, including Al element for all the photomodified membranes, which gave evidence of the efficiency of UV photografting using Al₂O₃ nanoparticles. When PES membranes with Al₂O₃ nanoparticles were UV irradiated, the presence of Al element in the surface structure increased. This increment was higher when Al₂O₃ content in the grafting solution was increased. Therefore, Al₂O₃ nanoparticles were uniformly distributed on the whole membrane surface; however, some particles formed larger

agglomerations. On the other hand, the presence of Al element decreased when PEG was added in the grafting solution, because Al₂O₃ nanoparticles were entrapped on the nascent surface structure during the UV-induced polymerization between PEG and PES. So, the presence of C element increased (present in the structure of PEG and PES) and the presence of S element and Al element (only present in PES structure and in Al₂O₃ structure, respectively) decreased. There is not much difference between the results obtained for PES3 and PES4.

Tabla V.2. EDX results for PES membranes photomodified with different PEG/Al₂O₃ concentration.

Sample	Element							
	C K		S K		O K		Al K	
	wt%	at%	wt%	at%	wt%	at%	wt%	at%
PES0	23.20	29.52	6.00	2.86	70.80	67.62	0.00	0.00
PES1	25.00	31.22	3.32	1.56	71.62	67.18	0.06	0.03
PES2	23.46	29.73	5.52	2.66	70.89	67.54	0.14	0.08
PES3	26.05	32.20	1.82	0.85	72.12	66.94	0.01	0.01
PES4	25.87	32.04	2.04	0.96	72.03	66.94	0.06	0.03

V.2.4.7. Atomic force microscopy (AFM)

AFM analyses were performed to investigate the surface morphology at a nanoscopic scale and quantify the surface roughness of a membrane. Fig.V.5 provides the three-dimensional AFM images of the PES membranes before and after modification for a scale of 1 μm x 1 μm. The brightest area presents the highest points of the membrane surface and the dark regions illustrate valleys or membrane pores. It can be seen that the unmodified membrane showed a flatter surface than photomodified membranes. Tabla V.1 indicates the calculated roughness of the membrane surfaces. AFM results showed that the membrane surface had a higher roughness after UV photomodification [Saha *et al.*, 2009]. Compared with WCA results, an improvement in hydrophilicity suggested that the

surface roughness of UV-grafted membranes would be greater compared to unmodified PES membrane [Rahimpour, 2011].

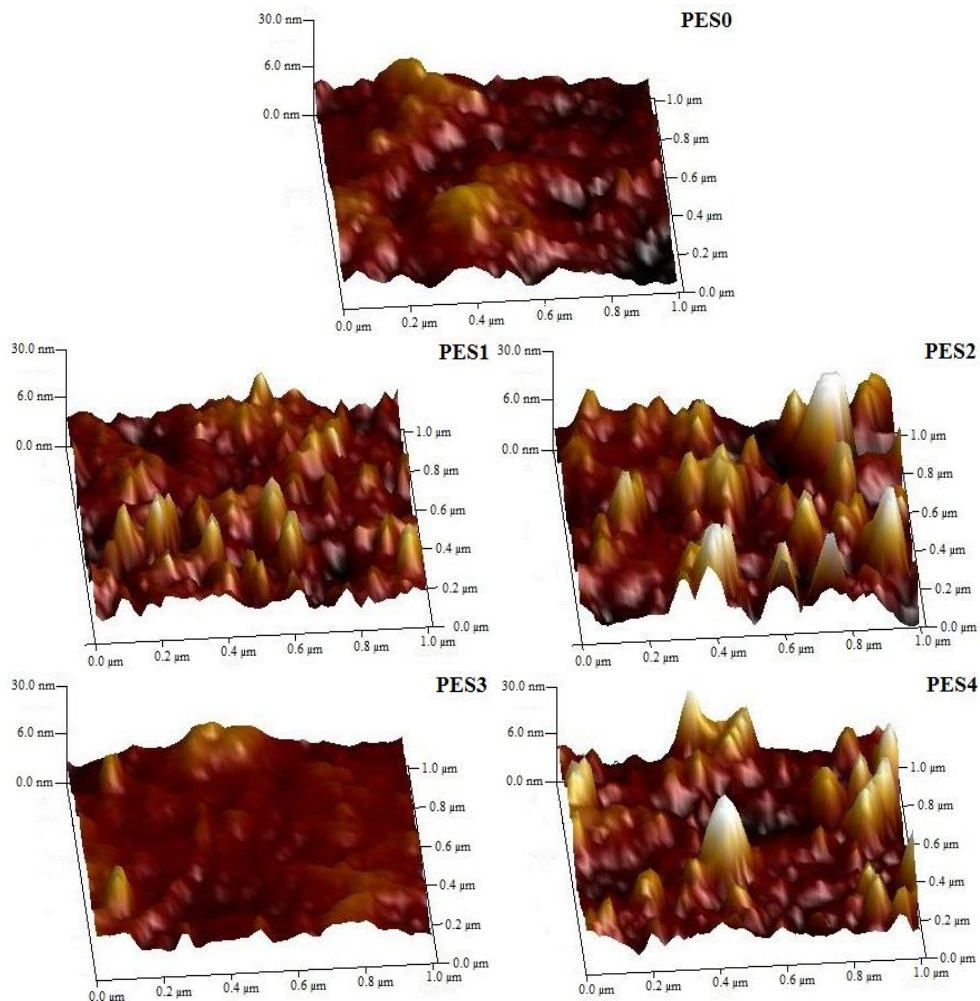


Fig.V.5. Surface 3D AFM images of bare PES membrane (a) and PES membranes photografted: (b) with 0.5 wt% Al_2O_3 , (c) with 1.0 wt% Al_2O_3 , (d) with 2.0 wt% PEG and 0.5 wt% Al_2O_3 , and (e) with 4.5 wt% PEG and 0.5 wt% Al_2O_3 .

The average roughness of the membranes (S_a) slightly increased from 3.43 nm to 3.87 nm when Al_2O_3 was grafted. When Al_2O_3 content was 1.0 wt% (PES2), S_a

dramatically increased to 8.43 nm, which was the highest value of S_a observed in all the membranes tested. This phenomenon may be due to the fact that PES is a photosensitive polymer material to UV light [Kaeselev *et al.*, 2001]. When PES membranes were irradiated ($\lambda \approx 300$ nm) in the presence of Al_2O_3 , their own polymer chains could be cleaved and then, their surface structure was weakened. In this moment, Al_2O_3 nanoparticles could be deposited onto the membrane surface, in which these nanoparticles were entrapped onto the surface polymer chains (PES). The weakening of the PES surface structure could be avoided at longer wavelength UV light ($\lambda > 350$ nm) [Li *et al.*, 2014].

In the same way, S_a barely increased from 3.43 nm to 3.59 nm when PEG content was 2.0 wt%. However, at high PEG concentration (4.5 wt%), the value of S_a increased to 7.29 nm. Therefore, the surface roughness increased when the PEG concentration increased. In this case, UV irradiation activated the PES membrane surface, which formed polymer chains with the PEG reacted and entrapped Al_2O_3 nanoparticles in the nascent surface structure. This UV-induced polymerization made the membrane surface rougher.

V.2.4.8. Ultrafiltration performances

The effect of UV photografting on the performance of the PES membranes was investigated by using pure water and PEG filtration. Tabla V.3 shows the effect of the different PEG/ Al_2O_3 grafting solutions on the membrane hydraulic permeability and the membrane intrinsic resistance.

Tabla V.3. Hydraulic permeability, membrane intrinsic resistance and solute rejection for PEG of 10000, 20000 and 35000 g/mol for all the membranes tested (Membrane area = 100 cm²; Temperature = 25 °C).

Membrane	Hydraulic permeability (L/m ² ·h·kPa)	Membrane resistance · 10 ⁻¹² (m ⁻¹)	R _{PEG 35} (%)	R _{PEG 20} (%)	R _{PEG 10} (%)
PES0	2.352	1.702	90.4 ± 0.7	74.3 ± 0.6	70.5 ± 1.5
PES1	2.571	1.567	91.6 ± 0.5	75.6 ± 1.5	71.5 ± 0.8
PES2	2.666	1.511	99.0 ± 1.1	83.3 ± 1.7	76.4 ± 0.7
PES3	3.145	1.279	93.7 ± 0.6	79.5 ± 1.7	76.2 ± 1.1
PES4	3.575	1.127	96.5 ± 1.4	77.9 ± 0.9	74.4 ± 1.2

Hydraulic permeability of the unmodified PES membrane was slightly increased by UV photografting using hydrophilic compounds onto the PES membrane surface. When Al₂O₃ content in the grafting solution was higher, hydraulic permeability increased due to the hydrophilic nature of the Al₂O₃ nanoparticles as well as the homogeneity of its presence in the membrane surface structure [García-Ivars *et al.*, 2014A]. This increment was also attributed to the higher *DM* and membrane surface roughness and pore structure. The increase in hydraulic permeability was higher when hydrophilic PEG 400 was present in the grafting solution. Even though photografting generally reduces pore size, enhancement in hydraulic permeability may be explained by the introduction of polar groups and the formation of larger pores, due to the high affinity of water molecules to the hydrophilic PEG chains onto the membrane [Yuan *et al.*, 2013]. For UV-irradiated PES membranes with 2.0 wt% PEG and 0.5 wt% Al₂O₃, hydraulic permeability increased from 2.352 to 3.145 L/m²·h·kPa. However, the highest hydraulic permeability (3.575 L/m²·h·kPa) was observed by UV-irradiated PES membranes with 4.5 wt% PEG and 0.5 wt% Al₂O₃, most probably as a result of larger pore sizes and pore density [Hua *et al.*, 2008]. Consequently, the combined addition of PEG/Al₂O₃ resulted in a high hydraulic permeability and a low membrane resistance.

Solute rejection test were performed using 1 g/L PEG solutions with different molecular weights (10000, 20000 and 35000 g/mol). PEG rejections for membranes before and after modification were presented in Tabla V.3. All the modified membranes had higher rejection for PEG solutions than the unmodified PES membrane. At the same Al₂O₃ concentration (PES1, PES3 and PES4), higher PEG 400 concentration caused an increase in PEG rejection, indicating an improvement in organic solute rejection when PEG/Al₂O₃ nanoparticles were added. The highest PEG rejections were obtained at the highest Al₂O₃ concentration tested (PES2). Such increment in solute rejection was an indication of smaller surface pore sizes in the photomodified membrane, which was confirmed by the average pore radius (r_m) results in Section V.2.4.4. Therefore, these results indicate that the organic solute rejection of PES membranes enhanced once PEG/Al₂O₃ nanoparticles were grafted by UV irradiation on the membrane surface.

In order to evaluate the antifouling properties of the UV photomodified membranes, a compaction test with deionized water and then, three cycles of fouling/rinsing ultrafiltration were carried out. Results for PES membranes photografted with Al₂O₃ are shown in Fig.V.6. During membrane compaction with deionized water, initial fluxes for PES membranes photografted with Al₂O₃ (PES1 and PES2) were higher than that of unmodified PES membrane (PES0). Moreover, photomodified membranes with Al₂O₃ nanoparticles were more affected by the compaction process than the unmodified one (losing about 5 % of initial water flux more than PES0 during the compaction time). After all the fouling/rinsing experiments, total flux losses of all photomodified membranes with Al₂O₃ were slightly lower in comparison with the unmodified PES membrane. PES membrane with 1 wt% Al₂O₃ (PES2) exhibited the highest flux recovery with a final flux value of 528.49 L/m²·h (75 % of the initial value). This phenomenon indicates that

membranes photografted with Al_2O_3 had lower solute affinity, which could be caused by an improvement in PES membrane hydrophilicity by introducing hydrophilic Al_2O_3 nanoparticles, which could restrain the solute adsorption and deposition on the membrane surface [Zhu *et al.*, 2014].

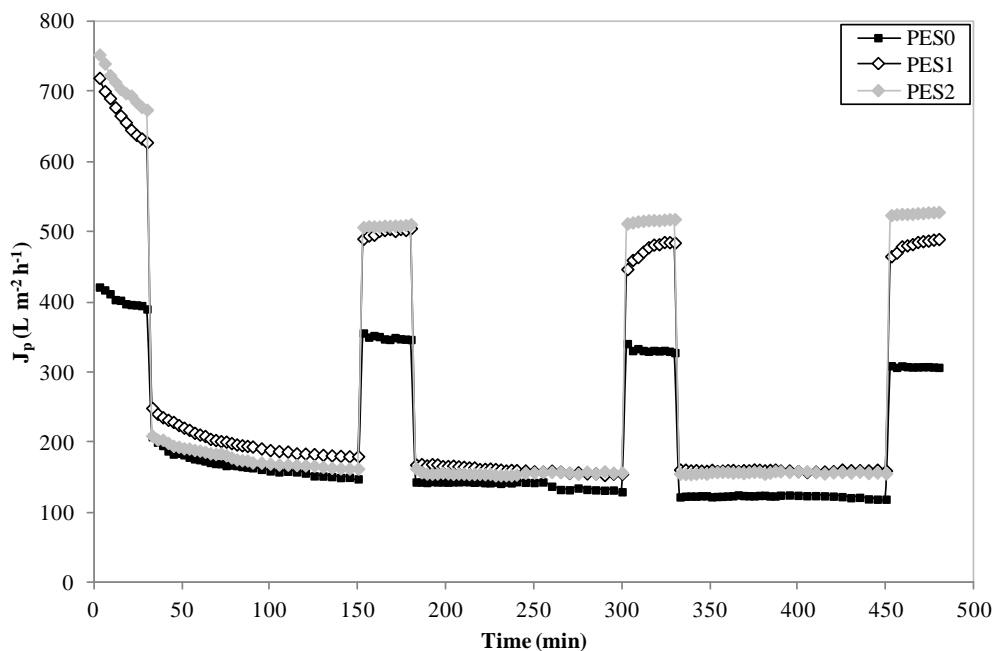


Fig.V.6. Permeate flux versus filtration time for PES membranes with and without Al_2O_3 nanoparticles during membrane compaction with deionized water and three PEG fouling/rinsing cycles (25 °C, 200 kPa).

Fig.V.7 presented the results for PES membranes photografted with PEG/ Al_2O_3 . As it was seen for membranes photomodified with Al_2O_3 during the membrane compaction, the initial fluxes for PES membranes photografted with PEG/ Al_2O_3 were higher than the initial fluxes of PES0. However, these membranes presented lower flux loss during membrane compaction (losing about 9 % of the initial water flux value) than PES membranes photografted with Al_2O_3 (losing about 12 % of the initial flux value). Moreover, all photografted PES membranes showed a higher flux recovery in comparison with PES0, especially UV-grafted PES membrane

using 2 wt% PEG and 0.5 wt% Al_2O_3 (PES3) with a final flux value of $387.85 \text{ L/m}^2\cdot\text{h}$ (82 % of the initial value). When the membrane surface and pore walls became more hydrophilic, membrane fouling was retarded due to a higher hydrophilicity caused by the combined effect of the PEG/ Al_2O_3 nanoparticles on the grafted surface structure. Both additives had high affinity to polar components as water which led to a higher permeability for pure water and then, a high rejection to hydrophobic compounds such as proteins and macromolecules [Peyravi *et al.*, 2012].

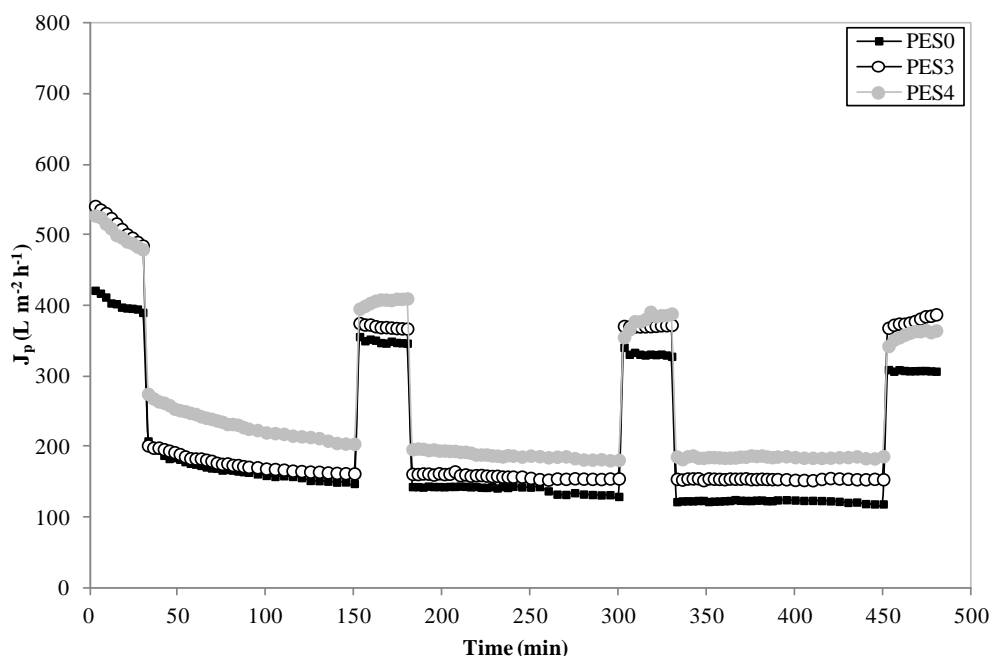


Fig.V.7. Permeate flux versus filtration time for PES membranes with and without PEG/ Al_2O_3 nanoparticles during membrane compaction with deionized water and three PEG fouling/rinsing cycles (25 °C, 200 kPa).

Finally, normalized flux ratio (NFR) was used to analyze the fouling degree of all the membranes prepared. The evolution of the parameter normalized flux ratio (NFR) with filtration time (2 h) was shown in Fig.V.8. It was observed that all the photomodified membranes exhibited less fouling tendency (higher NFR values)

compared to the unmodified membrane (PES0), which is an indicator of the success in the alteration in membrane surface properties. PES3 showed the highest NFR values (81 %), suffering the lowest total flux loss during ultrafiltration in comparison with the other membranes tested.

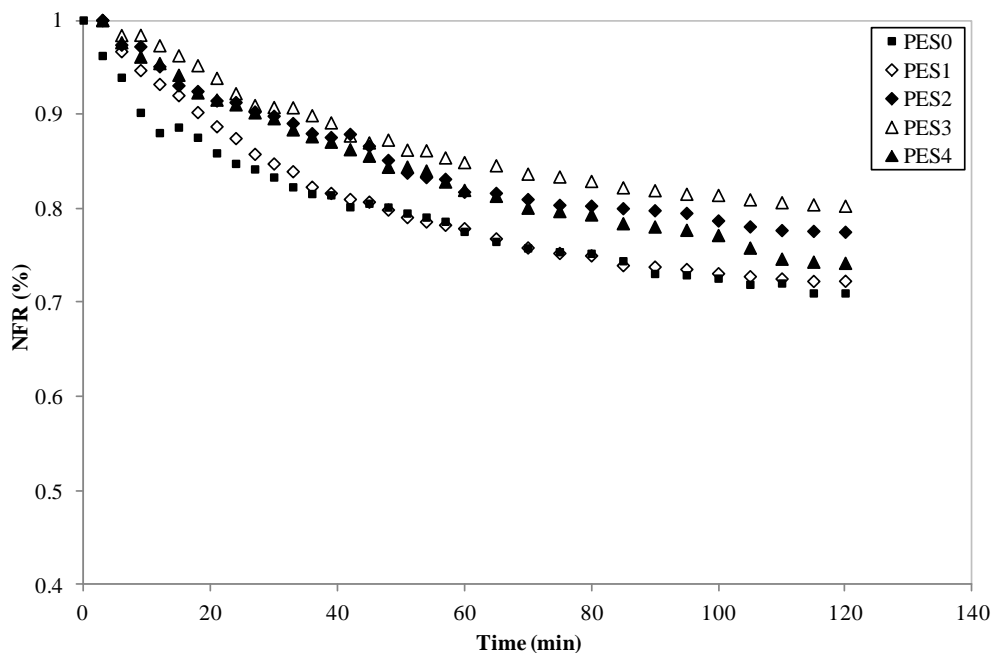


Fig.V.8. Normalized flux ratio (NFR) in PEG ultrafiltration of different PES membranes with and without PEG/Al₂O₃ nanoparticles (25 °C, 200 kPa).

Differences between the membrane performance of PES3 and PES4 could be related to the high PEG content in PES4. Previous studies about the surface graft modification of PES ultrafiltration membranes suggested that there is a certain monomer/additive concentration (PEG in our case) at which the maximum fouling resistance could be achieved, and further addition of this monomer was extraneous [Yune *et al.*, 2011]. Thus, an increase in PEG content up to a certain value caused an increase in *DM* values but not an improvement in its permselective properties. As a consequence, PES membranes photomodified with PEG/Al₂O₃ nanoparticles

(≈ 2 wt% PEG) reduced the hydrophobic interaction between PES membrane surface and foulants and therefore, the antifouling properties of PES membranes were improved by photochemical grafting of PEG monomer and Al_2O_3 nanoparticles.

V.2.5. Conclusions

Hydrophilized PES membranes were prepared via immersion precipitation and modified by UV irradiation in the presence of two different hydrophilic compounds (a metal oxide and a water-soluble monomer) to enhance the fouling-resistant capability of the membrane surface. The effect of PEG of 400 g/mol and Al_2O_3 at various concentrations on the morphology, performance and membrane structure were elucidated. The following conclusions have been derived from this study:

- (1) PES membrane hydrophilicity was significantly increased by UV photografting with PEG/ Al_2O_3 nanoparticles.
- (2) The incorporation of the hydrophilic compounds on PES membranes during the UV grafting process was confirmed by ATR-FTIR, SEM, EDX and AFM analyses, in which chemical and morphological changes on membrane surface before and after modification were observed.
- (3) Degree of modification, membrane porosity and *EWC* increased with higher PEG/ Al_2O_3 concentration.
- (4) Pore size and water contact angle of the PES membranes decreased with UV photografting, implying an improvement of membrane surface hydrophilicity. Also, stabilization test by water contact angle measurements demonstrated that PEG could suppress the leaching of Al_2O_3 nanoparticles.

- (5) Hydraulic permeability of all the modified membranes increased after the photomodification process.
- (6) PEG permeation and rejection of PES membranes improved with UV photografting and therefore, their antifouling properties and flux recovery. The best results were obtained for PES membranes photografted with 2 wt% PEG/0.5 wt% Al₂O₃ nanoparticles.

V.3. Fotomodificación superficial de membranas planas de poliétersulfona con mejoras en su resistencia al ensuciamiento mediante la variación del tiempo de irradiación UV y el pH de la disolución aditiva.

Originalmente titulado: “Surface photomodification of flat-sheet PES membranes with improved antifouling properties by varying UV irradiation time and additive solution pH”, artículo en segunda revisión en la revista “Chemical Engineering Journal”.



V.3.1. Abstract

Different polyethersulfone ultrafiltration membranes modified using UV irradiation in the presence of additives with different nature: hydrophilic aluminium oxide (Al_2O_3) nanoparticles and organic polyethylene glycol (PEG). The influence of the additive concentration, the irradiation time and the pH of the additive solution on several membrane characteristics related to its antifouling properties were investigated. These properties were analysed by means of hydrophilicity measurements (water contact angle, degree of modification, water permeability, porosity, and pore size), surface microscopic techniques (ATR-FTIR, SEM and AFM) and cross-flow filtration experiments using industrial wastewaters (residual brines from table olive processing wastewaters). Results showed that all the PES membranes modified with different PEG/ Al_2O_3 concentrations improved the hydrophilicity of the membrane, except for membranes modified at pH 7. In

addition, superior antifouling properties were provided by PES membranes modified with nano-sized Al_2O_3 at a concentration of 0.5 %, low irradiation time (10 min) and acidic pH values (about pH 3). Therefore, surface membrane modification via UV irradiation with hydrophilic compounds is an appropriate technique to improve membrane performance applied in certain industrial fields.

V.3.2. Introduction

Polyethersulfone (PES), a high temperature amorphous thermoplastic polymer, has been widely used in manufacturing asymmetric membranes due to its mechanical, thermal and chemical resistances [Rahimpour *et al.*, 2008; Yu *et al.*, 2013]. Nevertheless, this polymer is fouled during aqueous filtration due to its low hydrophilic character. Over the past few years, many researchers have investigated different approaches to modify PES asymmetric membrane surfaces in order to minimise the fouling phenomena (both organic and inorganic) and their effects in the membrane performance during the filtration process [Razmjou *et al.*, 2011; Peyravi *et al.*, 2012; Sile-Yukseki *et al.*, 2014].

Membrane fouling is one of the most serious, complex and inevitable problems during membrane separation processes, especially in ultrafiltration process. These phenomena consist of the adsorption and deposition of different solutes (such as particles, colloids, macromolecules, salts, and proteins) on the surface or inside the pores of a membrane. The main effect of these phenomena is a dramatic and long-term permeate flux decline along all the membrane separation processes due to a reduction of pore dimensions caused by the solute sorption on the membrane pore walls and the formation of a cake and/or gel layer on the membrane surface

[Mulder, 2003]. As a consequence, productivity and selectivity are negatively affected and therefore, membrane lifetime is reduced [Yu *et al.*, 2013].

Generally, surface governs the permselective properties of a membrane, which indicates that the surface properties (such as hydrophobic/hydrophilic properties, zeta potential, surface roughness, porosity, pore size and distribution) are crucial in membrane lifetime due to the fact that the separation process and interactions between solute macromolecules and membrane materials occur on the surface [Kochkodan *et al.*, 2015]. For this purpose, the development of modification techniques is focused on improving the surface characteristics to minimise the undesired interactions described previously and to obtain high selectivity and permeability without modifying the mechanical properties of the pretreated membranes. All of these works have been published in several patents, articles, reviews, and books applied to different areas such as wastewater treatment, biomedical applications, drinking water production, removal of pharmaceuticals from wastewaters, and recovery of high-added-value products [Nady *et al.*, 2011, Mollahosseini *et al.*, 2012; Ahmad *et al.*, 2013; Zhao *et al.*, 2013].

Recent studies are focused on developing antifouling PES membranes by modifying the surface using different methods such as interfacial polymerisation, coating a protective layer and UV-induced modification. Interfacial polymerisation is the most common method for commercial fabrication of thin-film composite (TFC) membranes, which consist of an amorphous, dense and ultra-thin layer on a microporous PES membrane. The polymerisation reaction occurs at interfacial boundary of two immiscible solutions, usually a water soluble monomer and an organic soluble monomer, whereas a thin selective layer is deposited on the membrane surface using coating techniques without any chemical reaction.

Therefore, a porous MF/UF membrane could be used for preparing NF membranes by using any of both methods [Zhao *et al.*, 2013]. UV-induced modification stands out among all the surface modification techniques developed to improve PES surface properties for many applications due to its simplicity, usefulness, versatility, and low cost, which make its use very widespread. Other researchers have demonstrated that all polyarylsulfone materials are intrinsically photosensitive at a wavelength higher than 254 nm [Norrman *et al.*, 2004; Qiu *et al.*, 2005; Nady *et al.*, 2011]. Its main advantage is the ability to modify different properties on the PES surface by introducing functional groups from the selected monomer (or monomers) or by entrapping inorganic nanoparticles without affecting the bulk properties [Nady *et al.*, 2011; Ng *et al.*, 2013A]. This method can be divided into UV-grafting process using monomers and UV-induced modification using nanoparticles.

In this work, nano-sized alumina (Al_2O_3) is used as an additive to introduce hydrophilic inorganic nanoparticles on the membrane surface without modifying the PES matrix of the membrane. Inorganic nanoparticles have unique physicochemical properties compared to the characteristics from the bulk materials that form membranes. For this reason, nanoparticles are of high interest in membrane synthesis to control membrane fouling and to obtain desired structures and functionalities [Balta *et al.*, 2012; Dong *et al.*, 2015]. Many types of nanoparticles have been studied to enhance the permselective properties of a membrane, such as carbon nanotubes (CNT), zirconia (ZrO_2), silica (SiO_2), silver (Ag), titanium oxide (TiO_2), zinc oxide (ZnO), and even alumina (Al_2O_3) [Ng *et al.*, 2013B; Celik *et al.*, 2011; Zheng *et al.*, 2011; Shen *et al.*, 2011, Koseoglu-Imer *et al.*, 2013; Rahimpour *et al.*, 2008; Balta *et al.*, 2012, García-Ivars *et al.*, 2014A]. However, there are few studies about the use of nanoparticles to modify membranes by UV-induced modification. [Rahimpour *et al.*, 2008] investigated the

influence of TiO₂ nanoparticles on the separation performance of PES membranes, where UV-irradiated PES/TiO₂ membranes presented higher flux and antifouling properties compared to those membranes made by phase-inversion method. The best results were obtained by UV-irradiated membranes formed by TiO₂ deposited on PES membranes. Same authors studied the effect of TiO₂ nanoparticles added on the polyvinylfluoride/sulfonated polyethersulfone (PVDF/SPES) membrane via UV-irradiation, where the presence of nanoparticles improved its antifouling properties and also, its antibacterial property [Rahimpour *et al.*, 2012].

This research aimed to investigate the influence of nanoparticles on the performance of the commercial PES membranes in order to improve their hydrophilicity, permeability and selectivity. The novelties of this work are to introduce Al₂O₃ nanoparticles via UV irradiation because all the studies about this method use TiO₂ nanoparticles and also to study the pH of the additive solution. The effect of these nanoparticles in terms of morphology, permeability properties and membrane hydrophilicity was studied. Morphology and composition of each membrane were analysed by porosity, attenuated total reflection Fourier transform infrared spectroscopy (ATR-FTIR), scanning electron microscopy (SEM), and atomic force microscopy (AFM). Membrane hydrophilicity was determined using water contact angle measurements. Finally, membrane performances were tested by water permeation, molecular weight cut-off (MWCO) determination using different molecular weights of PEG, and fouling studies using table olive processing wastewaters (TOPW).

V.3.3. *Experimental*

V.3.3.1. Materials

Flat-sheet PES ultrafiltration membranes with a MWCO of 30000 Da were purchased from Synder Filtration (USA). Aluminium oxide nanoparticles in gamma phase with primary particle size of 13 nm and a surface area of 100 m²/g, and polyethylene glycol of 400 Da were used as additives during UV modification. Both chemicals were selected to study the effects of different organic/inorganic additives on the membrane performance and were supplied by Sigma Aldrich (Germany). Deionised water was used throughout this study unless otherwise indicated.

V.3.3.2. Membrane modification

Commercial membranes were modified by UV light irradiation in the presence of additive solutions with different compositions. Surface modification equipment was described elsewhere [García-Ivars *et al.*, 2014B]. Membranes were placed in a Petri dish and dipped in additive solutions formed by well-dispersed PEG/Al₂O₃ nanoparticles in aqueous media. After 5 min, membrane samples were illuminated by UV light ($\lambda \approx 300$ nm) for several irradiation times (10, 20 and 30 min, respectively) with an intensity of 30 mW/cm². All the modification process was also controlled by fixing the relative humidity of the environment (40 %). Thereafter, membranes were taken out and rinsed with tap water to remove the unreacted compounds, and then were immediately washed with deionised water twice at room temperature for 30 min and in between them, one wash at 50(\pm 2) °C for 2 h. Finally, all the modified membranes were stored in deionised water for at least 1 day until use. This modification process is similar to that used in other studies about membrane modification [García-Ivars *et al.*, 2014B].

V.3.3.3. Membrane characterisation

- **ATR-FTIR**

The chemical structures of the different modified membranes were confirmed by ATR-FTIR spectroscopic technique. ATR-FTIR spectra were recorded on a Thermo Nicolet® Nexus spectrometer equipped with an HATR accessory consisting of a flat plate ZnSe crystal at a nominal incident angle of 45 °, and a gripper device to achieve a better contact between the HATR crystal and the sample. For each measurement, 128 scans were performed for an operating range from 600 to 4000 cm⁻¹ with a resolution of 4 cm⁻¹. Membranes were dried in a vacuum oven overnight at room temperature before analysis.

- **SEM**

A scanning microscope (JEOL JSM6300, Japan) was employed for studying the cross-sectional morphology of all the modified membranes. For this purpose, SEM work was performed at an accelerating voltage of 20 keV in high vacuum conditions. Membranes were cut into small pieces and immersed in liquid nitrogen. Then, the frozen membrane samples were fractured and kept in air for drying. Dried samples were carbon sputtered to make them conductive, prior to SEM analyses.

- **AFM**

Surface roughness of all modified membranes were further visualised by a tapping mode AFM (VEECO Instruments, United States). Images were obtained over different square areas of each membrane sample based on a scan area of around 5 µm x 5 µm. Roughness values were determined by averaging the values measured over 1 µm x 1 µm in ten different locations chosen arbitrarily for each membrane sample. The average roughness (S_a) represents the mean value of the

surface height relative to the calculated center plane, for which the volumes enclosed by the image above and below the plane are the same. It was calculated by the following expression, in which the number of points (N_p) considered was 512 data points:

$$S_a = \frac{1}{N_p} \sum_{i=0}^{N_p} |Z_i - Z_{avg}| \quad \text{Eq. (V.3.1)}$$

where Z_i is the current Z value measured, while Z_{avg} is the average of the Z values within the given area.

- **Water contact angle**

An OCA20 contact angle system (Dataphysics, Germany) was used for determining the water contact angle of each dried membrane surface. Contact angle measurements were performed by the sessile drop technique [Hu *et al.*, 2006]. 3 μL of ultrapure water were dropped on each dried membrane sample from a microsyringe with a stainless steel needle at room-temperature conditions. Average of ten random locations was taken for each sample.

- **Degree of modification**

The degree of modification (DM) of PEG/ Al_2O_3 nanoparticles on all membranes was gravimetrically determined by the following formula:

$$DM = \frac{(m_1 - m_0)}{A} \quad \text{Eq. (V.3.2)}$$

where m_0 is the weight of the initial membrane sample, m_1 is the weight of the modified membrane, and A is the active surface area of the membrane used. Each DM value was an average of at least three parallel experiments and all the samples used for DM determination were not used for flux and fouling experiments.

- **Membrane porosity**

The overall porosity (ε) of membranes was determined by wet-dry weighting method and it was calculated as the volume of the pores divided by the total volume of the porous membrane [Luo *et al.*, 2002; He *et al.*, 2014]:

$$\varepsilon = \frac{\frac{(W_W - W_D)}{\rho_W}}{\frac{(W_W - W_D)}{\rho_W} + \frac{W_D}{\rho_p}} \quad \text{Eq. (V.3.3)}$$

where W_W is the weight of the wet membrane (g), W_D is the weight of the dry membrane (g), ρ_W is the density of pure water at operating conditions (g/cm^3), and ρ_p is the density of the polymer (g/cm^3).

V.3.3.4. Membrane performance

- **Water permeation**

Water permeation properties of the modified membranes were tested using a standard cross-flow UF setup, which is described in an earlier paper [García-Ivars *et al.*, 2014A]. Firstly, all the membranes were compacted for at least 30 min, 3 bar, 25 °C and a cross-flow velocity of 2.08 m/s. The water flux was generally stable after 30 min, when the difference between values of the permeate mass during the filtration time was lower than 2 %. After the compaction procedure, water permeability experiments were carried out with deionised water at different transmembrane pressures (ΔP) ranging from 1 to 3 bar at a constant flow rate of 300 L/h and 25 °C. The deionised water flux (J_W , $\text{L}/\text{m}^2 \cdot \text{h}$) was measured using the gravimetric method and was determined by:

$$J_W = \frac{V}{A_m \cdot t} \quad \text{Eq. (V.3.4)}$$

where V was the volume of permeate water (m^3), A_m was the effective surface area of the membrane (m^2) and t was the permeation time (h). So, water permeability (P_H) was obtained from the slope of the plot of J_W and ΔP and was calculated by

$$P_H = \frac{J_W}{\Delta P} \quad \text{Eq. (V.3.5)}$$

According to Darcy's law, the intrinsic resistance of the membrane (R_m) was calculated using the following equation (Eq. (V.3.6)):

$$R_m = \frac{1}{\mu \cdot K_W} \quad \text{Eq. (V.3.6)}$$

- **PEG rejection**

PEG rejection tests were performed using the same above-mentioned UF system at a constant cross-flow velocity (2.08 m/s), 25 °C and ΔP ranging from 0.5 to 4 bar. PEG solutions (molecular weight from 10000 to 35000 Da) with a concentration of 1 g/L were prepared individually using deionised water and were used as the feed solution. PEG concentrations were analysed using a high-precision Atago Refractometer (Atago RX-5000) at 20 °C within an accuracy of ± 0.00004 units. The PEG rejection percentage (R_{peg}) was calculated by the following expression:

$$R_{peg}(\%) = \left(1 - \frac{C_p}{C_f} \right) \cdot 100 \quad \text{Eq. (V.3.7)}$$

where C_p is the PEG concentration in the permeate stream and C_f is the PEG concentration in the feed solution.

The surface pore radius r_m was calculated based on the next equation [Cheng *et al.*, 2015]:

$$r_m(m) = 16.73 \cdot 10^{-12} \cdot M_w^{0.557} \quad \text{Eq. (V.3.8)}$$

where M_w is the PEG molecular weight (Da).

Tabla V.4. Physicochemical characteristics of the wastewater used.

Parameters	Mean value
pH	4.75 ± 0.10
Electrical conductivity (mS/cm)	80.7 ± 2.0
Turbidity (NTU)	427.8 ± 4.0
COD (g of O ₂ /L)	7.25 ± 0.26
Dry matter (g/L)	2.66 ± 0.16
Total phenolic compounds (mg of tyrosol/L)	591.1 ± 2.0

- **Fouling study**

In order to compare the biofouling on the unmodified and photo-modified membranes, residual brines from table olive processing were used as feed solution and their main physicochemical characteristics are summarised in Tabla V.4. The acidity of this effluent and both high salt and organic concentration are the most important properties of this wastewater (TOPW). Each membrane was initially compacted with deionised water in the above-mentioned UF experimental setup for 30 min at 2 bar and constant cross-flow velocity (2.08 m/s). After that, a fouling step was performed to check the antifouling properties of all the membranes at 2 bar for 2 h. The permeate flux J_f (L/m²·h) was measured by gravimetric method. Normalised flux ratio (*NFR*) was defined as the ratio between the membrane flux at the beginning and at the end of the fouling process (J_{f1} and J_{f2} , respectively), and it was determined as follows:

$$NFR(\%) = \left(\frac{J_{f2}}{J_{f1}} \right) \cdot 100 \quad \text{Eq. (V.3.9)}$$

This parameter was used to evaluate the fouling-resistant capability of all the membranes tested and higher *NFR* values (next to 1) indicate better antifouling property of a membrane.

Tabla V.5. Irradiation time, composition and pH of the different additive solutions used during the modification of PES membranes using UV irradiation.

Membrane	Additive composition (wt%)		additive solution pH	Irradiation time (min)
	Al ₂ O ₃	PEG		
PES0	---	---	---	---
PES1-10	0.5	---	4.5-5.0	10
PES1-20	0.5	---	4.5-5.0	20
PES1-30	0.5	---	4.5-5.0	30
PES1-pH3	0.5	---	3.0	10
PES1-pH7	0.5	---	7.0	10
PES1-pH10	0.5	---	10.0	10
PES2-10	0.5	2.0	6.0	10
PES2-20	0.5	2.0	6.0	20
PES2-30	0.5	2.0	6.0	30
PES3	0.5	4.5	6.0	10
PES4	1.0	---	4.5-5.0	10

V.3.4. Results and Discussion

V.3.4.1. Membrane modification

Twelve different membranes were photomodified with different additive concentrations, UV irradiation times, and pHs of the additive solution (or additive solution pHs). The characteristics for each flat-sheet PES membrane tested are presented in Tabla V.5. When the membrane surface was irradiated by UV light ($\lambda \approx 300$ nm), free radicals were generated in several sites on the surface and on the pore walls, because PES material is intrinsically photosensitive. These free radicals reacted with PEG present in the additive solution and Al₂O₃ nanoparticles were deposited and physically entrapped on the nascent surface structure due to the polymerisation reactions between PES and PEG compounds.

- **ATR-FTIR analysis**

In order to confirm the success of the modification process and provide information about the surface chemistry of each membrane before and after modification was analysed using ATR-FTIR analysis. Fig.V.9 depicts the ATR-FTIR spectra of the photomodified PES membrane surfaces with different compositions, irradiation times and additive solution pHs. The effects of the additive composition and the irradiation time on the modified membrane were shown in Fig.V.9(a), where new absorption peaks appeared in ATR-FTIR spectra of the photomodified membranes in comparison with those obtained for the control PES membrane. Firstly, the characteristic broad band appeared at $3300\text{-}3400\text{ cm}^{-1}$ increased its intensity when both additives (PEG and Al_2O_3) were incorporated on the membrane surface, due to the presence of both hydrated Al_2O_3 and O-H groups from grafted PEG chains [Abednejad *et al.*, 2014; Yunos *et al.*, 2014]. A new absorption peak was observed at 1645 cm^{-1} , which could be assigned to the carboxyl group in asymmetric stretching and it appeared when PES material is irradiated using UV light [Belfer *et al.*, 2000]. Three small absorption peaks also appeared at 623 , 795 and 1080 cm^{-1} could be attributed to the stretching vibrations and symmetric bending modes of Al-O-Al bonds, which evidenced the presence of Al_2O_3 nanoparticles on the membrane surface. In the same way, the ether group from PEG appeared at the same wavelength of this last absorption peak, which indicates that the analytical peak at 1080 cm^{-1} in PES/PEG/ Al_2O_3 membranes could be assigned to the sum of the presence of ether group and the Al-O-Al bond contributions [Romero-Vargas Castrillón *et al.*, 2014; García-Ivars *et al.*, 2015]. All these absorption peaks confirmed the success of the modification process.

The influence of the irradiation time on the modification process is depicted in Fig.V.9(a), where longer irradiation times caused a slight increase in the intensity of the absorption bands related to the presence of both additives. Thus, no

significant differences were observed in ATR-FTIR spectra when the irradiation time varied.

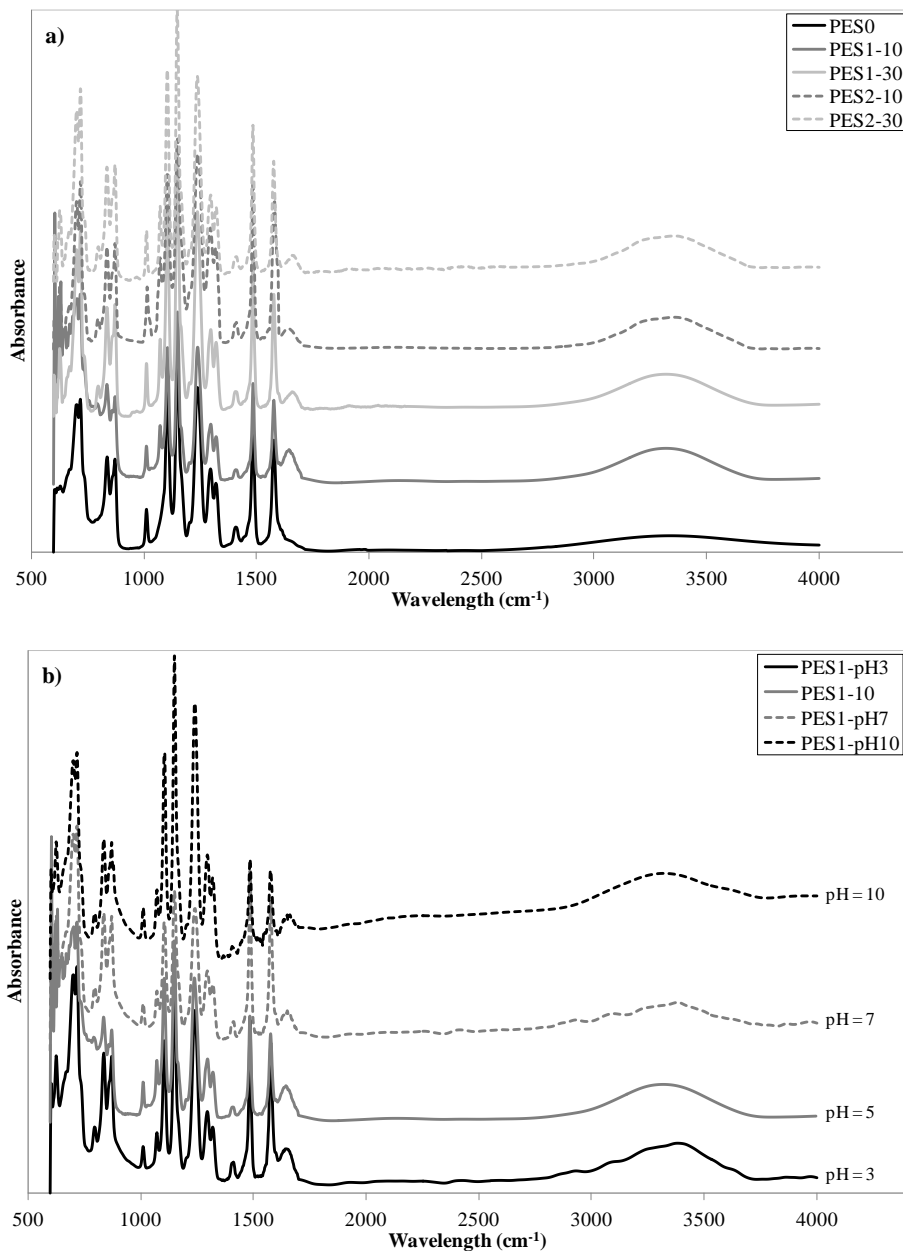


Fig.V.9. ATR-FTIR spectra of all the membrane surfaces for different (a) irradiation time and (b) additive solution pHs.

Fig.V.9(b) shows the effect of different pHs of the additive solution during the modification process. Similar ATR-FTIR spectra were obtained at acidic and basic pHs. Compared to these ATR-FTIR spectra, lower intensities in all the absorption peaks related to the presence of additives were much lower when the pH of the additive solution was 7, principally due to the fact that the Al₂O₃ nanoparticles were in the point of zero charge at these conditions, which favoured the formation of nanoparticle agglomerations and inherently caused a heterogeneous distribution of these nanoparticles on the surface. This behaviour will be explained in detail in AFM results.

- ***SEM analysis***

The effect of different concentrations of PEG/Al₂O₃ nanoparticles, additive solution pHs and UV irradiation times on the membrane morphology can be observed using SEM and AFM analyses. Fig.V.10 presents the SEM images of the cross-sections obtained for each photomodified PES membrane and the unmodified control membrane. All the membranes have the typical structure of a flat-sheet membrane made by phase-inversion method: an asymmetric structure consisting of a dense thin skin layer, a porous thick open finger-like sublayer and the nonwoven support [Mulder, 2003]. According to the SEM images of PES2-10 and PES2-30, an increasing in UV irradiation times resulted in more reaction time and then, the skin layer is denser compared to the control PES membrane (PES0). These results are in accordance with those obtained by [Mansourpanah and Momeni Habili, 2013], which demonstrated that longer UV irradiation times led to enhance the polymerisation degree and then, to obtain a denser thin layer. It can also be observed that the asymmetric structure was weakened, which suffered deterioration after being exposed to high irradiation times (PES2-30), obtaining irregular pore channels. This could be caused by the formation of too many aggregated radicals on the membrane surface. The same deterioration was seen in PES1-30 (SEM

image not shown) and it has been confirmed by other researchers [Rahimpour *et al.*, 2008]. The degradation of PES surface structure could be avoided at longer UV wavelength ($\lambda \geq 350$ nm). As regards the influence of the additive solution pH, no significant differences were observed for all the photomodified membranes at different pH values. In the case of different concentrations (PES2-10 and PES3), there was no evidence of significant differences between the cross-section morphologies for both membranes.

- ***AFM analysis***

Fig.V.11 provides the three-dimensional AFM images for all the membranes tested, with and without photomodification. The dark areas represent the surface pores of a membrane sample and the brightest regions are its highest points. From AFM images, it can be observed that the unmodified PES membrane had a very homogeneous smooth surface. All the photomodified membranes presented rougher surfaces than the unmodified PES surface, except those membranes that were modified at acidic pH using Al_2O_3 nanoparticles and those membranes photomodified with PEG/ Al_2O_3 at low irradiation times. These results could be confirmed with the surface roughness, which was expressed in terms of mean roughness parameter (S_a) and was shown in Tabla V.6. This parameter barely increased from 1.1 to 1.2 nm when Al_2O_3 was added. At pHs 3 and 10, S_a slightly changed (1.9 and 2.6 nm, respectively). However, when the pH in the additive solution was 7, rougher surface was obtained (5.7 nm). This behaviour could be explained by the uneven dispersion of these nanoparticles in the additive solution and also, on the surface after the modification process due to the agglomerations of Al_2O_3 nanoparticles formed at these conditions.

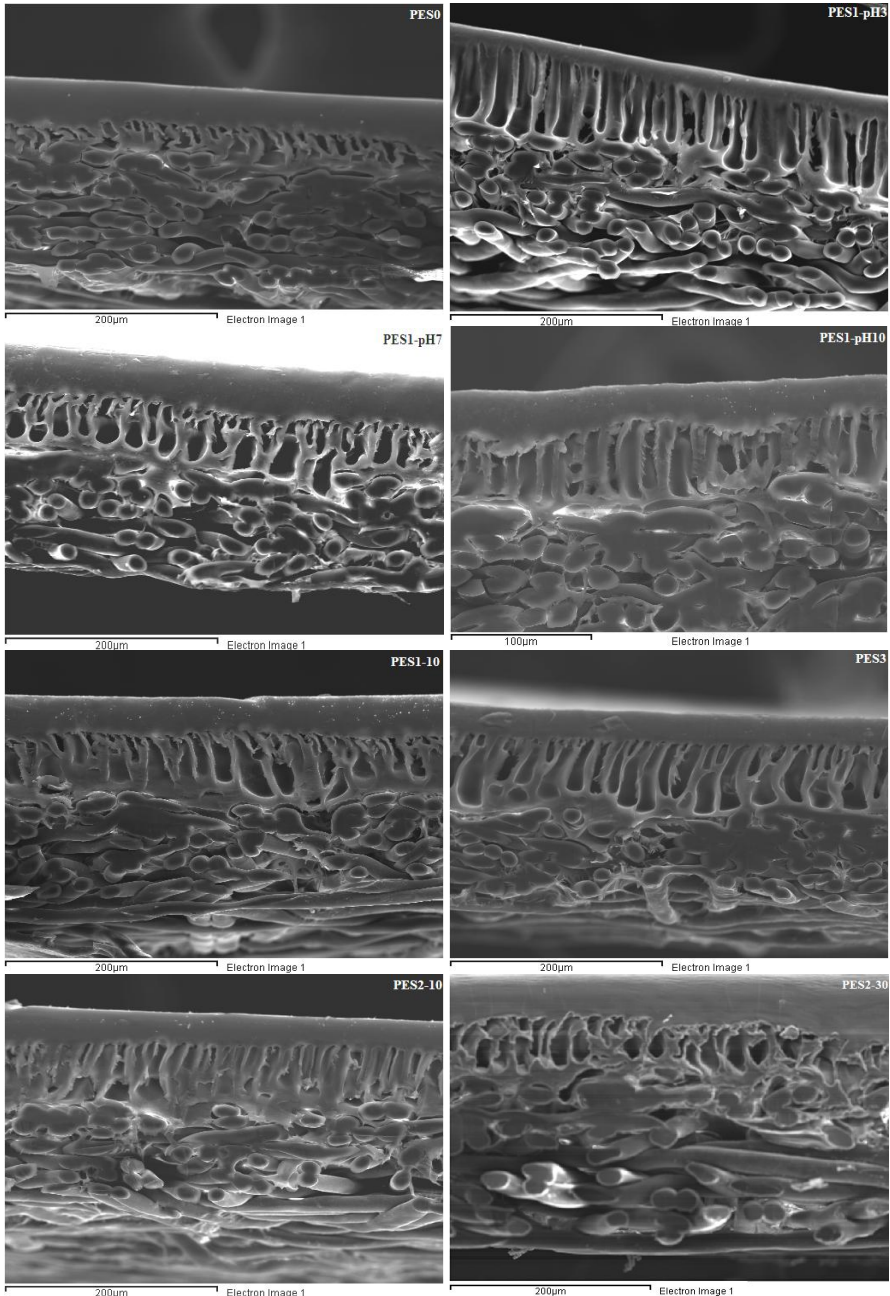


Fig.V.10. SEM images of the cross-sections of the synthesised membranes with different PEG/Al₂O₃ concentrations (PES2-10 and PES3), additive solution pHs (PES1-pH3, PES1-pH7, PES1-pH10, and PES1-10) and irradiation time (PES2-10 and PES2-30).

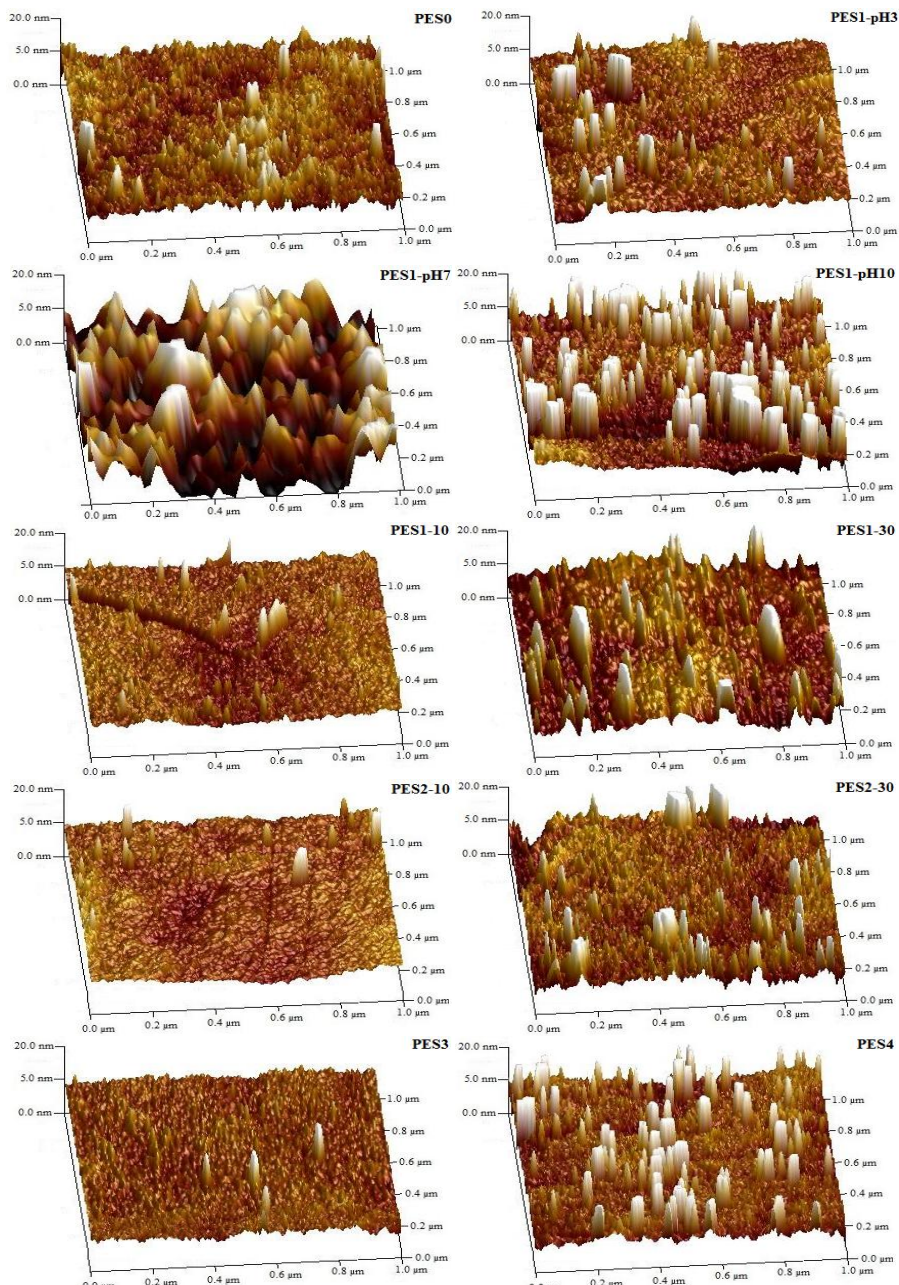


Fig.V.11. Surface 3D AFM images of unmodified PES membrane (PES0) and PES membranes modified with different PEG/Al₂O₃ concentrations (PES1-10, PES2-10, PES3, and PES4), additive solution pHs (PES1-pH3, PES1-pH7, PES1-pH10, and PES1-10) and irradiation time (PES 1-10, PES1-30, PES2-10, and PES2-30).

As other researchers reported, the zero-point-of-charge of Al_2O_3 is about pH 7, in which Al_2O_3 nanoparticles have neutral or zwitterionic charge and thus, the maximum electrostatic attraction occurs among them [Chen, 2008]. [Yoo *et al.*, 2007] also demonstrated that Al_2O_3 /water mixtures could suppress the Van der Waals interaction and therefore, could hinder the formation of agglomerations or clusters at basic pH. They also observed an increase in the number of agglomerations at pH 7.

Tabla V.6. Degree of modification (DM), intrinsic membrane resistance (R_m), surface roughness (S_a), molecular weight cut-off (MWCO) and pore size (r_m) of unmodified PES membrane and all the photomodified membranes studied.

Membrane	DM ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	R_m ($\cdot 10^{12} \text{ m}^{-1}$)	S_a (nm)	MWCO (Da)	r_m (nm)
PES0	---	2.797	1.1 ± 0.1	30000	5.2
PES1-10	411 ± 20	5.024	1.2 ± 0.2	26800	4.9
PES1-20	523 ± 52	6.239	2.1 ± 0.8	25200	4.7
PES1-30	599 ± 44	7.520	3.2 ± 0.7	24800	4.7
PES1-pH3	454 ± 27	5.761	1.9 ± 0.3	26000	4.8
PES1-pH7	288 ± 28	3.112	5.7 ± 0.6	26000	4.8
PES1-pH10	403 ± 30	11.828	2.6 ± 0.4	20000	4.2
PES2-10	528 ± 33	3.620	1.0 ± 0.3	29000	5.1
PES2-20	659 ± 60	7.035	1.1 ± 0.1	27000	4.9
PES2-30	708 ± 58	8.091	1.9 ± 0.2	25600	4.8
PES3	663 ± 52	3.427	1.4 ± 0.1	22500	4.4
PES4	536 ± 44	4.932	2.2 ± 0.4	21200	4.3

At longer irradiation times, rougher surfaces were achieved. This could be related to the higher incorporation of additive on the surface, the photosensitivity of the PES and its higher degradation explained in SEM results. Higher presence of additives on the surface can also be observed at high additive concentration, which made the surface rougher during the reactions generated by UV irradiation.

- **Water contact angle measurements**

Water contact angle is the most common parameter to evaluate the hydrophilic-hydrophobic properties of a membrane surface. Fig.V.12 shows the effect of the additive concentration on the water contact angle measurements. The unmodified PES membranes exhibited the highest water droplet contact angle of all the membranes tested, with a value of about 77 °. This value confirmed the semi-hydrophobic character of this material and is in accordance with the studies of other researchers [Balta *et al.*, 2012].

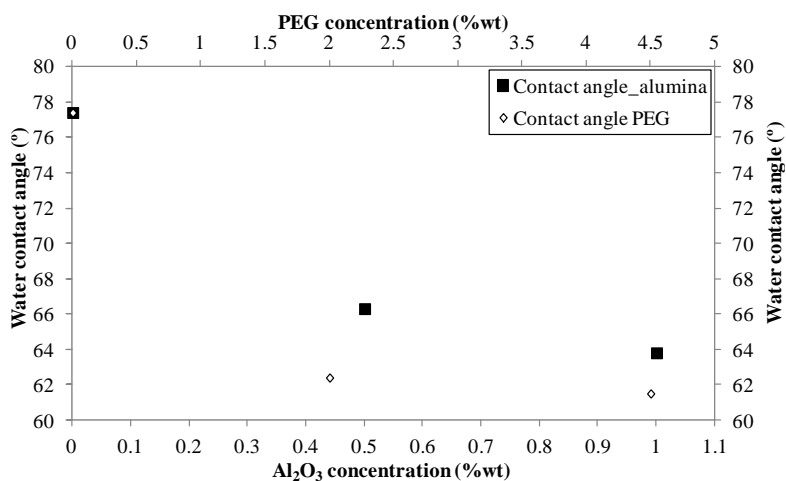


Fig.V.12. Water contact angle values measured for different modified PES membranes at different additive concentrations.

The results indicated that incorporation of Al₂O₃ nanoparticles could substantially increase the membrane hydrophilicity (by decreasing the contact angle), obtaining water contact angle values of about 64 ° at high Al₂O₃ concentrations. This could be explained by the higher affinity of Al₂O₃ for water molecules than PES. Additionally, an increase in membrane hydrophilicity could be related to a rougher surface, which implied a higher presence of Al₂O₃ nanoparticles on the surface. The same trend was observed when PEG content increased in the additive solution, but the water contact angle obtained at high PEG

concentration ($\sim 61.5^\circ$) was similar to those obtained for high Al_2O_3 concentrations ($\sim 64^\circ$). This means Al_2O_3 nanoparticles were the main responsible for the improvement in membrane surface hydrophilicity in PES membranes photomodified with PEG/ Al_2O_3 nanoparticles.

Fig.V.13 shows the influence of the additive solution pH and irradiation time on the water contact angle measurements. It can be observed in Fig.V.13(a) a strong parabolic relationship between pH and water contact angle, achieving its maximum value at pH 7 ($\sim 69^\circ$). This may be caused by the formed Al_2O_3 agglomerations and clusters and their irregular dispersion on the surface at these conditions (as was explained in AFM section). The best conditions to obtain a hydrophilic membrane with Al_2O_3 nanoparticles were at acidic pH ($\sim 63.5^\circ$). The effect of irradiation time on the water contact angle is depicted in Fig.V.13(b), where longer irradiation times implied lower contact angle values, especially for PES/ Al_2O_3 membranes. This could be explained by the incorporation of more additive content on the membrane surface when was exposed for longer irradiation times.

- ***Degree of modification***

Tabla V.6 summarises the results of the degree of modification for each membrane tested. It can be observed that the degree of modification was higher with increasing PEG/ Al_2O_3 content, especially with the presence of PEG. The combined effect of both additives during the UV irradiation modified the weight of the membrane incorporating these additives via graft polymerisation (PEG chains) and physically entrapment (Al_2O_3). The free radicals generated in many sites on the PES surface by the UV irradiation reacted with the PEG chains from the additive solution, which could favour the entrapment of hydrophilic Al_2O_3 nanoparticles on the surface structure.

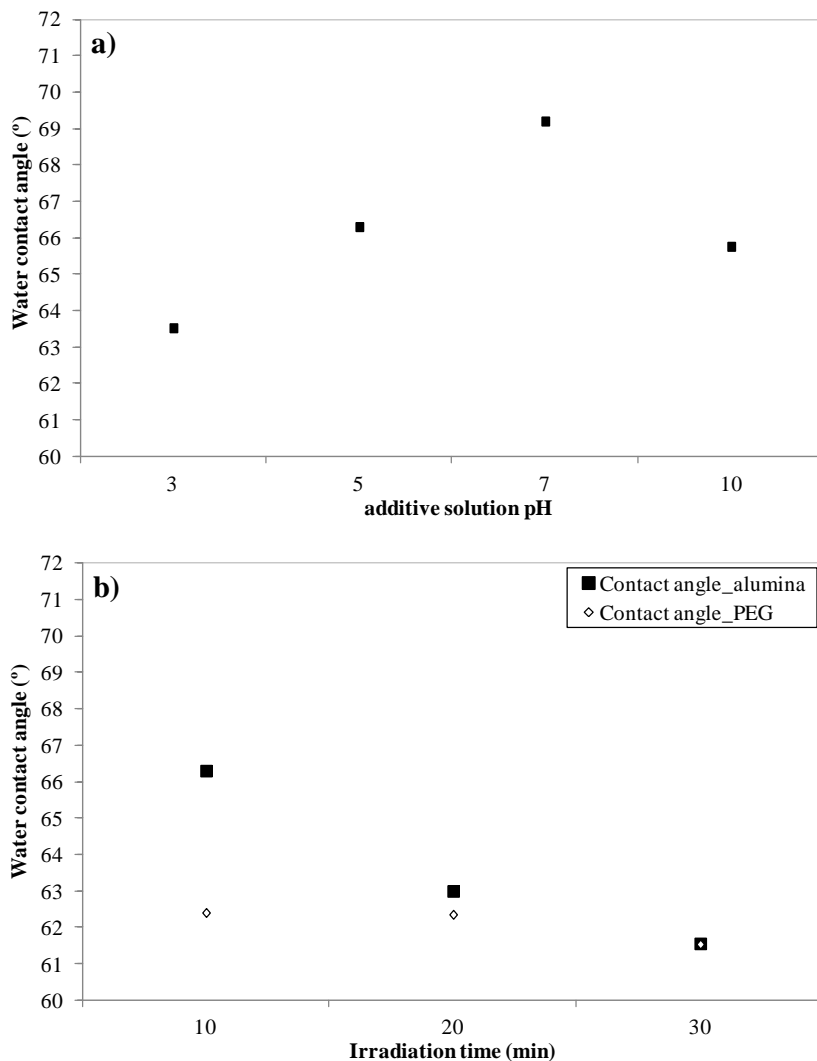


Fig.V.13. Water contact angle values measured for different modified PES membranes at different (a) additive solution pHs and (b) irradiation time.

The same trend was observed at higher irradiation time. However, the degree of modification during 30 min of irradiation time was slightly higher than those obtained for 20 min. This fact could be explained by the surface deterioration and degradation of PEG after being exposed for longer irradiation times [Das and Gupta, 2005; Abednejad *et al.*, 2014]. The incorporation of Al_2O_3 nanoparticles

through UV-induced surface modification at different additive solution pH gave very similar values of degree of modification in all membranes, except the low value obtained for membranes at pH 7. This may be explained by the formed Al_2O_3 agglomerations at these conditions, which could hinder their entrapment on the surface structure (as was explained above).

- **Membrane porosity**

Fig.V.14 shows the change in membrane porosity in terms of additive concentration. The incorporation of additives onto PES surface structure resulted in higher values of the overall porosity of the membranes. This increment was dramatically when PEG concentration increased (from 34 to 54 %), which demonstrated that the addition of PEG/ Al_2O_3 mixtures improved the porosity and then, the hydrophilic character of PES membranes. These results could be related to the rougher surfaces obtained for photomodified membranes and the decrease in their water contact angle values. Furthermore, this parameter is intimately related to the equilibrium water content [Chakrabarty *et al.*, 2008]. [Pulat and Babayigit, 2001] demonstrated a strong straightforward relationship between equilibrium water content (and therefore, porosity) and the degree of modification by swelling measurements. For these reasons, overall membrane porosity and degree of modification are also related. However, the presence of high Al_2O_3 content barely affected the overall porosity of the PES/ Al_2O_3 membranes.

Fig.V.15 provides the results obtained for different additive solution pHs and irradiation times. In the first case, all the porosity values were similar to each other, regardless of the pH of the additive medium (Fig.V.15(a)). The lowest value obtained for membrane porosity was that obtained for PES membranes photomodified at pH 7 (~ 38 %), which corresponded to PES membranes with the

highest contact angle value obtained. With increasing the irradiation time, higher values of membrane porosity could be achieved, especially when the additive incorporated onto the PES membrane was PEG/Al₂O₃ mixtures due to the hydrophilic character of the combination of both compounds (see Fig.V.15(b)).

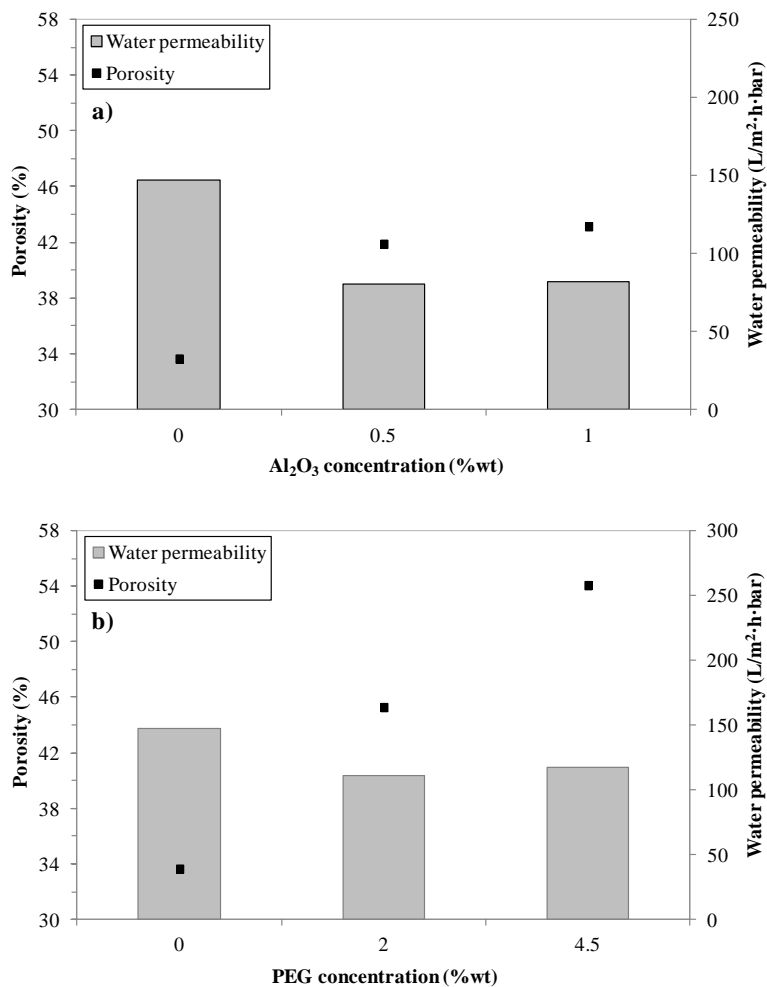


Fig.V.14. Correlation between water permeability and porosity of the membranes with different additives concentration: (a) PES/Al₂O₃ membranes and (b) PES/PEG/Al₂O₃ membranes.

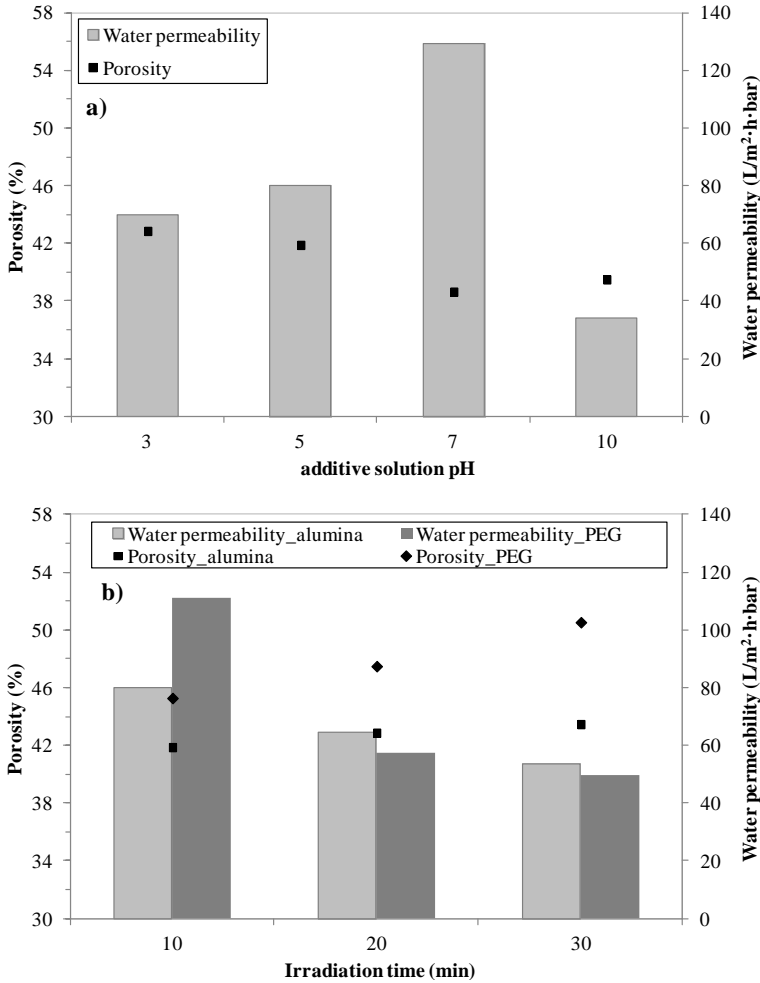


Fig.V.15. Correlation between water permeability and porosity of the membranes at different (a) additive solution pHs and (b) irradiation times.

- **Water permeation**

The effect of additive concentration on water permeability is depicted in Fig.V.14. When additive was added on the surface, the water permeability decreased principally because both grafting and UV-induced modification reduced the pore size and thus water permeability decreased [Emin *et al.*, 2014]. These results may be attributed to the higher degree of modification obtained at high additive concentrations, and also could be confirmed with the PEG rejection

experiments, which calculated results are presented in Tabla V.6. The reduction in pore size after UV-induced surface modification was clearly observed, especially at high additive concentration (from 5.2 to 4.3 nm for PES/Al₂O₃ membranes, and from 5.2 to 4.4 nm for PES/PEG/Al₂O₃ membranes). There was also a change in water permeability for PES membranes after surface modification at different additive solution pH. These results are shown in Fig.V.15(a). At acidic pH, PES/Al₂O₃ membranes presented similar values. But, when pH was 7, water permeability increased up to similar values (~ 129 L/m²·h·bar) to those obtained for unmodified PES membranes (~ 147 L/m²·h·bar). This effect could be caused by the heterogeneous dispersion of Al₂O₃ nanoparticles on the surface structure and the agglomerations formed at these conditions. This bad dispersion resulted in the formation of an irregular surface with some parts of high hydrophilicity and roughness and others degraded by the UV irradiation (as explained in AFM section). This was also reflected in the lower degree of modification obtained for this membrane (PES1-pH7). However, water permeability dramatically decreased at basic pH, where the Al₂O₃ nanoparticles were not well-dispersed onto the surface in these conditions, obtaining a rougher and hydrophilic surface with lower pore size (4.2 nm). This could be caused by the presence of Al₂O₃ nanoparticles deposited inside the surface pores during the modification process, plugging the pores of the PES membrane [Wei *et al.*, 2006]. Regarding the results obtained for different irradiation times (Fig.V.15(b)), water permeability decreased at higher irradiation times due to the greater incorporation of hydrophilic additives onto the original PES membrane. This effect was similar to those obtained for membranes with increasing UV irradiation energy during the modification process performed by other researchers [Goma Bilongo *et al.*, 2010; Emin *et al.*, 2014]. The pore size was barely affected by the UV irradiation time (see Tabla V.6).

Finally, normalised flux ratio (*NFR*) was used to evaluate the fouling degree of the membranes. The evolution of this parameter with filtration time for PES/ Al_2O_3 membranes was shown in Fig.V.16. It can be observed that almost all the photomodified membranes exhibited higher resistance towards fouling (high *NFR* values) than the unmodified membrane (~ 52 %), except for PES1-30, PES1-pH7 and PES1-pH10. These results could be related to the high surface roughness obtained for these membranes, the heterogeneous dispersion of the Al_2O_3 nanoparticles on the surface structure and even the degradation of PES material and its properties during the modification process. PES1-pH3 suffered the lowest total flux loss during the TOPW ultrafiltration and achieved the highest *NFR* values (~ 67 %). The performance of this membrane was followed by PES1-10 (PES/ Al_2O_3 membrane modified at pH 5), which indicated that the best modification was obtained for PES membranes with Al_2O_3 nanoparticles at acidic pH values and an irradiation time of 10 min.

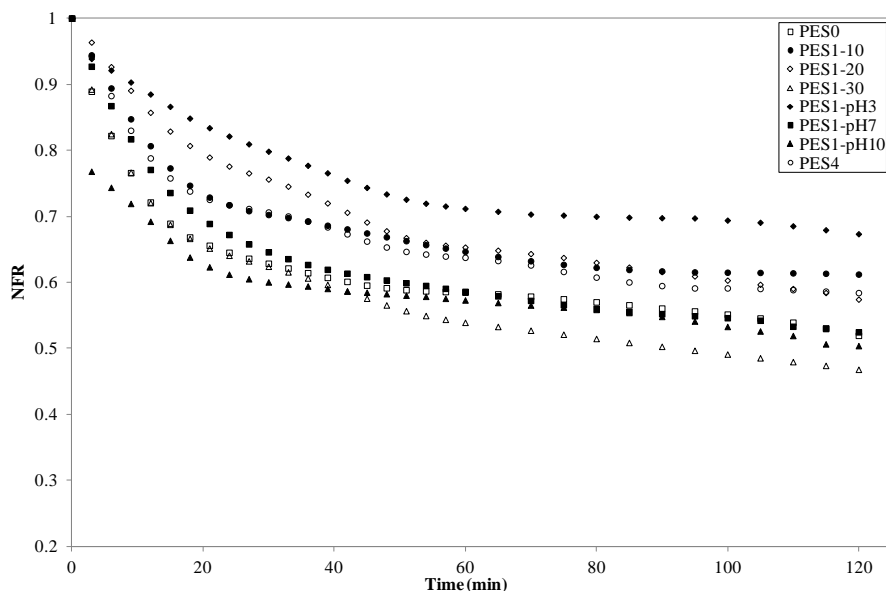


Fig.V.16. Normalised flux ratio (*NFR*) in TOPW ultrafiltration of different photomodified membranes with different Al_2O_3 concentrations, additive solution pH and irradiation times (25 °C, 2 bar).

This conclusion is confirmed by comparing these results with those obtained for PES/PEG/Al₂O₃ membranes (shown in Fig.V.17). In this case, all the membranes photomodified in the presence of PEG/Al₂O₃ nanoparticles showed higher *NFR* values than the unmodified membrane, which is an indicator of the successful alteration of the surface properties. PES2-10 membrane showed the highest resistance towards fouling among all the PES/PEG/Al₂O₃ membranes. However, the performances of these membranes were worse than that showed for the PES/Al₂O₃ membranes above mentioned.

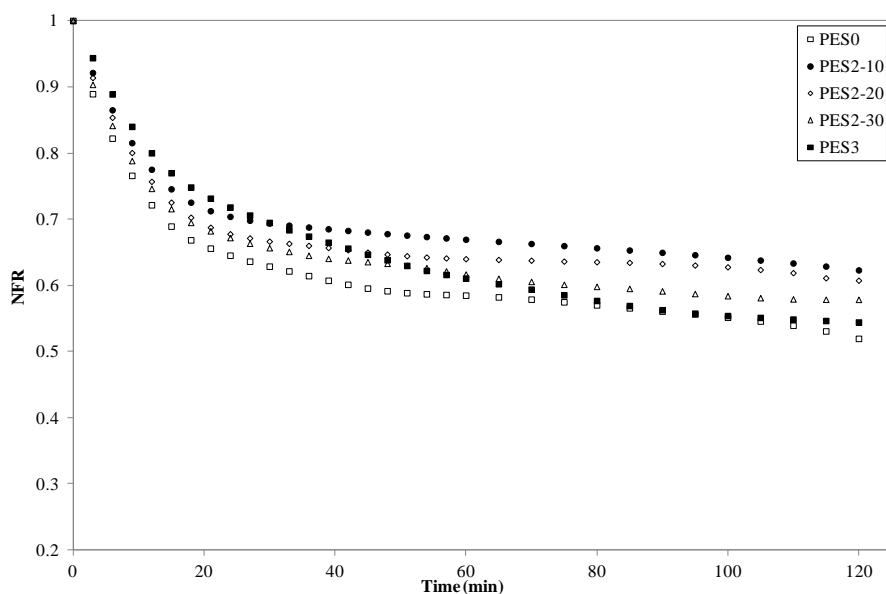


Fig.V.17. Normalised flux ratio (NFR) in TOPW ultrafiltration of different photomodified membranes with different PEG/Al₂O₃ concentrations and irradiation times (25 °C, 2 bar).

Furthermore, longer irradiation times reduced the antifouling properties of the membranes tested using both additives, showing the worst results for membranes modified at 30 min of irradiation time. These results can be seen in both Fig.V.16 and Fig.V.17. Finally, the effect of high additive concentrations on the membrane performance showed that there is a certain additive concentration at which the maximum fouling resistance could be achieved and further incorporation of this

additive was counterproductive [Yune *et al.*, 2011]. This effect was observed for both additives in Fig.V.16 and Fig.V.17, regardless their nature. For all these reasons, PES membranes modified via UV-irradiation for 10 min in the presence of Al₂O₃ nanoparticles (in absence of PEG) at acidic pH values reported better NFR results and then, better antifouling properties.

V.3.5. Conclusions

In order to obtain a high hydrophilic membrane with good antifouling properties, PES membranes were modified by UV-induced surface modification in the presence of different concentrations of two hydrophilic additives: a water-soluble monomer (PEG) and a metal oxide (Al₂O₃). The degree of modification increased with additive concentration. ATR-FTIR spectra, SEM and AFM analyses confirmed the incorporation of these additives on the PES surface structure. Also, water contact angle measurements corroborated that the hydrophilicity of photomodified membranes was improved compared with the unmodified membrane. Such increment in hydrophilicity, combined with the reduction of the pore size caused by the modification process, was an indicator of the improvement of membrane selectivity. Water permeability decreased after modification for all the membranes tested. Longer irradiation times degraded the polymer material and negatively affected the incorporation of additives onto the PES surface, especially for PES/Al₂O₃ membranes. The pH of the additive solution proved to be an essential parameter to obtain a successful modification using Al₂O₃ nanoparticles at different pH values of 7, at which Al₂O₃ nanoparticles formed agglomerations or clusters at these conditions. Furthermore, PES membranes modified with PEG/Al₂O₃ nanoparticles improved their antifouling properties, especially for 0.5 wt% Al₂O₃/PES membranes exposed to UV irradiation during 10 min at acidic conditions.

V.4. Tratamiento de aguas residuales procedentes del procesado de la aceituna de mesa mediante nuevas membranas fotomodificadas de ultrafiltración como primer paso para la recuperación de compuestos fenólicos.

Originalmente titulado: “Treatment of table olive processing wastewaters using novel photomodified ultrafiltration membranes as first step for recovering phenolic compounds”, publicado en la revista *Journal of Hazardous Materials* 290 (2015) 51-59.



V.4.1. Abstract

Table olive processing wastewaters (TOPW) have high salt concentration and total phenolic content (TPC) causing many environmental problems. To reduce them, ultrafiltration (UF) was applied for treating TOPW. However, NaCl, which is the main responsible of salinity in TOPW, and phenols are small molecules that cannot be separated by conventional UF membranes. They have serious problems caused by fouling, which can be overcome using membrane modification techniques. For these reasons, photomodification may be an effective technique to obtain a stream rich in TPC due to the changes in membrane surface properties. UV-modification in the presence of two hydrophilic compounds (polyethylene glycol and aluminium oxide) was performed to achieve membranes with high reductions of organic matter and to keep the TPC as high as possible. Commercial

polyethersulfone (PES) membranes of 30000 Da were used. Surface modification was evaluated using ATR-FTIR spectroscopy and membrane performance was studied by calculating the rejection ratios of colour, chemical oxygen demand (COD) and TPC. Results demonstrated that UF is a useful pre-treatment to reduce organic matter from TOPW, obtaining a permeate rich in TPC. PES/Al₂O₃ membranes displayed superior antifouling properties and rejection values, keeping high the TPC (> 95 %). Therefore, UF using modified membranes is an appropriate and sustainable technique for treating TOPW.

V.4.2. Introduction

Obtaining high-added value compounds from food wastewater is based on five distinct recovery stages so-called “Universal Recovery Processing”, which progress from a macroscopic pre-treatment, a separation process of macro and micromolecules, followed by an extraction process and further purification treatment, and finally, the formation of the target high-added value product. In the second stage, membrane processes are one of the most widely used techniques to separate macromolecules from food wastewater, especially ultrafiltration (UF). Depending on the nature of the feed solution and the target compounds, permeate or concentrate stream is recovered or rejected. Among the several target compounds, the most common are pectins, proteins, lactose, and phenolic compounds [Galanakis, 2012; Galanakis *et al.*, 2013].

Phenolic compounds (PCs) are the most abundant antioxidants in the Mediterranean diet and they play a crucial role in human health and nutrition due to their behaviour as preventative agents against several diseases and oxidative stress [Bouaziz *et al.*, 2008]. As a natural resource to obtain PCs, the olive fruit and the

study of traditional industrial processes used for producing olive oil as well as for preparing table olives are acquiring more and more importance over the years, principally in studies developed in Mediterranean countries (such as Spain, Tunisia, Turkey, Italy and Greece). Some researchers focused their studies on the physiological benefits of PCs due to their important biological properties (such as antioxidant, antimutagenic, anticarcinogenic and antiglycemic properties) [Visioli and Galli, 1998; Benavente-García *et al.*, 2000; Aliakbarian *et al.*, 2012], whereas other researchers tried to remove them partially or completely to obtain a palatable final product because PCs can be embittering [Hajimahmoodi *et al.*, 2008; Pistarino *et al.*, 2013].

Olive mill wastewater (OMW) is the most common source to obtain PCs from olive oil. These wastewaters arise from the production of olive oil in olive mills and they are considered one of the most polluting effluents produced by agro-food industry, where their high concentration of organic matter and nutrients (especially reduced sugars and PCs) have adverse effects on the environment such as the inhibition of plant seed germination or the stimulation of microbial respiration [Paraskeva and Diamadopoulos, 2006; Rahmanian *et al.*, 2014]. Many researchers have studied OMW treatment using UF membranes in order to obtain a stream rich in PCs. [Cassano *et al.*, 2011] compared the performance of two UF membranes made of polyethersulfone (PES) and regenerated cellulose, where those made by the last material showed good results with a high PCs concentration in the permeate stream. According to [Yahiaoui *et al.*, 2013], UF membranes are also useful to satisfactorily remove chemical oxygen demand (COD) from OMW in both ways, as an isolated process and as a pre-treatment for other processes such as an electrochemical reactor.

Generally, UF process cannot separate low-molecular-weight compounds from water as efficiently as nanofiltration (NF) and reverse osmosis. For this reason, other authors have investigated the application of combined membrane processes for treating OMW. In this way, several papers found in the literature [Paraskeva *et al.*, 2007; García-Castelló *et al.*, 2010; Cassano *et al.*, 2011; Cassano *et al.*, 2013] deal with combining these techniques to achieve COD removal values of about 20-47 % and total phenolic content (TPC) recovery values of about 45-70 % only in the UF process and 60-80 % and 90-95 % respectively in the combined process (UF and NF). Better separations of TPC may be achieved with the incorporation of reverse osmosis processes [Zagklis *et al.*, 2015].

In our case, we study the residual brines from table olive processing or table olive processing wastewaters (TOPW), which are less studied than OMW and they consist of high salt concentrations (sodium chloride and sodium hydroxide), PCs (which affects some properties of the final marketable product such as taste, colour and texture [Marsilio *et al.*, 2001], sugars, acids, tannins, pectins, carotenoids, oil residues and trace amounts of various metals. Due to their high organic content and high concentrations of salt and PCs, these wastewaters show antimicrobial, exotoxic and phytotoxic properties [Parinos *et al.*, 2007; Chatzisyneon *et al.*, 2008]. During their discharge to water, TOPW heavily pollute the urban wastewaters, streams and rivers to which they join. Therefore, the treatment of this type of wastewater makes them into an important environmental concern. Among all the aforementioned compounds present in TOPW, PCs are powerful organic pollutants and their presence in the environment must be controlled. Thus, it would be very interesting to remove them from TOPW to obtain high-value products, especially hydroxytyrosol and tyrosol, which have a high antioxidant activity [Bouaziz *et al.*, 2008].

Several technologies based on biological, chemical oxidation and separation processes have been used for treating TOPW by different research groups. [Chatzisyneon *et al.*, 2008] applied heterogeneous photocatalytic treatments to an effluent from TOPW by which they obtained good efficiencies in decolourisation (> 90 %) and phenols. [Katsoni *et al.*, 2008] used wet-air oxidation process for treating TOPWs, obtaining more than 90 % of phenol degradation and decolourisation. [El-Abbassi *et al.*, 2014] studied the application of UF process on both OMWs and TOPWs and they demonstrated that such process can be efficient in recovering PCs (~ 40 %), mainly in acidic wastewaters.

This paper deals with the study of the effect and performance of different modified UF membranes that might be used to obtain a stream rich in PCs from TOPW and a stream poor in these compounds with less dangerousness. The aims of this work were to separate high-molecular-weight organic compounds from TOPW with high TPC using UF process as clean technology (with easy and rapid operation) due to the high-added value of PCs in other industries (such as cosmetics, pharmaceuticals and chemical processing); and to reduce the fouling suffered by these membranes and the volume and dangerousness of TOPW generated. Membranes were modified by ultraviolet (UV) irradiating their surface in the presence of two additives from different nature: polyethylene glycol (PEG) of 400 Da and aluminium oxide (Al_2O_3). The influence of both additives on membrane performance was investigated in terms of the presence of TPC in the permeate stream, COD removal, decolourisation and fouling/rinsing experiments.

V.4.3. Experimental

V.4.3.1. TOPW samples

Table olive processing wastewater (TOPW) samples were donated by Depuración de Aguas del Mediterráneo, located in the region of Valencia (Spain). The samples were pre-filtered using a cartridge filter with a pore size of 60 μm before physicochemical determinations and UF experiments. This pre-filtration was performed to protect the UF membranes from severe fouling effects.

V.4.3.2. Chemicals

Al_2O_3 (primary size of 13 nm) and PEG (400 Da) were used as additives during surface modification and both chemicals were supplied by Sigma-Aldrich (Spain). Folin-Ciocalteu reagent was purchased from Merck (Spain) and sodium carbonate was supplied by Panreac (Spain). Tyrosol was used as standard to determine the TPC and was also purchased from Sigma-Aldrich (Spain). Deionised water was used throughout this study.

V.4.3.3. Membrane

Commercial flat-sheet PES membranes with a nominal molecular weight cut-off (MWCO) of 30000 Da (Synder Filtration, USA) were used for membrane modification. Their effective surface area was 100 cm^2 . As it was proposed by [Susanto and Ulbricht, 2007], commercial membranes were chosen to minimise the inconsistency in membrane properties.

V.4.3.4. Surface modification

An UV illumination system equipped with two UV mercury lamps provided homogeneous illumination of up to 100 cm^2 with an intensity of approximately 30 mW/cm^2 . The employed modification equipment was described elsewhere [García-Ivars *et al.*, 2014B]. Commercial membranes were dipped in different concentrations of additive solutions (aqueous solutions with PEG dissolved and Al_2O_3 nanoparticles well-dispersed) for 5 min and then were UV irradiated under atmosphere with controlled relative humidity for 10 min. Thereafter, modified membranes were extensively rinsed with tap water to remove non-reacted compounds and were sequentially washed with deionised water at room-temperature for 30 min, at $50 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ for 2 h and finally again at room-temperature for 30 min.

V.4.3.5. Fourier transform IR spectroscopy with attenuated total reflectance (ATR-FTIR) analysis

The chemical structure of the different modified membranes was confirmed by the ATR-FTIR spectroscopic technique. ATR-FTIR spectra were recorded on a Thermo Nicolet® Nexus spectrometer. The ATR accessory contained a ZnSe crystal at a nominal incident angle of 45° . For each measurement, 128 scans were performed for an operating range from 600 to 4000 cm^{-1} with a resolution of 4 cm^{-1} . Also, this technique may be used for qualitative detection of foulants on the membrane surface [Thygesen *et al.*, 2014].

V.4.3.6. Physicochemical characterisation of TOPW samples by colorimetric analyses

Colorimetric reactions are widely used to characterise wastewater samples by the UV-visible spectrophotometer method, which is rapid, low-cost and applicable at laboratory scale [Blainski *et al.*, 2013]. COD was measured using a colorimetric method recommended by the manufacturer Hach-Lange (Germany). Many TOPWs contain chloride concentrations far greater than 15 g Cl⁻/L. In these cases, samples of TOPW should be diluted up to a concentration value of 1.5 g Cl⁻/L (the highest concentration value of Cl⁻ recommended by the manufacturer) with ultrapure water to avoid any possible interference in the results obtained. Cl⁻ concentration was measured by using kit Hach-Lange LCK 311. 2 mL of sample was added to Hach reflux tubes and mixed properly (using kits LCK 114 and 314). The mixtures were then refluxed in a Hach Lange COD reflux reactor at 150 °C for 2 h. After cooling at 20 °C, samples were analysed on a Hach-Lange DR 6000 UV-visible spectrophotometer. On such equipment, the colour of TOPW was determined by the difference of absorbances at 440 and 700 nm ($A_{440}-A_{700}$) [Bouaziz *et al.*, 2008].

TPC was evaluated colorimetrically by the Folin-Ciocalteu method [Singleton and Rossi, 1965], presenting their results as tyrosol equivalents (mg of tyrosol equivalents per liter of TOPW).

All physicochemical analyses were carried out at least in triplicate.

V.4.3.7. Ultrafiltration

UF experiments were carried out at 25 °C in a standard ultrafiltration system (VF-S11 UF plant, Orelis, France) with 10 L in volume, which was described elsewhere [Corbatón-Báguena *et al.*, 2014]. All the experiments were performed in total recirculation mode, except during the rinsing step. Each PES membrane was initially compacted with deionised water for 30 min at 2 bar and constant cross-flow velocity (2.08 m/s), recording the pure water flux J_0 (L/m²·h) at the end of the compaction test. After that, a cycle consisting of two different steps was carried out for each membrane: a TOPW ultrafiltration at 2 bar for 2 h where the permeate flux J_f (L/m²·h) was measured, and a rinsing process with deionised water for 30 min in which the water flux J_w (L/m²·h) was recorded again. Both fluxes were measured by gravimetric method. To investigate the fouling-resistant capability of each membrane, fouling degree (FD) and flux recovery ratio (FRR) were calculated by:

$$FD(\%) = \left(\frac{J_{f1} - J_{f2}}{J_{f1}} \right) \cdot 100 \quad \text{Eq. (V.4.1)}$$

$$FRR(\%) = \left(\frac{J_w}{J_0} \right) \cdot 100 \quad \text{Eq. (V.4.2)}$$

where J_{f1} and J_{f2} are the permeate flux of the membranes obtained at the beginning and at the end of the fouling process, respectively.

By using FRR parameter after the rinsing experiments, irreversible flux decline (caused by fouling and defined as the permeate flux loss that can be recovered by chemical cleaning or even cannot be recovered) was calculated as the difference between 100 % ($J_w=J_0$) and the value of FRR obtained, while reversible flux decline (caused by reversible adsorption and/or concentration-polarisation and defined as the permeate flux loss that can be recovered by physical cleaning) was

determined as the difference between the values of *FRR* and the relative flux ratio (*RFR*), which is defined with the following expression [Galanakis *et al.*, 2010]:

$$RFR(\%) = \left(\frac{J_{f2}}{J_0} \right) \cdot 100 \quad \text{Eq. (V.4.3)}$$

To evaluate the membrane separation efficiency for PCs rejection from the feed solution, the following expression was used:

$$R_{TPC}(\%) = \left(1 - \frac{C_p}{C_f} \right) \cdot 100 \quad \text{Eq. (V.4.4)}$$

where R_{TPC} is the rejection rate of TPC, C_p is the permeate concentration and C_f is the feed concentration of PCs.

In the same way, decolourisation and COD removal were determined as follows:

$$DC(\%) = \left(1 - \frac{OD_p}{OD_f} \right) \cdot 100 \quad \text{Eq. (V.4.5)}$$

$$R_{COD}(\%) = \left(1 - \frac{COD_p}{COD_f} \right) \cdot 100 \quad \text{Eq. (V.4.6)}$$

where DC is the decolourisation rate, OD_p is the permeate optical density, OD_f is the feed optical density, R_{COD} is the rejection rate of COD, COD_p and COD_f are the permeate concentration and the feed concentration of COD, respectively.

V.4.4. Results and Discussion

V.4.4.1. TOPW samples characterisation

The physicochemical characteristics of TOPW samples are summarised in Tabla V.7. This effluent is acid, rich in salt concentration (high electrical conductivity) with a moderate COD and dry matter compared with the wastewater used by other researchers [Kiai *et al.*, 2014]. As PCs are considered as one of the most important pollutants, the amount of PCs makes this wastewater even more toxic. In addition, Cl⁻ concentration indicates that TOPW samples must be diluted 30 times to obtain COD values, as is explained in Section V.4.3.6.

Tabla V.7. Physicochemical characteristics of TOPW samples used.

Parameters	Mean value
pH	4.75 ± 0.10
Electrical conductivity (mS/cm)	80.7 ± 2.0
Turbidity (NTU)	427.8 ± 4.0
Colour	0.38 ± 0.05
COD (g of O ₂ /L)	7.25 ± 0.26
Cl ⁻ (g/L)	41.12 ± 1.94
Dry matter (g/L)	2.66 ± 0.16
Total phenolic compounds (mg of tyrosol/L)	591.1 ± 2.0

V.4.4.2. Membrane modification

Tabla V.8 presents the composition and characteristics for control PES membrane and all the modified membranes with different additives concentration, where water contact angle was measured by sessile-drop method [García-Ivars *et al.*, 2014A] and pore size was calculated using Guerout-Elford-Ferry equation as it was reported by [Wu *et al.*, 2008]. The modification process used is known as UV-induced modification, where additives could be attached on the membrane surface. These materials could be introduced on the surface structure by grafting (monomer/s), or by physical entrapment (unreacted additives) in the surface

structure due to the polymerisation of base polymer (PES) induced by UV irradiation. As PES material is intrinsically photosensitive, when the membrane surface was irradiated in the presence of a monomer/additive solution, free radicals were generated in many sites on the membrane surface as well as on the pore walls. These free radicals reacted with PEG present in the additive solution and Al₂O₃ nanoparticles were physically entrapped on the nascent surface structure due to the polymerisation reactions between PES and PEG materials [Zhao *et al.*, 2013].

Tabla V.8. Main characteristics and composition of the control membrane (MK0) and all the modified membranes (MK1 and MK2).

Membrane	Additive composition (wt%)		Water contact angle (°) ^a	Pore size (nm) ^b
	Al ₂ O ₃	PEG		
MK0	---	---	77.4 ± 1.0	14.3 ± 0.5
MK1	0.5	---	66.3 ± 1.2	11.7 ± 1.3
MK2	0.5	2.0	62.4 ± 1.4	13.1 ± 0.4

^a measured by sessile-drop method.

^b determined by water filtration method under constant transmembrane pressure (3 bar) and calculated using Guerout-Elford-Ferry equation, in which pore size is related to membrane porosity and thickness, water flow through the membrane and water viscosity at 20 °C.

To observe if the modification process was successfully achieved, it would be very important to corroborate the presence of Al₂O₃ and PEG on the structure of the membrane surface. Therefore, ATR-FTIR analyses were performed to characterise the chemical structures of all the membranes tested and to identify the main foulants on their membrane surface. TOPW chemical composition depends on the cultivar, soil nature, climate, olives ripeness and table olive preparation process [El-Abbassi *et al.*, 2014].

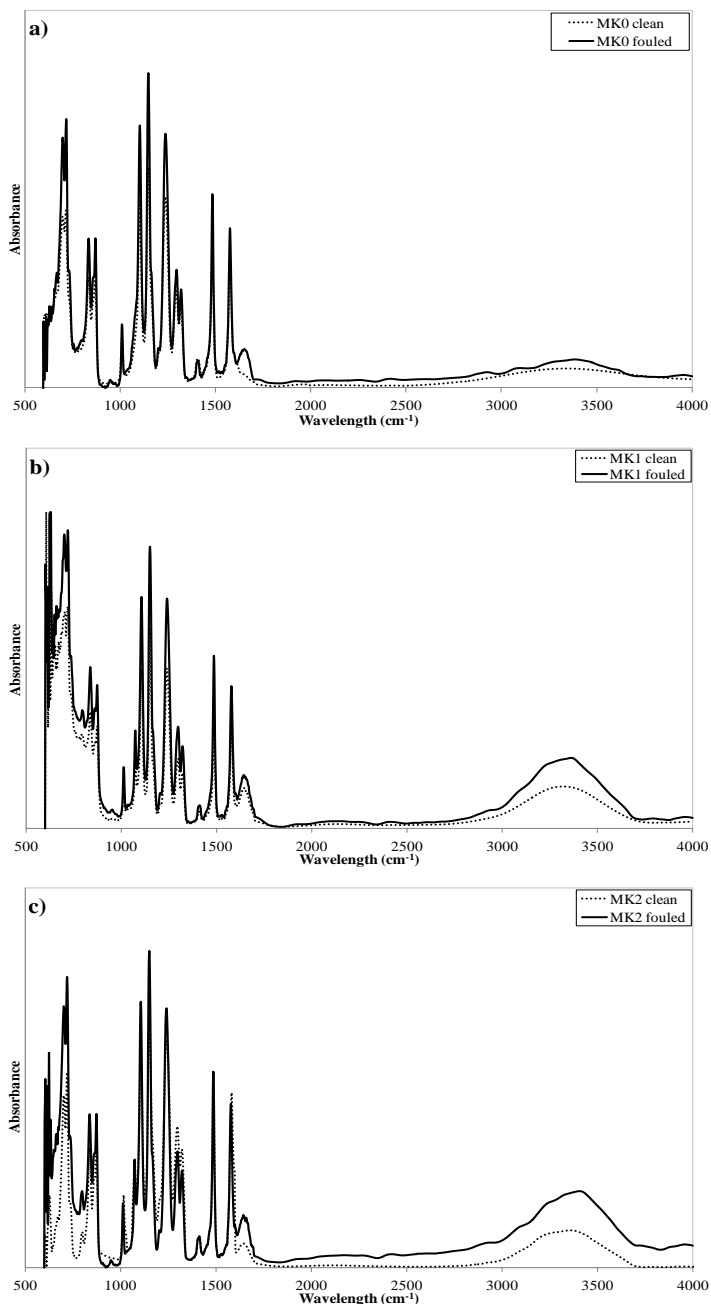


Fig.V.18. ATR-FTIR spectra of the clean and fouled (a) control membranes (MK0), (b) UV-modified membranes modified in the presence of Al_2O_3 (MK1) and (c) UV-modified membranes in the presence of PEG/ Al_2O_3 (MK2).

Fig.V.18 shows the effect of fouling on the different membranes tested, where clean membranes are represented by dotted-lines and fouled membranes are represented by solid-lines. Firstly, the success of the modification process can be observed in different new absorption peaks appeared in the ATR-FTIR spectra of each modified membrane in comparison with those obtained for the control membrane, which are displayed in Fig.V.18(a). In this way, a new absorption band related to the UV irradiation of PES material appeared at 1645 cm^{-1} , which could be assigned to the carboxyl group in asymmetric stretching [Rahimpour, 2011]. The presence of Al_2O_3 on the membrane surface is evidenced by three small absorption peaks detected at approximately 620 , 795 and 1072 cm^{-1} (see Fig.V.18(b)), which can be identified with different stretching vibrations and bending modes of Al-O-Al bonds [Ahmed and Abdel-Messih, 2011]. This last absorption peak coincides with the band related to the ether group in PEG (should appear at 1080 cm^{-1}), which is commonly used to identify the presence of this compound on membrane surfaces [Romero-Vargas Castrillón *et al.*, 2014]. So, the analytical peak at 1072 cm^{-1} in modified membranes could be assigned to the sum of the presence of ether group and the symmetric bending mode of Al-O-Al bond contributions (see Fig.V.18(c)). In the same way, an increasing intensity of the absorption band at $3300\text{-}3400\text{ cm}^{-1}$ could be related to the incorporation of hydrated Al_2O_3 and hydroxyl groups from grafted PEG chains on the membrane surface [Yunos *et al.*, 2014].

Secondly, ATR-FTIR spectra of clean membranes were compared in pairs to the spectra of the fouled membranes, as is also shown in Fig.V.18. The absorption band at $3300\text{-}3400\text{ cm}^{-1}$ increased its intensity after fouling in all the membranes tested. This effect may be due to OH groups of PCs, alcohols and carboxylic groups and also the hydrogen vibration of amide N-H groups from olive wastewater samples [Droussi *et al.*, 2009]. As [Susanto *et al.*, 2009] indicated, PCs

basically consisted of aliphatic and aromatic fraction having a significant absorption peak at $\sim 3400\text{ cm}^{-1}$ (phenol character). A small band can be barely observed at $\sim 2900\text{-}2920\text{ cm}^{-1}$, which could be associated to a possible overlap between two absorption peaks related to the asymmetric (2925 cm^{-1}) and symmetric (2854 cm^{-1}) C-H stretching in aliphatic structures, such as fatty acids and other long-chain structures [El Hajjouji *et al.*, 2007]. A strong band appeared at 1650 cm^{-1} for MK0 and increased in MK1 and MK2 at 1641 cm^{-1} , which is characteristic of aromatic C=C vibrations, C=O stretching vibrations of amide groups (amide I), quinines and/or conjugated ketones [El Hajjouji *et al.*, 2008; Droussi *et al.*, 2009; Leouifoudi *et al.*, 2014]. A slightly increased in intensity was observed at $\sim 1520\text{ cm}^{-1}$ that could be assigned to the C=C stretching in aromatics as well as the N-H deformation and C=N stretching (amide II) [El Hajjouji *et al.*, 2007; Provenzano *et al.*, 2011]. Also, a shoulder around 1200 cm^{-1} could be identified with C-O stretching of aryl ethers and phenols [Droussi *et al.*, 2009; Provenzano *et al.*, 2011]. Finally, an absorption peak appeared at $948\text{-}950\text{ cm}^{-1}$ could be assigned to the vibrations of polysaccharide-like substances [El Hajjouji *et al.*, 2008; Droussi *et al.*, 2009].

V.4.4.3. Ultrafiltration

UF experiments were performed to investigate the efficiency of the separation process for reducing colour and COD and at the same time for obtaining the highest content of PCs (the lowest R_{TPC} possible) in the permeate stream. In the same way, performances of the three different membranes (one control membrane and two photomodified membranes via UV irradiation) were compared among them.

Fig.V.19 shows the evolution of fouling degree (*FD*) during the UF treatment of TOPW samples at a transmembrane pressure (ΔP) of 2 bar, a cross-flow velocity of 1.39 m/s and 25 °C for 2 h. As it can be seen, the *FD* values of the control membrane (MK0) increased rapidly within the first 20 min and continued to increase until to reach a value of around 45 %. During an UF process, an initial flux decay caused by the fast accumulation and concentration of the retained solute particles within the boundary region of the membrane leads to concentration-polarisation effect, which causes an additional resistance and a gel layer formation, thereby negatively affects the permeability and selectivity. After that, fouling phenomenon causes a gradual and long-term permeate flux decline up to a steady value, which is obtained due to the equilibrium between the attachment and detachment of solutes (or foulants) on the membrane surface [Rai *et al.*, 2006; Ochando-Pulido *et al.*, 2015].

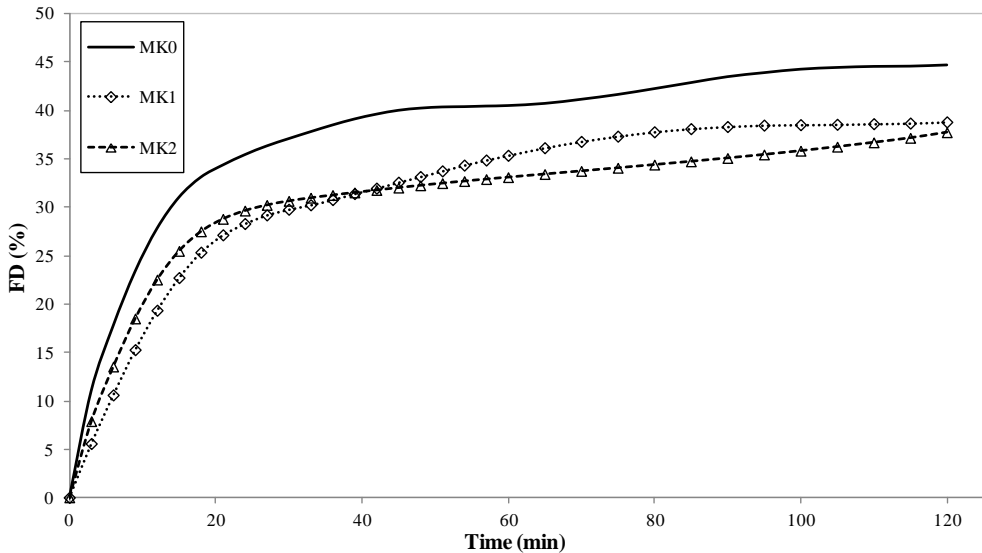


Fig.V.19. Evolution of the fouling degree parameter (*FD*) of each membrane in TOPW ultrafiltration at 2 bar, 1.39 m/s and 25 °C.

Fouling is a complex phenomenon which may involve the reduction of pore dimensions by plugging and clogging due to the solute sorption on the membrane pore walls, cake formation and chemical degradation on the membrane surface [El-Abbassi *et al.*, 2011; Ochando-Pulido *et al.*, 2014]. These phenomena are mainly caused by the irreversible fouling associated to the adsorption and deposition of suspended solutes (composed of inorganic particles and organic colloids and macromolecules) or dissolved matter (such as highly soluble salts, sugars, proteins and PCs) from olive wastewaters (both OMW and TOPW) [Galanakis *et al.*, 2013; Kiai *et al.*, 2014; Shi *et al.*, 2014]. Therefore, this increment in FD parameter (or decline in permeate flux) is intimately related to both effects: concentration-polarisation (reversible fouling) and fouling phenomenon (irreversible fouling). [Susanto *et al.*, 2009] indicated that the adsorption of PCs may be possible by a strong interaction between these compounds and PES, because the hydroxyl groups from the PC could form hydrogen bonding with the oxygen presented in SO₂ group in PES material. Also, [Gryta, 2008] demonstrated using wastewaters with a high salt content in another membrane process (direct contact membrane distillation process) that this high salinity decreased drastically the permeate flux due to salt crystallisation and as a consequence the FD increased. However, both modified membranes exhibited an increase in their *FD* up to values of around 37-39 %, where MK1 (membrane modified with 0.5 wt% Al₂O₃) presented lower values than MK2 (membrane modified with 2 wt% PEG and 0.5 wt% Al₂O₃) at first 40 min and since then, MK2 showed higher resistance to fouling. These behaviours could be due to the presence of hydrophilic compounds on their surface structure. The most suitable polymers used in membrane preparation for UF applications are materials with hydrophobic character (such as PES or polyvinylidene fluoride), which are susceptible to fouling phenomenon (either through adsorption or deposition of the retained organic compounds). Several authors have demonstrated that the incorporation of hydrophilic particles (organic, inorganic or a mixture of

both natures) on the membrane via surface modification improves the material hydrophilicity, which leads to a successful reduction of the fouling phenomenon [Saha *et al.*, 2009; Gu *et al.*, 2013]. This statement is further supported by the water contact angle values given in Tabla V.8, where lower values of this parameter indicate higher hydrophilic character of the material studied [Su *et al.*, 2008]. In this way, the incorporation of PEG and Al₂O₃ nanoparticles (both are hydrophilic compounds) on the membrane surfaces led to an increase in their hydrophilicity and then, membranes presented higher resistance to fouling. Although the differences among the *FD* values obtained are not so significant, the cost for membrane surface modification shall be taken into account in order to achieve a compromise between the modification cost and the *FD* obtained.

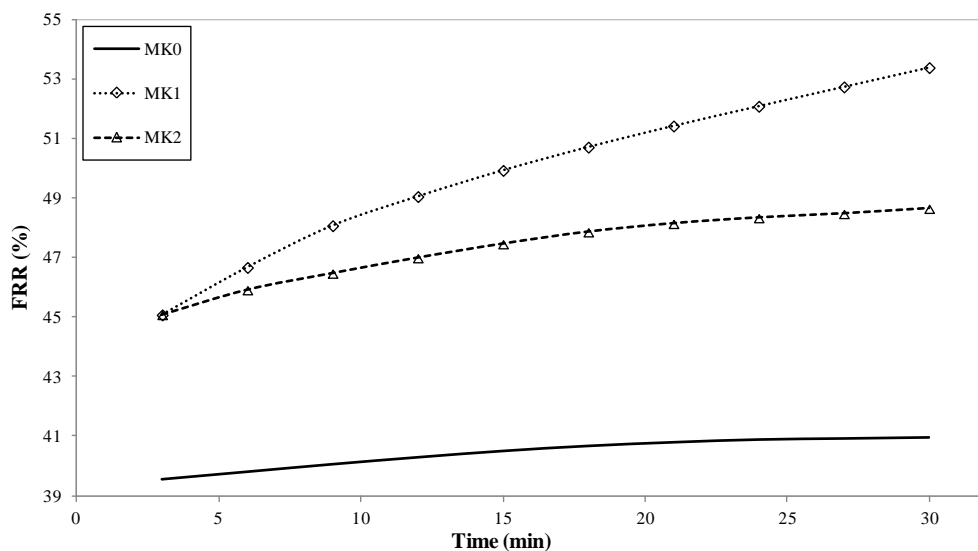


Fig.V.20. Evolution of the flux recovery ratio (*FRR*) of each membrane in TOPW ultrafiltration at 2 bar, 2.08 m/s and 25 °C.

The evolution of the parameter flux recovery ratio (*FRR*) of each membrane is presented in Fig.V.20. Rinsing process was performed at a cross-flow velocity of 2.08 m/s, 2 bar and 25 °C during 30 min. After that, control membrane (MK0)

showed a *FRR* value of about 41%, which was the lowest value among all membranes. These results obtained were similar to *FRR* values in other studies focused on fractionating PCs from OMW [Galanakis *et al.*, 2010]. This effect could be attributed to the severe fouling produced by the adsorption of organic matter from TOPW onto the membrane material (PES) [Zhou *et al.*, 2014]. As it can be observed in Fig.V.20, both modified membranes presented high *FRR* values in comparison with those obtained for MK0. Results indicated that the hydrophobic interactions between the membrane surface and organic matter were diminished, which can be removed by rinsing [Kumar and Ulbricht, 2014]. These statements were corroborated by the reversible (concentration-polarisation) and irreversible fouling results obtained for each membrane using *RFR* and *FRR* parameters, where irreversible fouling decreased with the incorporation of hydrophilic additives on the membrane surface (as it is shown in Tabla V.9). Therefore, the antifouling properties of commercial membranes were further enhanced after the incorporation of PEG and Al₂O₃ on surface structure.

Tabla V.9. Analysis of flux decline and fouling phenomenon for TOPW ultrafiltration.

Membrane	RFR (%)	Reversible fouling (%)	Irreversible fouling (%)
MK0	19.4	24.1	56.5
MK1	24.5	28.9	46.6
MK2	20.8	27.8	51.4

Decolourisation (DC) of TOPW

The pollutant power of TOPW is indicated by the dark colour of the samples. UF treatment allows the rejection of a great part of organic matter and pigments, which contribute to the colour of TOPW [El-Abbassi *et al.*, 2014]. As it is shown in Fig.V.21 (dark grey bars), dark colour was reduced up to the range of 76-84.1 %, where the lowest DC value was presented by MK0 (~ 76 % of TOPW colour).

Hence, both modified membranes showed higher reduction of *DC* than MK0 (~ 82-84 % of TOPW colour). This effect could be due to the hydrophilicity of the grafted additives, that is, the higher affinity of both additives (Al_2O_3 and PEG) for water than PES material [García-Ivars *et al.*, 2014B].

In addition, other researchers demonstrated that the highest *DC* value of TOPW samples can be achieved at feed pH value between 4 and 5 (in our case, pH value is 4.75, see Tabla V.7), which may be related to the changes in turbidity and granulometry occurred at these pH values [El-Abbassi *et al.*, 2014].

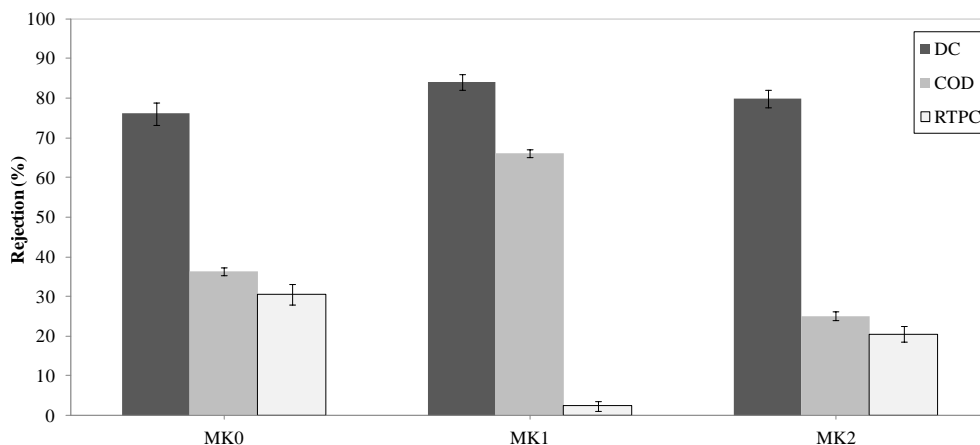


Fig.V.21. Evolution of decolourisation (*DC*) and the rejection ratios of chemical oxygen demand (*COD*) and total phenolic content (*TPC*) of each membrane in TOPW ultrafiltration at 2 bar, 1.39 m/s and 25 °C.

Removal of COD

Results of *COD* removal for the different membranes tested are also displayed in Fig.V.21. As it can be seen (grey bars), MK0 and MK2 obtained *COD* removal efficiencies of about 35-45 %, which are in accordance with those obtained by [El-Abbassi *et al.*, 2014] using TOPW samples at similar feed pH. However, MK1 presented the highest removal value (~ 66 %) whereas MK2 had a lower removal

value (~ 45 %), which demonstrates the importance of the different nature of additives grafted on the membrane surface. The inorganic nature and low water solubility of Al₂O₃ nanoparticles reduced the existing interactions between solute (organic matter) and the membrane surface due to its high surface energy and then, its hydrophilic nature [Maximous *et al.*, 2009; Mukherjee and De, 2014].

As other researchers demonstrated, improvement in COD removal is also related to the modification process, in which pore size of the modified membranes decreased in comparison with MK0 using photo-induced modification techniques [Rahimpour, 2011; Emin *et al.*, 2014].

Recovery of total phenolic compounds (TPC)

Fig.V.21 summarises rejection values obtained for total PCs (R_{TPC}) during the UF of TOPW (light grey bars). Although high MWCO of the membranes used (30000 Da) and the fact that the UF process is usually governed by the pore size, all membranes showed moderate rejection of total PCs except MK1 (membrane modified with Al₂O₃ nanoparticles), which presented a reduction of PCs in TOPW lower than 10 %. [Galanakis *et al.*, 2013] demonstrated that polarity has higher importance in the separation process than the MWCO of the UF membranes in order to obtain high rejections of PCs. The structure of PCs from TOPW is formed by hydroxyl and carboxylic groups as well as multiple aromatic rings, which affect their polarity and molecular weight (~ 100-300 Da). Therefore, the molecular weight of PCs is much lower than the membranes MWCO (~ 30000 Da), where the rejection of gelling macromolecules could cause a selective semipermeable layer on the membrane surface that increases the retention of low-molecular-weight solutes [Galanakis, 2014]. The results obtained for MK1 indicate that PCs were

successfully recovered in the permeate stream using the membrane MK1, demonstrating that a photomodified UF membrane with a MWCO of 30000 Da could be used for reducing the hydrophobic-hydrophobic interactions between the membrane material and organic matter and for optimizing the concentration of phenolic and ionic compounds from TOPW. This behaviour can be also explained by the use of tyrosol concentration as yardstick for measuring TPC. As [Quiles *et al.*, 2006] and [Bulotta *et al.*, 2014] indicated, both hydroxytyrosol and tyrosol can be classified as phenolic alcohols, which is a type of hydrophilic phenol. The presence of Al₂O₃ nanoparticles on the membrane surface allowed an enrichment of PCs in the permeate stream and reduced the interactions between organic compounds and surface material, due to the higher affinity of Al₂O₃ for water than PES material [Maximous *et al.*, 2009; García-Ivars *et al.*, 2014B]. This fact facilitated the pass of compounds with high hydrophilicity through the membrane, increasing the rejection of hydrophobic organic matter (which can be observed in the results obtained for COD removal). Even though good COD removal and TPC recovery values were obtained by combining several processes membranes [Paraskeva *et al.*, 2007; García-Castelló *et al.*, 2010; Cassano *et al.*, 2011; Cassano *et al.*, 2013], better results in COD removal as those achieved in these works are obtained for the PES/Al₂O₃ membranes (MK1) developed in this work.

Membranes modified with the combination of PEG/Al₂O₃ presented high retention due to the presence of PEG chains on their surface structure. Previous studies about PEG and PCs in salt solutions at similar pH demonstrated that aromatic molecules (such as PCs) tend to concentrate on the PEG-rich surface, which may be related to the hydrogen bond interactions between the PEG chains and PCs [Xavier *et al.*, 2013]. This behaviour was corroborated by other authors, who demonstrated that the hydrophilic groups of solutes could form hydrogen bonds with the membrane hydrophilic part (in this case, the added PEG chains on

the surface) and, as a result of this, fouling is caused by the adsorption of these solutes on the membrane surface [Galanakis *et al.*, 2013]. However, this effect counteracts the behaviour of Al₂O₃ nanoparticles on the surface structure.

V.4.5. Conclusions

UF process is a useful tool for reducing colour (~ 76-85 %) and organic load (~ 36-66 % of COD) from TOPWs. Therefore, it would be very interesting to apply UF as a clean technology in pre-treatments of TOPWs due to its yields. UV-surface modification of UF membranes in the presence of two hydrophilic compounds with different nature (PEG and Al₂O₃) is a well-known technique to enhance the fouling-resistant capability of the membrane and also, it can be successfully applied to obtain selective membranes for recovering important by-products as PCs from the pretreated effluents. The success of modification process was analysed by ATR-FTIR spectroscopy and water contact angle measurements. The effect of each additive on membrane performance during UF experiments was elucidated. Membranes photomodified with 0.5 wt% Al₂O₃ displayed superior antifouling properties and desirable rejection values (~ 84 % of decolourisation and ~ 66 % of COD removal), keeping TPC as high as possible (> 95 %).

V.5. Referencias.

Abednejad, A.S., Amoabediny, G., y Ghaee, A. (2014). "Surface modification of polypropylene membrane by polyethylene glycol graft polymerization". *Materials Science and Engineering C* 42, p. 443-450.

Abu Seman, M.N., Khayet, M., y Hilal, N. (2012). "Comparison of two different UV-grafted nanofiltration membranes prepared for reduction of humic acid fouling using acrylic acid and N-vinylpyrrolidone". *Desalination* 287, p. 19-29.

Ahmad, A.L., Abdulkarim, A.A., Ooi, B.S., y Ismail, S. (2013). "Recent development in additives modifications of polyethersulfone membrane for flux enhancement". *Chemical Engineering Journal* 223, p. 246-267.

Ahmed, M.A., y Abdel-Messih, M.F. (2011). "Structural and nano-composite features of TiO₂-Al₂O₃ powders prepared by sol-gel method". *Journal of Alloys and Compounds* 509, p. 2154-2159.

Akkaya Arier, U.O., y Tepehan, F.Z. (2014). "Influence of Al₂O₃:TiO₂ ratio on the structural and optical properties of TiO₂-Al₂O₃ nano-composite films produced by sol gel method". *Composites Part B: Engineering* 58, p. 147-151.

Aliakbarian, B., Palmieri, D., Casazza, A.A., Palombo, D., y Perego, P. (2012). "Antioxidant activity and biological evaluation of olive pomace extract". *Natural Product Research* 26(24), p. 2280-2290.

Ananth, A., Arthanareeswaran, G., y Wang, H. (2012). "The influence of tetraethylorthosilicate and polyethyleneimine on the performance of polyethersulfone membranes". *Desalination* 287, p. 61-70.

Arsuaga, J.M., Sotto, A., del Rosario, G., Martínez, A., Molina, S., Teli, S.B., y de Abajo, J. (2013). "Influence of the type, size, and distribution of metal oxide

particles on the properties of nanocomposite ultrafiltration membranes”. *Journal of Membrane Science* 428, p. 131-141.

Baker, R.W. (2004). *Membrane technology and applications*. 2ª Edición. Reino Unido: John Wiley & Sons, Ltd. Chichester.

Balta, S., Sotto, A., Luis, P., Benea, Van der Bruggen, B., y Kim, J. (2012). “A new outlook on membrane enhancement with nanoparticles: the alternative of ZnO”. *Journal of Membrane Science* 389, p. 155-161.

Barth, C., Gonçalves, M.C., Pires, A.T.N., Roeder, J., y Wolf, B.A. (2000). “Asymmetric polysulfone and polyethersulfone membranes: effects of thermodynamic conditions during formation on their performance” *Journal of Membrane Science* 169, p. 287-299.

Belfer, S., Fainchtain, R., Purinson, Y., y Kedem, O. (2000). “Surface characterization by FTIR-ATR spectroscopy of polyethersulfone membranes-unmodified, modified and protein fouled” *Journal of Membrane Science* 172, p. 113-124.

Benavente-Garcia, O., Castillo, J., Lorente, J., Ortuño, A., y Del Río, J.A. (2000). “Antioxidant activity of phenolics extracted from *Olea europaea* L. leaves”. *Food Chemistry* 68, p. 457-462.

Blainski, A., Lopes, G.C., y Palazzo de Mello, J.C. (2013). “Application and analysis of the Folin Ciocalteu method for the determination of the total phenolic content from *Limonium Brasiliense* L”. *Molecules* 18, p. 6852-6865.

Bouaziz, M., Lassoued, S., Bouallagui, Z., Smaoui, S., Gargoubi, A., Dhouib, A., y Sayadi, S. (2008). “Synthesis and recovery of high bioactive phenolics from table-olive brine process wastewater”. *Bioorganic & Medicinal Chemistry* 16, p. 9238-9246.

Bulotta, S., Celano, M., Lepore, S.M., Montalcini, T., Pujia, A., y Russo, D. (2014). “Beneficial effects of the olive oil phenolic components oleuropein and hydroxytyrosol: focus on protection against cardiovascular and metabolic diseases”. *Journal of Translational Medicine* 12, p. 219-228.

Cassano, A., Conidi, C., Giorno, L., y Drioli, E. (2013). “Fractionation of olive mill wastewaters by membrane separation techniques”. *Journal of Hazardous Materials* 248-249, p. 186-193.

Cassano, A., Conidi, C., y Drioli, E. (2011). “Comparison of the performance of UF membranes in olive mill wastewaters treatment”. *Water Research* 45, p. 3197-3204.

Celik, E., Liu, L., y Choi, H. (2011). “Protein fouling behaviour of carbon nanotube/polyethersulfone composite membranes during water filtration”. *Water Research* 45, p. 5287-5294.

Chakrabarty, B., Ghoshal A.K., y Purkait, M.K. (2008). “Effect of molecular weight of PEG on membrane morphology and transport properties”. *Journal of Membrane Science* 309, p. 209-221.

Chatzisymeon, E., Stypas, E., Bousios, S., Xekoukoulotakis, N.P., y Mantzavinos, D. (2008). “Photocatalytic treatment of black table olive processing wastewater”. *Journal of Hazardous Materials* 154, p. 1090-1097.

Chen, W.R. (2008). *Interactions of tetracycline antibiotics with dissolved metal ions and metal oxides*. PhD Thesis. Georgia Institute of Technology (USA).

Cheng, X.Q., Shao, L., y Lau, C.H. (2015). “High flux polyethylene glycol based nanofiltration membranes for water environmental remediation”. *Journal of Membrane Science* 476, p. 95-104.

Chinpa, W., Quémener, D., Bèche, E., Jiraratananon, R., y Deratani, A. (2010). “Preparation of poly(etherimide) based ultrafiltration membrane with low fouling

property by surface modification with poly(ethylene glycol)". *Journal of Membrane Science* 365, p. 89-97.

Corbatón-Baguena, M.J., Alvarez-Blanco, S., y Vincent-Vela, M.C. (2014). "Cleaning of ultrafiltration membranes fouled with BSA by means of saline solutions". *Separation and Purification Technology* 125, p. 1-10.

Das, I., y Gupta, S.K. (2005). "Polyethylene glycol degradation by UV irradiation". *Indian Journal of Chemistry - Section A Inorganic, Physical, Theoretical and Analytical Chemistry* 44, p. 1355-1358.

Dong, L.X., Yang, H.W., Liu, S.T., Wang, X.M., y Xie, Y.F.. (2015). "Fabrication and anti-biofouling properties of alumina and zeolite nanoparticle embedded ultrafiltration membranes". *Desalination* 365, p. 70-78.

Droussi, Z., D'Orazio, V., Provenzano, M.R., Hafidi, M., y Ouattmane, A. (2009). "Study of the biodegradation and transformation of olive-mill residues during composting using FTIR spectroscopy and differential scanning calorimetry". *Journal of Hazardous Materials* 164, p. 1281-1285.

El Hajjouji, H., Barje, F., Pinelli, E., Bailly, J.R., Richard, C., Winterton, P., Revel, J.C., y Hafidi, M. (2008). "Photochemical UV/TiO₂ treatment of olive mill wastewater (OMW)". *Bioresource Technology* 99, p. 7264-7269.

El Hajjouji, H., Fakharedine, N., Ait Baddi, G., Winterton, P., Bailly, J.R., Revel, J.C., y Hafidi, M. (2007). "Treatment of olive mill waste-water by aerobic biodegradation: an analytical study using gel permeation chromatography, ultraviolet-visible and Fourier transform infrared spectroscopy". *Bioresource Technology* 98, p. 3513-3520.

El-Abbassi, A., Khayet, M., y Hafidi, A. (2011). "Micellar enhanced ultrafiltration process for the treatment of olive mill wastewater". *Water Research* 45, p. 4522-4530.

El-Abbassi, A., Kiai, H., Raiti, J., y Hafidi, A. (2014). “Application of ultrafiltration for olive processing wastewaters treatment”. *Journal of Cleaner Production* 65, p. 432-438.

Emin, C., Remigy, J.C., y Lahitte, J.F. (2014). “Influence of UV grafting conditions and gel formation on the loading and stabilization of palladium nanoparticles in photografted polyethersulfone membrane for catalytic reactions”. *Journal of Membrane Science* 455, p. 55-63.

Galanakis, C.M. (2012). “Recovery of high-added value components from food wastes: conventional, emerging technologies and commercialized applications”. *Trends in Food Science & Technology* 26, p. 68-87.

Galanakis, C.M. (2014). “Separation of functional macromolecules and micromolecules: from ultrafiltration to the border of nanofiltration”. *Trends in Food Science and Technology*. <http://dx.doi.org/10.1016/j.tifs.2014.11.005>

Galanakis, C.M., Markouli, E., y Gekas, V. (2013). “Recovery and fractionation of different phenolic classes from winery sludge using ultrafiltration”. *Separation and Purification Technology* 107, p. 245-251.

Galanakis, C.M., Tornberg, E., y Gekas, V. (2010). “Clarification of high-added value products from olive mill wastewater”. *Journal of Food Engineering* 99, p. 190-197.

García-Castelló, E., Cassano, A., Criscuoli, A., Conidi, C., y Drioli, E. (2010). “Recovery and concentration of polyphenols from olive mill wastewaters by integrated membrane system”. *Water Research* 44, p. 3883-3892.

García-Ivars, J., Alcaina-Miranda, M.I., Iborra-Clar, M.I., Mendoza-Roca, J.A., Pastor-Alcañiz, L. (2014A). “Enhancement in hydrophilicity of different polymer phase-inversion ultrafiltration membranes by introducing PEG/Al₂O₃ nanoparticles”. *Separation and Purification Technology* 128, p. 45-57.

García-Ivars, J., Alcaina-Miranda, M.I., Iborra-Clar, M.I., Mendoza-Roca, J.A., Pastor-Alcañiz, L. (2014B). “Development of fouling-resistant polyethersulfone ultrafiltration membranes via surface UV photografting with polyethylene glycol/aluminum oxide nanoparticles”. *Separation and Purification Technology* 135, p. 88-99.

García-Ivars, J., Iborra-Clar, M.I., Alcaina-Miranda, M.I., Mendoza-Roca, J.A., y Pastor Alcañiz, L. (2015). “Treatment of table olive processing wastewaters using novel photomodified ultrafiltration membranes as first step for recovering phenolic compounds”. *Journal of Hazardous Materials* 290, p. 51-59.

Goma Bilongo, T., Remigy, J.C., y Clifton, M.J. (2010). “Modification of hollow fibers by UV surface grafting”. *Journal of Membrane Science* 364, p. 304-308.

Gryta, M. (2008). “Fouling in direct contact membrane distillation process”. *Journal of Membrane Science* 325, p. 383-394.

Gu, Q., Jia, Z., y Zhen, T. (2013). “Preparation of quaternized poly(vinylidene fluoride) membrane by surface photografting and its antifouling performance for alkaline proteins”. *Desalination* 317, p. 175-183.

Hajimahmoodi, M., Sadeghi, N., Jannat, B., Oveisi, M.R., Madani, S., Kiayi, M., Akrami, M.R., y Ranjbar, A.M. (2008). “Antioxidant activity, reducing power and total phenolic content of Iranian olive cultivar”. *International Journal of Biological Sciences* 8(4), p. 779-783.

He, Y., Chen, X., Bi, S., Fu, W., Shi, C., y Chen, L. (2014). “Conferring pH-sensitivity on poly(vinylidene fluoride) membrane by poly (acrylic acid-co-butyl acrylate) microgels”. *Reactive & Functional Polymers* 74, p. 58-66.

Hu, M.X., Yang, Q., y Xu, Z.K. (2006). “Enhancing the hydrophilicity of polypropylene microporous membranes by the grafting of 2-hydrpxyethyl

methacrylate via a synergistic effect of photoinitiators”. *Journal of Membrane Science* 285, p. 196-205.

Hua, H., Li, N., Wu, L., Zhong, H., Wu, G., Yuan, Z., Lin, X., y Tang, L. (2008). “Anti-fouling ultrafiltration membrane prepared from polysulfone-graft-methyl acrylate copolymers by UV-induced grafting method”. *Journal of Environmental Sciences* 20, p. 565-570.

Kaeselev, B., Pieracci, J., y Belfort, G. (2001). “Photoinduced grafting of ultrafiltration membranes: comparison of poly(ether sulfone) and poly(sulfone)”. *Journal of Membrane Science* 194, p. 245-261.

Karim, M.R., Rahman, M.A., Miah, M.A.J., Ahmad, H., Yanagisawa, M., y Ito, M. (2011). “Synthesis of γ -Alumina particles and surface characterization”. *The Open Colloid Science Journal* 4, p. 32-36.

Katsoni, A., Frontistis, Z., Xekoukoulotakis, N.P., Diamadopoulou, E., y Mantzavinos, D. (2008). “Wet air oxidation of table olive processing wastewater: determination of key operating parameters by factorial design”. *Water Research* 42, p. 3591-3600.

Khulbe, K.C., Feng, C., y Matsuura, T. (2010). “The art of surface modification of synthetic polymeric membranes”. *Journal of Applied Polymer Science* 115, p. 855-895.

Kiai, H., Garcia-Payo, M.C., Hafidi, A., y Khayet, M. (2014). “Application of membrane distillation technology in the treatment of table olive wastewaters for phenolic compounds concentration and high quality water production”. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification* 86, p. 153-161.

Kim, Y., Rana, D., Matsuura, T., y Chung, W.J. (2009), “Influence of surface modifying macromolecules on the surface properties of poly(ether sulfone) ultrafiltration membranes”. *Journal of Membrane Science* 338, p. 84-91.

Kochkodan, V., y Hilal, N. (2015). “A comprehensive review on surface modified polymer membranes for biofouling mitigation”. *Desalination* 356, p. 187-207.

Koseoglu-Imer, D.Y., Kose, B., Altinbas, M., y Koyuncu, I. (2013). “The production of polysulfone (PS) membrane with silver nanoparticles (AgNP): physical properties, filtration performances, and biofouling resistances of membranes”. *Journal of Membrane Science* 428, p. 620-628.

Kumar, M., y Ulbricht, M. (2014). “Low fouling negatively charged hybrid ultrafiltration membranes for protein separation from sulfonated poly(arylene ether sulfone) block copolymer and functionalized multiwalled carbon nanotubes”. *Separation and Purification Technology* 127, p. 181-191.

Lalia, B.S., Kochkodan, V., Hashaikeh, R., y Hilal, N. (2013). “A review on membrane fabrication: structure, properties and performance relationship”. *Desalination* 326, p. 77-95.

Leouifoudi, I., Zyad, A., Amechrouq, A., Ali Oukerrou, M., Ait Mouse, H., y Mbarki, M. (2014). “Identification and characterisation of phenolic compounds extracted from Moroccan olive mill wastewater”. *Food Science and Technology (Campinas)* 34(2), p. 249-257.

Li, Y., Zhang, H., Zhang, H., Cao, J., Xu, W., y Li, X. (2014). “Hydrophilic porous poly(sulfone) membranes modified by UV-initiated polymerization for vanadium flow battery application”. *Journal of Membrane Science* 454, p. 478-487.

Luo, F., Zhang, J., Wang, X.L., Cheng, J.F., y Xu, Z.J. (2002). “Formation of hydrophilic EAA copolymer microporous membranes via thermally induced phase separation”. *Acta Polymerica Sinica*, p. 566-571.

Mansourpanah, Y., y Momeni Habili, E. (2013). "Preparation and modification of thin film PA membranes with improved antifouling property using acrylic acid and UV irradiation". *Journal of Membrane Science* 430, p. 158-166.

Marsilio, V., Campestre, C., y Lanza, B. (2001). "Phenolic compounds change during California-style ripe olive processing". *Food Chemistry* 74, p. 55-60.

Maximous, N., Nakhla, G., Wan, W., y Wong, K. (2009). "Preparation, characterization and performance of Al₂O₃/PES membrane for wastewater filtration". *Journal of Membrane Science* 341, p. 67-75.

Mollahosseini, A., Rahimpour, A., Jahamshahi, M., Peyravi, M., y Khavarpour, M. (2012). "The effect of silver nanoparticles size on performance and antibacterially of polysulfone ultrafiltration membrane". *Desalination* 306, p. 41-50.

Mosqueda-Jimenez, D.B., Narbaitz, R.M., Matsuura, T., Chowdhury, G., Pleizier, G., y Santerre, J.P. (2004). "Influence of processing conditions on the properties of ultrafiltration membranes". *Journal of Membrane Science* 231, p. 209-224.

Mukherjee, R., y De, S. (2014). "Adsorptive removal of phenolic compounds using cellulose acetate phthalate-alumina nanoparticles mixed matrix membrane". *Journal of Hazardous Materials* 265, p. 8-19.

Mulder, M. (2003). *Basic principles of membrane technology*. 3ª Edición. Holanda: Kluwer Academic, Dordrecht.

Nady, N., Franssen, M.C.R., Zuilhof, H., Mohy Eldin, M.S., Boom, R., y Schroën, K. (2011). "Modification methods for poly(arylsulfone) membranes: a mini-review focusing on surface modification". *Desalination* 275, p. 1-9.

Nataraj, S., Schomäcker, R., Kraume, M., Mishra, I.M., y Drews, A. (2008). “Analyses of polysaccharide fouling mechanisms during crossflow membrane filtration”. *Journal of Membrane Science* 308, p. 152-161.

Ng, L.Y., Ahmad, A., y Mohammad, A.W. (2013A). “Alteration of polyethersulphone membranes through UV-induced modification using various materials: a brief review”. *Arabian Journal of Chemistry*, <http://dx.doi.org/10.1016/j.arabjc.2013.07.009>

Ng, L.Y., Mohammad, A.W., Leo, C.P., y Hilal, N. (2013B). “Polymeric membranes incorporated with metal/metal oxide nanoparticles: a comprehensive review”. *Desalination* 308, 15-33.

Norrman, K., Kingshott, P., Kaeselev, B., y Ghanbari-Siahkali, A. (2004). “Photodegradation of poly(ether sulphone) Part 1. A time-of-flight secondary ion mass spectrometry study”. *Surface and Interface Analysis* 36, p. 1533-1541.

Ochando-Pulido, J.M., Hodaifa, G., y Martínez-Férez, A. (2014). “Permeate recirculation impact on concentration polarization and fouling on RO purification of olive mill wastewater”. *Desalination* 343, p. 169-179.

Ochando-Pulido, J.M., Victor-Ortega, M.D., Hodaifa, G., y Martinez-Ferez, A. (2015). “Physicochemical analysis and adequation of olive oil mill wastewater after advanced oxidation process for reclamation by pressure-driven membrane technology”. *Science of the Total Environment* 503-504, p. 113-121.

Paraskeva, C.A., Papadakis, V.G., Tsarouchi, E., Kanellopoulou, D.G., y Koutsoukos, P.G. (2007). “Membrane processing for olive mill wastewater fractionation”. *Desalination* 213, p. 218-229.

Paraskeva, P., y Diamadopoulos, E. (2006). “Review technologies for olive mill wastewater (OMW) treatment: a review”. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 81, p. 1475-1485.

Parinos, C.S., Stalikas, C.D., Giannopoulos, Th.S., y Pilidis, G.A. (2007). “Chemical and physicochemical profile of wastewaters produced from the different stages of Spanish-style green olives processing”. *Journal of Hazardous Materials* 145 (2007) 339-343.

Peyravi, M., Rahimpour, A., Jahanshahi, M., Javadi, A., y Shockravi, A. (2012). “Tailoring the surface properties of PES ultrafiltration membranes to reduce the fouling resistance using synthesized hydrophilic copolymer”. *Microporous and Mesoporous Materials* 160, p. 114-125.

Pistarino, E., Aliakbarian, B., Casazza, A.A., Paini, M., Cosulich, M.E., y Perego, P. (2013). “Combined effect of starter culture and temperature on phenolic compounds during fermentation of Taggiasca black olives”. *Food Chemistry* 138, p. 2043-2049.

Provenzano, M.R., Iannuzzi, G., Fabbri, C., y Senesi, N. (2011). “Qualitative characterization and differentiation of digestates from different biowastes using FTIR and fluorescence spectroscopies”. *Journal of Environmental Protection*, p. 83-89.

Pulat, M., y Babayigit, D. (2001). “Surface modification of PU membranes by graft copolymerization with acrylamide and itaconic acid monomers”. *Polymer Testing* 20, p. 209-216.

Puro, L., Kallioinen, M., Mänttari, M., Natarajan, G., Cameron, D.C., y Nyström, M. (2010). “Performance of RC and PES ultrafiltration membranes in filtration of pulp mill process waters”. *Desalination* 264, p. 249-255.

Qiu, C., Xu, F., Nguyen, Q.T., y Ping, Z. (2005). “Nanofiltration membrane prepared from cardo polyetherketone ultrafiltration membrane by UV-induced grafting method”. *Journal of Membrane Science* 255, p. 107-115.

Rahimpour, A. (2011). “UV photo-grafting of hydrophilic monomers onto the surface of nano-porous PES membranes for improving surface properties”. *Desalination* 265, p. 93-101.

Rahimpour, A., Jahanshahi, M., Mollahosseini, A., y Rajaeian, B. (2012). “Structural and performance properties of UV-assisted TiO₂ deposited nano-composite PVDF/SPES membranes”. *Desalination* 285, p. 31-38.

Rahimpour, A., Madaeni, S.S., Taheri, A.H., y Mansourpanah, Y. (2008). “Coupling TiO₂ nanoparticles with UV irradiation for modification of polyethersulfone ultrafiltration membranes”. *Journal of Membrane Science* 313, p. 158-169.

Rahmanian, N., Jafari, S.M., y Galanakis, C.M. (2014). “Recovery and removal of phenolic compounds from olive mill wastewater”. *Journal of the American Oil Chemists’ Society* 91, p. 1-18.

Rai, P., Rai, C., Majumdar, G.C., DasGupta, S., y De, S. (2006). “Resistance in series model for ultrafiltration of mosambi (*Citrus sinensis* (L.) Osbeck) juice in a stirred continuous mode”. *Journal of Membrane Science* 283, p. 116-122.

Ramírez-Tortosa, M.C., Granados, S., y Quiles, J.L. (2006). “Chemical composition, types and characteristics of olive oil”, in: J.L. Quiles, M.C. Ramírez-Tortosa, P. Yaqoob (Eds.), *Olive oil and health*, 1st ed., CAB International, 2006, p. 45-62.

Razmjou, A., Mansouri, J., y Chen, V. (2011). “The effects of mechanical and chemical modification of TiO₂ nanoparticles on the surface chemistry, structure and fouling performance of PES ultrafiltration membranes”. *Journal of Membrane Science* 378, p. 73-84.

Romero-Vargas Castrillón, S., Lu, X., Shaffer, D.L., y Elimelech, M. (2014). “Amine enrichment and poly(ethylene glycol) (PEG) surface modification of thin-

film composite forward osmosis membranes for organic fouling control”. *Journal of Membrane Science* 450, p. 331-339.

Saha, N.K., Balakrishnan, M., y Ulbricht, M. (2009). “Fouling control in sugarcane juice ultrafiltration with surface modified polysulfone and polyethersulfone membranes”. *Desalination* 249, p. 1124-1131.

Shen, J., Ruan, H., Wu, L., y Gao, C. (2011). “Preparation and characterization of PES-SiO₂ organic-inorganic composite ultrafiltration membrane for raw water pretreatment”. *Chemical Engineering Journal* 168, p. 1272-1278.

Shi, X., Tal, G., Hankins, N.P., y Gitis, V. (2014). “Fouling and cleaning of ultrafiltration membranes: a review”. *Journal of Water Process Engineering* 1, p. 121-138.

Sile-Yukseki, M., Tas, B., Koseoglu-Imer, D.Y., y Koyuncu, I. (2014). “Effect of silver nanoparticle (AgNP) location in nanocomposite membrane matrix fabricated with different polymer type on antibacterial mechanism”. *Desalination* 347, p. 120-130.

Singleton, V.L., y Rossi, J.A. (1965). “Colorimetry of total phenolics with phosphomolybdic-phosphotungstic acid reagents”. *American Journal of Enology and Viticulture* 16, p. 144-158.

Su, Y., Li, C., Zhao, W., Shi, Q., Wang, H., Jiang, Z., y Zhu, S. (2008). “Modification of polyethersulfone ultrafiltration membranes with phosphorylcholine copolymer can remarkably improve the antifouling and permeation properties”. *Journal of Membrane Science* 322, p. 171-177.

Susanto, H., Feng, Y., y Ulbricht, M. (2009). “Fouling behavior of aqueous solutions of polyphenolic compounds during ultrafiltration”. *Journal of Food Engineering* 91, p. 333-340.

Susanto, H., Roihatin, A., Aryanti, N., Anggoro, D.D., y Ulbricht, M. (2012). “Effect of membrane hydrophilization on ultrafiltration performance for biomolecules separation”. *Materials Science and Engineering C* 32, p. 1759-1766.

Susanto, H., y Ulbricht, M. (2007). “Photografted thin polymer hydrogel layers on PES ultrafiltration membranes: characterization, stability, and influence on separation performance”. *Langmuir* 23, p. 7818-7830.

Thygesen, O., Hedegaard, M.A.B., Zarebska, A., Beleites, C., y Krafft, C. (2014). “Membrane fouling from ammonia recovery analyzed by FTIR-ATR imaging”. *Vibrational Spectroscopy* 72, p. 119-123.

Visioli, F., y Galli, C. (1998). “Olive oil phenols and their potential effects on human health”. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 46, p. 4292-4296.

Wei, X., Rong, W., Zhansheng, L., y Fane, A.G. (2006). “Development of a novel electrophoresis-UV grafting technique to modify PES UF membranes used for NOM removal”. *Journal of Membrane Science* 273, p. 47-57.

Wienk, I.M., Boom, R.M., Beerlage, M.A.M., Bulte, A.M.W., Smolders, C.A., y Strathmann, H. (1996). “Recent advances in the formation of phase inversion membranes made from amorphous or semi-crystalline polymers”. *Journal of Membrane Science* 113, p. 361-371.

Wu, G., Gan, S., Cui, L., y Xu Y. (2008). “Preparation and characterization of PES/TiO₂ composite membranes”. *Applied Surface Science* 254, 7080-7086.

Xavier, L., Freire, M.S., Vidal-Tato, I., y González-Alvarez, J. (2013). “Aqueous two-phase systems for the extraction of phenolic compounds from eucalyptus (*Eucalyptus globulus*) wood industrial wastes”. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 89, p. 1772-1778.

Xueli, G., Haizeng, W., Jian, W., Xing, H., y Congjie, G. (2013). “Surface-modified PSf UF membrane by UV-assisted graft polymerization of capsaicin

derivative moiety for fouling and bacterial resistance”. *Journal of Membrane Science* 445, p. 146-155.

Yahiaoui, O., Lounici, H., Abdi, N., Drouiche, N., Ghaffaour, N., Pauss, A., y Mameri, M. (2011). “Treatment of olive mill wastewater by the combination of ultrafiltration bipolar electrochemical reactor processes”. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification* 50, p. 37-41.

Yoo, D.H., Hong, K.S., Hong, T.E., Eastman, y Yang, H.S. (2007). “Thermal conductivity of Al₂O₃/water nanofluids”. *Journal of the Korean Physical Society* 51, 84-87.

Yoshida, W., y Cohen, Y. (2003). “Topological AFM characterization of graft polymerized silica membranes”. *Journal of Membrane Science* 215, p. 249-264.

Yu, H., Cao, Y., Kang, G., Liu, J., Li, M., y Yuan, Q. (2009). “Enhancing antifouling property of polysulfone ultrafiltration membrane by grafting zwitterionic copolymer via UV-initiated polymerization”. *Journal of Membrane Science* 342, p. 6-13.

Yu, L., Zhang, Y., Zhang, B., Liu, J., Zhang, H., y Song, C. (2013). “Preparation and characterization of HPEI-GO/PES ultrafiltration membrane with antifouling and antibacterial properties”. *Journal of Membrane Science* 447, p. 452-462.

Yuan, T., Meng, J., Gong, X., Zhang, Y., y Xu, M. (2013). “Modulating pore size and surface properties of cellulose microporous membrane via thio-ene chemistry”. *Desalination* 328, p. 58-66.

Yuliwati, E., y Ismail, A.F. (2011). “Effect of additives concentration on the surface properties and performance of PVDF ultrafiltration membranes for refinery produced wastewater treatment”. *Desalination* 273, p. 226-234.

Yune, P.S., Kilduff, J.E., y Belfort, G. (2011). “Fouling-resistant properties of a surface-modified poly(ether sulfone) ultrafiltration membrane grafted with poly(ethylene glycol)-amide binary monomers”. *Journal of Membrane Science* 377, p. 159-166.

Yunos, M.Z., Harun, Z., Basri, H., e Ismail, A.F. (2014). “Studies on fouling by natural organic matter (NOM) on polysulfone membranes: effect of polyethylene glycol (PEG)”. *Desalination* 333, p. 36-44.

Zagklis, D.P., Vavouraki, A.I., Kornaros, M.E., y Paraskeva, C.A. (2015). “Purification of olive mill wastewater phenols through membrane filtration and resin adsorption/desorption”. *Journal of Hazardous Materials* 285, p. 69-76.

Zhao, C., Xue, J., Ran, F., y Sun, S. (2013). “Modification of polyethersulfone membranes – a review of methods”. *Progress in Materials Science* 58, p. 76-150.

Zhao, Y.H., Zhu, X.Y., Wee, K.H., y Bai, R. (2010). “Achieving highly effective non-biofouling performance for polypropylene membranes modified by UV-induced surface graft polymerization of two oppositely charged monomers”. *The Journal of Physical Chemistry B* 114, p. 2422-2429.

Zheng, Y.M., Zou, S.W., Naddeshani Nanayakkara, K.G., Matsuura, T., y Chen, J.P. (2011). “Adsorptive removal of arsenic from aqueous solution by a PVDF/zirconia blend flat sheet membrane”. *Journal of Membrane Science* 374, p. 1-11.

Zhong, P.S., Widjojo, N., Chung, T.S., Weber, M., y Maletzko, C. (2012). “Positively charged nanofiltration (NF) membranes via UV grafting on sulfonated polyphenylenesulfone (sPPSU) for effective removal of textile dyes from wastewater”. *Journal of Membrane Science* 417-418, p. 52-60.

Zhou, S., Shao, Y., Gao, N., Li, L., Deng, J., Tan, C., y Zhu, M. (2014). “Influence of hydrophobic/hydrophilic fractions of extracellular organic matters of

Microcystis aeruginosa on ultrafiltration membrane fouling”. *Science of the Total Environment* 470-471, p. 201-207.

Zhu, L.J., Zhu, L.P., Jiang, J.H., Yi, Z., Zhao, Y.F., Zhu, B.K., y Xu, Y.Y. (2014). “Hydrophilic and anti-fouling polyethersulfone ultrafiltration membranes with poly(2-hydroxyethyl methacrylate) grafted silica nanoparticles as additive”. *Journal of Membrane Science* 451, p. 157-168.

CAPÍTULO VI:
CONCLUSIONES FINALES



Índice

1. Conclusiones finales	343
2. Final conclusions	347

VI.1. Conclusiones finales.

En la presente Tesis Doctoral se ha realizado el estudio del desarrollo de membranas poliméricas de bajo ensuciamiento mediante la incorporación de aditivos a su estructura con el fin de conjugar las propiedades únicas de los compuestos inorgánicos con las correspondientes al polímero base que conforma la membrana, analizando en profundidad los cambios estructurales sufridos por las membranas así como en sus propiedades químicas, hidrófilas y permselectivas. Con el objeto de introducir estos aditivos inorgánicos en la estructura de la membrana, las técnicas estudiadas fueron el método de inversión de fase, en el cual el aditivo se introduce desde la formulación de la disolución polimérica previamente a la formación de la membrana, y el método de modificación superficial inducida por radiación ultravioleta, en el cual la membrana ya formada es sometida a una fuente de radiación (ultravioleta en este caso) en presencia de una serie de aditivos inorgánicos y/o monómeros produciéndose la incorporación de los mismos a la estructura superficial.

Por tanto, tras observar que ambas técnicas son útiles para la introducción de aditivos en la estructura polimérica de la membrana y a partir de los resultados más importantes obtenidos en capítulos anteriores, se pueden extraer las siguientes conclusiones:

De la incorporación de aditivos inorgánicos en el proceso de fabricación:

- La concentración de polímero tiene una gran influencia en las características de la membrana. A mayor concentración de polímero base, el tamaño de poro disminuyó ya que se produjo una deceleración del proceso de separación líquido-líquido en la formación de la membrana.

Esto hizo la estructura más cerrada, lo que implicó mayor selectividad y menor permeabilidad al agua y, por tanto, una mayor resistencia intrínseca de la membrana.

- Las membranas de de la familia de la polisulfona (PES y PSU) se mostraron más selectivas a los solutos ensayados y presentaron mayor compatibilidad con los materiales inorgánicos utilizados, en especial la PES.
- Distintas técnicas como SEM, ATR-FTIR, EDX y AFM demostraron la presencia de los aditivos en la superficie y en la estructura interna de las diferentes membranas fabricadas.
- La hidrofiliidad de las membranas fue mejorada tras la adición de compuestos inorgánicos en la disolución polimérica, y fue confirmada por los resultados obtenidos en las medidas de porosidad, EWC y ángulo de contacto.
- La presencia de aditivos en la estructura de la membrana presentó los mismos efectos que el incremento de concentración de polímero, en especial la combinación aditivos hidrófilos orgánicos e inorgánicos. Estos dieron lugar a membranas más hidrófilas y con mayor resistencia al ensuciamiento, ya que su presencia redujo las interacciones entre solutos orgánicos y la superficie de la membrana. Esto fue corroborado por los resultados obtenidos en los ensayos de ángulo de contacto, rugosidad superficial, porosidad y contenido de agua en el equilibrio.
- La incorporación de nanopartículas inorgánicas provocaron la formación de nanoporos en las paredes del poro, las cuales estaban uniformemente distribuidas a lo largo de la membrana.
- Independientemente de su hidrofobicidad, pequeñas concentraciones de aditivo inorgánico produjeron un cambio estructural similar en la membrana, de una estructura finger-like con poros abiertos y macroporos

a una estructura finger-like con canales más estrechos y la desaparición parcial o total de macroporos (lo primero en el caso de membranas de ZnO/PES y Al₂O₃/PES y lo segundo para membranas de WS₂/PES). Dichos resultados fueron confirmados por el SEM y las medidas del punto de turbidez.

- Pequeñas concentraciones de aditivo inorgánico en la membrana mejoraron enormemente el rechazo a solutos orgánicos y las propiedades resistentes al ensuciamiento, lo que confirma la mejora de su carácter hidrófilo.
- A altas concentraciones de aditivo, se observó la presencia de aglomeraciones en la estructura interna de la membrana.
- Sin embargo, la presencia de aditivos orgánicos/inorgánicos también favoreció la formación de macroporos en la estructura porosa de la membrana. Esto afecta negativamente a su resistencia frente al ensuciamiento, especialmente para concentraciones más grandes de 2% en peso de PEG. A estas condiciones, la estructura de la membrana pasó de ser “finger-like” a “sponge-like” en la superficie con macroporos en la estructura porosa, la cual es poco selectiva y con mucha permeabilidad hidráulica.

De la incorporación de aditivos inorgánicos en el proceso de modificación inducida por radiación ultravioleta:

- El éxito de la modificación superficial fue comprobado mediante las técnicas de ATR-FTIR, SEM, EDX y AFM, cuyos resultados demostraron la presencia de PEG/Al₂O₃ en la superficie de la membrana modificada.

- La hidrofiliidad superficial de la membrana de PES mejoró significativamente tras la incorporación de ambos aditivos, debido al incremento del grado de modificación.
- Esta técnica de modificación provocó un descenso del tamaño de poro de la membrana.
- Se demostró que el PEG limita la lixiviación de nanopartículas inorgánicas a través de la membrana.
- El rechazo a solutos orgánicos y las propiedades resistentes al ensuciamiento mejoraron tras la modificación.
- Grandes tiempos de irradiación degradaron el material polimérico base de la membrana y afectó negativamente la incorporación de aditivos sobre la superficie de PES, especialmente para PES/Al₂O₃ membranas.
- El pH de la disolución aditiva fue un parámetro fundamental para obtener una modificación exitosa usando nanopartículas de Al₂O₃. A pH 7, estos compuestos forman aglomeraciones que dificultan su incorporación en la membrana.
- Las mejores condiciones para asegurar la adición de nanopartículas de Al₂O₃ sobre la superficie de PES fueron 10 min de tiempo de irradiación UV a pH ácido.
- Las membranas fotomodificadas mostraron altos valores de decoloración y eliminación de DQO, especialmente las membranas de PES/Al₂O₃ (0.5 % en peso) que presentaron las mejores propiedades frente al ensuciamiento, manteniendo el TPC tan alto como fue posible (> 95 %).

Finalmente, la conclusión general proveniente de la comparativa entre ambos métodos es la siguiente

- En la incorporación de material inorgánico en la membrana polimérica, las técnicas de modificación superficial inducida por irradiación UV ofrece una gran ventaja en comparación con la modificación en el proceso de fabricación: dicho proceso modifica únicamente las propiedades superficiales de la membrana (la cual es responsable de la selectividad y permeabilidad de la membrana) y mantiene las características mecánicas del polímero original.

VI.2. Final conclusions.

In this Doctoral Thesis (or PhD Thesis), the preparation and development of low-fouling polymer membranes by incorporating inorganic additives in their structure to combine the unique properties of the inorganic compounds with those from the base polymer were studied. An in-depth analysis of the structural changes suffered by the membranes as well as chemical, hydrophilic and permselective properties were performed in this study. In order to add these inorganic compounds in the membrane structure, non-solvent induced phase separation (where additives are incorporated in the polymer solution before membrane preparation) and UV-induced surface modification (in which a porous substrate is irradiated by UV light in the presence of inorganic/organic additives to introduce them on the surface structure) were investigated.

After noting that both techniques are useful to add different compounds in the polymer structure of a membrane, the following conclusions can be drawn from the results obtained during this study:

From the incorporation of inorganic additives in the membrane preparation process:

- Polymer concentration has much influence on the membrane properties. High polymer concentrations caused a delay on the liquid-liquid phase separation during the membrane formation and thus, a decrease in membrane pore size. The structure became denser, obtaining a membrane with higher selectivity and lower water permeability, and therefore a membrane with higher intrinsic membrane resistance.
- Both PES and PSU membranes showed higher solute rejection and were more compatible with the inorganic additives, especially PES.
- Different techniques such as SEM, ATR-FTIR, EDX, and AFM analyses demonstrated the presence of the additives on the surface and in the matrix structure of the different synthesised membranes.
- Membrane hydrophilicity was improved after adding inorganic compounds in the polymer solution and was confirmed by the results obtained in porosity, EWC, and water contact angle measurements.
- Both the increase of polymer concentration and the presence of additives in the membrane structure yielded similar results, especially when hydrophilic organic/inorganic mixtures were added. This combined additive led to a more hydrophilic membrane with high antifouling properties, due to the fact that the presence of these organic/inorganic additives hindered the interactions between foulants and membrane surface. These results were confirmed by the water contact angle, surface roughness, porosity and equilibrium water content measurements.
- The incorporation of inorganic nanoparticles caused the formation of nano-sized pores on the pore walls, which were uniformly dispersed along the entire membrane.

- Irrespective of their hydrophobicity, ultra-low concentrations of inorganic additives caused a structural change from a channel-like structure with the presence of macrovoids to a finger-like structure with the partial or total suppression of the macrovoids (the former in the case of ZnO/PES and Al₂O₃/PES membranes and the latter in the case of WS₂/PES membranes). These results were confirmed by SEM analysis and cloud point measurements.
- Ultra-low concentrations of inorganic additives in the membrane structure significantly improved both solute rejection and antifouling properties, which confirm the improvement of the membrane hydrophilicity.
- At high additive concentrations, the presence of agglomerations in the sublayer structure was observed.
- However, the presence of PEG/Al₂O₃ nanoparticles also helped the formation of macrovoids in the porous sublayer. This negatively affected the antifouling properties of the membranes, especially when PEG content was higher than 2 wt%. In these conditions, the membrane structure changed from finger-like structure to a sponge-like structure with macrovoids, which leads to low selectivity and high permeability.

From the incorporation of inorganic additives in the membrane modification process by UV irradiation:

- The success of the surface modification was corroborated by ATR-FTIR, SEM, EDX, and AFM analyses, the results of which demonstrated the presence of PEG/Al₂O₃ nanoparticles on the surface of the photomodified membranes.

- Surface hydrophilicity was improved after the incorporation of both additives.
- Modification process caused a decrease in membrane pore size due to the increase of the degree of modification.
- PEG could suppress the leaching out of Al_2O_3 nanoparticles through the membrane.
- Both solute rejection and antifouling properties of the membrane improved after the surface modification techniques.
- Longer irradiation times degraded the polymer material and negatively affected the incorporation of additives on the PES surface, especially for PES/ Al_2O_3 membranes.
- The pH of the additive solution proved to be a key parameter to obtain a successful modification using Al_2O_3 nanoparticles. At pH 7, these nanoparticles formed agglomerations and clusters, which hindered the incorporation of nano-sized Al_2O_3 on the surface.
- The best conditions to ensure the incorporation of Al_2O_3 nanoparticles onto the PES surface were 10 min of UV irradiation time at acidic pH.
- Modified membranes presented high values of decolourisation and COD removal, especially for 0.5 wt% Al_2O_3 /PES membranes, which showed the best antifouling properties among all the photomodified membranes, keeping the TPC as high as possible (> 95 %).

Finally, the general conclusion drawn by the comparison between both modification methods is:

- In order to add inorganic compounds in the polymer structure or on its surface, surface modification techniques induced by UV irradiation has a great advantage in comparison with the membrane modification during

the membrane formation: this process just modifies the surface properties (which are responsible of both selectivity and permeability of the membrane) and keeps intact the mechanical properties of the pristine polymer.

CAPÍTULO VII:
**FUTURAS LÍNEAS DE
INVESTIGACIÓN**



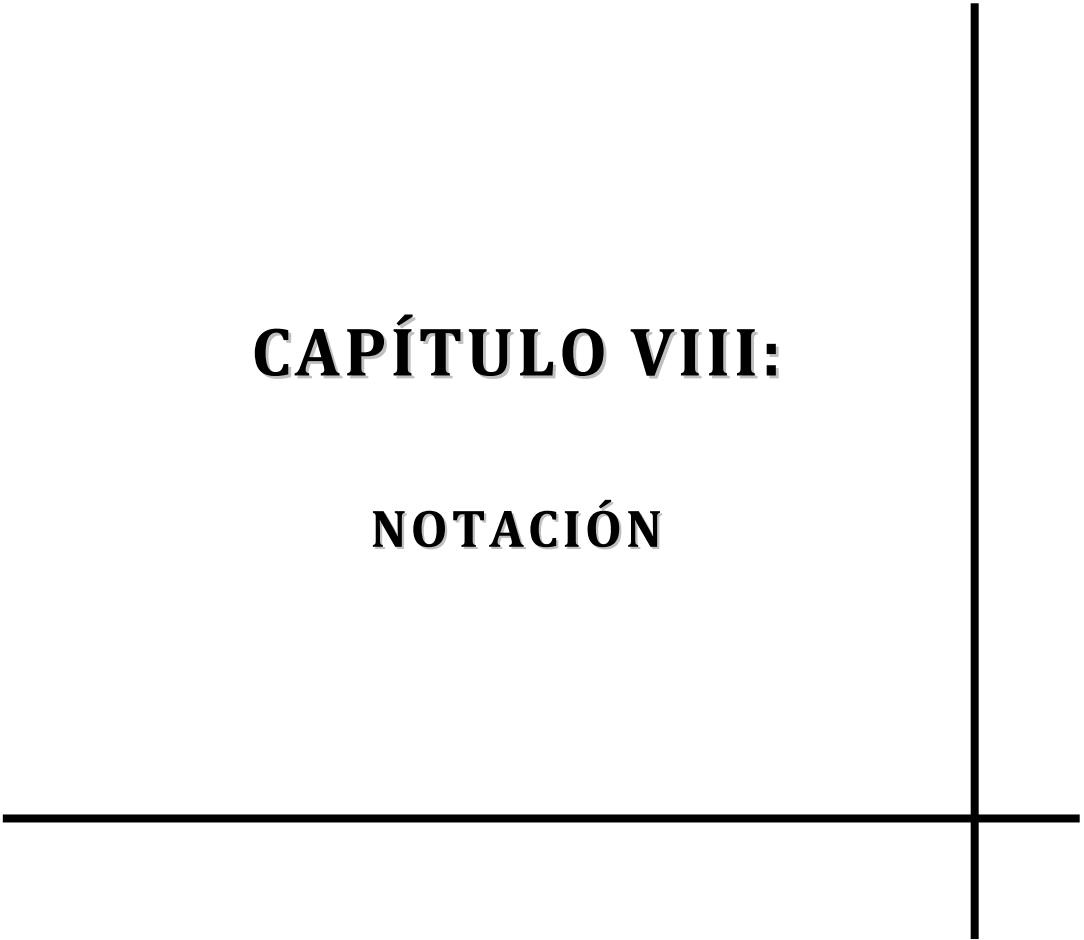
El trabajo realizado durante la presente Tesis Doctoral abre una línea de investigación con una gran variedad de posibles trabajos derivados de la misma. Dichos trabajos pueden contribuir a extender el conocimiento y el comportamiento de los compuestos inorgánicos en las propiedades de la membrana, independientemente de su campo de aplicación y su material. Del mismo modo, la profundización en los procesos de ensuciamiento y de limpieza de membranas tras su modificación comprende un amplio abanico de posibilidades de estudio. En resumen, algunas de las líneas de investigación que se podrían emprender teniendo este trabajo como base o referencia son las siguientes:

- Estudiar y profundizar en el comportamiento de compuestos inorgánicos en membranas de matriz mixta aplicado a aguas residuales reales, tales como fraccionamiento de lactosuero, obtención de productos de valor añadido y eliminación de productos farmacológicos de aguas residuales.
- Profundizar en el estudio del ensuciamiento de las membranas modificadas con diferentes efluentes industriales en ensayos de larga duración, analizando al detalle el proceso de ensuciamiento y transferencia de materia ocurridos durante el proceso de separación. Con esta información, determinar los aditivos a utilizar y sus concentraciones óptimas para favorecer las propiedades permselectivas de las membranas.
- Modelar el proceso de ensuciamiento con aguas residuales reales utilizando ecuaciones descriptivas de distintos modelos matemáticos que permitan describir y predecir el comportamiento de dicho proceso.
- Hallar la concentración óptima de aditivo PEG/Al₂O₃ a la cual se obtiene la mayor recuperación de compuestos fenólicos, reduciendo al máximo su ensuciamiento.

- Profundizar en la caracterización de las propiedades de membranas modificadas mediante radiación ultravioleta en presencia de materiales inorgánicos y orgánicos de distinta naturaleza y carácter hidrófilo.
- Estudiar la complejidad del proceso de inversión de fase con el diagrama ternario y predecir los efectos de las adiciones de compuestos orgánicos e inorgánicos sobre una estructura polimérica.
- Analizar la viabilidad económica y el dimensionamiento a escala industrial de las modificaciones utilizadas y sugeridas en esta Tesis Doctoral.
- Estudiar y aplicar la modificación de membranas a distintos procesos de separación por membranas, tales como pervaporación, nanofiltración u ósmosis inversa.
- Estudiar la modificación inducida por radiación UV y todos los parámetros que influyen en ella con el fin de pasar de una membrana porosa de ultrafiltración a una membrana completamente cerrada y densa de ósmosis inversa.

CAPÍTULO VIII:

NOTACIÓN



Índice

VIII.1. Lista de variables	361
VIII.2. Letras griegas	364
VIII.3. Abreviaturas	364

VIII.1. Lista de variables

A	Área superficial de la muestra (m^2)
A_{440}	Absorbancia a 440 nm (adimensional)
A_{700}	Absorbancia a 700 nm (adimensional)
A_m	Área efectiva de membrana (m^2)
a_{after}	Longitud de la muestra tras el proceso de fabricación (cm)
$a_{theoretical}$ (cm)	Longitud de la muestra teórica previa al proceso de fabricación (cm)
$ab_{shrinkage}$	Relación de la disminución de dimensiones de la muestra en el plano XY (cm)
b_{after}	Anchura de la muestra tras el proceso de fabricación (cm)
$b_{theoretical}$ (cm)	Anchura de la muestra teórica previa al proceso de fabricación (cm)
C_A	Concentración del soluto en la corriente de alimento (%p/p)
CBT	Temperatura del baño de coagulación ($^{\circ}C$)
C_{f_TPC} (wt%)	Concentración de compuestos fenólicos totales en el alimento (wt%)
COD_f	Demanda química de oxígeno en el alimento (g O_2/L)
COD_p	Demanda química de oxígeno en el permeado (g O_2/L)
C_P	Concentración del soluto en la corriente de permeado (%p/p)
C_{p_TPC} (%p/p)	Concentración de compuestos fenólicos totales en el permeado (%p/p)
D_{AB}	Difusividad del soluto (cm^2/s)

DC	Decoloración (%)
DM	Grado de modificación ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)
FD	Grado de ensuciamiento (%)
h_{after}	Espesor de la muestra tras el proceso de fabricación (μm)
$h_{shrinkage}$	Relación de la disminución del espesor de la muestra (%)
$h_{theoretical}$	Espesor de la muestra teórica previa al proceso de fabricación (μm)
J	Densidad de flujo de permeado en el estado estacionario ($\text{L}/\text{m}^2 \cdot \text{h}$)
J_0	Densidad de flujo de agua al final del test de compactación ($\text{L}/\text{m}^2 \cdot \text{h}$)
J_f	Densidad de flujo de permeado durante la ultrafiltración de soluto ($\text{L}/\text{m}^2 \cdot \text{h}$)
J_{f1}	Densidad de flujo de permeado al principio del ensayo de ensuciamiento ($\text{L}/\text{m}^2 \cdot \text{h}$)
J_{f2}	Densidad de flujo de permeado al final del ensayo de ensuciamiento ($\text{L}/\text{m}^2 \cdot \text{h}$)
J_p	Densidad de flujo de permeado ($\text{L}/\text{m}^2 \cdot \text{h}$)
J_w	Densidad de flujo de permeado de agua ($\text{L}/\text{m}^2 \cdot \text{h}$)
k	Constante de Boltzmann (adimensional)
m_0	Peso inicial de la muestra (μg)
m_m	Peso tras la modificación de la muestra (μg)
M_w	Peso molecular (Da) y (g/mol)
N (o N_p)	Número de puntos en el área estudiada (adimensional)
NFR	Cociente de densidad de flujo normalizado (%)

OD_f	Densidad óptica de la disolución de alimento (adimensional)
OD_p	Densidad óptica del permeado recogido (adimensional)
P_H	Permeabilidad hidráulica o al agua ($L/m^2 \cdot h \cdot MPa$) y ($L/m^2 \cdot h \cdot bar$)
Q_w	Caudal de agua (m^3/s)
R	Coefficiente de rechazo de soluto (%)
R_{COD}	Coefficiente de rechazo de demanda química de oxígeno (%)
RFR	Coefficiente de densidad de flujo relativo (%)
r	Radio de Stokes-Einstein (cm)
r_m	Radio medio de poro (m)
R_m	Resistencia intrínseca de la membrana (m^{-1})
R_{TPC}	Coefficiente de rechazo de compuestos fenólicos totales (%)
S_a	Rugosidad media de la membrana (nm)
S_q	Raíz cuadrática media de la rugosidad (nm)
t	Intervalo temporal experimental (h)
T	Temperatura de la disolución de alimento ($^{\circ}C$)
V	Volumen total de permeado durante un intervalo temporal experimental (L)
W_D	Peso de membranas en estado seco (g)
W_W	Peso de membranas en estado húmedo (g)
Z	Valores de altura de la muestra (nm)
Z_{avg}	Media de los valores de Z de una muestra (nm)
Z_i	Valores de Z medido en un instante concreto (nm)

VIII.2. Letras griegas

$[\eta]$	Viscosidad intrínseca de polietilenglicol (dl/g)
ΔP	Presión transmembranal
ε	Porosidad de la membrana (%)
ζ	Espesor de membrana (m)
η	Viscosidad del disolvente o agua ($N \cdot s/m^2$)
θ	Ángulo de incidencia del haz de radiación del cristal
μ	Viscosidad dinámica del agua ($Pa \cdot s$)
ρ_p	Densidad del polímero a temperatura ambiente (g/cm^3)
ρ_w	Densidad de agua desionizada a temperatura ambiente (g/cm^3)

VIII.3. Abreviaturas

AA	Ácido acrílico
AAM	Acrilamida
AFM	Microscopía de fuerza atómica
ATR	Reflectancia total atenuada
ATR-FTIR	Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier de reflectancia total atenuada
BF	Benzofenona
BSA	Albúmina de suero bovina
CA	Acetato de celulosa

CA-FTIR	Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier de camino abierto
CBIT	Centro de Biomateriales e Ingeniería Tisular
COD	Demanda química de oxígeno
DIPS	Diffusion induced phase separation
DMA	N,N-Dimetilacetamida
DQO	Demanda química de oxígeno
EDA	Etilenodiamina
EDX	Espectroscopia de dispersión de energía de rayos X
EIPS	Separación de fase inducida por evaporación
EWC	Contenido de agua en el equilibrio
FTIR	Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier
HA	Ácido húmico
HEMA	2-hidroxietil metacrilato
IA	Ácido itacónico
IR	Infrarroja
MF	Microfiltración
MMMs	Membranas de matriz mixta
mPDA	1,3-fenilendiamina
MWCO	Umbral de corte molecular (molecular weight cut-off)
NC	Nitrato de celulosa
NF	Nanofiltración

NIPS	Separación de fase inducida por un no-disolvente
NMP	N-metil-2-pirrolidona
NOM	Materia natural orgánica
NTU	Unidades nefelométricas de turbidez
NVP	N-vinil-2-pirrolidona
OI	Ósmosis Inversa
OMW	Aguas residuales procedentes del prensado de aceituna
P	Polímero
PA	Poliamida
PAH	Hidrocloreuro de polialilamina
PAN	Poliacrilonitrilo
PCs	Compuestos fenólicos
PE	Polietileno
PEG	Polietilenglicol
PEI	Poliéterimida
PES	Poliétersulfona
PMMA	Polimetrlmetacrilato
PP	Polipropileno
PSU	Polisulfona
PU	Poliuretano
PVA	Alcohol de polivinilo
PVC	Policloruro de vinilo

PVDF	Polifluoruro de vinilideno
PWF	Densidad de flujo de agua pura
SEM	Microscopía electrónica de barrido
SMM	Moléculas modificadoras de superficie
TFC	Thin-film composite
TIPS	Separación de fase inducida por temperatura
TOPW	Aguas residuales procedentes del procesado de la aceituna de mesa
TPC	Compuestos fenólicos totales
UF	Ultrafiltración
UPV	Universitat Politècnica de València
UV	Ultravioleta
UV-VIS	Ultravioleta-Visible
VIPS	Separación de fase inducida por vapor
WCA	Ángulo de contacto con agua

