



**TECNOLÓGICO
NACIONAL DE MÉXICO®**



TECNOLÓGICO NACIONAL DE MÉXICO
INSTITUTO TECNOLÓGICO DE TEPIC

**ESTUDIO DEL EFECTO DE SOLVENTE VERDE Y ADITIVOS SOBRE LAS
PROPIEDADES REOLÓGICAS EN MEZCLAS POLIMÉRICAS Y ESTRUCTURA
DE MEMBRANAS DE FIBRAS HUECAS A BASE ACETATO DE CELULOSA**

POR:
I.Q. TZOALI RODRIGUEZ CABRERA

TESIS PROPUESTA A LA
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO
E INVESTIGACIÓN
COMO REQUISITO PARCIAL PARA
OBTENER EL GRADO DE
MAESTRA EN CIENCIAS EN ALIMENTOS

Director:
Dra. Rosa Isela Ortiz Basurto

Co-director:
Dr. Guillermo González Sánchez



Tepic, Nayarit. **15 /nov/2022**

CONSEJO DE LA MAESTRÍA EN CIENCIAS EN ALIMENTOS
No. Oficio CMCA 2022-33.

MC LUZ DEL CARMEN ROMERO ISLAS
JEFE DE LA DIV. DE EST. DE POSG. E INV.
INSTITUTO TECNOLÓGICO DE TEPIC
P R E S E N T E

Por este conducto comunico a usted que el Consejo de la Maestría en Ciencias en Alimentos ha designado como revisores de la tesis de la alumna I.Q. TZOALI RODRIGUEZ CABRERA, con número de control **M20401338**, cuyo título es ESTUDIO DEL EFECTO DE SOLVENTE VERDE Y ADITIVOS SOBRE LAS PROPIEDADES REOLÓGICAS EN MEZCLAS POLIMÉRICAS Y ESTRUCTURA DE MEMBRANAS DE FIBRAS HUECAS A BASE ACETATO DE CELULOSA a los miembros que a continuación se enlistan, mismos que han evaluado y aprobado el contenido del manuscrito para obtener el grado de Maestro en Ciencias en Alimentos y que firman de conformidad.

Ulises Miguel López García

(Vocal)

Dr. Guillermo González Sánchez

(Vocal suplente)

Dra. Efigenia Montalvo González

(Secretario)

Dra. Rosa Isela Ortiz Basurto

(Presidente)

Agradeciendo de antemano la atención prestada a la presente, aprovecho la ocasión para enviarle un cordial saludo.

ATENTAMENTE

“Sabiduría tecnológica. Pasión por Nuestro Espíritu”

DR. PORFIRIO GUTIÉRREZ MARTINEZ
PRESIDENTE DEL CONSEJO DE MAESTRÍA EN
CIENCIAS EN ALIMENTOS

c.c.p. Expediente





Instituto Tecnológico de Tepic
División de Estudios de Posgrado e Investigación

Tepic, Nayarit, **16/noviembre/2022**

No. Oficio: 25-667-2022

Asunto: Constancia Originalidad de Trabajo de Tesis

A QUIEN CORRESPONDA:

Por medio de la presente se CERTIFICA que una vez analizado mediante el uso del Software PLAGIARISM v. 1740, el trabajo de tesis "ESTUDIO DEL EFECTO DE SOLVENTE VERDE Y ADITIVOS SOBRE LAS PROPIEDADES REOLÓGICAS EN MEZCLAS POLIMÉRICAS Y ESTRUCTURA DE MEMBRANAS DE FIBRAS HUECAS A BASE ACETATO DE CELULOSA" para obtener el grado de Maestro (a) en Ciencias en Alimentos de la **C. I.Q. TZOALI RODRIGUEZ CABRERA** con numero de control **M20401338** cuenta con un nivel de **originalidad Aceptable** según lo definido en el Procedimiento para Verificación de Originalidad, por lo cual se determina que no constituye un plagio.

Es importante mencionar que de los trabajos de tesis se publican articulos en revistas Indizadas y/o arbitradas por lo que las técnicas utilizadas son citadas frecuentemente.

Se extiende la presente para los fines que mejor convengan al interesado.

Sin mas por el momento envío saludos cordiales

ATENTAMENTE

*Excelencia en Educación Tecnológica®
Sabiduría Tecnológica, Pasión de nuestro espíritu®*

MANUEL ANGEL URIBE VÁZQUEZ
DIRECTOR



OCTM/lcri

Ccp. Archivo DEPI





Instituto Tecnológico de Tepic
División de Estudios de Posgrado e Investigación

Tepic, Nayarit, 18/noviembre/2022
No. Oficio: 25-673-2022
Asunto: Autorización de impresión

**I.Q. TZOALI RODRIGUEZ CABRERA
CANDIDATO AL GRADO DE MAESTRO EN CIENCIAS EN ALIMENTOS
P R E S E N T E**

De acuerdo con los Lineamientos para la Operación de los Estudios de Posgrado en el Tecnológico Nacional de México y las disposiciones en este Instituto, habiendo cumplido con todas las indicaciones que la Comisión Revisora realizó con respecto a su Trabajo de Tesis titulado “ESTUDIO DEL EFECTO DE SOLVENTE VERDE Y ADITIVOS SOBRE LAS PROPIEDADES REALÓGICAS EN MEZCLAS POLIMÉRICAS Y ESTRUCTURA DE MEMBRANAS DE FIBRAS HUECAS A BASE ACETATO DE CELULOSA”, la División de Estudios de Posgrado e Investigación de este Instituto, concede la Autorización para que proceda a la impresión del mismo.

Sin otro particular, quedo de Usted.



ATENTAMENTE

Excelencia en Educación Tecnológica®
Sabiduría Tecnológica. Pasión de Nuestro Espíritu

SECRETARIA DE EDUCACIÓN PÚBLICA
INSTITUTO TECNOLÓGICO
DE TEPIC
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE
POSGRADO E INVESTIGACIÓN

**M.C. LUZ DEL CARMEN ROMERO ISLAS
JEFE DE DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN**

ccp. Coordinación de la Maestría en Ciencias en Alimentos
Archivo



TECNOLÓGICO NACIONAL DE MÉXICO
INSTITUTO TECNOLÓGICO DE TEPIC
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN
POSGRADO EN CIENCIAS EN ALIMENTOS

ASUNTO: CARTA DE SESIÓN DE DERECHOS

En la ciudad de Tepic, Nayarit., el mes de NOVIEMBRE de 2022, la que suscribe alumna **TZOALI RODRÍGUEZ CABRERA** del Programa de **MAESTRÍA EN CIENCIAS EN ALIMENTOS** con número de control. M20401338, manifiesta que todos los resultados derivados de sus estudios de posgrado y realizados bajo la dirección de la DRA. **ROSA ISELA ORTIZ BASURTO** pertenece al Tecnológico Nacional de México/Instituto Tecnológico de Tepic, por lo que cedo los derechos de los mismos a este instituto con fines académicos y de investigación. Así mismo manifiesto que es de mi conocimiento que si de estos resultados se originan patentes o publicaciones, participaré como coautor y de los beneficios que se deriven.



TZOALI RODRÍGUEZ CABRERA

AGRADECIMIENTOS

A Dios. Por darme la visión de tomar las decisiones que me llevaron al camino del aprendizaje, por darme la dicha de crecer como ser humano y reflejarlo en muchos ámbitos. Por darme la determinación de mejorar al mundo a través de la ciencia y del arte. Gracias por siempre acompañarme en cada paso que doy.

A mi madre, María de los Angeles. Por estar conmigo incondicionalmente y apoyarme no solo en esta etapa, sino en todo este camino llamado vida. Gracias por sembrar en mis los valores que me permitieron alcanzar este logro y por darme acceso a la educación. Juntas estamos haciendo historia y esto es solo el comienzo.

A la Dra. Rosa Isela Ortiz Basurto. Por guiarme, brindarme su conocimiento, darme la confianza, visión de trabajar y apasionarme en el arte de elaboración de membranas.

A los compadritos Dr. Guillermo González Sánchez y Dra. Lourdes Ballinas Casarrubias. Por brindar aportaciones tanto de materia prima y de insumos que permitieron concluir este trabajo, por darme ánimos, estar siempre pendiente y celebrar todos los hallazgos obtenidos.

A mi comité tutorial, Dra. Efigenia Montalvo González y Dr. Ulises Miguel López García. Por sus cuestionamientos y aportes que permitieran resaltar el trabajo realizado. Por compartirme de su conocimiento en las materias que me impartieron durante la maestría.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología. Por el apoyo económico con No. CVU: 1083796, y los recursos monetarios para desarrollar las etapas del proyecto: Ciencia de Frontera No. 2558579 “Valorización de biomasa residual (bagazo de agave) utilizando solventes verdes para la producción de membranas de acetato de celulosa”. Responsable técnico: Dra. María de Lourdes Ballinas Casarrubias.

A mis compañeros y amigos de laboratorio, Luis Gámez, Adilene Miramontes y Miriam Rubí Ventura. Por siempre apoyarnos tanto en lo académico como en lo personal y siempre hacerme sentir en familia.

A mis chicos de servicio: Kevin, Jimena, Cristian Sebastián, Paola, Enrique y Magdalena y los residentes de Ingeniería mecatrónica: Alan y Antonio. Por su entusiasmo, disposición de ayudar y aprender de cada actividad que se realizaba en el laboratorio.

A mi familia y a la familia por elección. Por siempre darme ánimos en la distancia y escucharme en todo momento.

Al grupo de Teatro Catarsis. Por abrirme las puertas y permitirme desempeñar una actividad que hizo un mejor ser humano.

RESUMEN

Rodríguez-Cabrera, Tzoali. MCA. Instituto Tecnológico de Tepic, Noviembre 2022. **Estudio del efecto de solvente verde y aditivos sobre las propiedades reológicas en mezclas poliméricas y estructura de membranas de fibras huecas a base acetato de celulosa.** Director de tesis: Ortiz-Basurto Rosa Isela. Co-director: González-Sánchez Guillermo.

La tecnología de filtración con membranas ha demostrado ser adecuada para la separación, concentración y/o purificación de compuestos de alto interés a nivel industrial y laboratorio. Sin embargo, los materiales con que se sintetizan las membranas son costosos y no amigables con el medio ambiente. De acuerdo con los principios de la química verde, la fabricación de membranas debe adaptarse a los principios de sustentabilidad, es por esto que el uso de polímeros provenientes de fuentes naturales y el uso de solventes alternativos menos contaminantes (verdes) está tomando un papel importante en este sector. El objetivo de esta investigación fue determinar formulaciones poliméricas a base de acetato de celulosa (AC)/Diacetin (DI)/N, N-Dimetilformamida (DMF) y aditivos poliméricos, con características reológicas adecuadas para la preparación de membranas en configuración fibras huecas con la estructura deseada en Ultrafiltración por el método de inversión de fases inducida por no disolventes. El estudio se dividió en 3 etapas: 1) Se seleccionaron los solventes poliméricos y se diseñó y ensambló un sistema de extrusión asistido por ultrasonido. 2) Se caracterizaron reológicamente las mezclas de acetato de celulosa comercial (AC), con 12.5% de concentración de polímero base más aditivos Poli etilenglicol (PEG) y Polivinilpirrolidona (PVP) (2.5% y 5% en peso) disueltos en DI/DMF en proporción (50/50), se determinaron las condiciones de proceso del nuevo sistema de extrusión para elaborar membranas de fibra hueca. 3) Se analizó el efecto de las propiedades reológicas de las mezclas poliméricas sobre las estructuras de las membranas de acetato de celulosa comercial mediante Microscopia Electrónica de Barrido (SEM) y se hizo el análisis reológico de las mezclas de mono y di acetato provenientes del tratamiento del bagazo de agave proporcionado por la Universidad Autónoma de Chihuahua y el Centro de Investigación en materiales avanzados (CIMAV), a fin de conocer su viabilidad para la fabricación de membranas de fibra hueca. La mezcla (DI/DMF) en proporción (50/50) y la concentración de polímero (12.5% en peso) en la mezcla polimérica fue adecuada para la inversión de fases. Se determinaron los rangos de viscosidades de operación en el prototipo a nivel piloto diseñado y acoplado en el Laboratorio Integral de Investigación en Alimentos (LIIA) para extruir membranas de fibra hueca. El análisis reológico de las mezclas poliméricas mostró que al añadirse los aditivos poliméricos PEG y PVP, tuvieron efecto sobre las propiedades viscoelásticas y las estructuras obtenidas, siendo el PEG el que propició la estructura anisotrópica deseable en membranas de ultrafiltración. El análisis reológico de las mezclas de polímeros del bagazo de agave mostró que el diacetato tiene mejores propiedades viscoelásticas y que estas mejoran al añadir PVP como aditivo, por tanto, se proponen estas mezclas para extruir membranas de fibra hueca.

(Palabras clave: Acetato de celulosa (AC), Preparación de Membranas, Solventes verdes, Membranas de fibra hueca).

SUMMARY

Rodríguez-Cabrera, Tzoali. MCA. Instituto Tecnológico de Tepic, November 2022. **Study of the effect of green solvent and additives on the rheological properties in polymeric blends and structure of cellulose acetate-based hollow fiber membranes.** Thesis director: Ortiz-Basurto Rosa Isela. Co-director: González-Sánchez Guillermo.

Membrane filtration technology has demonstrated to be appropriate for the separation, concentration and/or purification of compounds of high interest at the industrial and laboratory scale. However, the materials that are used to synthesize membranes are costly and environmentally unfriendly. In accordance with the principles of green chemistry, the fabrication of membranes must be adapted to the principles of sustainability, which is for this reason that the use of polymers from natural sources and the use of less polluting alternative solvents (green) is important in this field. The aim of this research was to determine polymeric formulations with cellulose acetate (CA)/Diacetin (DI)/N, N-Dimethylformamide (DMF) and polymeric additives, with rheological characteristics suitable for the preparation of hollow fiber membranes with the required structure in Ultrafiltration by the non-solvent induced phase inversion method. The study was divided into 3 stages: 1) Polymeric solvents were selected and an ultrasound-assisted spinning system was designed and assembled. 2) Commercial cellulose acetate (CA) blends with 12.5% wt., Poly ethylene glycol (PEG) and Polyvinylpyridone (PVP) additives (2.5% and 5% wt.) dissolved in DI/DMF in ratio (50/50) were characterized with rheological analysis and the process conditions of the new spinning system to make hollow fiber membranes were determined. 3) The effect of the rheological properties of the polymeric blends on the structures of the membranes with commercial cellulose acetate was analyzed by Scanning Electron Microscopy (SEM) and the rheological analysis of the mono acetate and diacetate blends from the treatment of agave bagasse provided by the Universidad Autónoma de Chihuahua and the Centro de Investigación en materiales avanzados (CIMAV) was performed, in order to know their viability for the manufacture of hollow fiber membranes. The blend (DI/DMF) in ratio (50/50) and the polymer concentration (12.5 wt.) in the polymeric blend was adequate to carry out the phase inversion. Operating viscosity ranges were determined in the system designed and coupled at Laboratorio integral de investigación en alimentos (LIIA) to produce hollow fiber membranes. The rheological analysis of the polymeric blends showed that the addition of the polymeric additives PEG and PVP had an effect on the viscoelastic properties and the structures obtained, being PEG the one that provided the desired structure for ultrafiltration. The rheological analysis of the mono and diacetate mixtures of agave bagasse showed that diacetate has better viscoelastic properties and that these improve when PVP is added as an additive, therefore, hollow fiber membranes could be manufactured.

(Keywords: Cellulose acetate (CA), Membrane preparation, Green solvents, Hollow fiber membranes).

INDICE

AGRADECIMIENTOS	vi
RESUMEN	vii
SUMMARY	viii
LISTA DE CUADROS	xi
LISTA DE FIGURAS	xii
CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN	1
CAPÍTULO 2. ANTECEDENTES	4
2.1 Filtración con membranas	4
2.1.1 Clasificación de las membranas	5
2.1.2 Membranas de ultrafiltración de fibra hueca	7
2.2 Elaboración de membranas poliméricas de fibra hueca por separación de fases inducida por no disolventes (NIPS)	7
2.2.1 Componentes de la mezcla	8
2.2.1.1 Polímeros	8
2.2.1.1.1 Biopolímeros en la fabricación de membranas	9
2.2.1.2 Solventes	10
2.2.1.1.1 Cinética y termodinámica de la solución polimérica	11
2.2.1.1.1 Reología de la solución polimérica	14
2.2.1.3 Aditivos formadores de poros	16
2.3 Extrusión de membranas de fibra hueca	16
2.3.1 Parámetros de operación	17
CAPÍTULO 3. JUSTIFICACIÓN	22
CAPÍTULO 4. HIPÓTESIS	24
CAPÍTULO 5. OBJETIVOS	26
5.1 Objetivo general	26
5.2 Objetivos específicos	26
CAPÍTULO 6. MATERIALES Y MÉTODOS	28
6.1 Materiales	28
6.2 Métodos	29
6.3 Análisis estadístico	34

CAPITULO 7. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	36
7.1 Primera etapa: Selección de solventes y ensamble del sistema de extrusión	36
7.2. Segunda etapa: Análisis reológico y condiciones de extrusión	48
7.3 Análisis de membranas y viabilidad de los derivados de agave.	75
CAPÍTULO 8. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	103
CAPÍTULO 9. REFERENCIAS	106
CAPÍTULO 10. ANEXOS	119

LISTA DE CUADROS

Cuadro 2.1 Principales características de los baroprocesos membranarios.	4
Cuadro 2.2 Comparación entre módulos de membrana.	6
Cuadro 2.3 Técnicas de caracterización morfológica de las membranas.	19
Cuadro 6.1 Matriz experimental de soluciones poliméricas.	31
Cuadro 7.1 Parámetros de solubilidad de Hansen de Hildebrand y Hansen (HSP) del polímero base, solventes propuestos y aditivos.	37
Cuadro 7.2 Afinidades en términos de Ra y RED.	38
Cuadro 7.3 Interacciones entre el polímero (P), solvente (S) y no solvente (NS).	39
Cuadro 7.4 Rangos de operación del extrusor.	42
Cuadro 7.5 Viscosidades de las mezclas poliméricas.	48
Cuadro 7.6 Matriz experimental para el estudio reológico.	53
Cuadro 7.7 Valores de los parámetros del modelo de Herschel-Bulkley.	60
Cuadro 7.8 Condiciones de operación.	67
Cuadro 7.9 Relación de la presión de extrusión con el flujo de solución polimérica.	69
Cuadro 7.10 Relación de la viscosidad con las condiciones de operación.	71
Cuadro 7.11 Medidas de los diámetros de las membranas.	75
Cuadro 7.12 Matriz experimental para el estudio reológico de los derivados acetilados del bagazo de agave.	90
Cuadro 7.13 Valores de los parámetros del modelo de Herschel-Bulkley para las mezclas de derivados acetilados del bagazo de agave.	98

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1. Diagrama ternario de fases.	12
Figura 2.2. Esquema simplificado del proceso de extrusión de una membrana.	17
Figura 6.1. Etapas del proyecto de investigación.	28
Figura 7.1. Diseño del extrusor. a) Medidas generales (Vista frontal), b) Chaqueta de suministro de agua de enfriamiento (Vista isométrica).	43
Figura 7.2. Parte superior del extrusor.	44
Figura 7.3. Extrusor. a) Bosquejo, b) Fabricado.	45
Figura 7.4. Prototipo de extrusión instalado	47
Figura 7.5. Prueba preliminar de extrusión en mezcla de proporción 75/25.	50
Figura 7.6. Gráfico de contorno de la función de deseabilidad de la viscosidad en función de: a) Contenido de acetato y contenido de aditivo, b) Contenido de acetato y tipo de aditivo, c) contenido de aditivo y tipo de aditivo.	51
Figura 7.7. Efecto de la concentración de aditivos con acetato al 12.5%. Módulo de almacenamiento G' (\square) y módulo de pérdida G'' (\blacksquare).	54
Figura 7.8. Efecto de la concentración de aditivos y sin aditivos con contenido de Acetato al 12.5%. Módulo de almacenamiento G' (\square).	58
Figura 7.9. Efecto de la concentración de aditivos y sin aditivos con contenido de Acetato al 12.5%. Módulo de pérdida G'' (\blacksquare).	59
Figura 7.10. Gráfico de esfuerzo de corte vs velocidad de corte de las mezclas poliméricas con y sin aditivos.	61
Figura 7.11. Gráfico de viscosidad vs velocidad de corte de las mezclas poliméricas con y sin aditivos.	65
Figura 7.12. Filamentos obtenidos con la mezcla Acetato 12.5%/PVP 5%.	68
Figura 7.13. Diagrama descriptivo del proceso de extrusión de membranas poliméricas.	73
Figura 7.14. Membranas extruidas.	74
Figura 7.15. Micrografía (SEM) de diferentes secciones de la membrana Acetato/Diacetin/DMF (12.5/43.75/43.75).	77
Figura 7.16. Micrografía (SEM) de diferentes secciones de la membrana Acetato/PVP /Diacetin/DMF (12.5/2/42.75/42.75).	79

Figura 7.17. Micrografía (SEM) de diferentes secciones de la membrana Acetato/PVP /Diacetin/DMF (12.5/3/42.25/42.25).	81
Figura 7.18. Micrografía (SEM) de diferentes secciones de la membrana Acetato/PEG /Diacetin/DMF (12.5/2.5/42.5/42.5).	84
Figura 7.19. Micrografía (SEM) de diferentes secciones de la membrana Acetato/PEG /Diacetin/DMF (12.5/5/41.25/41.25).	85
Figura 7.20. Micrografía (SEM) de diferentes secciones de la membrana Acetato/PVP /PEG/Diacetin/DMF (12.5/2.5/2.5/41.25/41.25).	87
Figura 7.21. Reograma de la mezcla de monoaceato al 12.5%. Módulo de almacenamiento G' (□) y módulo de pérdida G'' (■).	91
Figura 7.22. Reograma de la mezcla de monoaceato al 12.5%+10% PVP. Módulo de almacenamiento G' (□) y módulo de pérdida G'' (■).	92
Figura 7.23. Reograma de la mezcla de diacetato al 12.5%. Módulo de almacenamiento G' (□) y módulo de pérdida G'' (■).	94
Figura 7.24. Reograma de la mezcla de diacetato al 12.5%+10% PVP. Módulo de almacenamiento G' (□) y módulo de pérdida G'' (■).	95
Figura 7.25. Gráfico de esfuerzo de corte vs velocidad de corte de las mezclas de mono y diacetato al 12.5% con y sin aditivo.	97
Figura 7.26. Gráfico de viscosidad vs velocidad de corte de las mezclas de mono y diacetato al 12.5%.	99
Figura 7.27. Gráfico de viscosidad vs velocidad de corte de las mezclas de mono y diacetato al 12.5%+10% de aditivo.	100

LISTA DE ABREVIATURAS

TM	Tecnología de membranas
MF	Microfiltración
UF	Ultrafiltración
NF	Nanofiltración
RO	Ósmosis inversa
PV	Pervaporación
G-D	Difusión de gas
D	Diálisis
AC	Acetato de celulosa
PVP	Polivinilpirrolidona
PEG	Poli (etilenglicol)
NIPS	Separación de fases inducida por no disolventes
VIPS	Separación de fases inducida por vapor
EIPS	Separación de fases inducida por evaporación
TIPS	Separación de fases inducida termodinámicamente
DI	Diacetin
NMP	N-metil-2-pirrolidona
DMF	N, N-dimetilformamida
DMA	N, N-dimetilacetamida
MWCO	Peso molecular de corte

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN

La tecnología de filtración con membranas ha demostrado ser una excelente alternativa en la separación y purificación de productos a nivel industrial y laboratorio, en diferentes áreas y aplicaciones, como; la biotecnología, tecnología de alimentos, así como en el tratamiento de aguas residuales, debido a las ventajas de operar sin la adición de productos químicos y calor.

En el mercado se comercializan membranas elaboradas a partir de diferentes materiales como los inorgánicos (cerámicos y metálicos), con periodos de uso hasta de 10 años, pero alto costo de inversión. Por el contrario, las membranas elaboradas con materiales poliméricos son las más usadas a nivel industrial, debido al menor costo adquisición y a la diversidad de polímeros disponibles provenientes de diferentes fuentes. Siendo en los últimos años de alto interés, el uso de polímeros naturales que promuevan el aprovechamiento de residuos agroindustriales a fin de contribuir a la economía circular y mejora del ambiente.

La celulosa es el biopolímero más abundante en la tierra, pero presenta limitaciones como la solubilidad en solventes convencionales. Por ello, se ha modificado químicamente produciendo derivados, como el acetato de celulosa, ampliamente utilizado para fabricar membranas.

El aprovechamiento de residuos agroindustriales, como el bagazo de agave, ha generado nuevas rutas de síntesis de biopolímeros que puedan sustituir a los polímeros provenientes de fuentes no renovables en la fabricación de membranas. Asimismo, la sustitución parcial o total de solventes convencionales como la acetona y la N, N-dimetilformamida por solventes bioderivados como los líquidos iónicos y los derivados del glicerol, para la incorporación de tecnologías emergentes en el proceso de fabricación de membranas, representa una propuesta de proceso innovadora en el área de síntesis de membranas y que se apega a los principios de sustentabilidad.

La elaboración de membranas parte desde la selección de un polímero y solvente afín que sea capaz de solubilizarlo para formar una mezcla polimérica con características específicas que permita fabricar membranas con la estructura adecuada al proceso que se quiera aplicar. Por ello, la incorporación de ciencias como la reología, que estudia la deformación y el comportamiento de los materiales, permite analizar, conocer y predecir el comportamiento de nuevas matrices poliméricas. También, con el propósito de obtener la estructura porosa y el rendimiento deseados

de la membrana, se utilizan aditivos poliméricos como el poli etilenglicol (PEG) y la Polivinilpirrolidona (PVP), que generan cambios en la viscosidad de la solución polimérica (aspecto cinético) y en sus propiedades termodinámicas (aspecto termodinámico), dentro de la Separación de Fases Inducida por No Solventes (NIPS), por sus siglas en inglés, mecanismo que describe la formación de una membrana polimérica.

Por ello, en esta investigación se realizó el estudio reológico de mezclas poliméricas a partir AC/Diacetin (DI)/DMF/PEG y PVP en diferentes proporciones, que permitiera la extrusión de membranas de fibra hueca con estructura anisotrópica deseada en ultrafiltración en un prototipo de extrusión asistido por ultrasonido diseñado y ensamblado en este proyecto. Esta investigación se realizó en colaboración con la Universidad Autónoma de Chihuahua y el CIMAV, como parte del proyecto Ciencia de Fronteras, donde se busca valorizar los residuos agroindustriales, transformándolos en nuevos materiales que permitan elaborar membranas biobasadas y generar nuevas rutas de síntesis de membranas de fibra hueca.

CAPÍTULO 2. ANTECEDENTES

CAPÍTULO 2. ANTECEDENTES

2.1 Filtración con membranas

Una membrana es una barrera que permite el paso selectivo de componentes bajo la influencia de una fuerza impulsora, como la concentración, presión, presión parcial de vapor y de potencial eléctrico (Bruggen, 2016; Jerold et al., 2020). Las operaciones de filtración con membrana cuya fuerza motriz es un diferencial de presión son llamados baroprocesos (Cuadro 2.1) y permiten la separación con base en el tamaño de las partículas o moléculas que son capaces de retener (Solís Carvajal et al., 2017).

Cuadro 2.1 Principales características de los baroprocesos membranarios.

Baroproceso	Rango de presión (MPa)	Rango de separación	Retención
Microfiltración (MF)	0.1-0.3	100-10000 nm	Bacterias, glóbulos de grasa de la leche
Ultrafiltración (UF)	0.2-1	3-300 kDa	Micelas de caseína, proteínas de suero, vitaminas, virus
Nanofiltración (NF)	1-4	2-100 kDa	Sales divalentes, azúcares, ácidos disociados, parte de iones monovalentes como sodio y cloro.
Ósmosis inversa (RO)	3-10	<0.5 nm	Separa todo excepto el agua pura

Fuente: (Drioli, 2016; Strathmann et al., 2017; Nazir et al., 2019).

Esta operación permite el fraccionamiento parcial de la corriente de alimentación en corriente de permeado, que pasa a través de la membrana y que contiene solutos con tamaño menor que el límite de peso molecular nominal de la membrana (MWCO), y en corriente de retenido que contiene todos los compuestos de mayor tamaño retenidos parcial o totalmente por la

membrana. Este tipo de procesos pueden ser operados en dos modos: frontal y flujo cruzado (Castro-Muñoz et al., 2019).

2.1.1 Clasificación de las membranas

Se pueden clasificar a las membranas de acuerdo a su naturaleza y su estructura, cuyas características determinarán sus posibles aplicaciones. Las membranas pueden ser de naturaleza biológica o sintética. Las membranas sintéticas pueden subdividirse en membranas inorgánicas y orgánicas, donde los componentes básicos de las membranas inorgánicas son los cerámicos y metálicos, y de las orgánicas son los polímeros (Hilal et al., 2015; Solís Carvajal et al., 2017; Selvamuthukumar, 2020).

2.1.1.1 Geometría

Las membranas sintéticas se empaquetan en módulos para mejorar la densidad de empaque (área de membrana/volumen). Los más utilizados a nivel industrial son: plato y marco, espiral enrollado, tubular y de fibra hueca (Malik et al., 2014; Selvamuthukumar, 2020).

Para seleccionar el módulo de membrana se debe tomar en cuenta la densidad de empaque, el riesgo de bloqueo y la facilidad de limpieza como se muestra en el Cuadro 2.2 (Martín et al., 2018).

Cuadro 2.2 Comparación entre módulos de membrana.

	Plato y marco	Espiral enrollada	Tubular	Fibra hueca
Densidad de empaque m ² /m ³	30-500	200-800	30-200	500-9000
Resistencia a colmatación	Buena	Moderada	Muy buena	Mala
Resistencia a daño mecánico	Bueno	Bueno	Escaso	Bueno
Facilidad de limpieza	Buena	Justa	Excelente	Escasa
Costo relativo	Alto	Bajo	Alto	Bajo
Principal aplicación	D, RO, PV, UF, MF	D, RO, G-D, UF, MF	RO, UF	D, RO, G-D, UF

Abreviaturas: Diálisis (D), Ósmosis inversa (RO), Pervaporación (PV), Ultrafiltración (UF), Microfiltración (MF), Difusión de gas (G-D). Fuente: (Martín et al., 2018).

2.1.1.2 Estructura

Se dividen en dos tipos, membrana isotrópica o simétrica y membrana anisotrópica o asimétrica. En una membrana simétrica, la estructura y las propiedades de transporte son idénticas en la sección transversal, donde el grosor de toda la membrana determinará el flujo de permeado. Mientras que, en las membranas asimétricas, las propiedades estructurales y de transporte varían a lo largo de la sección transversal de la membrana. Estas constan de una capa de 0,1 a 1 μm de espesor sobre una subestructura porosa de 100 a 200 μm de espesor representando la barrera selectiva real de la membrana asimétrica. Las estructuras de la subcapa porosa pueden ser de dos tipos, esponja densa y con espacios vacíos llamados macroespacios (Guillen et al., 2011). El tipo de estructura asimétrica es la más utilizada en la ultrafiltración, ya que se pueden tener ventajas durante el proceso, es decir, altos flujos de permeado, alta capacidad de retención y menor ensuciamiento de las membranas (Abdullah et al., 2018; Hilal et al., 2015).

2.1.2 Membranas de ultrafiltración de fibra hueca

La ultrafiltración es uno de los procesos más utilizados en diversas áreas como la industria de alimentos y biotecnología, por ser un proceso adecuado para recuperar y concentrar componentes deseables como las proteínas y eliminar partículas no deseables como las bacterias. Además, tiene ventajas de procesamiento como menor consumo energético, alta selectividad y la no generación de subproductos tóxicos (Wankat, 2008; Drioli, 2016).

Las membranas de fibra hueca tienen diámetros entre 0.2 y 3 mm con una longitud entre 18 y 120 cm. Sus propiedades benéficas como ser autoportantes y la flexibilidad de la membrana permite fabricar módulos de manera más fácil comparado con las membranas planas. Los módulos de fibra hueca tienen las características de operar a una presión nominal de 2.5 bar y operar fluidos con número de Reynolds en la región laminar (Re 500-3000) (Cui et al., 2010; Huang et al., 2021).

2.2 Elaboración de membranas poliméricas de fibra hueca por separación de fases inducida por no disolventes (NIPS)

Existen técnicas para preparar membranas, como la sinterización, estiramiento, grabado de pistas, polimerización interfacial y la separación o inversión de fases, siendo éste último el método más utilizado para fabricar membranas poliméricas (Purchas & Sutherland, 2002; Dong et al., 2021).

La inversión de fases se define como la separación un sistema inicialmente homogéneo en dos fases distintas. El sistema está conformado por un polímero, un disolvente, un no solvente y, eventualmente otros aditivos. En este método, un polímero se transforma de forma controlada de un estado líquido a uno sólido (Hilal et al., 2015).

Existen diferentes mecanismos de transformación de la solución polimérica, clasificados en: Separación de fases inducida por no solventes (NIPS), separación de fases inducida por vapor (VIPS), separación de fases inducida por evaporación (EIPS), separación de fases inducida térmicamente (TIPS), donde casi todos los mecanismos son procesos de transferencia de

masa, excepto TIPS, que es transferencia de calor (H. H. Wang et al., 2019; Dong et al., 2021).

2.2.1 Componentes de la mezcla

Se prepara una solución polimérica (llamada también solución dope) homogénea, termodinámicamente estable formada por un polímero, un disolvente o una mezcla de disolventes y / o aditivos (es decir, el aditivo puede ser un segundo polímero, un no disolvente, partículas orgánicas o inorgánicas de diferentes tamaños, etc.). La selección del tipo de polímero, solvente y aditivo, así como su concentración, influyen en las estructuras y las propiedades de separación de la membrana fabricada (Hilal et al., 2015).

2.2.1.1 Polímeros

Los polímeros son macromoléculas formadas por la unión de enlaces covalentes de un gran número de unidades repetidas, llamadas monómeros. Estos pueden ser de clase inorgánica y orgánica. Los de clase inorgánica tienen en su estructura principal de la cadena molecular, átomos distintos del carbono. Ejemplos de este tipo son los polisilanos (enlaces Si-Si), polisulfuros (enlaces S-S) y polisiloxanos (enlaces Si-O o siliconas). Los de clase orgánica pueden sub clasificarse en naturales, sintéticos, semi sintéticos e hidrogeles (Gad, 2014).

En la elaboración de membranas poliméricas mediante NIPS, se han utilizado polímeros cristalinos como la Poliamida (PA) y el acetato de celulosa (AC), y semicristalinos como el Fluoruro de polivinilideno (PVDF). Estos se seleccionan de acuerdo a sus parámetros estructurales como el peso molecular, flexibilidad y carácter de la cadena principal e interacciones moleculares, los cuales determinan sus propiedades térmicas, físicas, químicas y mecánicas (Hilal et al., 2015; Strathmann et al., 2017). Además, en la elaboración de membranas de fibra hueca de alto rendimiento, se debe considerar características del polímero como la capacidad de hilar (hilabilidad) y la hidrofiliidad/hidrofobicidad la cual determina la tendencia al ensuciamiento de la membrana (Peng et al., 2012).

2.2.1.1.1 Biopolímeros en la fabricación de membranas

La química verde se define como el diseño de productos y procesos químicos que reducen o eliminar el uso y la generación de sustancias peligrosas. Entre los principios se encuentran la síntesis de productos químicos con menor peligrosidad, uso de solventes seguros y uso de materias primas renovables (Anastas & Eghbali, 2010). En este sentido, la preparación de membranas poliméricas sostenibles a partir de materiales ecológicos y disolventes verdes se encuentra en etapa de desarrollo, teniendo como objetivo sintetizar membranas de forma completamente ecológica, donde las materias primas, la preparación, el post tratamiento y otros procedimientos involucrados sean en su mayoría “verdes” (Figoli & Criscuoli, 2017; Jiang & Ladewig, 2020).

A fin de reducir el impacto ambiental, se ha considerado reemplazar polímeros de origen fósil por provenientes de fuentes naturales como los biopolímeros, además de la disolución del polímero en solventes menos tóxicos y amigables con el medio ambiente (Huang et al., 2021). Entre los biopolímeros que se han utilizado son los derivados de la fermentación bacteriana como el ácido poli láctico (PLA), Polihidroxialcanoatos (PHA), Poli(succinato de butileno) (PBS); los sintetizados de fuentes vegetales como los polímeros a base de Celulosa, Alguinato, Poliisopreno y Almidón; y los biopolímeros de origen animal como el Quitosano, Colágeno y Sericina (Galiano et al., 2018).

Dentro de los polímeros de origen vegetal se encuentra la celulosa, materia prima abundante en la naturaleza. Es un polímero cristalino formado de moléculas de β -D-glucosa mediante enlaces β -1,4-O-glucosídicos, presenta formación de enlaces de hidrógeno intramoleculares e intermoleculares y grupos hidroxilo al extremo de la cadena. Por estas características ha presentado limitada solubilidad en disolventes habituales, por lo que han realizado modificaciones químicas centrada en la transformación de los grupos hidroxilo. En estas transformaciones químicas se obtienen derivados como los ésteres de ácidos inorgánicos (nitratos de celulosa), de ésteres de ácidos orgánicos (acetatos) y éteres iónicos y no iónicos, y éteres como la Carboximetilcelulosa, siendo el acetato de celulosa (AC) uno de los derivados más estudiados y utilizados para la fabricación de membranas poliméricas. Este se

sintetiza industrialmente utilizando como medio el ácido acético o un disolvente orgánico, por ejemplo, el diclorometano (Hilal et al., 2015; Heinze & El Seoud, 2018). La celulosa se distribuye principalmente en la madera, plantas y en los residuos agroindustriales como la cascarilla de arroz y de trigo, mazorcas del maíz y el bagazo de caña. Estos residuos representan un problema ambiental y de salud cuando se disponen al aire libre, por lo que una solución es transformarlos en materiales con valor agregado para reducir el impacto ambiental. Para el aprovechamiento de la celulosa presente en los residuos agroindustriales, implica que se reduzca el contenido de hemicelulosa, lignina y cenizas mediante pretratamientos químicos y/o físico-químicos (Heinze & El Seoud, 2018).

El agave azul (*Agave tequilana Weber*) constituye la materia prima para la elaboración del tequila (Rodríguez et al., 2010). Durante su procesamiento se generan diferentes residuos siendo el bagazo y las vinazas los de mayor impacto. Se estima que, para producir un litro de tequila, se requiere entre siete y ocho kilogramos de agave, los cuales se convierten en cinco kilogramos de bagazo/base húmeda (residuo), una vez extraído el jugo (Ciencia y desarrollo, n.d.). Este residuo agroindustrial está compuesto por celulosa (42%), hemicelulosa (20%) y lignina insoluble (15%) (Saucedo-Luna et al., 2010) y, debido a sus características, ha sido utilizado como material de refuerzo en compuestos con ácido poli láctico (PLA) para fabricar placas (Huerta-Cardoso et al., 2020); polímeros reforzados (Espino et al., 2014), y como biopolímero para elaborar membranas de osmosis inversa en configuración plana (Soto-Salcido et al., 2020).

2.2.1.2 Solventes

La selección del solvente está guiada por su capacidad de disolver el polímero a temperatura ambiente para obtener una solución homogénea. Una forma de evaluar la afinidad entre las moléculas del polímero y el solvente es mediante los parámetros de solubilidad (δ). Donde la afinidad relativa se evalúa con la diferencia entre los valores de sus energías cohesivas. Es decir, el calor de vaporización por unidad de masa dividido entre el volumen específico, como se muestra en la siguiente ecuación

$$\delta = \left(\frac{c}{v}\right)^{\frac{1}{2}} \quad (1)$$

Donde δ es el parámetro de solubilidad de las moléculas, C es la energía cohesiva (equivalente al calor de vaporización) y v es el volumen molar de las moléculas. El término $\frac{C}{v}$ se denomina densidad de energía de cohesión (CED), que indica la energía necesaria para extraer un volumen molar de moléculas del volumen (Maros & Juniar, 2007; Hilal et al., 2015).

Las características del solvente y la interacción con el polímero, repercute en la estructura de la membrana y en el rendimiento de la misma. Tradicionalmente se utilizan disolventes derivados del petróleo que pueden ser altamente inflamables, tóxicos, teratógenos e irritantes en su manipulación. Otra dificultad es el consumo de energía para eliminar o reciclar los disolventes del agua (Dong et al., 2021; Huang et al., 2021). Por ello el uso de disolventes como el N, N-dimetilformamida (DMF) N, N-dimetilacetamida (DMA) y 1,4-dioxano Tetrahidrofurano (THF), están siendo reemplazados total o parcialmente por solventes ecológicos y bioderivados, abriendo nuevas perspectivas para la síntesis sustentable de membranas (Dong et al., 2021). Entre estos líquidos iónicos y solventes alternativos se encuentran 1-butil-3 metilimidazolio ([BMIM] SCN), Acetato de 1-etil-3-metilimidazolio ([EMIM] OAc), 1-etil-3-metilimidazolio-dietilfosfato EMIM-DEP, Cloruro de 1-alil-3-metilimidazolio (AMIMCl), Rhodiasolv® PolarClean, Carbonatos orgánicos, Derivados del glicerol y Gamma-valerolactona (Li et al., 2011; Strathmann et al., 2017; M. A. Rasool & Vankelecom, 2019; D. Kim & Nunes, 2021; Huang et al., 2021; Yadav et al., 2021).

2.2.1.1.1 Cinética y termodinámica de la solución polimérica

Durante la formación de una membrana mediante el mecanismo NIPS, hay dos principios fundamentales involucrados, la tasa de intercambio de solvente-no solvente (aspecto cinético) y la separación de fases (aspecto termodinámico) para el sistema Polímero/Solvente/No solvente (P/S/NS) (D.-M. Wang et al., 2021a). Los aspectos

termodinámicos se explican gráficamente a partir de un diagrama ternario de fases para el sistema P/S/NS, como el que se muestra en la Figura 2.1.

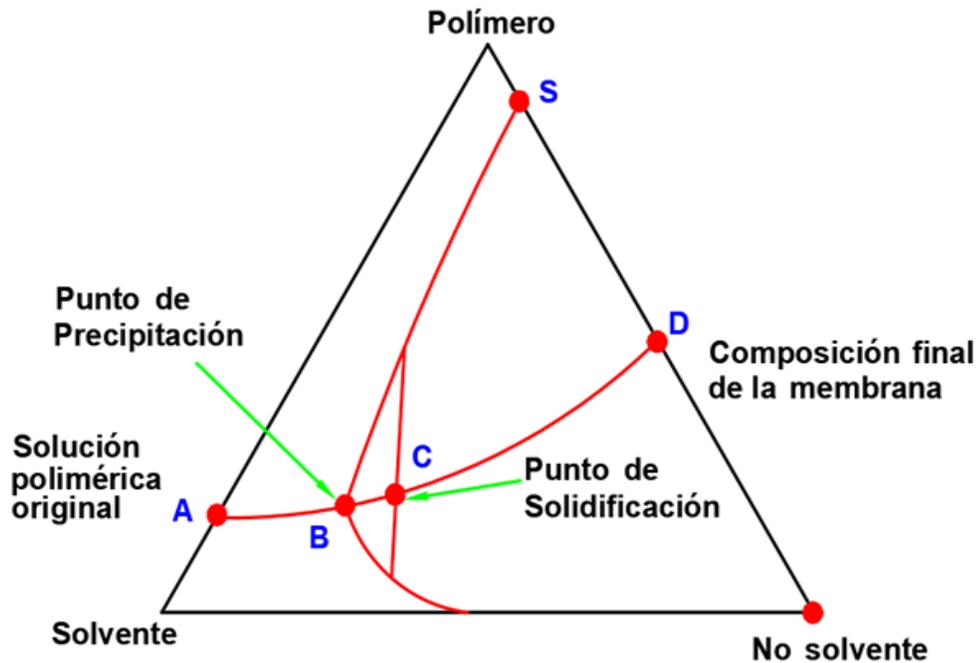


Figura 2.1. Diagrama ternario de fases.

Los ángulos del triángulo representan los tres componentes del sistema P/S/NS, cuyo comportamiento en un proceso NIPS se describe así: La solución polimérica (Punto A) entra en contacto con el no solvente y se inicia un intercambio entre el disolvente del polímero y el no solvente (Puntos B y C), siendo agua el que se utiliza tradicionalmente. A medida que la solución polimérica pierde disolvente (Punto C) y se enriquece de no solvente, la composición entra en la región bifásica; se produce la precipitación del polímero dando lugar a la formación de una fase rica en polímeros (Punto S), que forma el cuerpo de la membrana y una fase pobre en polímeros que forma los poros. La estructura de la membrana (Punto D) que se obtiene es el resultado de la combinación de transferencia de masa entre el disolvente y no solvente y la precipitación del polímero, este mecanismo se conoce como demezcla (Dong et al., 2021; Drioli, 2016; Guillen et al., 2011). La rapidez con que se lleve a cabo la demezcla repercute en la estructura final y el rendimiento de la membrana. Dependiendo la

rapidez de la demezcla se clasifica en dos tipos, la demezcla lenta formará membranas con estructura tipo esponja con capa densa y la demezcla rápida estructura tipo porosa con macroespacios (Drioli, 2016; D.-M. Wang et al., 2021a).

Los aspectos termodinámicos del mecanismo NIPS para el sistema P/S/NS se explican con la teoría de la energía libre de mezcla de Gibbs (ΔG_m), basado en el modelo de Flory y Huggins, donde se asume que para soluciones poliméricas ideales, es decir, que los segmentos de polímero y las moléculas del solvente tienen el mismo tamaño, y que en el proceso de mezcla entre el polímero y solvente no conduce a cambios de entalpía y la entropía de la mezcla, es expresable mediante el enfoque estadístico simple de la llamada entropía ideal de mezcla. (Koltzenburg et al., 2017). Esto se expresa con la siguiente ecuación:

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m \quad (2)$$

Donde ΔG_m es el cambio de energía libre de mezcla, ΔH_m es el cambio de entalpía de la mezcla (calor de mezcla), T es la temperatura absoluta y ΔS_m es el cambio de entropía durante el proceso. En mezclas poliméricas ideales los valores de $\Delta H_m = 0$ y $\Delta S_m = \Delta S_{m\ ideal}$, por lo que la expresión que describe la energía libre de mezcla se expresa de la siguiente manera:

$$\frac{\Delta G_m}{RT} = n_1 \ln \phi_1 + n_2 \ln \phi_2 + n_3 \ln \phi_3 + X_{12} n_1 \phi_2 + X_{13} n_1 \phi_3 + X_{23} n_2 \phi_3 \quad (3)$$

Donde R es la constante de los gases, T es la temperatura absoluta, n_i es el número de moles, ϕ_i es la fracción de volumen del componente i en la solución, respectivamente. X_{ij} es el parámetro de interacción binaria de Flory-Huggins de los componentes ij. Donde el subíndice i se expresa (1) para el no solvente, (2) para el solvente y (3) para el polímero (Hilal et al., 2015; D.-M. Wang et al., 2021a).

De acuerdo con (Guillen et al., 2011; D.-M. Wang et al., 2021a), se han introducido modificaciones en el modelo de Flory-Huggins para describir el parámetro de interacción binaria entre el polímero y el solvente (X_{12}). Tal es el caso del modelo de los parámetros de solubilidad (δ) de Hildebrand y Hansen, que brindan información sobre la energía de

cohesión total dada por las interacciones dispersivas (δ_d), polares (δ_p) y por puentes de hidrógeno (δ_h), representado por la siguiente ecuación:

$$\delta_t = \sqrt{\delta_d^2 + \delta_p^2 + \delta_h^2} \quad (4)$$

Otros parámetros involucrados en este modelo es la distancia de interacción del parámetro de solubilidad, R_a . Cuya distancia entre el polímero (1) y el solvente (2) es una medida de sus afinidades basada en sus parámetros individuales de solubilidad de Hansen, representado por la siguiente ecuación:

$$R_a = \sqrt{4(\delta_{d2} - \delta_{d1})^2 + (\delta_{p2} - \delta_{p1})^2 + (\delta_{h2} - \delta_{h1})^2} \quad (5)$$

Y la diferencia de energía relativa (RED), que es igual la distancia de interacción R_a/R_o , donde R_o es el radio de interacción de la esfera del polímero, cuyos valores se encuentran tabulados para varios polímeros.

Referente a los aspectos cinéticos de la transferencia de masa del mecanismo NIPS hay escasos reportes, ya que los gradientes de concentración entre el solvente y el no solvente ocurren de manera rápida. Solo se han desarrollado ecuaciones modelo que estiman el flux másico del solvente y del no solvente en función de los gradientes de sus potenciales químicos bajo ciertas suposiciones, lo cual no es realista para explicarse y relacionarse con el proceso de formación de las membranas (D.-M. Wang et al., 2021a).

2.2.1.1.1 Reología de la solución polimérica

Para la elaboración de membranas una de las propiedades físicas más cruciales es la viscosidad de la solución polimérica, la cual dependerá del tipo y concentración de polímero, solvente(s), aditivo(s) (Drioli, 2016). La viscosidad de la solución polimérica tiene influencia

sobre la transferencia de masa entre el solvente y el no solvente y la rapidez de inversión de fases del polímero (D.-M. Wang et al., 2021a).

En la elaboración de membranas de fibra hueca no solamente tiene importancia el valor de la viscosidad de la solución polimérica, sino también el comportamiento de esta durante su fabricación. Esto es porque en membranas de fibra hueca se deben tener viscosidades más altas que en comparación con las requeridas para membranas planas, así como también la capacidad de elasticidad y el comportamiento al flujo de la solución polimérica (Drioli, 2016). Este comportamiento es posible conocerlo mediante ciencias como la reología, la cual estudia las propiedades de flujo y deformación de los materiales, incluidos los líquidos, los sólidos e incluso polvos, en términos de tensión, velocidad de deformación y tiempo (Maros & Juniar, 2007).

Los estudios reológicos para soluciones poliméricas se basan en el análisis de las propiedades visco elásticas para conocer su capacidad de formar filamentos resistentes (Olsson & Westman, 2013). Las pruebas que se realizan para este fin son ensayos dinámicos (oscilatorios), donde se analiza la región visco elástica lineal (RLV) en función de los parámetros visco elásticos dinámicos: Módulos G' (Modulo elástico/almacenamiento) y G'' (Módulo viscoso/pérdida), donde se caracteriza la estructura de la mezcla polimérica, dando una idea de la fuerza estructural y estabilidad (Ianniruberto, 2015; Olsson & Westman, 2013). Otra prueba es la del comportamiento al flujo, la cual consiste en medir el valor de la tensión y de la viscosidad en función de la velocidad de corte. Obteniéndose curvas de flujo que determinan el comportamiento de la solución: newtoniana, plástica pseudoplástica (adelgazamiento por cizallamiento) y dilatante (engrosamiento por cizallamiento) (Tadros, 2013). El conocer el comportamiento reológico de la solución permite relacionar lo que sucede durante el proceso de elaboración de una membrana de fibra hueca, ya que la solución polimérica experimenta tensiones de cizallamiento y de elongación, lo cual impacta en la estructura final de la membrana (Peng et al., 2012).

2.2.1.3 Aditivos formadores de poros

Se añaden a la solución polimérica con la finalidad de adaptar la estructura de la membrana para aplicaciones específicas. Algunos efectos de su adición son la supresión o formación de macroespacios, formación de poros mejor conectados e incremento de la hidrofilia de la membrana (Guillen et al., 2011).

Dependiendo de la afinidad del aditivo con el no solvente, se suscitan cambios en la termodinámica y cinética del sistema P/S/NS que se correlacionan con las estructuras finales de las membranas (D.-M. Wang et al., 2021a).

De acuerdo con (Drioli, 2016; D.-M. Wang et al., 2021a), estos agentes se dividen en las siguientes categorías:

- Componentes de bajo peso molecular: Sales inorgánicas, cloruro de litio (LiCl), cloruro de zinc (ZnCl₂), cloruro de magnesio (MgCl₂), cloruro de calcio (CaCl₂), perclorato de litio (LiClO₄), perclorato de magnesio (Mg (ClO₄)₂), perclorato de calcio (Ca (ClO₄)₂); ácidos orgánicos, ácido propiónico, ácidos dicarboxílicos; alcoholes y tensioactivos.
- Componentes de alto peso molecular: conocidos como aditivos poliméricos que son normalmente de naturaleza hidrófila como la polivinilpirrolidona (PVP) y el poli (etilenglicol) (PEG); algunos copolímeros anfifílicos como los zwitteriónicos.

2.3 Extrusión de membranas de fibra hueca

Las membranas de fibra hueca se fabrican mediante un proceso denominado extrusión, el cual consiste en bombear una solución a través de un extrusor que tiene una estructura en forma de tubo con un orificio de dimensiones típicas de 0.5 a 1 mm de diámetro interior y de 0.9 a 2 mm de diámetro exterior (Ivanov et al., 2016). Existen diferentes métodos (Volkov et al., 2016): método de hilatura en húmedo (Wet spinning), hilado por fusión (melt spinning), e hilatura en seco/hilatura en seco-húmedo (Dry/wet spinning), siendo este último método el utilizado para preparar membranas de fibra hueca mediante NIPS (Ladewing & Zeman Al-

Shaeli, 2015). El proceso de elaboración de membranas de fibras huecas por NIPS se simplifica en la Figura 2.2.

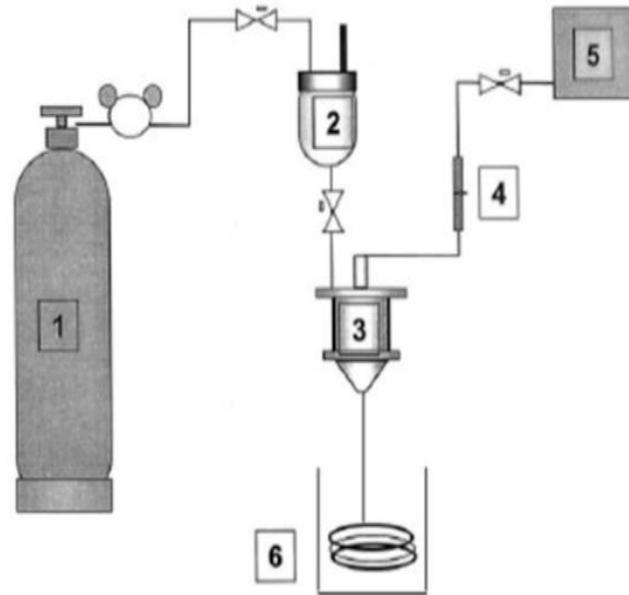


Figura 2.2. Esquema simplificado del proceso de extrusión de una membrana: (1) Tanque de nitrógeno, (2) reservorio de la solución polimérica, (3) Extrusor, (4) Rotámetro, (5) Reservorio de coagulante interno y (6) Baño de coagulación. Fuente: (Torrestiana-Sanchez et al., 1999).

El baño de coagulación (coagulante externo) de la fibra es responsable del proceso de inversión de fases, donde convencionalmente se utiliza agua por su bajo costo y por ser respetuoso con el medio ambiente (Drioli, 2016).

2.3.1 Parámetros de operación

De acuerdo con (Hilal et al., 2015; Ahmad et al., 2019), los parámetros relacionados al proceso de extrusión son la presión de la solución polimérica, el flujo de la solución polimérica, el espacio de aire, la geometría del extrusor y el flujo de coagulante interno.

- **Presión de extrusión:** Es la fuerza encargada de impulsar a la solución polimérica y está influenciada por las características físicas de la solución polimérica y de la geometría del extrusor. Una presión no regulada conduce a la no formación del orificio interno de la membrana debido a un menor intercambio entre solvente y no solvente.
- **Flujo de solución polimérica:** Representa el caudal con el que sale la solución polimérica del extrusor. Tiene efecto sobre la morfología de la membrana, ya que flujos altos generan mayores dimensiones de diámetros externos. La presión de extrusión está directamente relacionada con el flujo de la solución polimérica.
- **Espacio de aire:** es la distancia entre la salida del extrusor y la superficie del baño de coagulante. En esta región la fibra se estira y se alarga por caída libre y por el esfuerzo de elongación. Con una mayor distancia, la fibra tendría diámetros interiores y exteriores más pequeños, así como un menor espesor de pared.
- **Geometría del extrusor:** De doble o triple orificio concéntrico. Las dimensiones determinan los diámetros de las fibras huecas.
- **Flujo y tipo de coagulante interno (líquido de perforación):** es impulsado a través del tubo central por caída libre o por medio de una bomba de circulación. Es el responsable de la formación del orificio interno de la membrana.

2.5 Caracterización de las membranas

La caracterización de las membranas permite conocer la relación entre la composición de la membrana, la estructura y las propiedades de transporte. Las técnicas de caracterización se clasifican en estáticas y dinámicas. Las estáticas proporcionan información sobre la morfología y la estructura de las membranas, mientras que las dinámicas evalúan el rendimiento de la membranas (Khulbe & Matsuura, 2021). En el Cuadro 2.3 se muestran las principales técnicas dinámicas y la información que proporcionan.

Cuadro 2.3 Técnicas de caracterización morfológica de las membranas.

Técnica de caracterización	Información
Punto de burbuja; Porosimetría de mercurio;	
Permporometría; adsorción de gas; Métodos de desplazamiento de gas y líquido (GLDP-LLDP).	Tamaño y distribución de poro
Espectroscopia infrarroja (FTIR, IRAS, DRIFTS, ATR-IR, PM-IRAS)	Estructura molecular e incrustaciones en la superficie
Espectroscopia Raman; Espectroscopia Raman mejorada de superficie (SERS); Espectroscopia de resonancia magnética nuclear (RMN)	Estructura molecular
Espectroscopia de fotoelectrones de rayos X (XPS)	Composición e incrustaciones en la superficie
Espectroscopia de rayos X de dispersión de energía (EDXS)	Composición elemental
Microscopía electrónica de barrido (SEM)	Topografía, morfología e incrustaciones en la superficie
Microscopía electrónica de transmisión (TEM)	Morfología
Microscopía de fuerza atómica (AFM)	Topografía de superficie, morfología de partículas
Difracción de rayos X (XRD)	Cristalinidad
Dispersión de rayos X (SAXS, WAXS)	Cristalinidad, tamaño de poro y, partícula
Módulo de Young	Análisis mecánicos dinámicos
Potencial Z	Carga eléctrica de superficie
Ángulo de contacto	Carácter hidrófobo
Análisis termo gravimétrico (TGA)	Cambios de masa, estabilidad térmica

Fuente: (Matsuura, 2008; Bruggen, 2016; Ladewig & Al-Shaeli, 2017; Khulbe & Matsuura, 2021; O'Brien, 2021).

El rendimiento de un proceso de filtración con membranas se mide en función del flux y la capacidad de retención. El flujo de permeado (flux=J) ($L m^{-2} h^{-1}$) indica la tasa de transporte de masa por unidad de área de membrana en un periodo de tiempo:

$$J = \frac{Q_p}{A} \quad (6)$$

Donde $Q_p(L h^{-1})$ es el flujo volumétrico de permeado y $A (m^2)$ es el área de la membrana (Castro-Muñoz et al., 2020).

La selectividad de una membrana se expresa generalmente como factor de retención (R), o factor de rechazo, está dada por:

$$R = 1 - \frac{C_p}{C_r} \quad (7)$$

Donde C_p y C_r son las concentraciones de soluto en el permeado y el retenido, respectivamente (Castro-Muñoz et al., 2020).

La retención de membranas de ultrafiltración se describe con el peso molecular de corte (MWCO). Como condiciones de prueba para determinar el corte de la membrana, se recomiendan una presión transmembrana de 100 kPa, una concentración de la solución de alimentación del 0.1% y una temperatura de prueba de 25°C. Los fabricantes de membranas generalmente hacen uso de moléculas marcadoras, como dextranos y proteínas para la determinación del valor peso molecular de corte de las membranas (Drioli, 2016).

CAPÍTULO 3. JUSTIFICACIÓN

CAPÍTULO 3. JUSTIFICACIÓN

La tecnología de filtración con membranas ha demostrado ser adecuada para la separación y concentración de compuestos de interés industrial. Sin embargo, la elaboración de membranas poliméricas no se considera un proceso sostenible desde un punto de vista medioambiental debido a que los materiales con los que se fabrican son costosos y no amigables con el medio ambiente. Siguiendo los principios de la química verde, se debe modificar la ruta de síntesis de membranas que reemplace el uso de polímeros de fuentes no renovables y solventes tóxicos como la dimetilformamida (DMF). La celulosa y sus derivados, como el acetato de celulosa (AC), son polímeros naturales que se han utilizado para fabricar membranas de ultrafiltración hidrofílicas (UF). Recientes investigaciones se han centrado en sintetizar polímeros de bajo costo, biodegradables y provenientes del fraccionamiento de residuos lignocelulósicos, como los derivados celulósicos del agave. Existe evidencia científica del uso de acetato de celulosa de agave (ACA) en la elaboración de membranas en configuración plana aplicadas a ósmosis inversa. Se han utilizado derivados del glicerol como el Diacetin (DI) como solventes verdes para la elaboración de membranas planas de AC. Además, el estudio reológico de nuevas matrices poliméricas permite relacionar las propiedades viscoelásticas y de flujo con el proceso de elaboración de las membranas de fibra hueca y la estructura final. Sin embargo, no se ha reportado el estudio reológico de mezclas poliméricas de acetato de celulosa y derivados acetilados del bagazo de agave disueltos en una mezcla de solventes verdes y convencionales para la elaboración de membranas de fibra hueca con anisotropía deseada en UF. Por este motivo, en el presente proyecto se realizó el estudio reológico de nuevas matrices poliméricas que permitan elaborar membranas de fibra hueca en un prototipo de extrusión asistido por ultrasonido diseñado y puesto en marcha en nuestro laboratorio, a partir de una mezcla de AC, aditivos poliméricos PEG y PVP, solventes DI y DMF, evaluando el efecto de las concentraciones de aditivos sobre la morfología y estructura de las membranas de fibra hueca mediante microscopía electrónica de barrido.

CAPÍTULO 4. HIPÓTESIS

CAPÍTULO 4. HIPÓTESIS

La adición de los aditivos al 5% en peso dará la anisotropía requerida en membranas de fibra hueca para ultrafiltración, elaboradas a partir de la mezcla acetato de celulosa disuelto en solvente verde mediante separación de fases inducida por no solventes.

CAPÍTULO 5. OBJETIVOS

CAPÍTULO 5. OBJETIVOS

5.1 Objetivo general

Determinar formulaciones poliméricas a base de acetato de celulosa y aditivos formadores de poros (Polietilenglicol 6 kDa y Polivinipirrolidona 360 kDa) disueltas en solvente verde para reducir el uso de DMF, con propiedades reológicas adecuadas que permitan la elaboración de membranas de FH con estructura anisotrópica para ser aplicadas a ultrafiltración.

5.2 Objetivos específicos

- 1.- Seleccionar un solvente verde en base a parámetros de solubilidad y determinar su concentración para generar viscosidades adecuadas que permitan la extrusión de membranas de fibra hueca.
- 2.- Estandarizar rangos de viscosidades y condiciones de operación de las mezclas poliméricas que permitan obtener membranas de fibra hueca en un prototipo de extrusión con sonda ultrasónica acoplada.
- 3.- Evaluar el efecto de aditivos poliméricos (Polietilenglicol 6 kDa y Polivinipirrolidona 360 kDa) sobre las propiedades reológicas de las mezclas poliméricas y estructura (SEM) de las membranas de fibra hueca obtenidas por extrusión.
- 4.- Evaluar las propiedades reológicas de las mezclas poliméricas con mono y diacetato provenientes del tratamiento de bagazo de agave para verificar su viabilidad en la elaboración de membranas de fibra hueca.

CAPÍTULO 6. MATERIALES Y MÉTODOS

CAPÍTULO 6. MATERIALES Y MÉTODOS

Las etapas del proyecto se establecieron de acuerdo a la Figura 6.1.

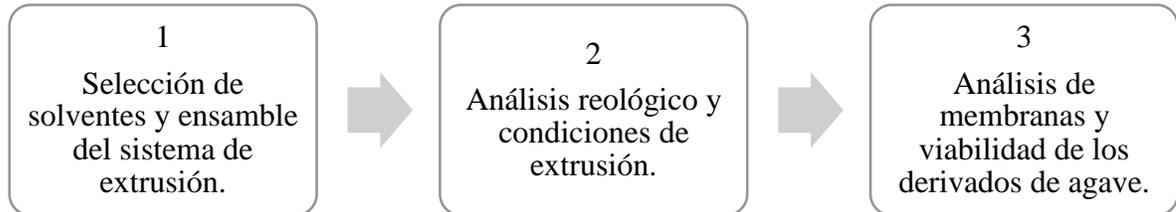


Figura 6.1. Etapas del proyecto de investigación.

6.1 Materiales

Se usó como polímero base acetato de celulosa (AC) grado comercial (contenido de acetilo 39.8% en peso, $M_w=30,000$ g/mol) y aditivos poliméricos, Polivinilpirrolidona (PVP) K360, $M_w =360,000$ g / mol) Poli etilenglicol (PEG 6000, $M_w =6000$ g / mol) de Merck, S.A de C.V ®. Todos los polímeros fueron puestos a sequedad durante 24 h a 100°C y 12 h a 50°C antes de su uso.

Se utilizaron dos solventes; Diacetato de glicerol (DI) $(CH_3COOCH_2)_2CHOH$ (Diacetin grado técnico al 50%, $M_w = 176.17$ g/mol) como solvente verde y N-dimetilformamida (DMF) como solvente convencional.

El mono, di y triacetato de celulosa de agave (ACA) fue sintetizado y proporcionado por la Universidad Autónoma de Chihuahua (UACH) y el Centro de Investigación en Materiales Avanzados (CIMAV).

6.2 Métodos

Determinación de los parámetros de solubilidad del polímero y solventes propuestos

A fin de seleccionar el o los solventes, se empleó el modelo de parámetros de solubilidad de Hildebrand y Hansen (HSP), donde a partir de los valores individuales correspondientes a los parámetros de solubilidad del polímero y de los solventes verdes y convencionales propuestos, se calcularon los valores del modelo de acuerdo con lo establecido por (Hilal et al., 2015), con la siguiente formula

$$\delta_t = \sqrt{\delta_D^2 + \delta_P^2 + \delta_H^2} \quad (8)$$

Donde δ_D corresponde a las interacciones dispersivas, δ_P las interacciones polares y δ_H las interacciones por puentes de hidrógeno en $\text{MPa}^{1/2}$.

Determinación de los parámetros de solubilidad para la mezcla de los solventes

Una vez seleccionados los solventes, se predijo la solubilidad de AC en la mezcla de solvente verde con un solvente convencional de acuerdo a la metodología de (M. A. Rasool & Vankelecom, 2019), empleando el modelo de parámetros de solubilidad de Hildebrand y Hansen (HSP). Se calcularon los valores promedio de los parámetros δ_D , δ_P y δ_H del solvente verde y solvente convencional, considerando una relación de solvente verde al 75 y 50%, y solvente convencional al 25 y 50% con las siguientes formulas:

$$\delta_{Dprom} = \frac{\delta_{DS1} * X\% + \delta_{DS2} * X\%}{100} \quad (9)$$

$$\delta_{Pprom} = \frac{\delta_{PS1} * X\% + \delta_{PS2} * X\%}{100} \quad (10)$$

$$\delta_{Hprom} = \frac{\delta_{HS1} * X\% + \delta_{HS2} * X\%}{100} \quad (11)$$

Donde δ_{DS1} y δ_{DS2} son la interacción dispersiva del solvente verde y del solvente convencional, δ_{PS1} y δ_{PS2} son las interacciones polares y δ_{HS1} y δ_{HS2} son los enlaces de hidrógeno en $\text{MPa}^{1/2}$.

La solubilidad total de la mezcla de solventes (δ_t) se calculó con la media geométrica de los valores de δ_{Dprom} , δ_{Prom} y δ_{Hprom} de cada solvente con la siguiente fórmula

$$\delta_t = \sqrt{\delta_{Dprom}^2 + \delta_{Prom}^2 + \delta_{Hprom}^2} \quad (12)$$

Una vez seleccionados los solventes, se calculó la distancia de interacción (R_a) en $\text{MPa}^{1/2}$ con la siguiente fórmula

$$R_a = \sqrt{4(\delta_{D2} - \delta_{D1})^2 + (\delta_{P2} - \delta_{P1})^2 + (\delta_{H2} - \delta_{H1})^2} \quad (13)$$

Donde el subíndice 1 corresponde al polímero y el 2 al solvente.

Interacciones del sistema P-S-NS

A fin de predecir el comportamiento de la inversión de fases inducidas por no solventes, se calcularon las interacciones entre el Polímero (P), Solvente (S) y No Solvente (NS) y la predicción de las estructuras finales de las membranas con la regla de Thumb de acuerdo a lo establecido por (Hilal et al., 2015; Ruaan et al., 1999) utilizando los parámetros de Hildebrand y Hansen del polímero, los solventes y no solvente, con las siguientes formulas:

$$\delta_{P-S} = \sqrt{(\delta_{Dpol} - \delta_{Dsol})^2 + (\delta_{Ppol} - \delta_{Psol})^2 + (\delta_{Hpol} - \delta_{Hsol})^2} \quad (14)$$

$$\delta_{P-NS} = \sqrt{(\delta_{Dpol} - \delta_{DNS})^2 + (\delta_{Ppol} - \delta_{PNS})^2 + (\delta_{Hpol} - \delta_{HNS})^2} \quad (15)$$

$$\delta_{S-NS} = \sqrt{(\delta_{Dsol} - \delta_{DNS})^2 + (\delta_{Psol} - \delta_{PNS})^2 + (\delta_{Hsol} - \delta_{HNS})^2} \quad (16)$$

Donde δ_{p-s} representa el valor total de la energía cohesiva de la interacción entre el polímero y el solvente, δ_{p-NS} la interacción entre el polímero y no solvente y δ_{s-NS} la interacción entre el solvente y no solvente en $\text{MPa}^{1/2}$.

La regla de Thumb se calculó con la estimación del valor del tamaño relativo de la región bifásica Φ con la siguiente fórmula:

$$\Phi = \frac{\delta_{p-s} * \delta_{p-NS}}{\delta_{pol} * \delta_{s-NS}} \quad (17)$$

Donde δ_{p-s} es la interacción entre el polímero y el solvente, δ_{p-NS} la interacción entre el polímero y no solvente, δ_{pol} es el valor del parámetro de solubilidad del polímero y δ_{s-NS} la interacción entre el solvente y no solvente.

Preparación y caracterización reológica de las mezclas poliméricas a base de acetato de celulosa comercial

Se prepararon 50 ml de soluciones poliméricas mediante agitación magnética por 48 h a 30°C hasta que se observó la total disolución a diferentes concentraciones de polímero base, aditivos, y la mezcla de solvente verde/solvente convencional, como se muestra en el Cuadro 6.1.

Cuadro 6.1 Matriz experimental de soluciones poliméricas.

Numero	Composición	Solvente
1	CA 12.5%	Di/DMF (50/50)
2	CA 15%	Di/DMF (50/50)
3	CA 12.5%/PEG 5%	Di/DMF (50/50)
4	CA 12.5%/PEG 10%	Di/DMF (50/50)
5	CA 12.5%/PVP 5%	Di/DMF (50/50)
6	CA 12.5%/PVP 10%	Di/DMF (50/50)
7	CA 12.5%/PEG 5%/PVP 5%	Di/DMF (50/50)
8	CA 15%/PEG 5%	Di/DMF (50/50)
9	CA 15%/PEG 10%	Di/DMF (50/50)
10	CA 15%/PVP 5%	Di/DMF (50/50)
11	CA 15%/PVP 10%	Di/DMF (50/50)
12	CA 15%/PEG 5%/PVP 5%	Di/DMF (50/50)

El comportamiento reológico (viscosidad, perfil viscoelástico y comportamiento al flujo) de las mezclas poliméricas se midió con un reómetro híbrido Discovery DHR 1 (TA Instrument, New Castle DE) con una geometría de plato y cono de 60 mm de 1°, a temperatura de 25°C.

Comportamiento viscoelástico

El comportamiento viscoelástico de las mezclas poliméricas se determinó con la prueba de barrido de frecuencia que consistió en someter las mezclas poliméricas al 5% de deformación ($\gamma=5\%$), el cual no ocasionó una destrucción al material y estuvo dentro del régimen visco elástico lineal (LVE), a una temperatura constante de 25°C y en un rango de frecuencia angular de 0 a 100 rad/s, donde se determinaron los módulos de almacenamiento (G') y pérdida (G'').

Comportamiento al flujo

Se evaluó el comportamiento al flujo midiendo el esfuerzo de corte con respecto a la velocidad de corte y la viscosidad en función de la velocidad de corte de 1 a 100 s⁻¹.

Los datos del esfuerzo de corte se analizaron con el modelo de Herschel-Bulkley, descrito por la siguiente ecuación

$$\tau = \tau_0 + k\gamma^n$$

Donde τ_0 es el esfuerzo de cedencia (Pa), k es el índice de consistencia (Pa.s)ⁿ, γ es la velocidad de corte (seg⁻¹) y n es el índice de comportamiento y es adimensional.

Estandarización de las condiciones de extrusión y tratamiento de las membranas

A partir de las propiedades reológicas se seleccionaron las mezclas adecuadas para extruir en el prototipo diseñado en este trabajo. Inicialmente y a fin de eliminar el aire disuelto en la mezcla polimérica que puede generar imperfecciones en las paredes de la fibra hueca durante

la extrusión, la mezcla se desgasificó durante 1 min mediante irradiación ultrasónica con una sonda de ½” a una amplitud del 60%.

La extrusión se hizo a una temperatura de $25 \pm 1^\circ\text{C}$, se usó nitrógeno para impulsar la mezcla polimérica y se estandarizaron los parámetros de operación (presión de extrusión, flujo de coagulante interno y distancia de aire) para cada mezcla.

Las membranas fabricadas se dejaron reposar en agua (coagulante externo) en el tanque de recepción de membranas durante 24 horas para su solidificación total y eliminación parcial del disolvente. Después se sometieron a dos lavados de 24 horas, el primero con agua y el segundo con glicerol al 30%, este último para evitar el colapso de la estructura y pérdida de la permeabilidad de la membrana. Posteriormente se secaron a temperatura ambiente y se guardaron en bolsas de plástico hasta su caracterización.

Caracterización morfológica y estructural de las membranas

Se midieron los diámetros interno y externo en un microscopio Optika modelo B-380 para evaluar el efecto de la presencia de aditivos en la definición del espesor y la relación diámetros interno y externo (D_i/D_e).

Se evaluó la estructura de la membrana por microscopía electrónica de barrido (SEM) en un equipo Hitachi, modelo SU3500 ubicado en Centro de Investigación en Materiales Avanzados, S.C. (CIMA V).

Las condiciones de trabajo fueron de alto vacío y señal de electrones secundarios retrodispersados con una tensión de aceleración de 5 kV. Las membranas se sumergieron en nitrógeno líquido y se fracturaron para obtener una sección transversal ordenada, se secaron y se cubrieron con película de oro ionizada de acuerdo a lo descrito por (Soto-Salcido et al., 2018a).

Caracterización reológica de las mezclas poliméricas a base de derivados acetilados del bagazo de agave

El análisis reológico de las mezclas poliméricas con monoacetato de agave se utilizó un reómetro híbrido Discovery DHR 1 (TA Instrument, New Castle DE) con una geometría de cilindros concéntricos (21.96 y 20.38 mm de diámetro exterior e interior, respectivamente; 59.50 mm de alto, y 500 μm gap con un sistema Peltier), a 25 °C.

Para las mezclas poliméricas con diacetato de agave se utilizó la una geometría de plato y cono de 60 mm de 1° , a temperatura de 25°C.

6.3 Análisis estadístico

Se estableció un análisis estadístico que evaluó el efecto del tipo y porcentaje de aditivo de las diferentes composiciones de la solución polimérica con acetato de celulosa comercial, donde se tuvo como variable de respuesta la viscosidad.

Los resultados se compararon con un análisis de varianza ANOVA de efectos principales, con un valor de significancia de ($p < 0.05$) y posteriormente se realizó un análisis de la función de deseabilidad usando el programa STATISTICA v.12 (Statsoft, Tulsa, Oklahoma, USA).

CAPITULO 7. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

CAPITULO 7. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

7.1 Primera etapa: Selección de solventes y ensamble del sistema de extrusión

Selección de solventes poliméricos

Los solventes propuestos fueron la N, N-Dimetilformamida (DMF), N-metil 2 pilorridona (NMP) y acetona, como solventes convencionales y el Diacetin (DI), Ghama valerolactona y el Carbonato de etileno como solventes verdes. Estos se evaluaron con el estudio teórico de la termodinámica de la solución con el modelo de parámetros de solubilidad de Hildebrand y Hansen (HSP) en función de los parámetros de solubilidad (δ).

En el Cuadro 7.1 se muestran los valores correspondientes a la energía por interacciones dispersivas (δ_D), polares (δ_P) y por puentes de hidrogeno (δ_H) para el Acetato de celulosa (AC) y los solventes propuestos. También se incluyen los valores correspondientes al agua, que será empleada como no solvente.

Cuadro 7.1 Parámetros de solubilidad de Hildebrand y Hansen (HSP) del polímero base, solventes propuestos y aditivos.

Componentes	δ_D (MPa ^{1/2})	δ_P (MPa ^{1/2})	δ_H (MPa ^{1/2})	δ_t (MPa ^{1/2})
Polímero base				
Acetato de Celulosa	16	7.5	13.5	22.2
Solventes convencionales				
N-dimetilformamida (DMF)	17.4	13.7	11.3	24.86
Acetona	15.5	10.4	7	19.92
N-metil-2-pirrolidona (NMP)	8.8	0.6	3.4	14.19
Solventes verdes				
Diacetin (DI)	16.4	8.9	14.2	23.44
γ -Valerolactona	15.5	4.7	6.6	17.4
Carbonato de etileno (CE)	19.4	8.9	14.2	29.55
Solvente verde/solvente convencional				
Diacetin-DMF (50/50)	16.9	11.3	12.75	23.99
Diacetin-DMF (75/35)	16.65	10.1	13.47	23.68
No solvente				
Agua	15.5	16	42.3	47.80
Aditivos poliméricos				
Polietilenglicol (PEG)	16.8	10.2	8.6	21.45
Polivinilpirrolidona (PVP)	16.06	12.13	8.75	23.86

Fuente:(Hansen, 2007; Gebru & Das, 2017; Muhammad Azam Rasool & Vankelecom, 2021).

En el cuadro 7.1 se observa que los valores de δ_t de todos los solventes propuestos, los correspondientes a los solventes DI y DMF son los más cercanos a los valores de δ_t del AC. (Muhammad Azam Rasool et al., 2019) mencionan que valores similares de δ_t para el polímero y el solvente indican que es probable que el polímero sea soluble en el solvente.

Dado que no se ha reportado una mezcla polimérica para elaborar membranas de fibra hueca que contenga el solvente verde DI con la inclusión de aditivos poliméricos, utilizando los valores de δ_t se observó que son cercanos a los solventes DI y DMF, por tanto los aditivos PEG y PVP también son solubles en esos solventes.

Sobre esta base, se evaluó la mezcla de disolventes en proporción 50/50 y 75/25, observando que valores de δ_t son cercanos a los de AC, PEG y PVP, lo cual indicó que los solventes individualmente o en mezcla son capaces de disolver al polímero y a los aditivos.

Una vez seleccionados los solventes se evaluó la distancia de interacción (Ra), que mide las afinidades basada en los parámetros de solubilidad de Hansen, y la diferencia de energía relativa (RED), que es equivalente a la relación Ra/Ro, donde el valor del radio de interacción (Ro) del AC es, $R_o=8.8 \text{ MPa}^{1/2}$, reportado por (Muhammad Azam Rasool & Vankelecom, 2021). Los resultados se muestran en el Cuadro 7.2.

Cuadro 7.2 Afinidades en términos de Ra y RED.

Solventes	Radio de interacción (Ra) ($\text{MPa}^{1/2}$)	Diferencia de energía relativa (RED)
Diacetin	1.76	0.20
DMF	7.15	0.81
DI-DMF (50/50)	4.27	0.48
DI-DMF (75/25)	2.91	0.33

De los solventes propuestos todos los valores de Ra son menores que el Ro ($R_a < 8.8$). De acuerdo con (Ferrarezi et al., 2013), un polímero será soluble en un solvente si el valor de Ra del solvente no supera el valor de Ro del polímero. También, se observa que el valor de Ra para el solvente DI es el que presenta el menor valor y es hasta cuatro veces menor que el DMF. Es un valor bajo, pero favorable tal como lo señalan (M. A. Rasool & Vankelecom, 2019; Muhammad Azam Rasool et al., 2019; Muhammad Azam Rasool & Vankelecom, 2021), ya que entre menor sea el valor de Ra representa una mayor compatibilidad del polímero y el solvente, y por tanto la solubilidad de los mismos.

El valor de RED no debe superar un valor de 1 si se quiere mantener la solubilidad y cercano a 0 para incrementar la solubilidad (Guillen et al., 2011; Hořda & Vankelecom, 2015). Se observa que los valores de Ra son menores cuando se mezcla DI/DMF que el valor individual de Ra de DMF, esto es favorable e indicó que es aceptable la mezcla de estos solventes.

Estimación de la afinidad entre el polímero (P)/Solvente (S)/No Solvente (NS)

Las interacciones entre P/S/NS influyen en el mecanismo de formación de la membrana (Hilal et al., 2015). Cabe señalar que en el análisis de estas interacciones no se ha reportado alguna correlación que englobe a los aditivos, debido a que su interacción y efecto es analizada mediante las estructuras de las membranas obtenidas (Guillen et al., 2011; D.-M. Wang et al., 2021a). Por ello, a partir de los valores totales de δ_t de cada componente, se calcularon las afinidades entre el AC, los solventes y sus mezclas y el no solvente, a fin de predecir el mecanismo de formación de la membrana. En el cuadro 7.3 se muestran los resultados correspondientes.

Cuadro 7.3 Interacciones entre el polímero (P), solvente (S) y no solvente (NS).

Sistema P/S/NS	Interacción	Interacción	Interacción	Φ
	P-S (MPa ^{1/2})	P-NS (MPa ^{1/2})	S-NS (MPa ^{1/2})	
AC/DI/Agua	1.61		28.99	0.08
AC/DMF/Agua	6.72		31.14	0.29
AC/DI/DMF(50/50)/Agua	3.97	30.03	29.95	0.18
AC/DI/DMF(75/25)/Agua	2.68		29.44	0.12

La interacción entre P-S muestra que el AC/DMF tiene el valor más alto y que es hasta 4 veces mayor que la interacción AC/DI, el cual tuvo el valor menor. Las mezclas entre los solventes tienen valores intermedios entre el AC/DMF y AC/DI, siendo de este último hasta 2 veces mayores. De acuerdo con (Hilal et al., 2015), entre menor sea el valor de P-S indica una fuerte interacción entre ellos. Por tanto, el solvente tiene una fuerte capacidad de disolución. Además, indica que las cadenas de polímero estarán relajadas en ese solvente y por tanto podrá lixiviarse rápidamente, lo cual conducirá a la formación de una capa superior más densa de la membrana (Soroko et al., 2011).

La interacción entre P-NS está relacionado con el comportamiento del ingreso del no solvente en la región de donde se representa la demezcla (separación) en el diagrama ternario de fases (Soroko et al., 2011). En un estudio realizado por (Mazinani et al., 2017), se evaluó el

comportamiento de la inversión de fases evaluando las interacciones entre P-NS para el sistema Exterm, los solventes NMP, DMF, DMAc y DMSO, y los no solventes agua, glicerol y metanol. Para el agua se obtuvo un valor de la interacción de P-NS de 37.99, superior a los otros no solventes evaluados. Esto indicó que el agua tendrá un fuerte poder coagulante del polímero. En este trabajo no se evaluaron otros no solventes dado que el agua es el más utilizado para sistemas poliméricos con acetato de celulosa, pero el valor de la interacción oscila entre lo reportado para otros sistemas poliméricos.

La interacción S-NS relaciona la rapidez con la que se llevará a cabo el intercambio durante la coagulación de la membrana (Soroko et al., 2011). Los valores mostraron que las difusividades disminuyeron de la siguiente manera: DMF > DI / DMF (50/50) > DI / DMF (75/25) > DI. (Hořda & Vankelecom, 2015) mencionan que entre menor sea el valor de este parámetro corresponde a una mayor afinidad, siendo DI en este estudio, el solvente que presenta mayor compatibilidad con el no solvente.

Otro parámetro evaluado fue el tamaño relativo de la región bifásica Φ con la regla de Thumb en función de los parámetros de solubilidad, a fin de predecir el tipo de estructura de la membrana. De acuerdo con los valores obtenidos, la estructura de las membranas con solo DI indicaron que se obtendrá estructura del tipo esponja y las basadas en DMF indicaron la obtención de estructura del tipo anisotrópica con macroespacios en forma de dedos. En un estudio realizado por (Frommer & Messalem, 1973) se muestran los resultados de los valores de Φ para los solventes ácido acético, fosfato de trietilo (TEP), acetona, Dioxano, DMF y DMSO. Se encontró que una estructura anisotrópica en forma de dedos aparece con un valor de Φ por arriba de 0.26. Además, recalcaron la influencia de la concentración de polímero sobre la estructura final. (Ghasemi & Mohammadi, 2013) mencionan que un incremento en los valores de Φ dicta una estructura en forma de dedos, mientras que si decrece es esperada una estructura en forma de esponja.

Los valores de las interacciones entre P-NS y S-NS indicaron que se llevará a cabo una desmezcla del tipo instantánea, y los valores de Φ muestran que es indicado mezclar los

solventes a fin de obtener una estructura anisotrópica en forma de dedos. Lo cual se discutió en la sección de caracterización SEM de las estructuras en las membranas obtenidas.

El cálculo de las afinidades del sistema P/S/NS es una forma de predecir el tipo de estructura que tendrá la membrana. Sin embargo, fue de importancia relacionar otros factores involucrados en la fabricación de membranas de fibra hueca como las propiedades reológicas de las soluciones poliméricas, vinculadas directamente con la composición de la mezcla polimérica, y también los parámetros de operación del proceso de extrusión. A fin de confirmar que las estructuras de las membranas que se obtuvieron fueron de acuerdo a lo predicho en esta sección.

Diseño y ensamble del sistema de extrusión de membranas de fibra hueca

De acuerdo con (Peng et al., 2012), el diseño de un extrusor consiste en un recipiente y un canal que tiene una elevada relación longitud anular/espacio de flujo (L/D), que garantice un flujo estable de la solución polimérica. En el mercado existen diferentes tipos de diseño de extrusores para fabricar membranas con morfología específica de hasta doble capa, tal como lo resume (Xia et al., 2018). Para fines de este trabajo se diseñó un extrusor de doble orificio concéntrico, para fabricar membranas de fibra hueca tipo monocapa, tomando como base el diseño y ensamble hecho por (Ortiz-Basurto, 2005), con modificaciones tanto en dimensiones, capacidad de procesamiento de la solución polimérica y el acoplamiento de tecnologías emergentes como el US. Se plantearon 2 propuestas de diseño del extrusor, las cuales se encuentran en el Anexo I.

Los rangos de operación planteados y dimensiones de la salida del extrusor se presentan en el Cuadro 7.4 y el esquema del diseño del extrusor en la Figura 7.1.

Cuadro 7.4 Rangos de operación del extrusor.

Volumen de procesamiento (ml)	Temperatura (°C)	Presión (psi)	Diámetro interno de la punta (mm)	Diámetro externo de la punta (mm)
300	25±2	12	0.4	0.9

En la Figura 7.1 a, se muestran las dimensiones generales del extrusor diseñado, y también se muestra que en la parte posterior del extrusor se consideró una terminación en forma cónica. Esto es debido a que, durante el procesamiento de polímeros a través de equipos cilíndricos, se puede presentar un fenómeno llamado hinchamiento de troquel o también llamado efecto Barus, el cual se define como el hinchamiento de la matriz polimérica en un diámetro superior a la salida del canal (De Vicente, 2012). En un estudio realizado por (Widjojo et al., 2010) durante la elaboración de membranas de fibra hueca a partir de Polietersulfona hiperramificada (HPES), se evaluaron diferentes tipos de geometrías de extrusores, donde el extrusor con terminación cónica estuvo entre las geometrías que presentaron mayor estabilidad de flujo de solución polimérica y menor presencia del efecto Barus. El extrusor ya fabricado se muestra en la Figura 7.3.

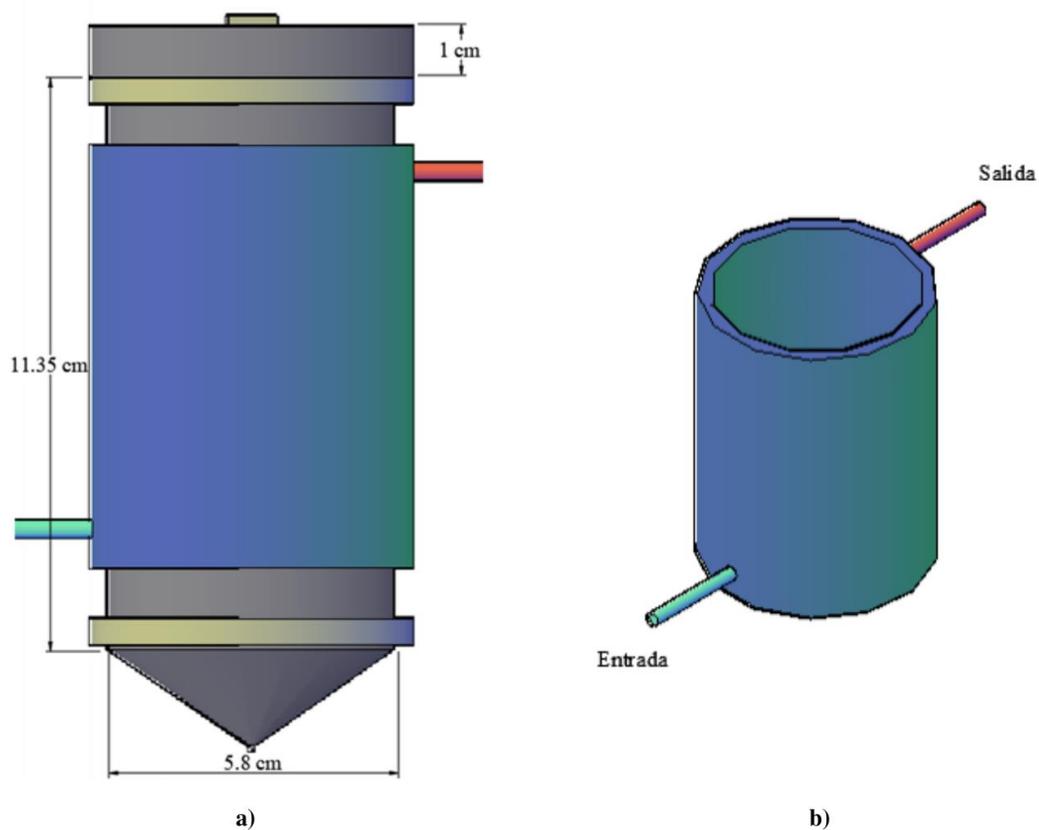


Figura 7.1. Diseño del extrusor. a) Medidas generales (Vista frontal), b) Chaqueta de suministro de agua de enfriamiento (Vista isométrica).

En la Figura 7.2 se muestra la parte superior del extrusor, conformada por las siguientes boquillas: b) Gas N_2 para presurizar el extrusor y controlar velocidad de extrusión, el cual impulsa la solución polimérica en un rango de 0 a 12 psi; c) entrada de coagulante interno (agua) en un rango de 0-10 ml/min; d) manómetro de presión en un rango de 0-12 psi; y e) una válvula de purga.

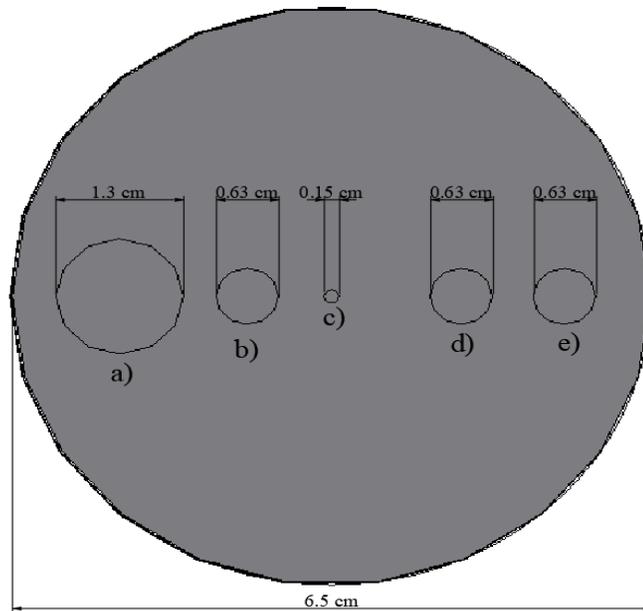


Figura 7.2. Parte superior del extrusor.

Se sabe que con la aplicación de tecnologías emergentes como el US, es posible promover reacciones químicas e inducir por efecto mecánico, a cambios sobre las propiedades físicas del medio como la reducción de tamaño y dispersión de partículas, en sistemas líquido-líquido la transferencia de masa y sistemas gas-líquido, la desgasificación de líquidos (Peters, 1996). Por ello, se añadió una boquilla (a) para conectar una sonda ultrasónica de $\frac{1}{2}$ " que permitirá la desgasificación de la mezcla polimérica previo al proceso de extrusión. Este paso es primordial ya que se busca evitar la aparición de burbujas que afecten la estructura de la membrana.

Se ha reportado que la irradiación ultrasónica redujo el tiempo de disolución de celulosa en el líquido iónico [C4mim]Cl (Lan et al., 2011). También, se ha estudiado que puede inducir a cambios estructurales, en las propiedades reológicas de matrices poliméricas debido al aumento de los índices de flujo hacia un comportamiento newtoniano y a cambios en la viscosidad (X. Wang et al., 2020).

Debido al efecto de cavitación generado por la irradiación ultrasónica, se genera un aumento de temperatura (Kaur et al., 2018). Por ello, se consideró en el diseño el enchaquetamiento del extrusor, que permitió el suministro de agua de enfriamiento, como se indica en la Figura 7.1 b).

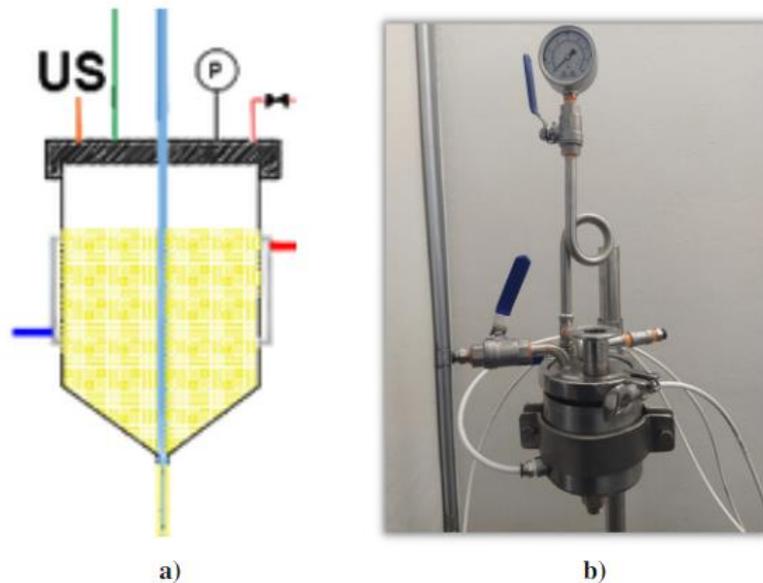


Figura 7.3. Extrusor. a) Bosquejo, b) Fabricado.

En la Figura 7.4 se muestran las partes que conforman el prototipo de extrusión con acoplamiento ultrasónico instalado en el laboratorio de innovación agroindustrial sustentable del Instituto Tecnológico de Tepic. Está conformado por: a) Suministro de gas N_2 con válvula, b) entrada de líquido de perforación (coagulante interno), un sistema de suministro de coagulante interno conformado por c) una bomba peristáltica de laboratorio y d) fuente de poder, un manómetro, válvula de desfogue, e) extrusor enchaquetado con acoplamiento US, f) baño recirculador y g) tina de recepción de membranas (baño de coagulación). En este último se consideró una adecuación en el centro del tanque para conectar una sonda ultrasónica de 1" que permitirá acelerar el proceso de inversión de fases en el baño de coagulación. Tal como lo reportaron (Tao et al., 2013; Qu et al., 2014) en preparación de membranas en configuración plana a base de poli fluoruro de vinilideno (PVDF), donde la

inversión de fases se aceleró y se desarrollaron macroespacios definidos cuando se aumentó la intensidad ultrasónica, lo que resultó en un mejoramiento en la estructura de la membrana.

Debido a que la irradiación ultrasónica puede suscitar a incrementos de temperatura en el medio, se consideró un acoplar un serpentín exterior para circular agua de enfriamiento y controlar los posibles cambios de temperatura que se pudieran presentar.

El ensamble completo del prototipo de extrusión se planteó de acuerdo a lo reportado (Ortiz-Basurto, 2005), considerando las modificaciones tanto en el extrusor como en el tanque de recepción y coagulación de las membranas. En el Anexo I se muestra el esquema del sistema planteado al fabricante.

El material con el que se fabricaron tanto el extrusor como el tanque de recepción de membranas fue acero inoxidable 316 (grado quirúrgico). El diseño, la fabricación del extrusor y el ensamble completo del prototipo de extrusión de membranas se realizó en colaboración de la empresa MMInoxidables S.A. de C.V.

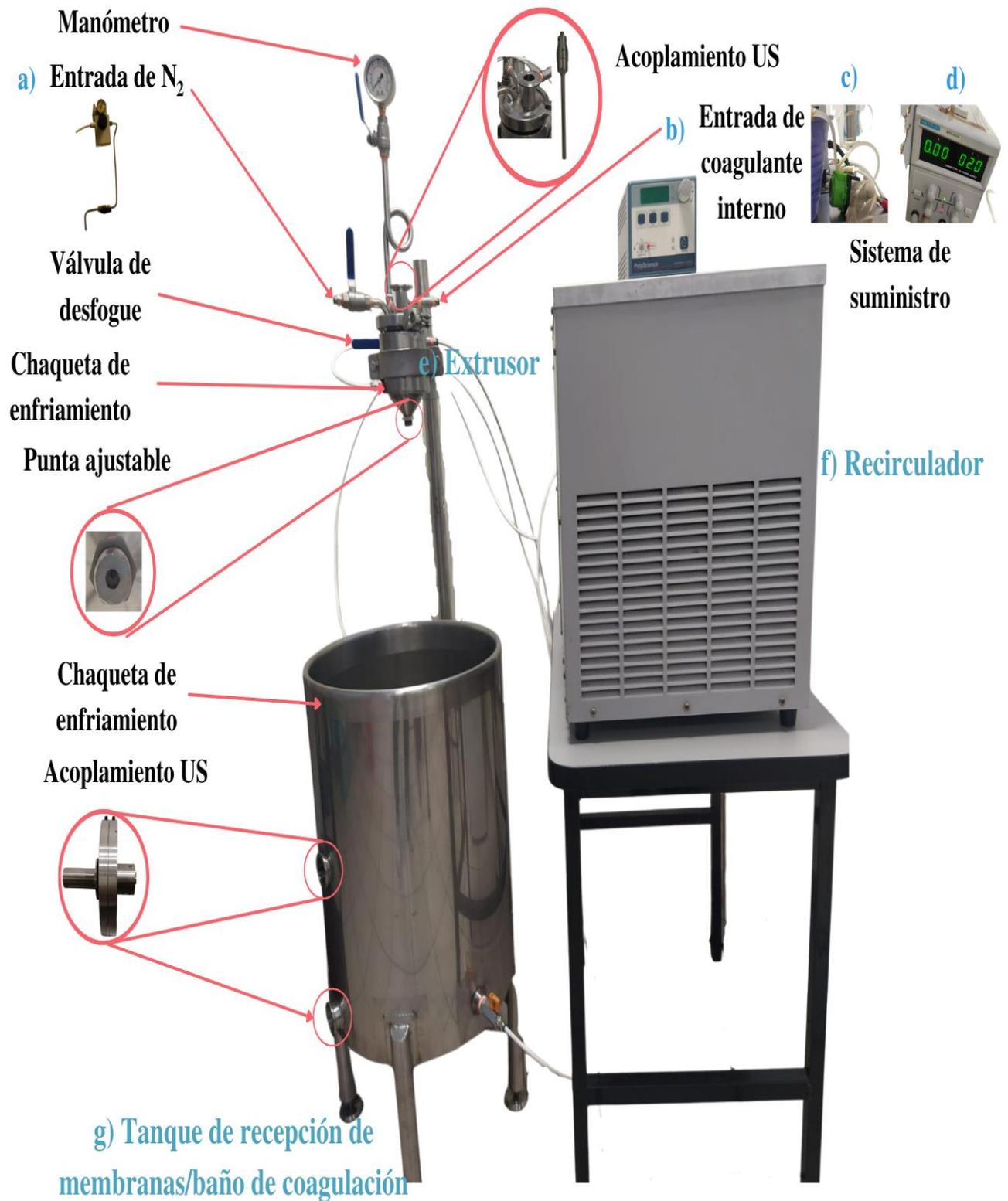


Figura 7.4. Prototipo de extrusión instalado.

7.2. Segunda etapa: Análisis reológico y condiciones de extrusión

7.2.1 Caracterización de las mezclas poliméricas

De acuerdo con el estudio teórico de la termodinámica de la solución, se determinó que las mezclas poliméricas en proporción 50/50 y 75/25 con el solvente convencional son adecuadas para la elaboración de membranas con estructura anisotrópica. Sin embargo, debido a las altas viscosidades que presentaron las mezclas elaboradas con las concentraciones reportadas como necesarias de polímero base (< 10%) en solvente verde puro (28000 cP) y en proporción 75/25 (6000), se presentaron dificultades con la experiencia práctica de este prototipo por lo que se decidió ajustar la matriz experimental, considerando solamente la proporción de solventes verde y convencional en 50/50, un contenido de acetato de 12.5 y 15% y la adición de los aditivos en proporción de 5 y 10%. En el Cuadro 7.5 se muestran los resultados de las viscosidades de las mezclas poliméricas.

Cuadro 7.5 Viscosidades de las mezclas poliméricas.

Composición	Solvente	Viscosidad (cP)
Acetato 12.5%	Di/DMF (50/50)	4739±0.09
Acetato 12.5% / PEG 5%	Di/DMF (50/50)	6642±0.19
Acetato 12.5% / PEG 10%	Di/DMF (50/50)	11265 ±1.17
Acetato 12.5% / PVP 5%	Di/DMF (50/50)	27306±4.89
Acetato 12.5% / PVP 10%	Di/DMF (50/50)	72416 ±3.24
Acetato 12.5% / PVP 5%/ PEG 5%	Di/DMF (50/50)	27297±4.7
Acetato 15%	Di/DMF (50/50)	11723 ±2.52
Acetato 15% / PEG 5%	Di/DMF (50/50)	27986±0.96
Acetato 15% / PEG 10%	Di/DMF (50/50)	54267±0.12
Acetato 15% / PVP 5%	Di/DMF (50/50)	76747±0.22
Acetato 15% / PVP 10%	Di/DMF (50/50)	144405±0.21
Acetato 15% / PVP 5%/ PEG 5%	Di/DMF (50/50)	95110±2.38

Los valores son la media ± desviación estándar (n=3).

Estos datos evidencian un aumento directamente proporcional de la viscosidad con respecto a la concentración de polímero y aditivos. Este aumento se induce por el movimiento de las moléculas dentro de la solución y las interacciones entre las cadenas del polímero, aditivos y las moléculas de los solventes (Kahrs & Schwellenbach, 2020).

El análisis estadístico mostró un efecto significativo ($p < 0.05$), de las 3 variables evaluadas: el contenido de acetato, el tipo de aditivo y el contenido de aditivo. La variable que más influyó en el incremento de la viscosidad fue el tipo de aditivo seguido del contenido de acetato y por último el porcentaje de aditivo. En el cuadro 1 se observó que la viscosidad aumenta con la adición de PVP y que los valores son mayores en comparación con el aditivo PEG. La adición de un PVP de alto peso molecular aumenta drásticamente la viscosidad de la solución por el aumento del entrelazamiento entre las cadenas del polímero y del PVP (D.- M. Wang et al., 2021a).

Para un proceso de extrusión de membranas de fibra hueca, la solución polimérica debe tener una viscosidad que adapte la resistencia de elongación de la fibra y una baja fuerza de impulso hacia el exterior del extrusor (Prézéus et al., 2019). De acuerdo con lo mencionado por (Drioli, 2016; Lei et al., 2018; Prézéus et al., 2019), un rango de viscosidades adecuado se sitúa desde los 1.2 Pa.s (1200 cP) hasta casi los 270 Pa.s (270,000 cP). Por debajo de este rango de viscosidades se tiene un flujo rápido de la solución polimérica, lo cual hace complejo el control de la solución polimérica hacia el orificio de salida del extrusor, ocasionando una muy baja o nula interacción con el coagulante interno. Cuando la solución polimérica presenta viscosidades por arriba de este rango se presentan dificultad de fluidez de la mezcla polimérica y susceptibilidad de atrapamiento de burbujas de aire dentro y fuera del extrusor. Esto justifica que las mezclas en proporción de 75/25 y las basadas en solvente verde puro hayan sido descartadas por la alta viscosidad y a las dificultades de fluidez preliminares ya que no se obtuvieron filamentos uniformes, como se muestra en la Figura 7.5.

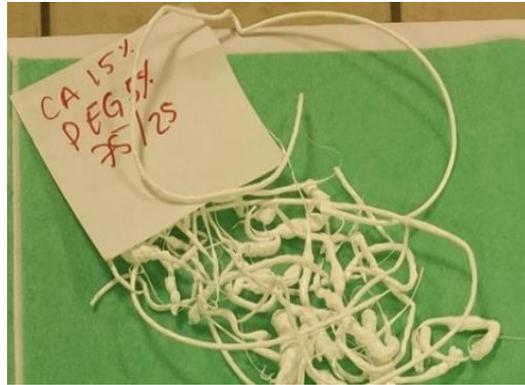


Figura 7.5. Prueba preliminar de extrusión en mezcla de proporción 75/25.

Dado que hubo una amplia diferencia de los valores de viscosidad entre cada composición, se realizó un análisis de función de deseabilidad combinado con la metodología de superficie de respuesta, a fin de encontrar los valores de contenido de acetato, tipo de aditivo, proporción de aditivo que permitieran obtener valores de viscosidades que no fueran superiores a 30000 cP. La Figura 7.6 muestra el gráfico de contorno de la función de deseabilidad de la viscosidad.

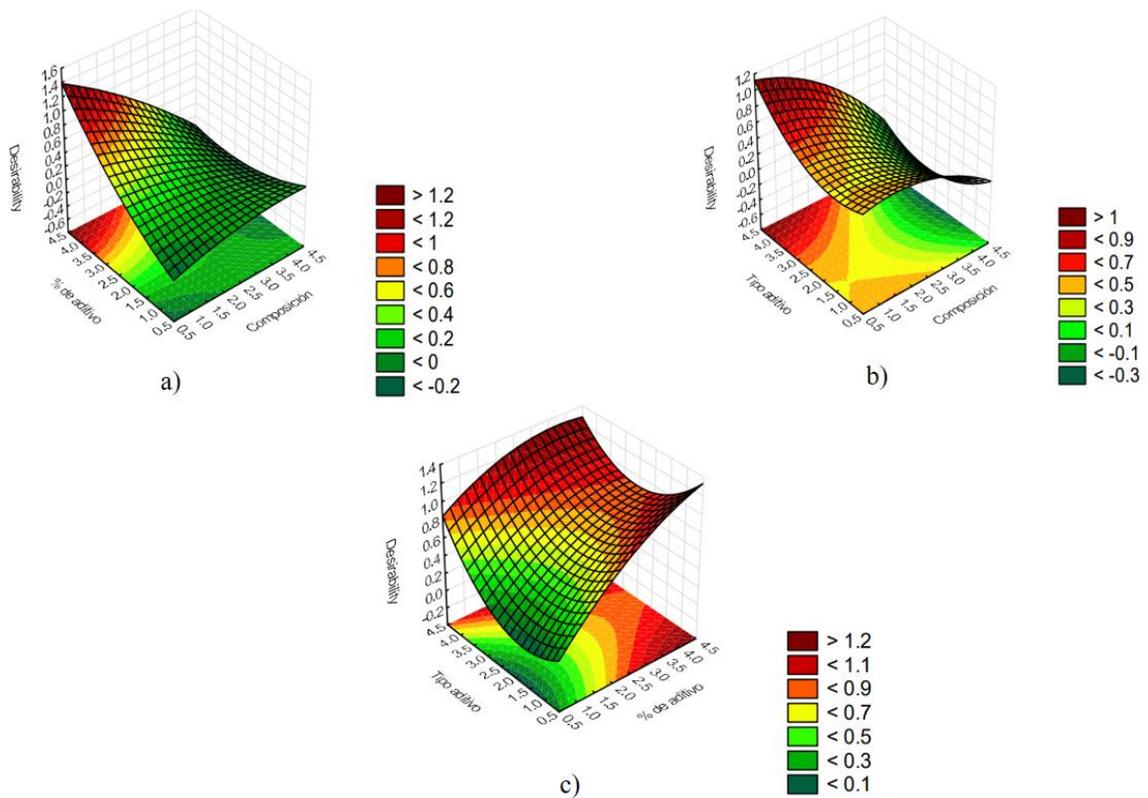


Figura 7.6. Gráfico de contorno de la función de deseabilidad de la viscosidad en función de: a) Contenido de acetato y contenido de aditivo, b) Contenido de acetato y tipo de aditivo, c) contenido de aditivo y tipo de aditivo.

Debido a que se buscan valores intermedios de la viscosidad, los valores de deseabilidad establecidos para cada factor fueron: Acetato 12.5%, 5% de contenido de aditivo y PEG como tipo de aditivo. De acuerdo con la Figura 7.6, en a) se observó que el valor del contenido de aditivo se situó en un valor deseable entre 2.5 y 3, lo que equivaldría a tener un contenido de aditivo entre el 6 y 7% y mantener el mismo contenido de aditivo (12.5%). En el inciso b), se observó que el valor del contenido de aditivo se situó en un valor deseable entre 1 y 2, es decir, que no se añada aditivo o se añada hasta un 5%; el valor del contenido de polímero se situó en 3, lo que equivale a tener un 15% de polímero. En el inciso c), se observó que el valor en tipo de aditivo se situó en un valor deseable en 4, lo cual indicó que se pueden combinar

los aditivos; para el caso del contenido de aditivo, se situó en 1.5, es decir, que los aditivos se añadan en un 3.75%.

Por todo lo anterior se concluye que se debe realizar un ajuste de la matriz experimental a fin de unificar o disminuir los valores de la viscosidad, que permitan relacionarlos con las estructuras de las membranas.

Diversos autores como (Malkin et al., 2017; Karuppasamy et al., 2021; Peng, 2021), recomiendan llevar a cabo estudios reológicos que proporcionen información sobre las propiedades viscoelásticas, capacidad de fluidez, viscosidad de elongación y capacidad de hilar filamentos (hilabilidad), por la influencia que tienen estas propiedades en el comportamiento de la mezcla polimérica en el proceso de extrusión, la estructura y el rendimiento de filtración de las membranas.

Por ello, se determinó evaluar las características viscoelásticas de las soluciones poliméricas para entender mejor su comportamiento y su relación con los mecanismos de formación de las membranas, los cuales están controlados por la viscosidad de la solución y que tienen fuerte influencia en la interdifusión del disolvente y el no disolvente durante el mecanismo de inversión de fases (Saljoughi et al., 2010; Awanis Hashim et al., 2012).

7.2.2 Estudio de las propiedades reológicas de las mezclas poliméricas

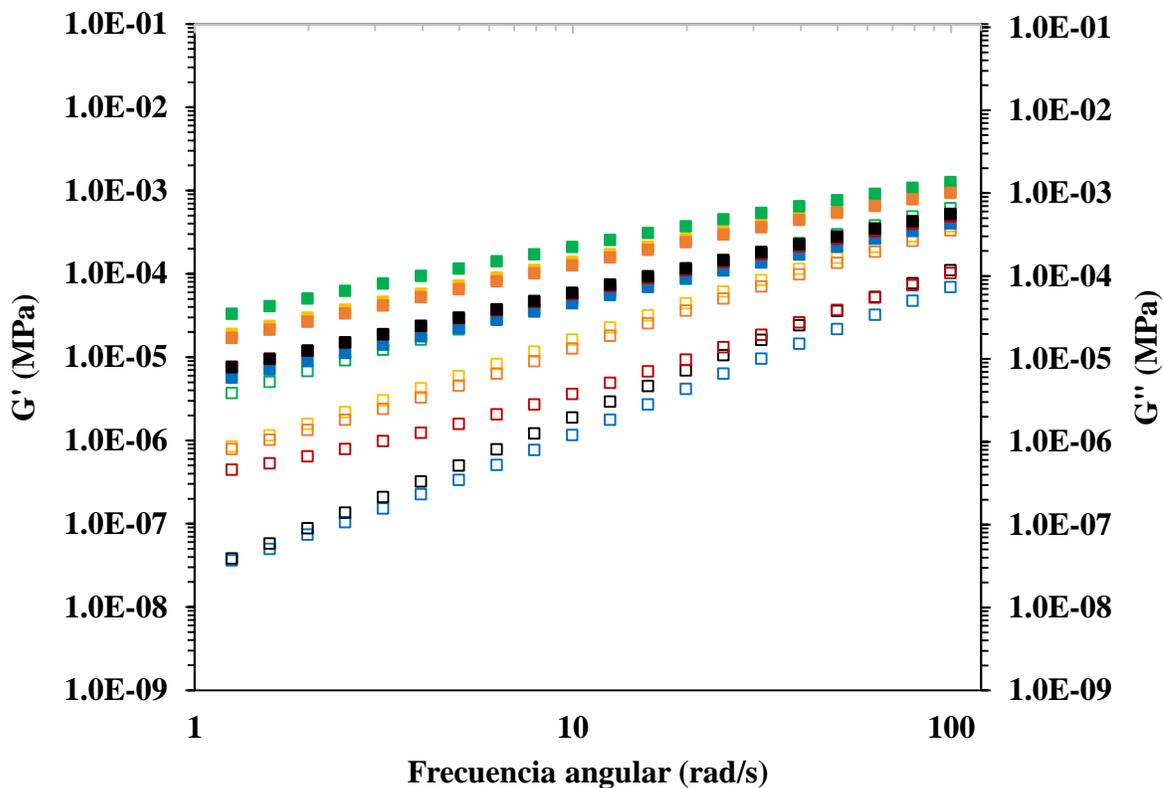
De acuerdo con los datos de viscosidad, la previa experiencia práctica en el prototipo, y los resultados de la función de deseabilidad, se determinó ajustar las composiciones de las soluciones poliméricas en un rango de viscosidades desde 4000 a 30000 cP. En el Cuadro 7.6 se muestran las viscosidades las mezclas poliméricas con las composiciones ajustadas. A estas se les evaluaron las propiedades viscoelásticas mediante el ensayo dinámico de barrido de frecuencia a fin de obtener información sobre las propiedades estructurales de las mezclas poliméricas.

Cuadro 7.6 Matriz experimental para el estudio reológico.

Composición	Solvente	Viscosidad (cP)
Acetato 12.5%	Di/DMF (50/50)	4739±0.09
Acetato 12.5% / PEG 2.5%	Di/DMF (50/50)	6299±0.44
Acetato 12.5% / PVP 2.5%	Di/DMF (50/50)	9514 ±0.85
Acetato 12.5% / PVP 2.5%+PEG 2.5%	Di/DMF (50/50)	13977±1.35
Acetato 12.5% / PEG 5%	Di/DMF (50/50)	6642±0.19
Acetato 12.5% / PVP 5%	Di/DMF (50/50)	27306±4.89

Los valores son la media ± desviación estándar (n=3).

La prueba de barrido de frecuencia se realizó con el mismo porcentaje de deformación (5%) para todas las composiciones de soluciones poliméricas. Esta prueba consiste en someter el material a determinado porcentaje de deformación que no le ocasione una destrucción irreversible en un intervalo de frecuencias determinado, brindando información sobre la estructura y estabilidad del material (Deshpande et al., 2010). Los resultados se muestran en la Figura 7.7, donde se presentan las respuestas del módulo de almacenamiento (G') y módulo de pérdida (G'') en función de la frecuencia angular.



- | | |
|------------------------------|------------------------------|
| □ AC 12.5% | □ AC 12.5%+PEG 5% |
| □ AC 12.5%+PVP 2.5% | □ AC 12.5%+PVP 5% |
| □ AC 12.5%+PEG 2.5%+PVP 2.5% | ■ AC 12.5% |
| □ AC 12.5%+PEG 2.5% | ■ AC 12.5%+PEG 2.5% |
| ■ AC 12.5%+PEG 5% | ■ AC 12.5%+PVP 2.5% |
| ■ AC 12.5%+PVP 5% | ■ AC 12.5%+PEG 2.5%+PVP 2.5% |

Figura 7.7. Efecto de la concentración de aditivos y sin aditivos con contenido de Acetato al 12.5%. Módulo de almacenamiento G' (□) y módulo de pérdida G'' (■).

Se observa que las líneas de (G') y (G'') incrementan proporcionalmente con respecto a la frecuencia y no muestran un punto de cruce, lo cual indica ausencia de reticulación. La reticulación es la formación de una red tridimensional de diferentes cadenas poliméricas unidas. Es clasificada en reticulación química (curado), donde las cadenas poliméricas se unen por enlaces covalentes y su separación es irreversible, y en reticulación física, donde la unión se da por puentes de hidrógeno, interacciones hidrofóbicas y enlaces iónicos, que a

diferencia de la química, puede ser reversible con la adición de calor (Koltzenburg et al., 2017; Müllen, 2020). (Brummer, 2006) menciona que los polímeros en solución pueden presentar diferentes comportamientos que dependen de sus parámetros estructurales como la flexibilidad y tipo de cadena principal, la distribución y dependencia del peso molecular, y la concentración de sólidos en la solución. Asimismo, estos factores influyen en que se presente o no algún tipo de reticulación. En este sentido, de acuerdo con el comportamiento de las componentes (G') y (G''), las cadenas del acetato de celulosa y los aditivos poliméricos y las moléculas de los solventes no se unieron por enlaces covalentes y no hubo formación de geles físicos en ninguna de las mezclas poliméricas.

Además, se observa la predominancia de los valores de (G'') sobre los valores de (G'), lo cual indicó que la solución se comportará como líquido viscoelástico, es decir que no hay presencia de interacciones fuertes entre las cadenas del polímero y el o los aditivos, y las moléculas de los solventes, indicando que una pequeña porción de polímero y/o aditivo se colocó en los solventes (Brummer, 2006).

Por otra parte, el que no se presentara reticulación en ninguna de las mezclas poliméricas es favorable ya que, de acuerdo con (Hernández-Ortiz & Vivaldo-Lima, 2013), los polímeros no reticulados son en general del tipo termoplásticos, y estos tienen capacidad de fundición, extrusión o moldeo (por inyección).

También, se observa que el incremento de los valores de G' y G'' con respecto a la frecuencia es proporcional con la concentración y tipo de aditivo. El comportamiento del aditivo PEG 6000, muestra estabilidad a altas frecuencias (100 rad/s) y la predominancia del módulo de pérdida sobre el de almacenamiento ($G'' > G'$) al aumentar la concentración. Esto también se observó en soluciones poliméricas de Polifenileno sulfona sulfonada (sPPSU)/NMP/PEG 400, donde se mejoraron las propiedades viscoelásticas (Feng et al., 2017). El comportamiento que puede estar presentando el PEG es la reducción de las atracciones intermoleculares entre los grupos OH y $-\text{COCH}_3$ del acetato de celulosa y un aumento de las interacciones entre las moléculas del sistema de solventes, sustentado por la predominancia de G'' para comportamientos líquidos. Esto también se demuestra con el modelo de los

parámetros de solubilidad, ya que inicialmente los valores de las interacciones por fuerzas dispersivas (δ_D), son mayores que los de interacciones polares (δ_P) y por puentes de hidrogeno (δ_H) (Ferrarezi et al., 2013). Por tanto, el PEG tiene mayor interacción con el sistema de solventes.

El comportamiento del aditivo PVP 360K muestra estabilidad a altas frecuencias (100 rad/s) y la predominancia del módulo de pérdida sobre el de almacenamiento ($G'' > G'$). Se observa que, al aumentar la concentración de PVP en la mezcla polimérica, las líneas correspondientes a G' y G'' tienden a acercarse al aumentar la frecuencia. Esto es más notable en la mezcla Acetato 12.5%/PVP 5%, lo cual indica una solución altamente concentrada con tendencia a la reticulación, es decir, implicaría una etapa de polimerización o postpolimerización, influyendo en las propiedades de la mezcla polimérica, como la viscosidad y la cristalinidad, propiedades relacionadas con el comportamiento al flujo (Haward et al., 2012; Julio & Vivaldo-lima, 2013). La presencia de PVP en soluciones, propicia a que se presenten transiciones estructurales, adquiriendo caracteres más sólidos (El Afeni et al., 2020).

La explicación del tipo de reacción que se está generando entre el polímero, solvente y aditivos puede estar dentro de las reacciones llamadas Reacciones análogas a las de los polímeros, donde un compuesto polimérico puede transformarse en un derivado con el mismo grado de polimerización. Estas se clasifican en reacciones de isomerización, eliminación, sustitución y adición (Roth & Theato, 2016). La hidrogenación de polímeros o la hidrólisis de grupos laterales son ejemplos de este tipo de reacciones. En estas, los grupos funcionales unidos a una molécula de polímero no están distribuidos uniformemente en la solución del polímero, característico de soluciones poliméricas diluidas. Este comportamiento se ha observado en la celulosa y sus derivados (Koltzenburg et al., 2017).

En las Figuras 7.8 y 7.9 se visualiza de manera amplificada el efecto que tuvo la presencia de los aditivos sobre los valores de las componentes (G'') y (G') para todas las mezclas poliméricas.

Se observó que en la Figura 7.8, los valores obtenidos de la componente elástica (sólida) (G') están dentro de los rangos de polímeros en solución (10 - 10^4 Pa), los cuales tienen propiedades elásticas débiles (Deshpande et al., 2010). Indicando que las mezclas poliméricas no están almacenando energía, porque no hay enlaces químicos e interacciones fuertes (Nguyen et al., 2019).

Las líneas correspondientes a cada composición mostraron que la mezcla de acetato 12% sin aditivo fue la más relajada y la que presentó propiedad elástica más débil. Estas características cambiaron al añadirse los aditivos poliméricos, siendo más notable en las mezclas que contienen PVP, donde se deduce que las cadenas del acetato, aditivos y moléculas de los solventes comienzan a almacenar más energía por fuerzas intermoleculares como fuerzas de van der Waals o por puentes de hidrógeno debido a su alto peso molecular.

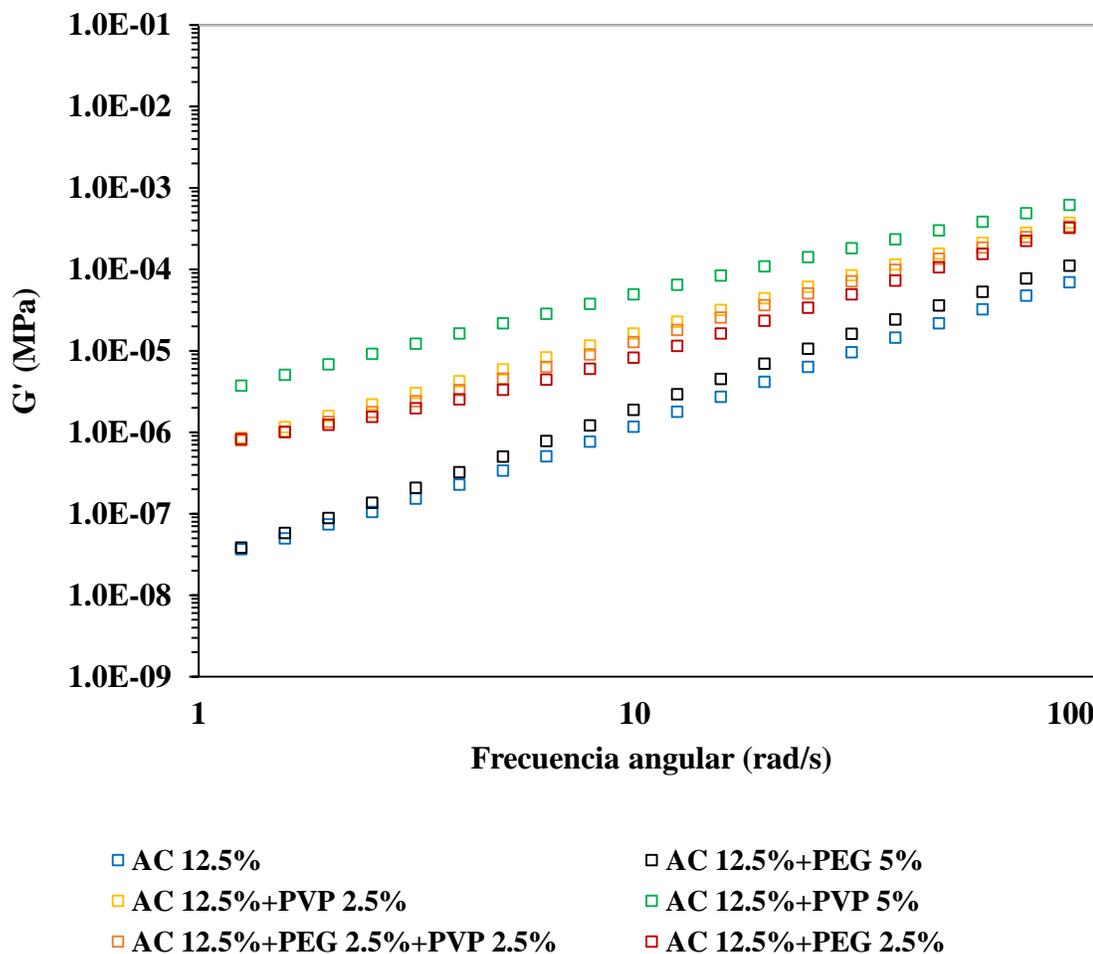


Figura 7.8. Efecto de la concentración de aditivos y sin aditivos con contenido de Acetato al 12.5%. Módulo de almacenamiento G' (\square).

Se observó que en la Figura 7.9, los valores obtenidos de la componente viscosa (líquida) (G''), los cuales indican la energía disipada o perdida cuando fluye una solución, fueron incrementando proporcionalmente por la presencia de aditivos y al incrementar la concentración.

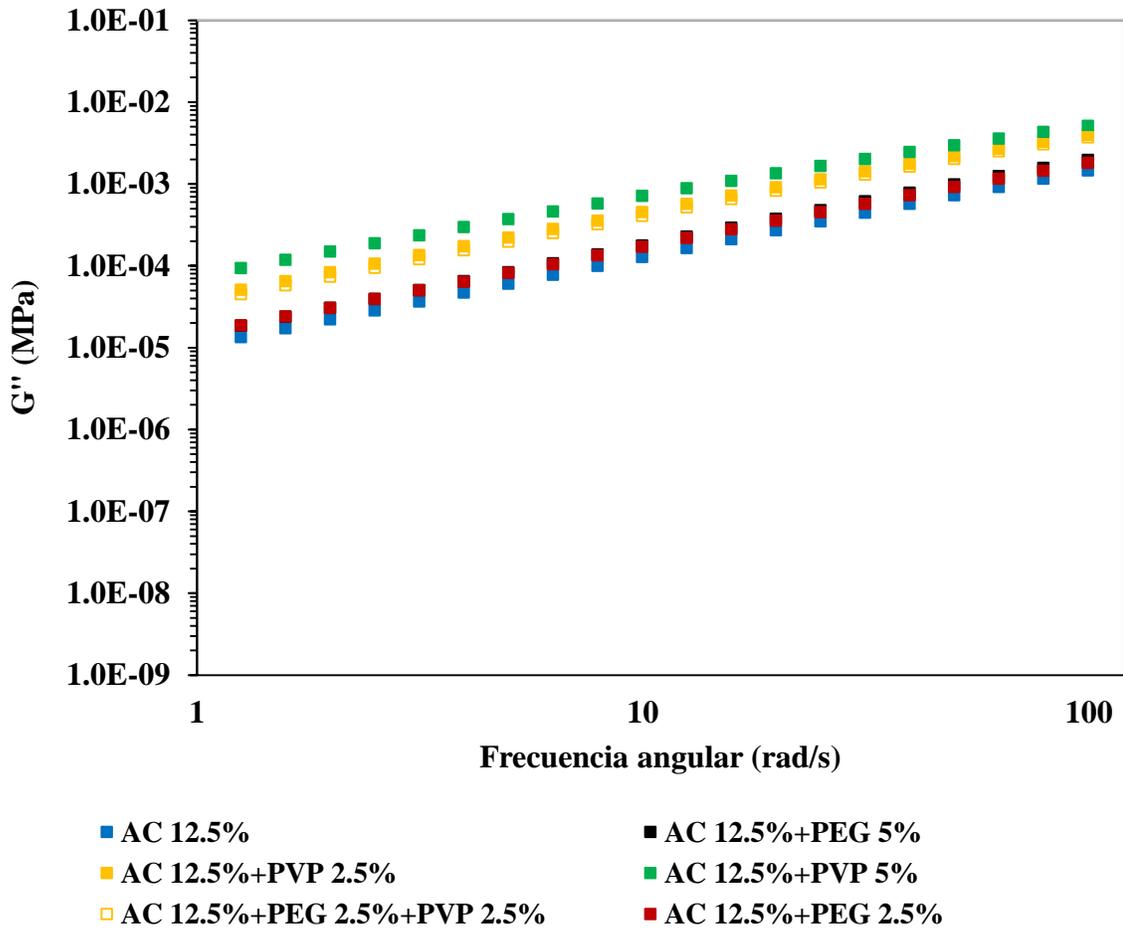


Figura 7.9. Efecto de la concentración de aditivos y sin aditivos con contenido de Acetato al 12.5%. Módulo de pérdida G'' (■).

Las mezclas con acetato al 12.5% y al añadirse PEG presentaron valores de G'' muy similares, indicando que la fricción entre las cadenas del acetato y del PEG y las moléculas de los solventes no aumenta con la presencia del PEG, lo cual permite un comportamiento fluido.

Las mezclas con PVP presentaron valores de G'' superiores a los obtenidos con PEG y con tendencia a igualarse al incrementarse la concentración, indicando que la fricción entre las cadenas del acetato y del PVP y las moléculas de los solventes aumenta con la presencia de

PVP, por tanto, tienen un comportamiento menos fluido. Esto se debe a que el PVP tiene un peso molecular superior al del polímero.

De los experimentos oscilatorios se concluye que el sistema Acetato/Diacetin/DMF es adecuado para la preparación de membranas en términos de propiedades viscoelásticas. Además, con la adición de los aditivos poliméricos, se mejoran las propiedades viscoelásticas, presentando capacidad de fluidez para el proceso de extrusión de membranas de fibra hueca. Sin embargo, como se reportó en la sección anterior sobre el aumento drástico de la viscosidad al aumentar la concentración de PVP, el haber hecho el ajuste de composiciones anticipó la reticulación física de las mezclas poliméricas. El PVP 360K en este sistema de solventes se recomienda añadirlo en menos del 5% y en el caso del PEG 6000 se recomienda añadir entre el 2.5 y el 7%. Esto es debido a que, en el proceso de inversión de fases inducidas por no disolventes, el agente no disolvente y precipitante (agua), entra de manera adecuada al sistema cuando todos los componentes son miscibles entre sí (estado de equilibrio), y cuando las cadenas del acetato y los aditivos están relajadas y no forman aglomerados (geles) que retrasen la entrada del no solvente. Se han realizado estudios de las propiedades viscoelásticas donde se adiciona agua como no solvente a fin de visualizar los cambios que se generan en la mezcla polimérica, y se observó que el agua induce en un diagrama ternario de fases de un estado de equilibrio al estado metaestable y por ende a la gelificación en la que se exhiben características de separación de fases. En un estudio realizado por (Ioan et al., 2010) para el sistema Acetato de Celulosa/Acetona, estudiaron el cambio del comportamiento reológico al añadir agua, y en todos los casos, la componente elástica (G') fue mayor que la viscosa (G''). La explicación es que hay un incremento de las interacciones intermoleculares entre el acetato y el agua, propiciando a un reordenamiento en las interacciones intra e intermoleculares que conducen a la agregación de las cadenas, es decir, la formación de geles. Estos comportamientos de gel elástico tridimensional también se han observado en sistemas Acetato/DMF/agua y Acetato/DMAc/agua (Ferrarezi et al., 2013).

Las propiedades de las soluciones poliméricas, así como su apariencia y estabilidad se relacionan con las variables del procesamiento de polímeros (George, 2009). Para la

extrusión de membranas poliméricas implica que una solución tenga una viscosidad adecuada con comportamiento fluido. Por ello, se consideró dentro de las pruebas reológicas el estudio de comportamiento al flujo de las mezclas poliméricas para ver la relación entre el esfuerzo o tensión de corte (Stress) en MPa y la viscosidad en Pa.s, con respecto a la velocidad de corte. Esta se evaluó en un rango de 1 a 100 s^{-1} , ya que en los procesos de extrusión se presentan esas tasas de cizallamiento (Tadros, 2013).

La prueba de tensión muestra la deformación producida en la mezcla polimérica al aplicarle una fuerza. Los resultados se muestran en la Figura 7.10 donde se observó la relación entre el esfuerzo de corte con respecto a la velocidad de corte.

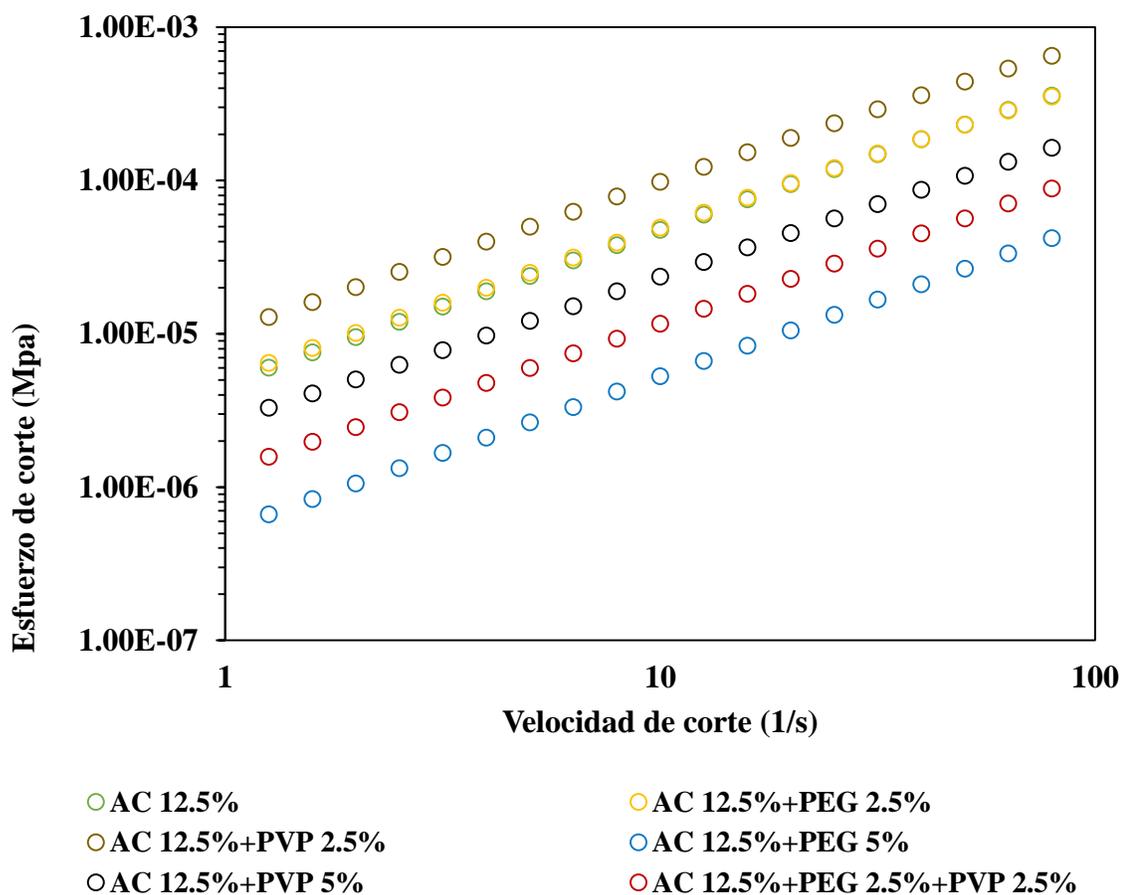


Figura 7.10. Gráfico de esfuerzo de corte vs velocidad de corte de las mezclas poliméricas con y sin aditivos.

Se observó que el esfuerzo de corte aumenta de manera proporcional con respecto a la velocidad de corte, demostrando que las mezclas poliméricas presentan comportamientos no newtonianos, los cuales son típicos de polímeros en solución (Deshpande et al., 2010). El tipo de curva de flujo que se obtuvo mostró que todas las mezclas poliméricas fueron plásticas ideales, conocidos como Plásticos de Bingham. Esto quiere decir que el fluido se comporta como un sólido en estado de reposo y requieren un cierto esfuerzo umbral para tener comportamiento fluido. Una característica de estos fluidos es que tienen un límite elástico y al aplicar tensión presentan un comportamiento de adelgazamiento con respecto al esfuerzo de corte (Ianniruberto, 2015). Este tipo de sustancias presentan una tensión de fluencia determinada y al superarse la sustancia comienza a fluir, presentándose una relación lineal entre el esfuerzo y la velocidad de corte (Tadros, 2013).

Para analizar detalladamente el comportamiento de las mezclas poliméricas relacionando la tensión y la velocidad de corte, hay modelos matemáticos como el de Ostwald –de Waele (Ley de potencia), Casson, Steiger/Ory, Newtonian, Bingham y Herschel-Bulkley que ajustan los datos obtenidos en las curvas de flujo (George, 2009).

Existen sistemas que muestran un valor de tensión de fluencia dinámico seguido de un comportamiento adelgazante al esfuerzo. En este y otros casos, se ha reportado que el modelo de Herschel-Bulkley se ajusta a la mayoría de las curvas de flujo (Brummer, 2006).

El reómetro utilizado para las pruebas de flujo brindó los coeficientes de correlación de 5 modelos (Ver Anexo II). Los valores de R^2 ajustaron en su mayoría por arriba de $R^2 = 0.98$, pero los correspondientes al modelo de Herschel-Bulkley fueron los que mayor se ajustaron. Por tanto, la discusión de los resultados se hizo en función de este modelo.

En el Cuadro 7.7 se muestran los valores de las constantes del modelo de Herschel Bulkley, proporcionadas por el software TRIOS. Donde k representa la fluidez del material (índice de consistencia), n dicta el tipo de comportamiento no newtoniano (índice de flujo) y τ_0 la respuesta sólida o líquida de la mezcla (tensión de fluencia) y τ el esfuerzo (tensión crítica).

Cuadro 7.7 Valores de los parámetros del modelo de Herschel-Bulkley.

Composición	τ_0 (Pa)	K (Pa.s) ⁿ	n	τ (Pa)	R^2
Acetato 12.5%+PVP 2.5%	11.614±0.0	27.70±0.45	0.803±0.45	297.99	0.9987±0.03
Acetato 12.5%+PEG 2.5%	3.1154±0.0	8.869±1.12	0.89±1.13	132.27	0.9997±0.01
Acetato 12.5%+PVP 5%	4.39±0.0	727.851±6.29	0.849±0.02	9572.83	0.9178±0.11
Acetato 12.5% Acetato 12.5% + PEG 2.5% PVP 2.5%	2.037±0.0	5.385±0.79	0.980±0.027	112.94	0.9999±0.01
Acetato 12.5%+PEG 5%	9.612±0.0	23.687±3.74	0.825±0.02	277.05	0.9986±0.02
Acetato 12.5%+PEG 5%	7.357±0.0	12.469±6.505	0.877±0.14	174.48	0.9977±0.04

Los valores son la media \pm desviación estándar (n=3).

Los valores de τ_0 indicaron que todas las mezclas poliméricas presentaron una tensión crítica que aumentó de manera casi proporcional con respecto a la presencia, tipo y aumento de la concentración de aditivo, y que tuvieron un comportamiento adelgazante ($\tau > \tau_0$). (Osswald & Rudolph, 2014) menciona que, por debajo de esta tensión crítica τ_0 , el material se comporta como un sólido, lo que le permite mantener la tensión sin fluir, pero por encima de la tensión crítica τ_0 , el material fluye como un fluido de Ley de Potencia. Esto también se confirma con el valor de n , que indica un comportamiento de ley de potencia por adelgazamiento ($n < 1$).

Además, se observó variación en los parámetros K , n y τ al incrementar la concentración de aditivo, siendo más notable el aumento al añadir PVP con respecto a PEG. En un estudio realizado por (Al-nuaimi, 2010) para el sistema Acetato/DMAc, se observó que la variación en los parámetros del modelo de Herschel-Bulkley tuvieron dependencia con la

concentración de polímero y la temperatura de la solución. En otro estudio realizado por (Idris et al., 2003) para el sistema acetato de celulosa/Acetona/DMF, relacionaron los valores de n y k sobre la inversión de fases y la orientación molecular inducida por las fuerzas de cizallamiento en el extrusor, evidenciando que el incremento de la velocidad de corte aumenta también en el extrusor las fuerzas de cizalla y que esto tiene un impacto directo en la estructura y rendimiento de la membrana. (Karuppasamy et al., 2021) simularon el comportamiento al flujo con extrusores de diferente geometría, donde el ángulo del canal del extrusor y el índice de flujo fueron las variables críticas que propiciaron la alineación de las cadenas poliméricas al incrementarse la velocidad de cizallamiento, lo cual puede generar estructuras con o sin macroespacios en forma de dedos. Hasta ahora han sido los únicos estudios que introducen el análisis de estas características reológicas y las relacionan con el comportamiento de las mezclas poliméricas durante la fabricación de membranas de fibra hueca.

Se realizó el estudio de comportamiento (Newtoniano o No Newtoniano) al flujo para ver la relación entre la viscosidad con la velocidad de corte. En la Figura 7.11 se muestra la relación entre la viscosidad aparente con respecto a la velocidad de corte.

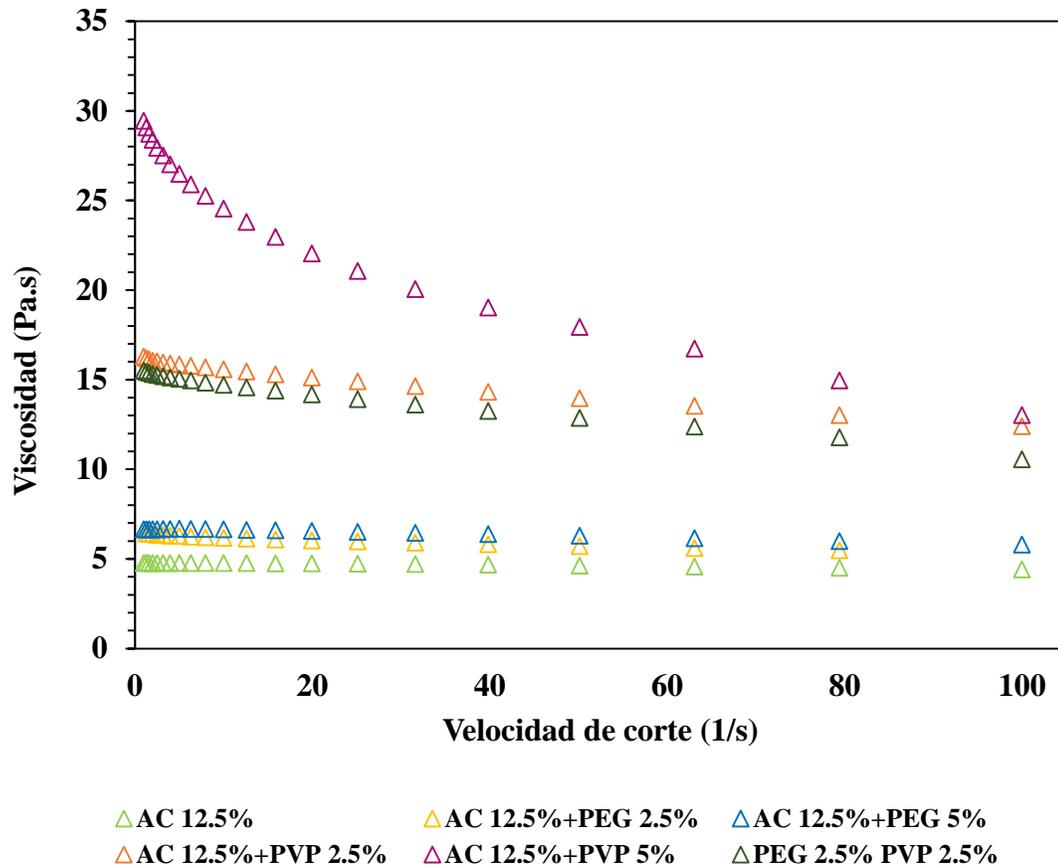


Figura 7.11. Gráfico de viscosidad vs velocidad de corte de las mezclas poliméricas con y sin aditivos.

Se observó que todas las mezclas presentan un comportamiento adelgazante, es decir, que la viscosidad es dependiente del esfuerzo de corte. Cuya dependencia se debe a una variación en el ordenamiento molecular cuando hay un cambio de velocidad de deformación (Tadros, 2013). Esto mostró que hay un aumento de la alineación, orientación y desenredo de las cadenas moleculares del acetato y los aditivos por el incremento en velocidad de cizallamiento (Keerl & Scheibel, 2014). También se observó la diferencia de comportamiento entre composiciones poliméricas, siendo las mezclas con acetato y acetato con PEG las que demuestran mayor ordenamiento molecular y que la velocidad de corte influye muy poco sobre este ordenamiento. Esto concuerda con los resultados de las

propiedades viscoelásticas, donde estas mezclas presentaron estabilidad. Mientras que, para el PVP, se observó que las mezclas con este aditivo se tiene el mayor comportamiento adelgazante de la viscosidad con respecto a la velocidad de corte. Evidenciando que el PVP propició al enredo de las cadenas del aditivo y del acetato, lo cual también concuerda con las propiedades viscoelásticas.

En general, las soluciones poliméricas a base de polímeros cristalinos o semicristalinos presentan comportamientos adelgazantes y ha sido discutido en diversos estudios, como el de (Xing et al., 2011) en mezclas de acetato de celulosa y 1-etil-3-metilimidazolio tiocianato ([EMIM]SCN); acetato de celulosa en acetona, ácido acético, dimetilacetamida (DMAc) y dimetilformamida (DMF) (Ferrarezi et al., 2013).

7.2.3 Determinación de las condiciones de operación del prototipo de extrusión de membranas

De acuerdo con los resultados de las pruebas reológicas, se estableció un rango de condiciones de operación en función de la viscosidad.

Para esta etapa se utilizó 25 ml de cada solución polimérica y las condiciones de operación fueron determinadas operando el equipo a $25\pm 2^{\circ}\text{C}$. El diagrama descriptivo de la operación del equipo se presenta en la Figura 7.12 y los resultados obtenidos en el Cuadro 7.8.

Cuadro 7.8 Condiciones de operación.

Mezcla	Presión de extrusión (psi)	Flujo de Coagulante interno (ml/min)	Espacio de aire (cm)
Acetato 12.5%	2	5.45±0.05	16
Acetato 12.5%/PEG 2.5%	2.5	5.45±0.05	16
Acetato 12.5%/PVP 2.5%	3.5	5.45±0.05	16
Acetato 12.5%/PEG 5%	2.5	5.45±0.05	16
Acetato 12.5%/PVP 5%	15	7.2±0.05	24
Acetato 12.5%/PEG 2.5%+PVP 2.5%	4.5	6.18±0.5	20

Los valores son la media \pm desviación estándar (n=3).

Dado que es un equipo nuevo, no es posible igualar condiciones publicadas por otros autores. Por ello, se estableció de acuerdo al comportamiento que presentaba la mezcla en la salida del extrusor al aplicar el mínimo de presión (0.5 psi) en cada mezcla polimérica, y poder relacionar la viscosidad con la presión de extrusión, tal como lo reporta (Ortiz-Basurto, 2005).

Durante el experimento se observó que algunas mezclas fueron requiriendo más presión para poder salir del extrusor. De acuerdo con los resultados, hay incremento de la presión con respecto a la concentración de aditivos y el tipo de aditivo. Esto se atribuye al aumento de la viscosidad, debido a que las cadenas moleculares en la mezcla polimérica en solución tienen cierto grado de enredos de cadena, y al aplicar la presión, estas se desenredan y alinean en respuesta al cizallamiento que se presenta en las paredes del extrusor. Además, en comparación con las membranas planas, en la elaboración de fibras huecas se presentan tensiones de cizallamiento tanto en las paredes del extrusor y por elongación por el peso de la fibra y la gravedad (Feng & Chung, 2021a). Este comportamiento se ha explicado en la elaboración de membranas de UF de acetato de celulosa y líquido iónico [EMIM]SCN (Xing et al., 2011) y en membranas de acetato de celulosa y el líquido iónico tiocianato de 1-butil-3-metilimidazolio ([BMIM]SCN) (Xing et al., 2010).

Los datos muestran que las mezclas preparadas con PEG no presentaron diferencia en el comportamiento de la presión, esto es debido a que tienen viscosidades muy similares. Por otra parte, con el PVP se observa que hay incremento en la presión en 1 psi al incrementar la concentración en 2.5% y en 2 psi al combinar aditivos. Este comportamiento fue confirmando la relación existente entre la presión y la viscosidad. También, en el Cuadro 7.8 se observa un incremento de la presión muy marcado en la mezcla polimérica que contiene el 5% de PVP con respecto a las otras composiciones. Esto es porque la mezcla está altamente concentrada y presenta agregados estructurados por su alto peso molecular. Relacionado con las propiedades de fluidez y viscoelasticidad discutidas anteriormente.

Se observa que las condiciones de operación de la mezcla polimérica Acetato 12.5%/PVP 5% presenta diferencias con las demás composiciones. Para extruir esta mezcla se operó el equipo a la presión máxima de operación posible en el prototipo (15 psi). En consecuencia, se presentaron dificultades en el proceso como el enfriamiento de las paredes del extrusor lo que propició que la viscosidad aumentara y fuera mayor que la evaluada a 25°C, lo que llevó a obtener filamentos no uniformes, como se muestra en la Figura 7.12. Se puede observar que no presentan características físicas uniformes ya que se obtuvieron fibras cortadas y con diámetro externo de 3 mm. (Cui et al., 2010) reportan que para que un filamento sea considerado fibra hueca, su diámetro externo no debe superar los 2 mm. Este resultado permitió definir los rangos de viscosidades que el extrusor puede operar a 25°C.



Figura 7.12. Filamentos obtenidos con la mezcla Acetato 12.5%/PVP 5%.

La presión de extrusión de la solución polimérica está directamente relacionada con el flujo de la solución en el extrusor. Para determinar el flujo de solución polimérica se utilizaron 100 ml de solución y se midió el tiempo desde que se visualizaba un filamento uniforme hasta que saliera totalmente del extrusor. En el Cuadro 7.9 se presentan los resultados de flujo de solución polimérica para cada composición.

Cuadro 7.9 Relación de la presión de extrusión con el flujo de solución polimérica.

Mezcla	Presión de extrusión (psi)	Tiempo de extrusión (min)	Flujo de solución polimérica (ml/min)
Acetato 12.5%	2	9	10.75
Acetato 12.5%/PEG 2.5%	2.5	18	5.55
Acetato 12.5%/PVP 2.5%	3.5	22	4.76
Acetato 12.5%/PEG 5%	2.5	22	4.54
Acetato 12.5%/PVP5%	15	-	-
Acetato 12.5%/PEG 2.5%+PVP 2.5%	4.5	51	1.96

Se puede observar que, a mayor concentración de sólidos en la mezcla, mayor es el tiempo de extrusión y por tanto el flujo de la solución disminuye. Esto se puede relacionar con el comportamiento reológico de la solución abordado en el capítulo anterior, donde los valores de τ_0 y de n indicaron el comportamiento al flujo de las mezclas. En la experiencia práctica de este prototipo de extrusión se logró ver que la mezcla polimérica sin aditivos presenta un mayor flujo de solución polimérica, comparado con las que tienen aditivos. Esto se explica en términos de las constantes del modelo de Herschel-Bulkley, ya que su comportamiento es casi newtoniano ($n=0.98$), por tanto, presentó menor esfuerzo de fluencia ($\tau_0=2$). Esto se relaciona con los valores de la presión de extrusión y el flujo de solución polimérica del Cuadro 7.9, ya que fue la que menor presión requirió y fluyó en mayor cantidad. En las mezclas con PEG, se presentó un ligero aumento de presión y disminución del flujo de solución polimérica. Esto relaciona con el incremento del esfuerzo de fluencia ($\tau_0=3$ y $\tau_0=$) y la disminución de n ($n=0.89$ y $n=0.87$), lo cual indica que la mezcla está requiriendo mayor presión para fluir dentro del extrusor porque es más adelgazante al flujo ($n<1$). En las mezclas con PVP se observa el mayor incremento de la presión de extrusión, llegando en el caso del 5% a la presión máxima de operación. Relacionando los parámetros reológicos, las mezclas

que contienen PVP presentan mayores valores de esfuerzo de fluencia y menores valores de índice de flujo, esto explica por qué requieren mayor presión de extrusión y presentan bajo flujo, ya que son las mezclas más plásticas de la matriz experimental.

El coagulante interno es el responsable de la formación de la superficie interna de la fibra e introduce al mecanismo de inversión de fases inducidas por no disolventes (NIPS), ya que es en este punto donde se lleva a cabo la primera coagulación en la superficie interna que comienza inmediatamente después de su extrusión (Drioli, 2016; D.-M. Wang et al., 2021b). Se conduce a través del tubo central del extrusor, ya sea por la fuerza de la gravedad o por medio de una bomba de circulación como se muestra en el punto 8 de la Figura 7.13.

Para membranas de acetato de celulosa se han utilizado flujos desde 7.6 a 8 ml/min (W. L. Chou & Yang, 2005; Wen Li Chou et al., 2007; D. L. Kim et al., 2016) Se ha comprobado que un aumento de la tasa de flujo coagulante interno aumenta el diámetro interno y disminuye el espesor la pared de la fibra debido a la expansión de la cavidad central (lumen) (Feng & Chung, 2021b). El flujo de coagulante interno se controló con una bomba dosificadora de 12 V, donde la variación del voltaje controla el flujo. En la sección de anexos se incluye los diferentes flujos con respecto al voltaje (Ver Anexo III). El flujo mínimo que el sistema de bombeo puede proporcionar es de 5.45 ml/min, por lo que este no se varió en algunas de las mezclas poliméricas. Al incrementar la concentración de sólidos cuando se combinaban los aditivos y en la mezcla con 5% de PVP se requirió aumentar el flujo debido a que no se observaba su cauce entre el polímero y en consecuencia no formaba el orificio interno de la membrana. La morfología de esta superficie está influenciada por el intercambio entre el solvente y el coagulante interno. El efecto del coagulante interno sobre la formación del diámetro interno y la estructura de la membrana se abordará con precisión en las siguientes secciones.

El espacio de aire es la distancia vertical entre el extrusor y el coagulante externo y puede variar de 0 (hilatura húmeda) a más de 1 m (hilado en seco/húmedo). En este punto el coagulante interno y el disolvente se intercambian por difusión y comienza la inestabilidad termodinámica de la mezcla polimérica (Drioli, 2016). La variación de la distancia de aire

tiene una mayor influencia en la morfología de la superficie externa ya que se disminuye la velocidad de difusividad entre el solvente y no solvente inicial la superficie exterior. Con un mayor espacio de aire, las cadenas de polímeros experimentan una mayor tensión de elongación que conduce a la reorganización de las cadenas de polímeros en una configuración más orientada, teniendo como resultado una membrana con un tamaño de poro más pequeño y con distribución más uniforme. Además del valor de la distancia de aire, la adición de aditivos poliméricos se relaciona con la velocidad de difusión, ya que tienen más tiempo para difundirse hacia la superficie externa antes de formar la estructura y posiblemente quedarse incrustados en las cadenas del polímero ya solidificado (Feng & Chung, 2021b). En un estudio realizado por (He, 2017) para el sistema acetato de celulosa/N-metil-2-pirrolidona (NMP)/PVP, se hizo una optimización en función del método de diseño de experimentos ortogonales (OED) y el análisis multivariado, evaluando parámetros de extrusión, donde la distancia de aire fue el de mayor significancia. Se variaron las distancias de 15, 25 y 35 cm y se observó que la variación influyó en las estructuras obtenidas. Por lo cual sería de gran importancia evaluar estos parámetros en el nuevo prototipo de extrusión.

El estudio de las condiciones de operación del prototipo de extrusión demuestra la fuerte relación de la viscosidad de las mezclas poliméricas con la presión de operación del extrusor. En el Cuadro 7.10 se resume el comportamiento de los diferentes rangos de viscosidad con las condiciones de operación establecidas.

Cuadro 7.10 Relación de la viscosidad con las condiciones de operación.

Viscosidad (cP)	Presión de extrusión (psi)	Flujo de Coagulante interno (ml/min)	Espacio de aire (cm)
4000-6000	2	5.45	16
6000-8000	2.5-3	5.45	16
8000-10000	3-3.5	5.45	16
10000-12000	3.5-4	6.18	20
12000-14000	4-4.5	6.18	20

A partir de esta tabla se puede concluir que si el extrusor se opera a 25°C puede procesar mezclas poliméricas que se encuentren en el rango de 4000 a 14000 cP. Por lo que un estudio posterior se enfocaría en estudiar la variación de los parámetros de operación de la distancia de aire y flujo de coagulante interno y la variación de la temperatura de extrusión. Así como el acoplamiento de tecnologías emergentes, como el ultrasonido.

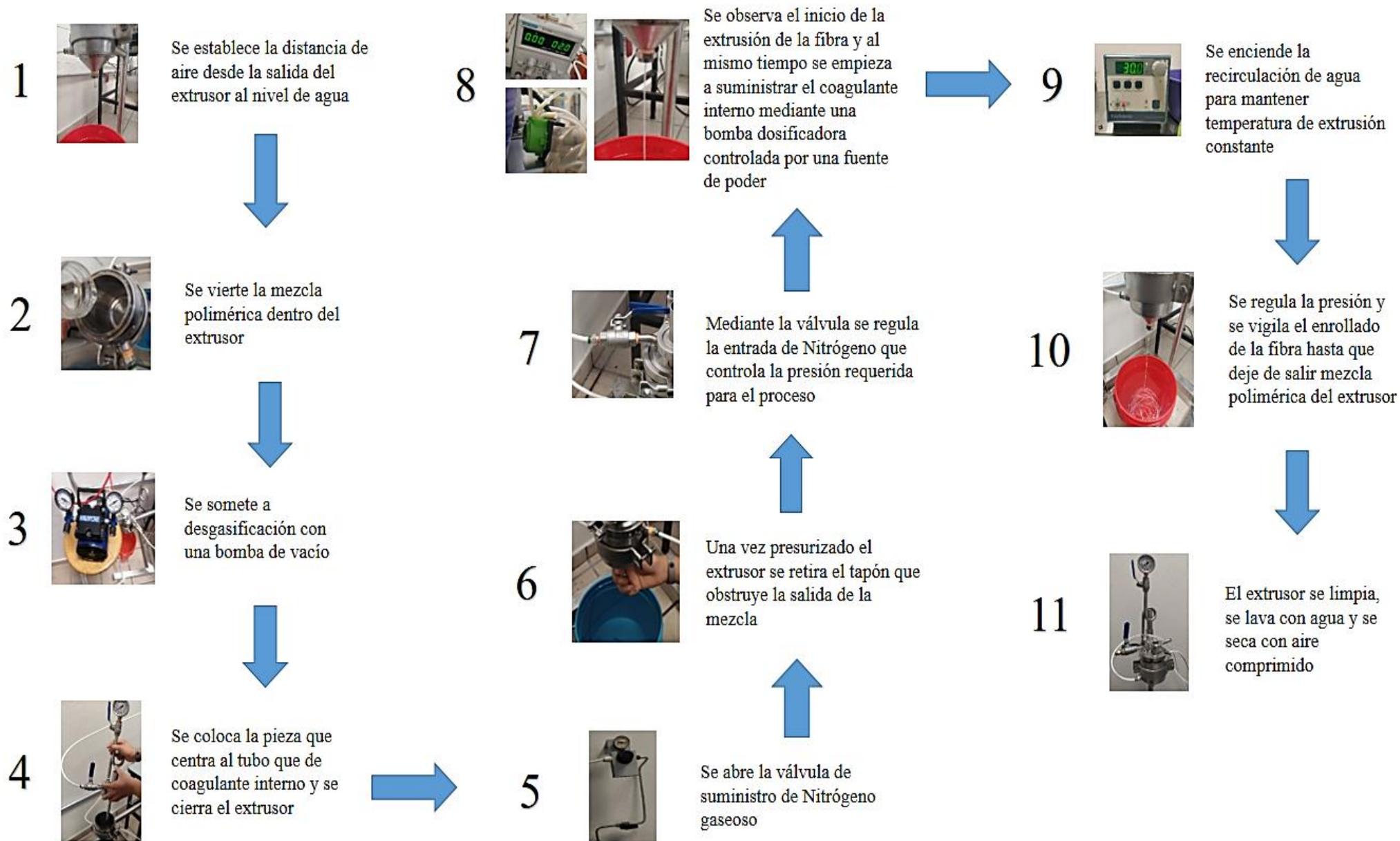


Figura 7.13. Diagrama descriptivo del proceso de extrusión de membranas poliméricas.

Una vez que las membranas se fabricaron como se muestra en el punto 10 de la Figura 7.13, se dejaron reposando en el recipiente de coagulación durante 24 horas para que se produjera la desmezcla, donde la composición inicial de la solución polimérica cambia a medida que el disolvente se difunde en el baño y es sustituido gradualmente por el no solvente (agua) (Drioli, 2016). El agua se considera un coagulante fuerte porque una pequeña cantidad de agua es suficiente para llevar una solución polimérica a un estado metaestable o inestable, facilitando el desmezclado instantáneo durante la inversión de fases, lo que lleva a la formación de una membrana con una capa superior de piel densa y macroespacios por debajo (Hilal et al., 2015). Al día siguiente, se les cambió el agua para continuar el intercambio S-NS y retirar los solventes por 24 horas más y posteriormente se mantuvieron en una solución de glicerol al 30 % en peso durante otras 24 horas (Figura 7.14 a), esto con la finalidad de que el glicerol penetre en la membrana y la mantenga humectada a fin de conservar los poros de la membrana (Feng & Chung, 2021b). Finalmente, se dejaron secar a temperatura ambiente y se almacenaron en bolsas de plástico para su posterior caracterización (Figura 7.14 b y c).

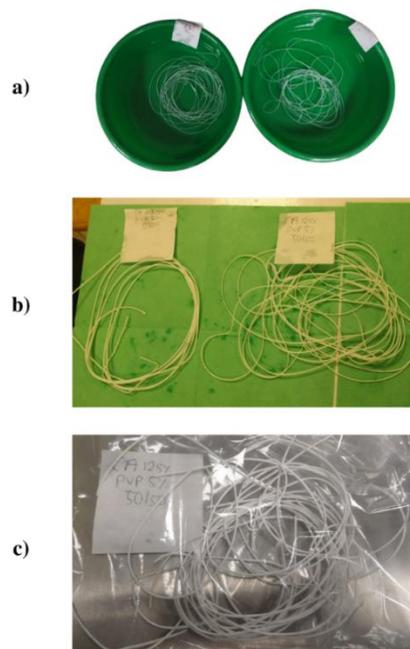


Figura 7.14. Membranas extruidas: a) tratamiento con glicerol, b) secado y c) almacenamiento.

7.3 Análisis de membranas y viabilidad de los derivados de agave.

7.3.1 Efecto de la adición de aditivos sobre la morfología de las membranas.

En el Cuadro 7.11 se muestran las dimensiones físicas que tuvieron las membranas fabricadas. Las imágenes de ésta caracterización se encuentran en la sección de Anexos (Ver Anexo IV).

La información sobre las dimensiones de las membranas es de suma importancia debido a que se relaciona con sus propiedades estructurales, resistencia mecánica, presión de operación y el costo final de las membranas (Cui et al., 2010).

Cuadro 7.11 Medidas físicas de las membranas extruidas.

Mezcla	Diámetro externo (mm)	Diámetro interno (mm)	Di/De	Espesor (mm)
Acetato 12.5%	1.281±0.09	0.702±0.08	0.548	0.579
Acetato 12.5% PEG 2.5%	1.568±0.10	0.811±0.09	0.517	0.758
Acetato 12.5% PVP 2.5%	1.356±0.08	0.672±0.09	0.496	0.683
Acetato 12.5% PVP 2.5%+ PEG 2.5%	1.516±0.10	0.730±0.06	0.481	0.786
Acetato 12.5% PEG 5%	1.466±0.05	0.807±0.04	0.551	0.659
Acetato 12.5% PVP 5%	2.101±0.18	1.014±0.11	0.483	1.086

Los valores son la media ± desviación estándar (n=3).

De acuerdo con los resultados del cuadro anterior, se observa que la adición del aditivo PEG es el que favorece en la formación de membranas de fibra hueca en términos de uniformidad en los diámetros internos y externos (Di/De). Además, las medidas de los diámetros externos están dentro de los rangos sugeridos por (Cui et al., 2010), donde el diámetro externo debe ser menor a 2 mm para ser considerada una fibra hueca. Condición que se cumple para casi todas las mezclas poliméricas, a excepción de la membrana con 5%, de la cual fue difícil determinar condiciones de operación, por lo que nunca se pudo obtener un filamento continuo.

Dentro de los métodos físicos para la caracterización de las membranas se encuentra la Microscopía electrónica de barrido (SEM). Esta se fundamenta en la detección de electrones dispersos en la superficie de la muestra con un haz de electrones de alta energía y que al reaccionar se produce la imagen topológica (Guillen et al., 2011; Hilal et al., 2017). Se observó la sección transversal de las membranas a diferente composición para identificar las estructuras formadas durante la inversión de fases y visualizar diferencias entre las estructuras de las membranas hechas con y sin los aditivos PEG y PVP.

En la Figura 7.15 se presenta la imagen trasversal de la membrana obtenida a partir de la mezcla polimérica base. El tipo de estructura obtenida es anisotrópica con extensión de poro del orificio interno hacia el centro de la membrana y formación de macroespacios definidos. Además, se observa un diámetro interno definido, pero no concéntrico.

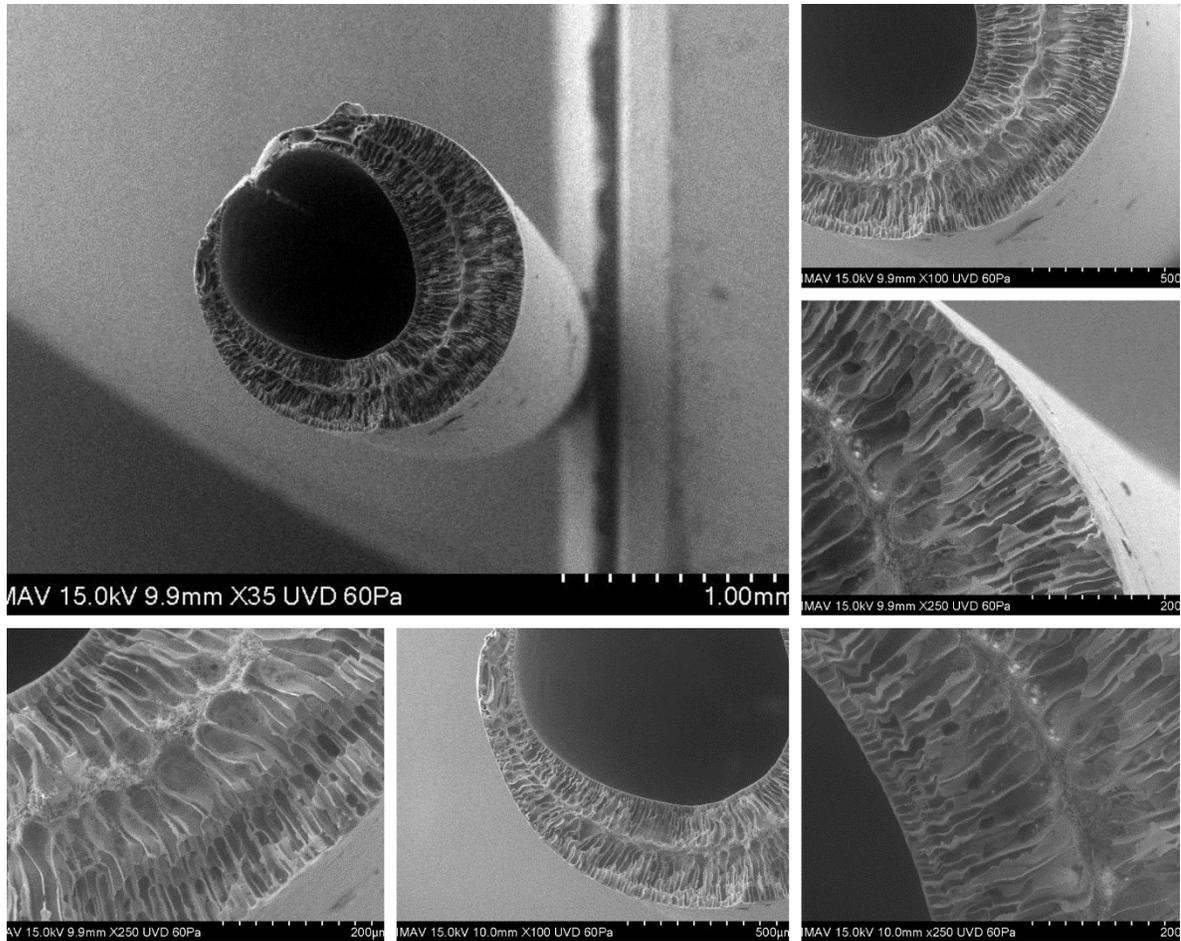


Figura 7.15 Micrografía (SEM) de diferentes secciones de la membrana Acetato/Diacetin/DMF (12.5/43.75/43.75).

Los macroespacios se definen como poros alargados en las membranas que abarcan la sección transversal empezando de la superficie de la membrana hasta el diámetro interno. Se caracterizan por reducir la resistencia al flujo y aumentar la permeabilidad de la membrana, pero también por debilitar la resistencia mecánica de las membranas, provocando el colapso de la estructura a una elevada presión transmembrana (Hołda & Vankelecom, 2015; D.-M. Wang et al., 2021b).

La estructura anisotrópica deseable en membranas de ultrafiltración, se presenta en los sistemas donde hay un demezclado rápido, es decir, que el polímero precipita y se forma una

película sólida muy rápidamente tras la inmersión en el baño de coagulación. Este tipo de desmezcla suele mostrar una subestructura muy porosa (con macroespacios uniformes y extendidos en forma de dedos, que permiten el paso de moléculas al extremo opuesto de la membrana) y capas de piel finamente porosas y delgadas en la capa activa de filtración, las cuales definen el peso molecular de corte y capacidad de retención de una membrana (Kahrs & Schwellenbach, 2020). Caso contrario en un demezclado lento, donde la precipitación es lenta y la membrana tarda mucho más en formarse, con estructura que tiene una capa superior relativamente densa y una subestructura de tipo esponja (Guillen et al., 2011). La tendencia a la demezcla rápida aumenta con el incremento de la miscibilidad mutua entre el disolvente y el no disolvente, y la cantidad de no disolvente que debe estar presente en una solución polimérica para inducir a la inversión de fases, denominado valor de coagulación. Además, la miscibilidad entre los solventes y el no solvente se caracteriza en términos de afinidad mutua, relacionado con su entalpía de mezcla (Hilal et al., 2015; D.-M. Wang et al., 2021b).

La aparición de los macroespacios puede explicarse, no solamente por la demezcla rápida, sino también por otros mecanismos, como los estados termodinámicos en un diagrama ternario de fases P-S-NS y las propiedades viscoelásticas de las soluciones (Drioli, 2016; D.-M. Wang et al., 2021b). En ese sentido, la aparición de macroespacios en la membrana de la Figura 7.14, pudieron haberse derivado por tres mecanismos de acuerdo con lo explicado por (Drioli, 2016; Hilal et al., 2015; Hołda & Vankelecom, 2015; D.-M. Wang et al., 2021b): la alta afinidad entre el Diacetin y el agua, lo cual concuerda con los estimados del modelo de los parámetros de solubilidad; por la separación vía nucleación y crecimiento (NG), el cual ocurre en la región metaestable entre las líneas binodal y espinodal, donde el transporte de masa es más rápido; por el tipo de polímero, donde en polímeros vítreos como el acetato de celulosa, se presenta desmezcla líquido-líquido; y por el comportamiento viscoelástico de la solución, donde tiempos bajos para la relajación de las cadenas poliméricas indican un comportamiento fluido, propiciándose un transporte de masa rápido entre el solvente y el no solvente. Esto concuerda con su bajo valor de tensión de fluencia ($\tau_0=2$) y por ser la mezcla que presenta menor comportamiento viscoelástico.

En estudios realizados por (M. A. Rasool & Vankelecom, 2019; Muhammad Azam Rasool & Vankelecom, 2021), donde utilizó diacetin y otros derivados del glicerol como solventes verdes, se obtuvieron estructuras con macroespacios. Los autores atribuyen la aparición de macroespacios a la presencia de otros disolventes como impurezas en el Diacetin y a la fuerte interacción en términos de (Ra, S- NS) entre el disolvente y el no solvente. Cabe señalar que la estructura de una membrana hecha con este sistema de solventes no se ha reportado en la literatura

En la Figura 7.16 se presenta la imagen trasversal de la membrana obtenida al añadir el aditivo PVP al 2% en la solución polimérica, se observa que no hay presencia de orificio concéntrico y una estructura asimétrica de la membrana.

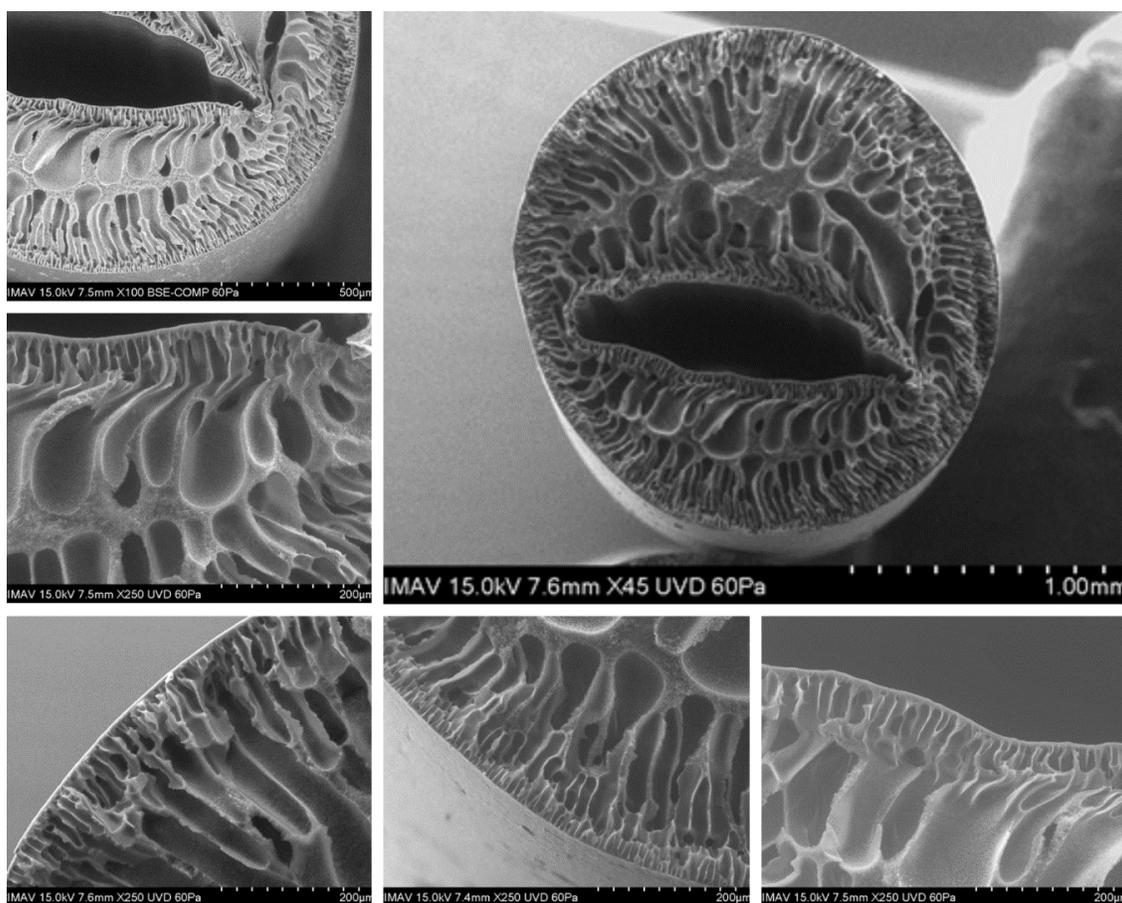


Figura 7.16. Micrografía (SEM) de diferentes secciones de la membrana Acetato/PVP /Diacetin/DMF (12.5/2/42.75/42.75).

La no formación del orificio concéntrico puede deberse a dos factores, el flujo de coagulante interno no fue el suficiente para introducirse entre el flujo de solución polimérica y, que la distancia de aire propuesta no fue la adecuada para la reorganización de las cadenas del aditivo y del polímero durante la elongación. En un estudio realizado por (He, 2017) reportan la variación del orificio interno y de las estructuras obtenidas utilizando aditivo PVP k30 (10,000 Da). Señalan que los factores de mayor importancia en el proceso de extrusión de membranas son: distancia de aire > composición de la solución polimérica > flujo de coagulante interno, por lo que en un estudio posterior sería preferible evaluar la variación de la distancia de aire y el peso molecular del aditivo PVP.

El tipo de estructura obtenida es asimétrica con extensión de poro del orificio interno hacia el centro de la membrana con anisotropía interrumpida por ensanchamiento de macros espacios y una capa porosa en la parte media de la sección transversal. Se observa que al añadir aditivo PVP en la solución polimérica induce a cambios en la morfología, al contrastarla con la membrana de la Figura 14. Este comportamiento se ha reportado en varios estudios como el realizado por (Rahimpour & Madaeni, 2007) para membranas de fibra hueca a partir de Ftalato de acetato de celulosa/Polietersulfona/DMAc/PVP mencionan que la adición en pequeñas cantidades de PVP (2%) induce a cambios en la morfología de membrana. Además, el efecto de aditivos en la mezcla polimérica es explicado en términos de la cinética de la inversión de fases y la estabilidad termodinámica del sistema P-S-NS. Relaciona el efecto del PVP en dos mecanismos posibles, uno atribuido a la inestabilidad termodinámica de la mezcla polimérica, donde la mayor fluencia del no solvente causada por la alta miscibilidad del PVP en el agua explica el agrandamiento de los macroespacios. El otro mecanismo es debido al aumento de la viscosidad, generado por la adición de un aditivo de alto peso molecular y que propicia la disminución de la transferencia de masa debido al entrelazamiento entre el polímero y el PVP, esto suprime la longitud de los macroespacios y es llamado obstáculo cinético (Guillen et al., 2011; D.-M. Wang et al., 2021b). En conclusión, en esta membrana hay aparición de macroespacios no definidos por la rápida precipitación de la mezcla polimérica y la aparición de estructura de esponja en el centro es por el aumento de la viscosidad de la mezcla polimérica generado de la adición del PVP, originando

disminución de la velocidad de precipitación en el centro de la membrana y la colisión de la extensión de poros en ambos sentidos de la membrana.

En la Figura 7.17 se presenta la imagen transversal de la membrana obtenida al añadir el aditivo PVP al 3% en la solución polimérica, se observa que no hay presencia de orificio concéntrico y una estructura asimétrica de la membrana. La no formación del orificio concéntrico puede deberse a las razones ya mencionadas para la mezcla con 2% de PVP.

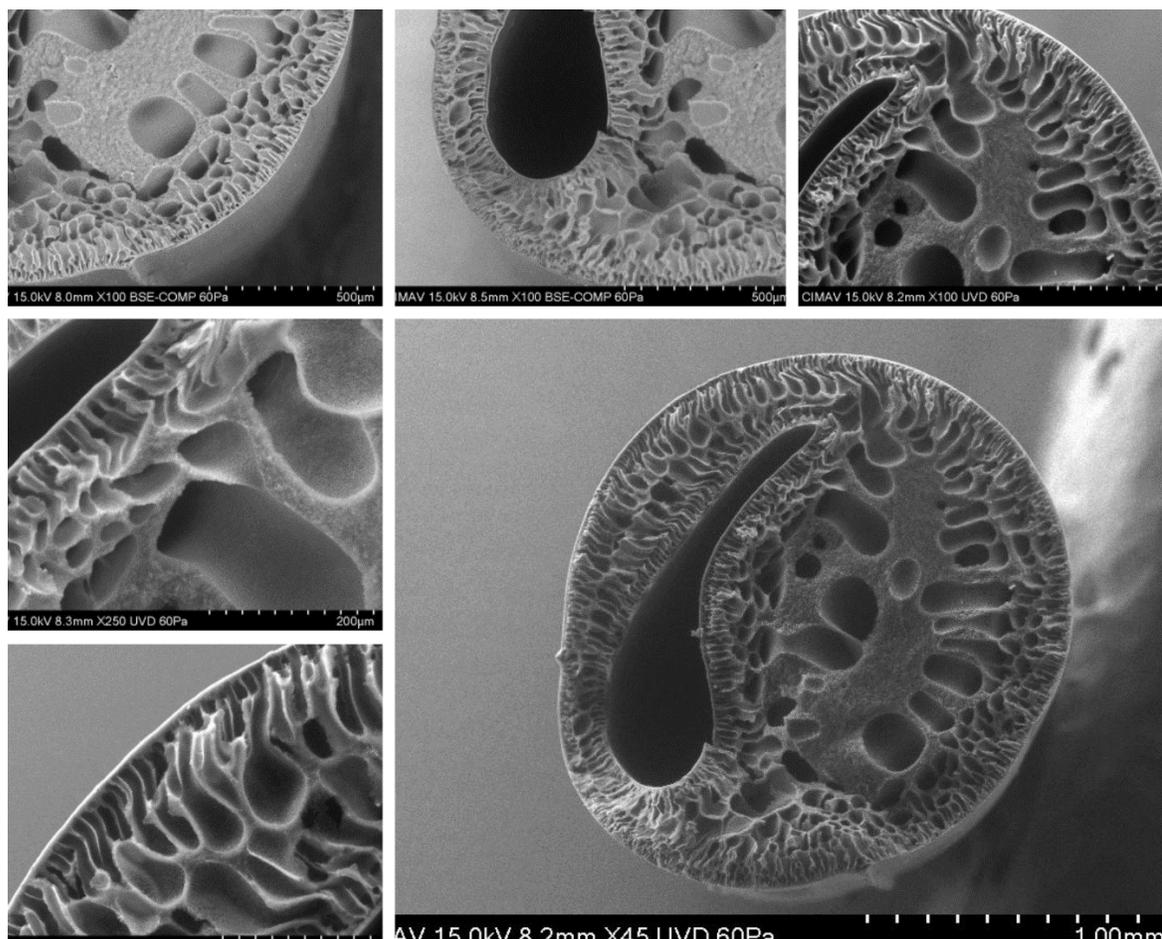


Figura 7.17. Micrografía (SEM) de diferentes secciones de la membrana Acetato/PVP /Diacetin/DMF (12.5/3/42.25/42.25).

El tipo de estructura obtenida es anisotrópica con extensión de poro del orificio interno hacia el centro de la membrana con anisotropía interrumpida por ensanchamiento y supresión de macroespacios por una capa porosa en la parte media de la sección transversal. Se observa que al incrementar la concentración de aditivo se presenta una supresión de los macroespacios por la aparición de estructura porosa en forma de esponja y la aparición de pronunciados agujeros en el centro de la membrana. (Arthanareeswaran & Kumar, 2010; Rahimpour & Madaeni, 2007) reportan que, al incrementar la concentración de PVP, la estructura de la membrana se cambia por un cambio en la forma de los macroespacios.

Además de los mecanismos de difusión que se abordaron en la discusión anterior, la influencia del peso molecular se hace más evidente al incrementar la concentración de PVP. (Hilal et al., 2015; D.-M. Wang et al., 2021b) mencionan que la adición de PVP puede funcionar como formador o reductor de poros, lo cual está relacionado con el desenredo de las cadenas del polímero y del aditivo. Además, el aditivo polimérico funciona más como un reductor de poros con el aumento del peso molecular, debido al obstáculo de la interdifusión aumentado por la concentración de aditivo y el desenredo de las cadenas entre el polímero y los aditivos.

Los mecanismos de difusión involucrados son los mismos que ya se mencionaron para la membrana anterior. Sin embargo, el aumento de la concentración de PVP está generando cambios en términos termodinámicos y cinéticos tal como lo mencionan (Hilal et al., 2015; D.-M. Wang et al., 2021b). Este cambio conduce a un transporte de masa más lento y presentarse dos mecanismos de formación, el de nucleación y crecimiento (NG) y la descomposición espinodal (SD), donde las estructuras se harán más gruesas, crecerán de forma bicontinua e incrementarán la conectividad de los poros durante el tiempo de gelificación, es decir el intervalo de tiempo entre el inicio del desmezclado y la solidificación de la solución polimérica. Además, la composición de la solución polimérica cercana a la composición binodal favorece la formación de estructuras esponjosas.

En conclusión, en esta membrana hay aparición de macroespacios no definidos por la rápida precipitación de la mezcla polimérica y la aparición de estructura de esponja en el centro es

por el aumento de la viscosidad de la mezcla polimérica generado por el aumento de la concentración del PVP, originando disminución de la velocidad de precipitación en el centro de la membrana y la colisión de la extensión de poros en ambos sentidos de la membrana.

En la Figura 7.18 se presenta la imagen transversal de la membrana obtenida al añadir el aditivo PEG al 2.5% en la solución polimérica. El tipo de estructura obtenida es asimétrica con extensión de poro del orificio interno hacia el centro de la membrana con anisotropía interrumpida por ensanchamiento de macros espacios y una capa porosa en la parte media. Además, hay un diámetro interno definido, pero no concéntrico, como en la membrana de la Figura 7.15.

Se observa que la adición de otro tipo de aditivo indujo a cambios morfológicos diferentes, comparando las estructuras de las membranas hechas con la mezcla polimérica base y con la adición del PVP.

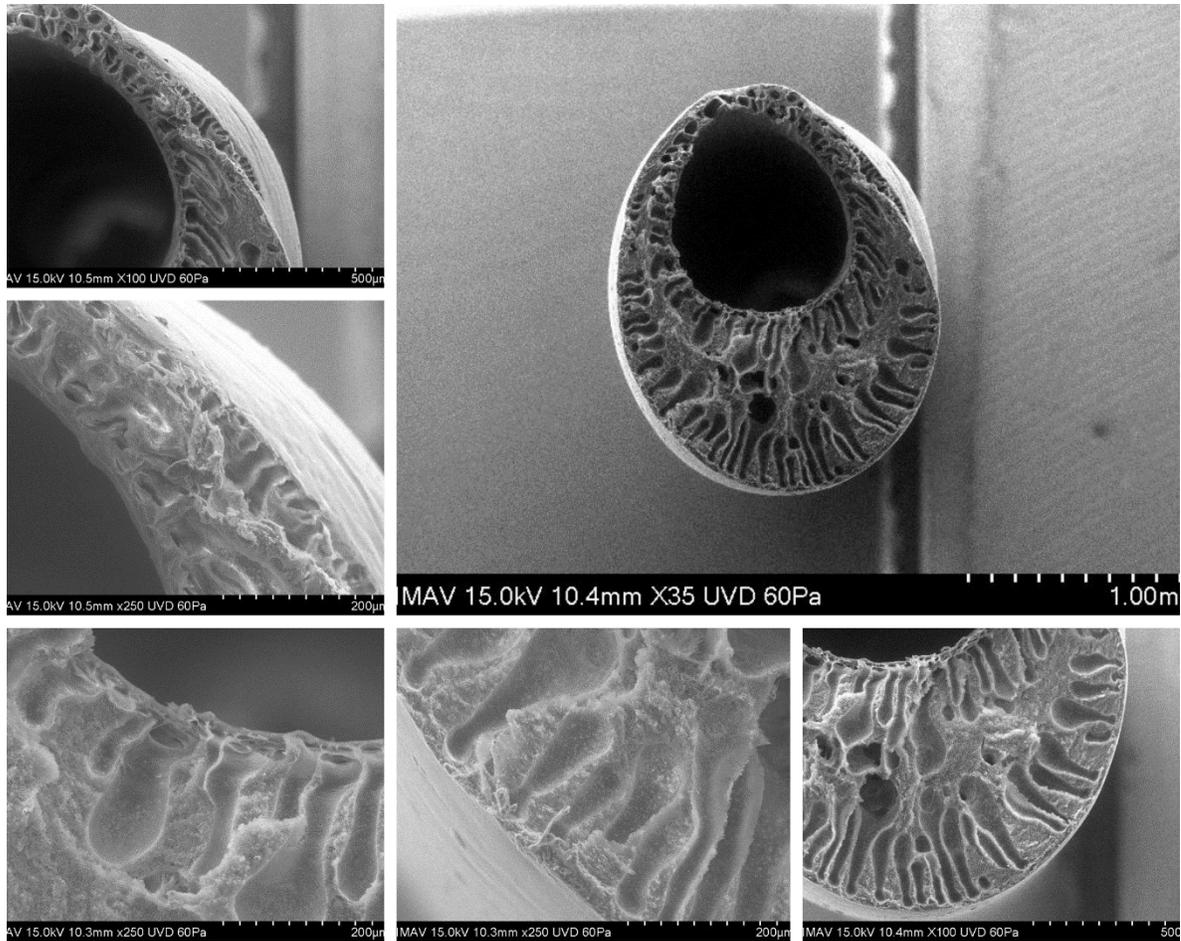


Figura 7.18. Micrografía (SEM) de diferentes secciones de la membrana Acetato/PEG /Diacetin/DMF (12.5/2.5/42.5/42.5).

Al igual que el PVP, los cambios morfológicos al añadir PEG son atribuidos a los mecanismos de difusión que se presentan en la mezcla polimérica y puede causar tanto inestabilidad termodinámica y cambios cinéticos de transferencia de masa. El ensanchamiento de los macroespacios de la membrana de la Figura 7.18 se puede atribuir a la inestabilidad termodinámica de la mezcla polimérica generada por la alta miscibilidad entre el PEG y el agua, tal como se explicó con PVP. Esto se respalda con el comportamiento reológico, ya que los valores de viscosidad y el comportamiento al flujo de las mezclas poliméricas hechas con PEG fue muy similar al de la mezcla polimérica base. Además, la aparición de macroespacios en la parte interna como externa muestran una rápida

transferencia de masa entre coagulante interno y externo, lo que concuerda con un comportamiento de demezcla rápida, tal como lo menciona (Guillen et al., 2011; D.-M. Wang et al., 2021b). Tanto las estructuras y el mecanismo de difusión concuerda con lo explicado por (Han et al., 2013) en membranas de Acetato de celulosa/ Acetato de carboximetilcelulosa (CMCA)/DMF/PEG 600, donde mencionan que el efecto de la inestabilidad termodinámica de la solución polimérica es más evidente que el efecto del aumento de la viscosidad de la solución polimérica, lo que facilita la formación de la estructura de macroespacios.

En la Figura 7.19 se presenta la imagen transversal de la membrana obtenida al añadir el aditivo PEG al 5% en la solución polimérica.

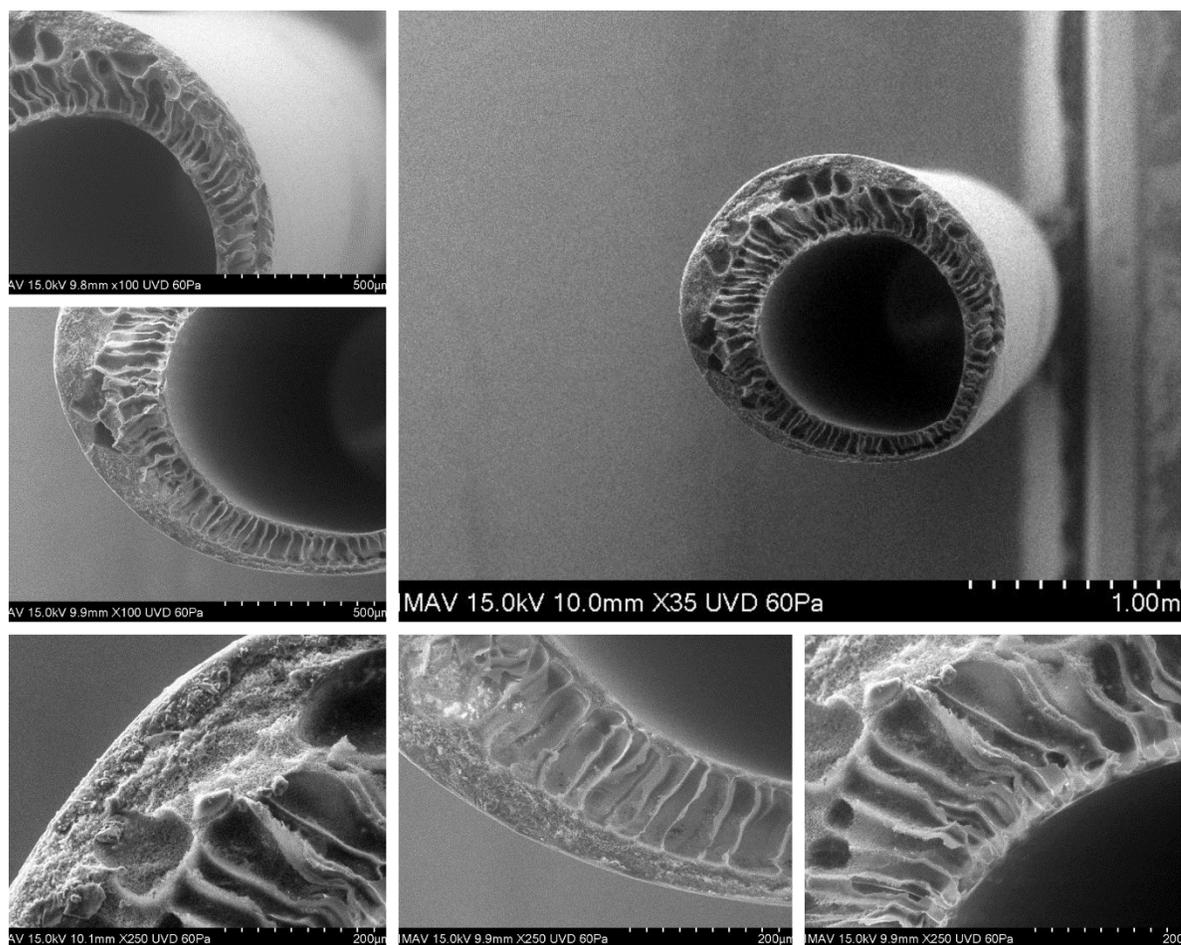


Figura 7.19. Micrografía (SEM) de diferentes secciones de la membrana Acetato/PEG /Diacetin/DMF (12.5/5/41.25/41.25).

El tipo de estructura obtenida es bicontinua con extensión de poro del orificio interno hacia el centro de la membrana con anisotropía interrumpida por supresión de macroespacios por una capa porosa en la pared externa de la membrana. Además, hay un diámetro interno definido, pero no concéntrico, como en la membrana de las Figuras 7.14. y 7.18.

La aparición de macroespacios de la superficie interna y la formación de una capa densa en la superficie externa puede atribuirse a los mecanismos derivados de la inestabilidad termodinámica de la mezcla polimérica y a la cinética de transferencia de masa. Los macroespacios de la superficie interna evidencian una demezcla rápida entre el coagulante interno y los solventes. La aparición de una superficie densa hacia la pared externa se hizo más evidente al incrementar la concentración de aditivo de 2.5 a 5% a pesar de que el aumento de la viscosidad de la mezcla no fue tan drástico. Este comportamiento se observó en un estudio realizado por (Wen Li Chou et al., 2007) en membranas de Acetato de celulosa/DMF/PEG 1k, 10k y 40 k, donde mencionan el efecto de la concentración de PEG y el peso molecular sobre la morfología y señalan a medida que se añade más PEG, el número de macrovoides desaparece gradualmente, independientemente del peso molecular del PEG y que el grosor de la membrana se incrementó.

En la Figura 7.20 se presenta la imagen transversal de la membrana obtenida al añadir los aditivos PEG al 2.5% y PVP al 2.5% en la solución polimérica. Se observa que no hay presencia de orificio concéntrico y una estructura asimétrica de la membrana. La no formación del orificio concéntrico puede deberse a las razones ya mencionadas para la mezcla con 2 y 3% de PVP.

El tipo de estructura obtenida es asimétrica con extensión de poro del orificio interno hacia el centro de la membrana con formación de macro espacios interrumpidos por una capa porosa en la parte media de la sección transversal.

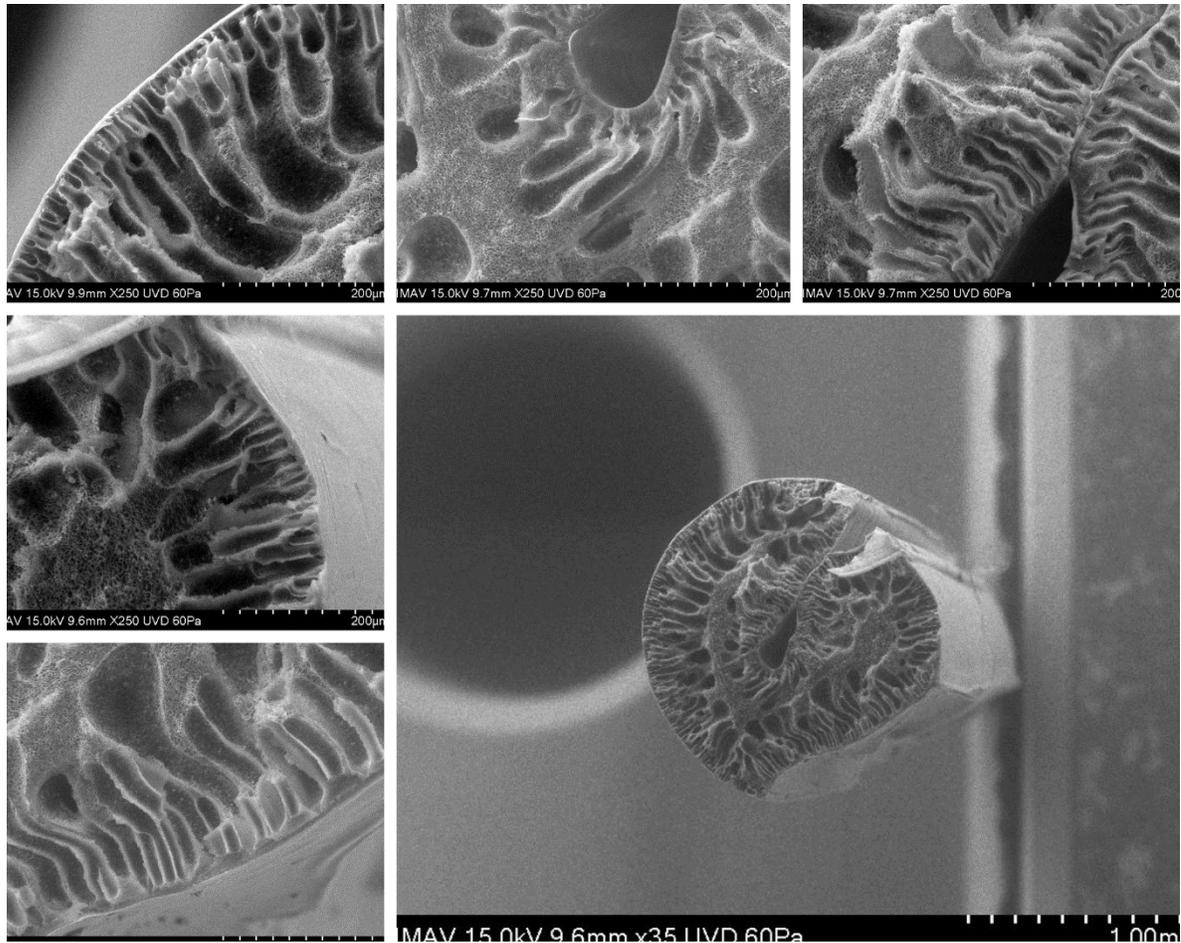


Figura 7.20. Micrografía (SEM) de diferentes secciones de la membrana Acetato/PVP /PEG/Diacetin/DMF (12.5/2.5/2.5/41.25/41.25).

Se observa que el agrandamiento de los macroespacios es más notorio de la pared externa hacia el centro de la membrana, en comparación con los del centro de la membrana que son más delgados y se ven suprimidos por la aparición de la capa porosa. La explicación de la morfología de la membrana se atribuye a los mecanismos derivados de la inestabilidad termodinámica de la mezcla polimérica, donde la alta afinidad entre los aditivos y el no solvente propicia a que los macroespacios se formen al introducir tanto coagulante interno como el coagulante externo.

De acuerdo con (Hilal et al., 2015), el análisis de un proceso NIPS presenta dificultades debido al número de interacciones que se presentan en el sistema P-S-NS y el efecto que tienen los diferentes parámetros involucrados. Entre ellos los parámetros relacionados a la composición de la mezcla polimérica (Tipo de polímero y aditivos, concentración, viscosidad, temperatura); al proceso de extrusión (temperatura, flujo de solución polimérica, diseño del extrusor, distancia de aire y humedad relativa); a la coagulación (temperatura, composición, flujo de coagulante interno) y a los postratamientos (químico, térmico y técnicas de secado).

De este estudio se concluye que los parámetros relacionados a la mezcla polimérica y los relacionados al proceso de extrusión (distancia de aire) fueron los que presentaron mayor efecto sobre la morfología de las membranas.

Los mecanismos relacionados a la inestabilidad termodinámica predominaron en todas las estructuras, y en algunos casos se hizo más evidente el mecanismo relacionado a la cinética de transferencia de masa debido al aumento de la viscosidad por el incremento de la concentración de los aditivos en las mezclas poliméricas.

Las estructuras obtenidas con la mezcla polimérica base y con el aditivo PEG al 5% resultaron interesantes. Sin embargo, falta por evaluar el rendimiento de filtración en términos de permeabilidad y capacidad de retención.

De lo anterior es posible sugerir que, para obtener la anisotropía deseada de las membranas a partir de este sistema de solventes, se unifiquen los pesos moleculares de los aditivos y que estos sean capaces de generar la inestabilidad termodinámica de la mezcla polimérica sin incrementar los valores de viscosidad que interfieran en la cinética de demezcla. Además de un estudio de la variación de las condiciones de operación que permitan obtener membranas con diámetros internos concéntricos a partir de una mezcla polimérica con viscosidad constante en la que se pueda generar el diámetro interno con la proporción adecuada para clasificarse como membrana de fibra hueca.

7.3.1 Evaluación de las propiedades reológicas de las mezclas poliméricas de agave

La demanda de creación de procesos y productos con mínimo impacto ambiental ha incrementado en los últimos años. Por esta razón, el sustituir total o parcialmente el uso de solventes tóxicos y elegir materiales de alto rendimiento con facilidad de reciclar es necesario en el área de tecnología de membranas (Huang et al., 2021). En este sentido, el estudio de nuevas fuentes de celulosa como la biomasa agrícola, representa una alternativa para desarrollar nuevos materiales funcionales y estudiar la viabilidad de su aplicación (Janaswamy et al., 2022; Vatanpour et al., 2022).

Recientemente se han hecho estudios para establecer metodologías que permitan el fraccionamiento y derivación de ésteres de celulosa a partir de biomasa de bagazo de agave como los realizados por (Soto-Salcido et al., 2018b, 2020), donde fabricaron membranas planas de ósmosis inversa, mediante la metodología evaporación-precipitación y obtuvieron casi un 99% de rechazo de cationes y aniones de agua. En este sentido, la inclusión de nuevos biopolímeros para fabricar membranas más amigables con el medio ambiente y que cumplan con el rendimiento de los materiales ya existentes en la industria conlleva el estudio de las propiedades reológicas para determinar su viabilidad de aplicación.

Con la finalidad de comparar el comportamiento reológico de los derivados acetilados de agave con respecto a las mezclas poliméricas a base de acetato de celulosa comercial, se prepararon soluciones poliméricas con monoacetato y diacetato de agave con y sin aditivo un aditivo polimérico a fin de conocer las propiedades viscoelásticas mediante el ensayo dinámico de barrido de frecuencia y el comportamiento al flujo. En el Cuadro 7.12 se muestra la matriz experimental del estudio reológico con derivados celulósicos del agave.

Cuadro 7.12 Matriz experimental para el estudio reológico de los derivados acetilados del bagazo de agave.

Composición	Solvente	Viscosidad (cP)
Monoacetato 12.5%	Di/DMF (50/50)	9.8307±0.00
Monoacetato 12.5%/PVP 10%	Di/DMF (50/50)	501±0.00
Diacetato 12.5%	Di/DMF (50/50)	321±0.05
Diacetato 12.5%/PVP 10%	Di/DMF (50/50)	13205±3.77

Los valores son la media ± desviación estándar (n=3).

En el cuadro anterior se muestran los resultados de viscosidad promedio de los derivados acetilados, donde se observa que las mezclas a base de monoacetato presentan valores de viscosidades hasta 500 veces menor y el diacetato es hasta 15 veces menor que la mezcla polimérica de acetato de celulosa comercial. A fin de incrementar la viscosidad de las mezclas de derivados de agave se optó por añadir el aditivo PVP, debido a que es el que más indujo al aumento de viscosidad en las mezclas con celulosa comercial. Se observa que el incremento de la viscosidad es de hasta 50 veces para monoacetato y de 40 veces para el caso de diacetato. Sin embargo, para el caso de monoacetato no se alcanza una viscosidad que esté dentro de los rangos evaluados para fabricar membranas de fibra hueca con acetato de celulosa comercial en el sistema de solventes estudiado y en el prototipo de extrusión instalado. En el caso del diacetato resultó interesante el efecto que tuvo la adición de aditivo PVP debido a que el valor de viscosidad se situó en los rangos determinados para fabricar membranas de fibra hueca en el prototipo de extrusión ensamblado.

Dado que es un material nuevo (Ver Anexo V), no hay evidencias científicas que permitan comparar el comportamiento que se está presentando con respecto a las viscosidades. Por eso resultó de importancia evaluar al material con pruebas reológicas, tal como se realizó para acetato de celulosa comercial.

Primero, se realizó un barrido de tensión dinámica para determinar el régimen visco elástico lineal (LVE) de las mezclas de monoacetato y diacetato, las cuales se evaluaron a diferentes porcentajes de deformación (3 y 6%) debido a que presentaron diferencias. Después se hizo

la prueba de barrido de frecuencia para monoacetato y diacetato con y sin aditivo PVP. Los resultados de las mezclas con monoacetatos se muestran en las Figuras 7.21 y 7.22 donde se presenta el comportamiento del módulo de almacenamiento (G') y módulo de pérdida (G'') en función de la frecuencia angular.

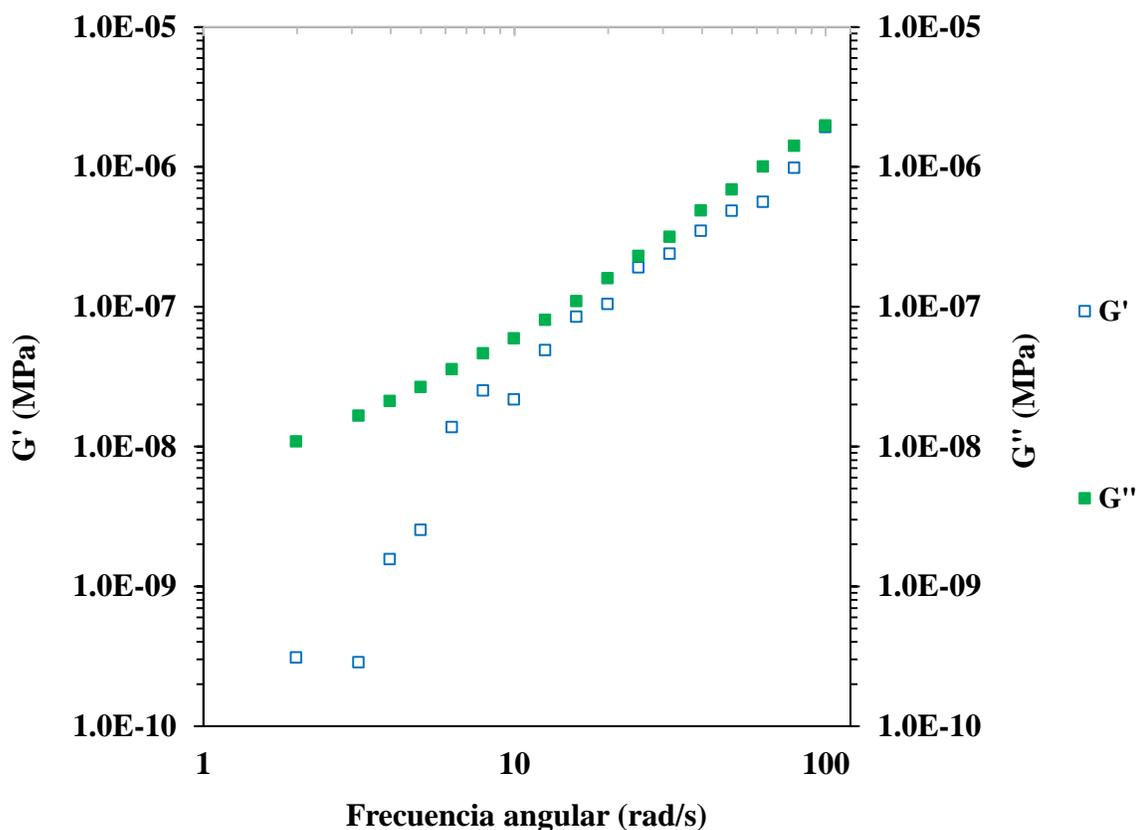


Figura 7.21. Reograma de la mezcla de monoacetato al 12.5%.
Módulo de almacenamiento G' (\square) y módulo de pérdida G'' (\blacksquare).

Se observa que las líneas de (G') y (G'') incrementan proporcionalmente con respecto a la frecuencia y no muestran un punto de cruce a pesar de tener una tendencia de acercamiento a una frecuencia de 50 rad/s. Por tanto, no hubo reticulación física, pero si un incremento en las interacciones intermoleculares por puentes de hidrógeno y fuerzas de van der Waals entre el sistema de solventes y las moléculas del monoacetato. Esto puede atribuirse a que el monoacetato no está del todo purificado y tiene presencia de celulosa, lignina y hemicelulosa,

entonces a determinada deformación se arreglan las cadenas de estos biopolímeros, formando agregados. Este comportamiento ha sido reportado en soluciones poliméricas para la producción de fibras a partir de biomasa de álamo híbrido (HP) y Acetato de 1-etil-3-metilimidazolio ([C2mim][OAc] (Nguyen et al., 2019).

La predominancia de ($G'' < G'$) mostró que la solución presenta y se comporta como un líquido, lo que quiere decir que una pequeña porción de monoacetato se colocó en los solventes (Brummer, 2006). Sin embargo, al compararse los valores de (G'') y (G') con respecto a los obtenidos para acetato de celulosa comercial fueron hasta 100 veces menores. Además, el valor de la componente elástica (G') está fuera de los valores de los polímeros en solución ($10 \cdot 10^4$ Pa) (Deshpande et al., 2010).

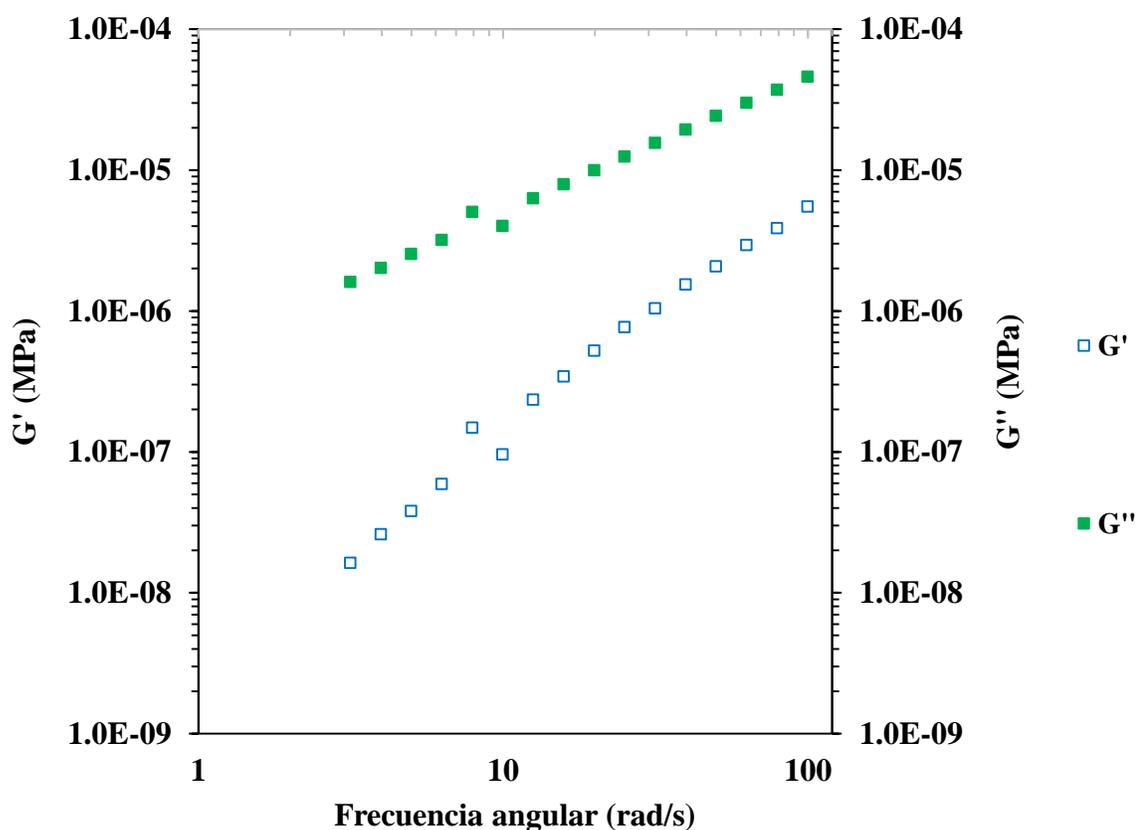


Figura 7.22. Reograma de la mezcla de monoacetato al 12.5%+10% PVP.
Módulo de almacenamiento G' (\square) y módulo de pérdida G'' (\blacksquare).

En la figura 7.22 se observa que las líneas de (G') y (G'') incrementan proporcionalmente con respecto a la frecuencia y no muestran un punto de cruce. Los valores de (G'') son mayores que (G') y muestra que la solución es un líquido, lo que quiere decir que una pequeña porción de monoacetato y el aditivo PVP se colocó en los solventes. Al compararla con la Figura 7.21, se observa que los valores de (G'') y (G') se incrementan 100 veces al añadir el PVP lo cual mejora su estabilidad y sus propiedades viscoelásticas debido a que no hay fricción entre las cadenas del PVP y el monoacetato.

También se observó la predominancia ($G'' > G'$), lo cual indicó que la solución tiene un comportamiento fluido, en términos de viscoelasticidad tal como lo menciona (Brummer, 2006). Al compararse los valores de (G'') y (G') con respecto a los obtenidos para acetato de celulosa comercial fueron hasta 100 veces menores aun añadiendo el PVP. El valor de la componente elástica (G') está en el rango mínimo de los valores de los polímeros en solución ($10-10^4$ Pa), prediciendo propiedades elásticas y débiles (Deshpande et al., 2010).

En las Figuras 7.23 y 7.24 se presenta el comportamiento del módulo de almacenamiento (G') y módulo de pérdida (G'') en función de la frecuencia angular de las mezclas poliméricas de diacetato de agave.

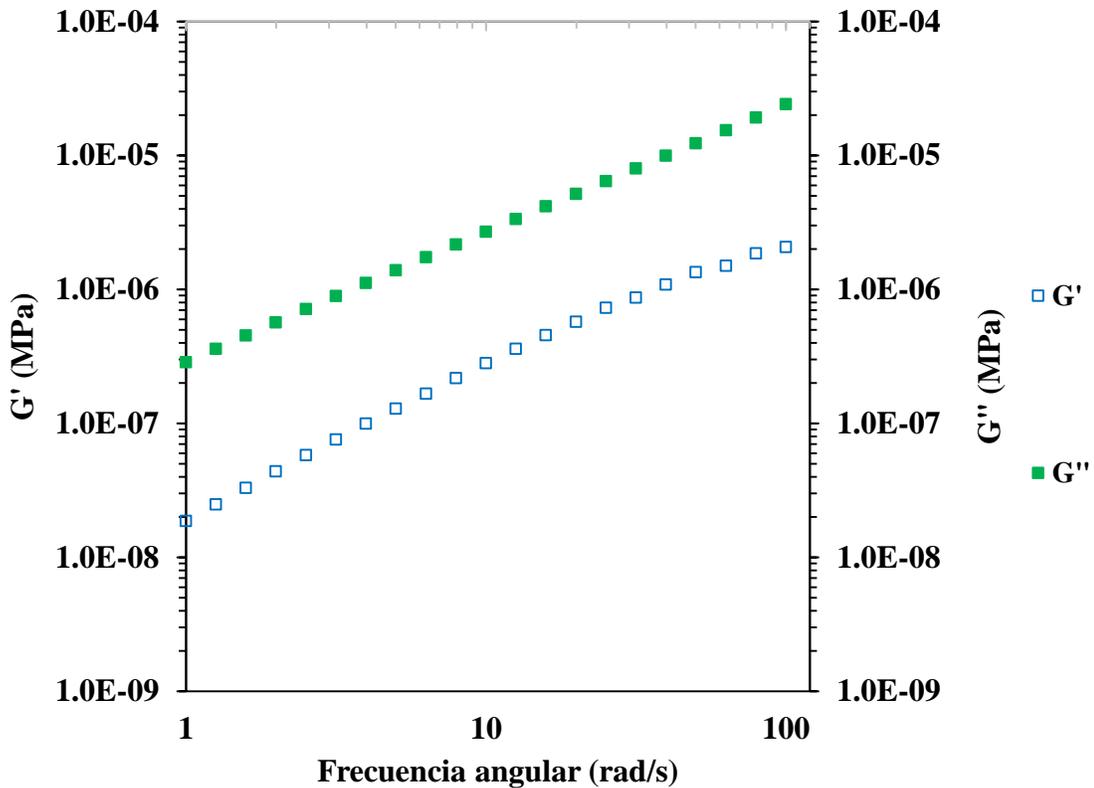


Figura 7.23. Reograma de la mezcla de diacetato al 12.5%.
Módulo de almacenamiento G' (\square) y módulo de pérdida G'' (\blacksquare).

Se observó que los valores de (G') y (G'') incrementaron proporcionalmente con respecto a la frecuencia, no muestran un punto de cruce y la predominancia de (G'') sobre (G') se mantiene estable. Comparando el comportamiento con respecto al de monoacetato, se observa que los valores de (G'') y (G') se incrementan 10 veces lo cual indica mejores propiedades viscoelásticas, incluso añadiendo el aditivo PVP en el monoacetato. Los valores de (G'') y (G') de la mezcla polimérica de acetato de celulosa son 10 veces mayores que los obtenidos para diacetato, lo cual indicó que resulta conveniente añadir el aditivo polimérico para igualar o incluso mejorar las propiedades viscoelásticas. El valor de la componente elástica (G') no se situó dentro del rango de valores de los polímeros en solución (10 - 10^4 Pa) (Deshpande et al., 2010).

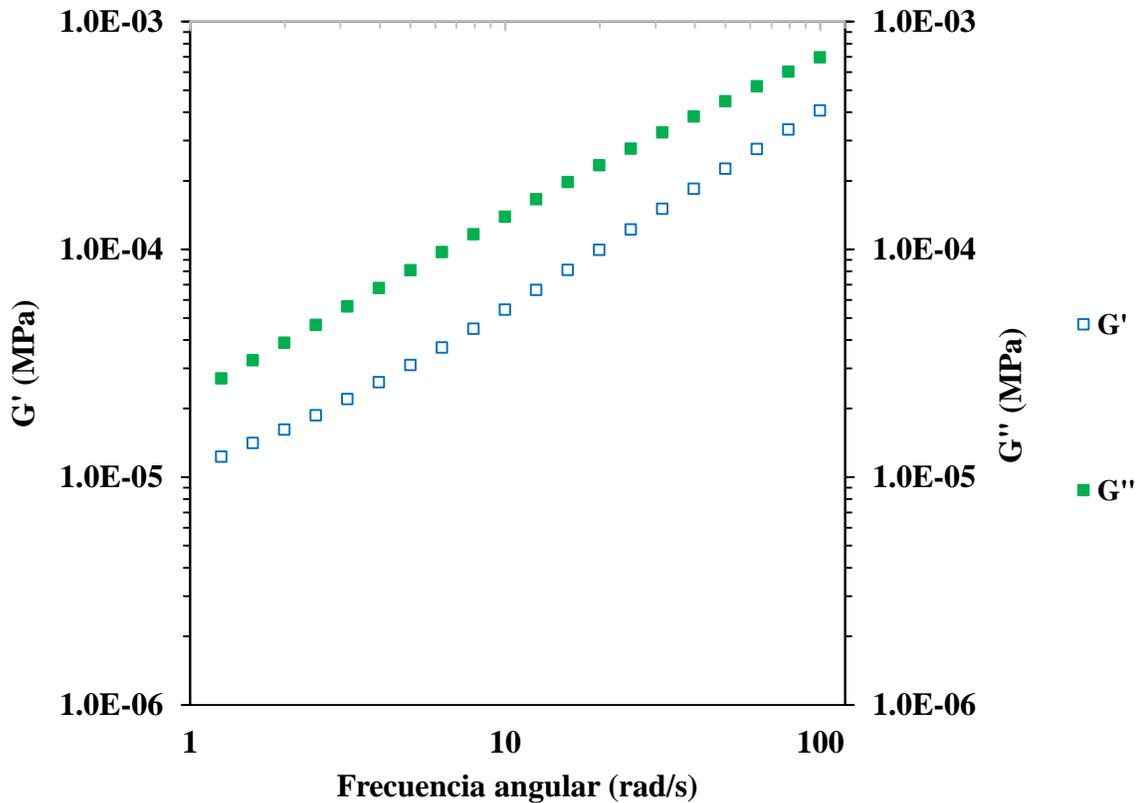


Figura 7.24. Reograma de la mezcla de diacetato al 12.5%+10% PVP.
Módulo de almacenamiento G' (\square) y módulo de pérdida G'' (\blacksquare).

En la figura 7.24 se observa que las líneas de (G') y (G'') incrementan proporcionalmente con respecto a la frecuencia y no muestran un punto de cruce. Los valores de (G'') son mayores que (G') y muestra que la solución es un líquido, lo que quiere decir que una pequeña porción de diacetato y el aditivo PVP se colocó en los solventes y que esta tendrá un comportamiento fluido. Al comparar los valores de (G'') y (G') de diacetato sin añadir aditivo, se observó que incrementaron hasta 10 veces al añadirse el PVP y con respecto al monoacetato hasta 100 veces más incluso con PVP, lo cual indicó que, de las 4 mezclas evaluadas, la que presenta un mejor comportamiento viscoelástico es la mezcla de diacetato con PVP.

También se observa la predominancia ($G'' > G'$), lo cual indica que la solución tiene un comportamiento viscoso como lo menciona (Brummer, 2006). El valor de la componente

elástica (G') está en el rango mínimo de los valores de los polímeros en solución ($10-10^4$ Pa) (Deshpande et al., 2010).

La presencia del PVP hizo que la solución fuera más concentrada, por tanto, se incrementaron los valores de G'' y G' debido a la fricción que se generó entre las cadenas del diacetato y el PVP.

De los experimentos oscilatorios para los derivados acetilados del bagazo de agave se concluye que, las mezclas a partir de Monoacetato/Diacetin/DMF sin y con aditivo PVP, no son adecuadas para la preparación de membranas de fibra hueca en términos de propiedades viscoelásticas. Las mezclas poliméricas con diacetato de agave presentaron mejores propiedades viscoelásticas y la adición de PVP mejora las propiedades de fluidez para el proceso de extrusión de membranas de fibra hueca. Sin embargo, como se reportó para las mezclas de acetato de celulosa en la sección anterior sobre el aumento drástico de la viscosidad al aumentar la concentración de PVP, se sugiere hacer el ajuste de composiciones tanto de polímero base y añadir este u otro aditivo en concentraciones entre 2.5 y 5%. Esto es para que, en el proceso de inversión de fases inducidas por no disolventes, el agente no disolvente y precipitante (agua) entre de manera adecuada al sistema, y que el aditivo pueda propiciar la inestabilidad termodinámica del sistema sin aumentar drásticamente la viscosidad, para generar estructuras anisotrópicas adecuadas para un proceso de Ultrafiltración.

Al igual que en acetato de celulosa comercial, se determinó estudiar las propiedades de flujo de las mezclas de derivados acetilados del bagazo de agave. Se realizaron las pruebas de esfuerzo y viscosidad con respecto a la velocidad de corte. Los resultados de las pruebas de comportamiento al flujo se presentan en las Figuras 7.25-7.26.

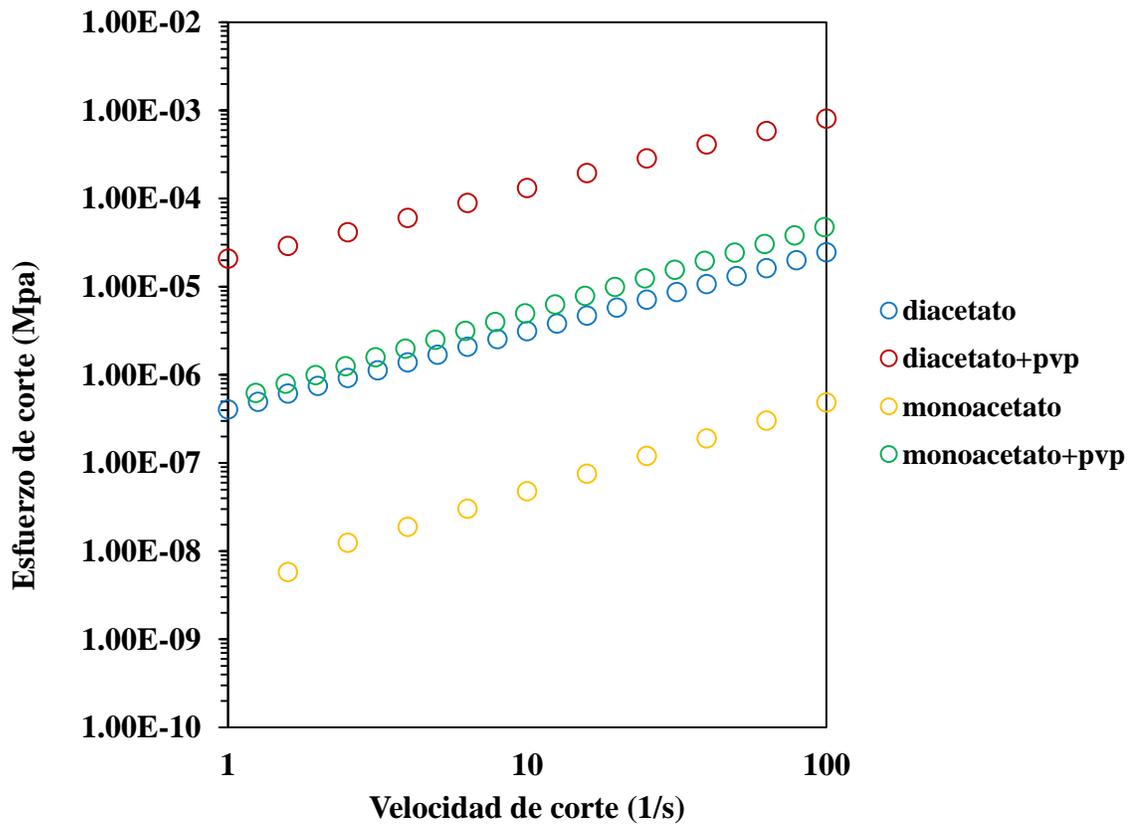


Figura 7.25. Gráfico de esfuerzo de corte vs velocidad de corte de las mezclas de mono y diacetato al 12.5% con y sin aditivo.

Se observa que el esfuerzo de corte aumenta de manera proporcional con respecto a la velocidad de corte, lo cual indicó que las mezclas poliméricas presentan comportamientos no newtonianos como los polímeros en solución (Deshpande et al., 2010). Sin embargo, esto debe confirmarse con el comportamiento de la viscosidad con respecto a la velocidad de corte y los valores de las constantes del modelo de Herschel Bulkley, los cuales se presentan en el Cuadro 7.13.

Cuadro 7.13 Valores de los parámetros del modelo de Herschel-Bulkley para las mezclas de derivados acetilados del bagazo de agave.

Composición	τ_0 (Pa)	K (Pa.s)ⁿ	n	R²
Monoacetato 12.5%	0.0010±0.00	0.004±0.56	1.02±0.14	0.9999±0.00
Monoacetato 12.5%/PVP 10%	0.0117±0.00	2.937±0.78	0.6868±0.02	0.9975±0.00
Diacetato 12.5%	0.0168±0.00	0.392±6.50	0.8980±0.21	0.9999±0.02
Diacetato 12.5%/PVP 10%	4.719±0.00	62.15±0.09	0.5442±0.05	0.9840±0.04

Los valores son la media ± desviación estándar (n=3).

Los valores de τ_0 indicaron que todas las mezclas poliméricas presentan una tensión crítica que aumenta de manera casi proporcional con respecto al aumento de la concentración de aditivo PVP, tal como sucedió en las mezclas de acetato de celulosa comercial. Los valores de n, indicaron un comportamiento de ley de potencia por adelgazamiento ($n < 1$) para casi todas las mezclas, a excepción de la hecha con monoacetato ($n = 1.02$), de acuerdo con lo mencionado por (Osswald & Rudolph, 2014). Además, se observó variación en los parámetros K y n al añadir PVP. Indicando que las mezclas son más adelgazantes al añadir el aditivo PVP. Esto concuerda con lo analizado para las mezclas con acetato de celulosa comercial, donde al añadirse el PVP incrementa el enredo entre las cadenas poliméricas y al aplicarles un esfuerzo, estas se van relajando y reacomodando, propiciando un adelgazamiento de la solución.

Se realizó el estudio de comportamiento al flujo para ver la relación entre la viscosidad y esfuerzo de corte con respecto a la velocidad de corte y para determinar el tipo de fluido (Newtoniano o No Newtoniano). En las Figuras 7.26 y 7.27 se muestra la relación entre la viscosidad aparente con respecto a la velocidad de corte para el monoacetato y diacetato.

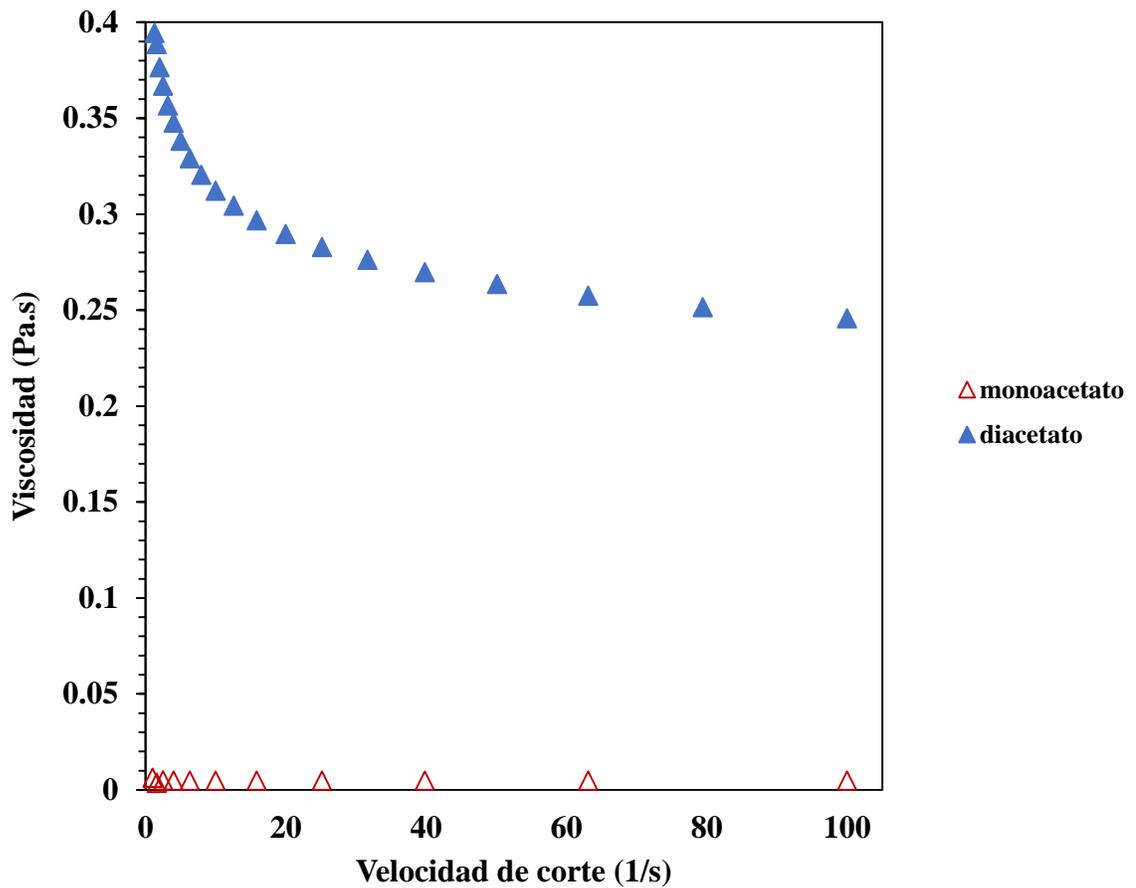


Figura 7.26. Gráfico de viscosidad vs velocidad de corte de las mezclas de con biopolímeros de agave al 12.5%.

Se observa que la mezcla de diacetato presenta comportamiento adelgazante, es decir, que la viscosidad es dependiente del esfuerzo de corte. Cuya dependencia se debe a una variación en la estructura del fluido, cuando hay un cambio de velocidad de deformación (Tadros, 2013). Esto quiere decir que hay un aumento de la alineación, orientación y desenredo de las cadenas moleculares de los acetatos por el incremento en velocidad de cizallamiento tal como sucedió con algunas de las mezclas de acetato de celulosa comercial (Keerl & Scheibel, 2014) y las mezclas evaluadas en este trabajo. Además, se observó que la mezcla de monoacetato presenta una viscosidad muy baja y un comportamiento newtoniano ($n=1.02$).

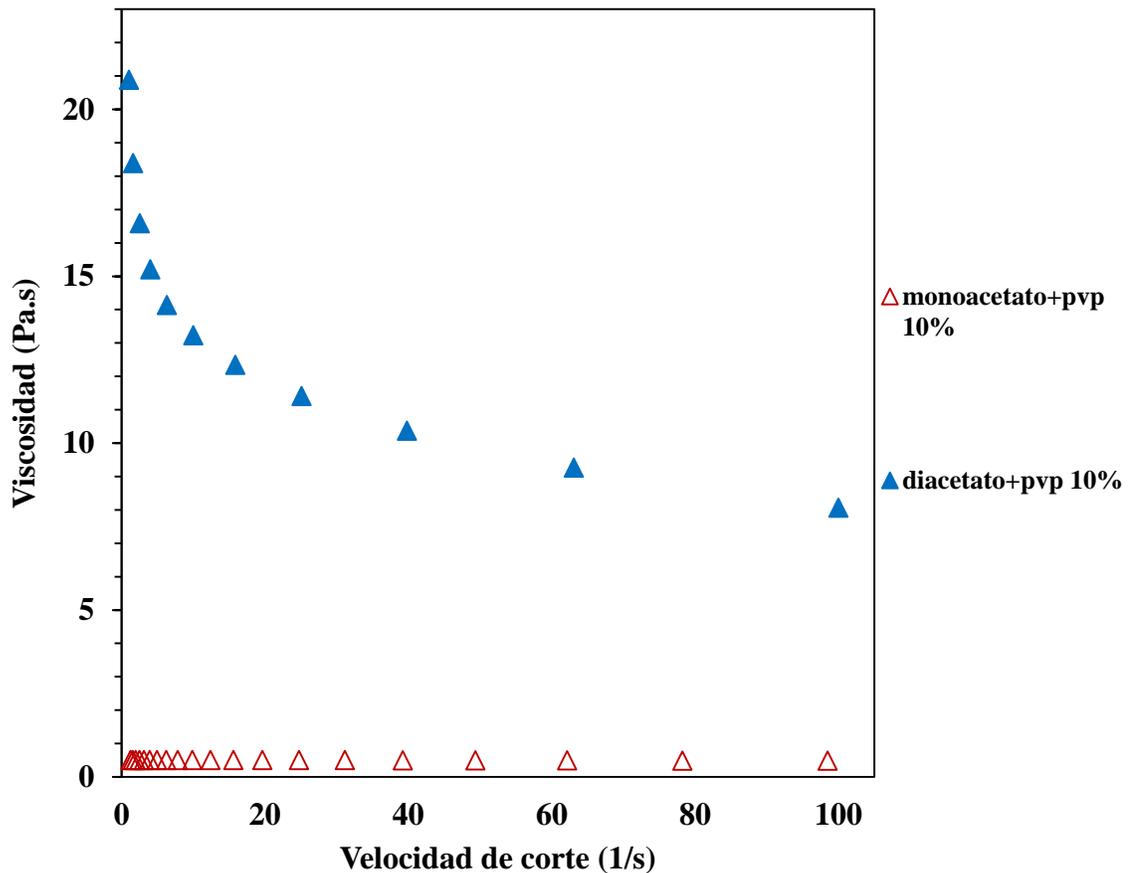


Figura 7.27. Gráfico de viscosidad vs velocidad de corte de las mezclas con biopolímeros de agave al 12.5%+10% de aditivo.

Se observa que la mezcla de diacetato al añadir el aditivo presenta un comportamiento más adelgazante que sin la presencia del PVP, además se incrementó la viscosidad. Esto quiere decir que hubo un aumento de la alineación, orientación y desenredo de las cadenas moleculares del diacetato y el PVP por el incremento en velocidad de cizallamiento tal como sucedió con algunas de las mezclas de acetato de celulosa comercial (Keerl & Scheibel, 2014) y en las mezclas de esta investigación. Además, se observó que la mezcla de monoacetato presentó un comportamiento muy similar a la mezcla sin añadirle PVP.

De las pruebas de flujo se concluye que el diacetato de agave es el biopolímero que puede ser empleado para la extrusión de membranas poliméricas siempre y cuando se le añada un aditivo polimérico en la proporción adecuada que aumente la viscosidad de la solución y se sitúe dentro de los rangos de operación del prototipo de extrusión diseñado en este trabajo.

CAPITULO 8. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

CAPÍTULO 8. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

Se seleccionaron los solventes poliméricos Diacetin como solvente verde y DMF como solvente convencional, en base al modelo de parámetros de solubilidad de Hildebrand y Hansen (HSP). Se demostró que tanto individualmente como en mezclas, los solventes seleccionados son capaces de solubilizar al acetato de celulosa comercial y que la mezcla de solventes es necesaria para producir la inversión de fases del tipo instantánea.

Se logró el diseño y ensamble de un prototipo de extrusión de membranas poliméricas fibra hueca, con capacidad de acoplar sonda ultrasónica en el extrusor y en el tanque de coagulación de las membranas, a fin de acelerar la inversión de fases y lograr estructuras para aplicaciones específicas.

El sistema Acetato/Diacetin/DMF/PEG o PVP no presenta reticulación, por lo que es adecuado en términos de propiedades viscoelásticas. El tipo de fluido de las mezclas son plásticos de Bingham y presentan comportamientos de ley de potencia adelgazantes, adecuados para un proceso de extrusión de membranas.

De acuerdo con los datos de viscosidad y perfiles reológicos, el rango de viscosidades de 4000 a 14000 cP, permite obtener membranas de fibra hueca con dimensiones adecuadas y permitió determinar los rangos de operación (Presión, espacio de aire, flujo de coagulante interno) para el nuevo prototipo de extrusión.

El análisis morfológico mostró que el aditivo PEG propició inestabilidad termodinámica de las mezclas poliméricas y el aditivo PVP generó cambios en la cinética de transferencia de masa, y que las membranas elaboradas con 12.5% de polímero y el aditivo PEG 10 kDa (2.5 y 5%) presentaron mejores estructuras y características físicas.

El análisis reológico de los biopolímeros del agave mostró que el diacetato de agave presenta mejores propiedades viscoelásticas y de flujo que el monoacetato, y que estas se mejoran al añadir un aditivo polimérico.

RECOMENDACIONES

Evaluar el comportamiento (permeabilidad al agua y capacidad de retención) de las membranas obtenidas a fin de verificar el efecto de los aditivos.

En el prototipo de extrusión se necesita una mejora en el suministro de coagulante interno que permita variar de manera más controlada el flujo. Además de buscar otra forma de bombear la solución polimérica, ya que el nitrógeno propició a que se baje la temperatura del sistema.

Realizar una optimización de los parámetros de operación (Flujo de coagulante interno, espacio de aire, presión de extrusión y temperatura de baño coagulante) del sistema que permita deducir las mejores condiciones para la obtención de membranas físicamente uniformes.

Incrementar la concentración de polímero base, unificar pesos moleculares de aditivos poliméricos y evaluar mediante análisis reológico su comportamiento a fin de mejorar las propiedades viscoelásticas que permitan predecir membranas con buena resistencia mecánica.

Evaluar otros aditivos poliméricos que permita inducir inestabilidad termodinámica sin incrementar la viscosidad, a fin de obtener estructuras anisotrópicas uniformes.

Realizar un estudio amplio de las propiedades reológicas de los biopolímeros del agave utilizando solo solvente verde, con la adición de aditivos poliméricos de diferentes pesos moleculares y en diferentes proporciones.

Evaluar el uso de ultrasonido tanto en el extrusor como en baño coagulante y analizar el efecto que se tiene sobre la estructura de las membranas y el rendimiento.

CAPITULO 9. REFERENCIAS

CAPÍTULO 9. REFERENCIAS

- Abdullah, N., Rahman, M. A., Othman, M. H. D., Jaafar, J., & Ismail, A. F. (2018). Membranes and Membrane Processes: Fundamentals. In *Current Trends and Future Developments on (Bio-) Membranes: Photocatalytic Membranes and Photocatalytic Membrane Reactors*. Elsevier Inc. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-813549-5.00002-5>
- Ahmad, A. L., Otitoju, T. A., & Ooi, B. S. (2019). Hollow fiber (HF) membrane fabrication: A review on the effects of solution spinning conditions on morphology and performance. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 70, 35–50. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2018.10.005>
- Al-nuaimi, L. O. H. (2010). *Fabrication of polymeric hollow fiber membrane for the production of safe drinking water*.
- Anastas, P., & Eghbali, N. (2010). *Green Chemistry: Principles and Practice*. 301–312. <https://doi.org/10.1039/b918763b>
- Arthanareeswaran, G., & Kumar, S. A. (2010). Effect of additives concentration on performance of cellulose acetate and polyethersulfone blend membranes. *Journal of Porous Materials*, 17(5), 515–522. <https://doi.org/10.1007/s10934-009-9319-y>
- Awanis Hashim, N., Liu, F., Moghareh Abed, M. R., & Li, K. (2012). Chemistry in spinning solutions: Surface modification of PVDF membranes during phase inversion. *Journal of Membrane Science*, 415–416, 399–411. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2012.05.024>
- Bruggen, B. Van Der. (2016). Encyclopedia of Membranes. In *Encyclopedia of Membranes* (Issue 2004). <https://doi.org/10.1007/978-3-662-44324-8>
- Brummer, X. (2006). *Essentials of cosmetics and food emulsions*.
- Castro-Muñoz, R., Boczkaj, G., Gontarek, E., Cassano, A., & Fíla, V. (2020). Membrane technologies assisting plant-based and agro-food by-products processing: A comprehensive review. *Trends in Food Science and Technology*, 95(November 2019), 219–232. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2019.12.003>
- Castro-Muñoz, R., Conidi, C., & Cassano, A. (2019). Membrane-based technologies for meeting the recovery of biologically active compounds from foods and their by-

- products. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 59(18), 2927–2948. <https://doi.org/10.1080/10408398.2018.1478796>
- Chou, W. L., & Yang, M. C. (2005). Effect of take-up speed on physical properties and permeation performance of cellulose acetate hollow fibers. *Journal of Membrane Science*, 250(1–2), 259–267. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2004.10.030>
- Chou, Wen Li, Yu, D. G., Yang, M. C., & Jou, C. H. (2007). Effect of molecular weight and concentration of PEG additives on morphology and permeation performance of cellulose acetate hollow fibers. *Separation and Purification Technology*, 57(2), 209–219. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2007.04.005>
- Ciencia y desarrollo. (n.d.). CyD. Retrieved January 5, 2021, from <https://www.cyd.conacyt.gob.mx/?p=articulo&id=287>
- Cui, Z. F., Jiang, Y., & Field, R. W. (2010). Fundamentals of Pressure-Driven Membrane Separation Processes. In *Membrane Technology* (First Edit). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/B978-1-85617-632-3.00001-X>
- De Vicente, J. (2012). *Viscoelasticity: From Theory to Biological Applications*. IntechOpen. <https://books.google.es/books?id=EhSeDwAAQBAJ>
- Deshpande, A. P., Krishnan, J. M., & Kumar, P. B. S. (2010). Rheology of complex fluids. In *Rheology of Complex Fluids*. <https://doi.org/10.1007/978-1-4419-6494-6>
- Dong, X., Lu, D., Harris, T. A. L., & Escobar, I. C. (2021). Polymers and solvents used in membrane fabrication: A review focusing on sustainable membrane development. *Membranes*, 11(5). <https://doi.org/10.3390/membranes11050309>
- Drioli, E. (2016). Encyclopedia of Membranes. In *Encyclopedia of Membranes*. <https://doi.org/10.1007/978-3-662-44324-8>
- El Aferni, A., Guettari, M., Kamli, M., Tajouri, T., & Ponton, A. (2020). A structural study of a polymer-surfactant system in dilute and entangled regime: Effect of high concentrations of surfactant and polymer molecular weight. *Journal of Molecular Structure*, 1199, 127052. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2019.127052>
- Espino, E., Cakir, M., Domenek, S., Román-Gutiérrez, A. D., Belgacem, N., & Bras, J. (2014). Isolation and characterization of cellulose nanocrystals from industrial by-products of Agave tequilana and barley. *Industrial Crops and Products*, 62, 552–559. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2014.09.017>

- Feng, Y., & Chung, T.-S. (2021a). Fabrication and applications of polyethersulfone hollow fiber membranes. In *Hollow Fiber Membranes* (pp. 315–332). Elsevier Inc. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-821876-1.00012-3>
- Feng, Y., & Chung, T.-S. (2021b). Fabrication and applications of polyethersulfone hollow fiber membranes. In *Hollow Fiber Membranes*. Elsevier Inc. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-821876-1.00012-3>
- Feng, Y., Han, G., Chung, T. S., Weber, M., Widjojo, N., & Maletzko, C. (2017). Effects of polyethylene glycol on membrane formation and properties of hydrophilic sulfonated polyphenylenesulfone (sPPSU) membranes. *Journal of Membrane Science*, 531(November 2016), 27–35. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2017.02.040>
- Ferrarezi, M. M. F., Rodrigues, G. V., Felisberti, M. I., & Gonçalves, M. D. C. (2013). Investigation of cellulose acetate viscoelastic properties in different solvents and microstructure. *European Polymer Journal*, 49(9), 2730–2737. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2013.06.007>
- Figoli, A., & Criscuoli, A. (2017). *Green Chemistry and Sustainable Technology Sustainable Membrane Technology for Water and Wastewater Treatment*.
- Frommer, M. A., & Messalem, R. M. (1973). Mechanism of Membrane Formation. VI. Convective Flows and Large Void Formation during Membrane Precipitation. *Industrial and Engineering Chemistry Product Research and Development*, 12(4), 328–333. <https://doi.org/10.1021/i360048a015>
- Galiano, F., Briceño, K., Marino, T., Molino, A., Christensen, K. V., & Figoli, A. (2018). Advances in biopolymer-based membrane preparation and applications. *Journal of Membrane Science*, 564(July), 562–586. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2018.07.059>
- Gebru, K. A., & Das, C. (2017). Effects of solubility parameter differences among PEG, PVP and CA on the preparation of ultrafiltration membranes: Impacts of solvents and additives on morphology, permeability and fouling performances. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 25(7), 911–923. <https://doi.org/10.1016/j.cjche.2016.11.017>
- George, K. E. (2009). Non-Newtonian fluid mechanics and polymer rheology. *Advances in Polymer Processing*, 13–46. <https://doi.org/10.1533/9781845696429.1.13>
- Ghasemi, S. M., & Mohammadi, N. (2013). The prediction of polymeric membrane characteristics prepared via nonsolvent induced phase separation by the apparent

- coagulation time. *Polymer*, 54(17), 4675–4685.
<https://doi.org/10.1016/j.polymer.2013.06.046>
- Guillen, G. R., Pan, Y., Li, M., & Hoek, E. M. V. (2011). Preparation and characterization of membranes formed by nonsolvent induced phase separation: A review. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 50(7), 3798–3817. <https://doi.org/10.1021/ie101928r>
- Han, B., Zhang, D., Shao, Z., Kong, L., & Lv, S. (2013). Preparation and characterization of cellulose acetate/carboxymethyl cellulose acetate blend ultrafiltration membranes. *Desalination*, 311, 80–89. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2012.11.002>
- Hansen, C. M. (2007). Hansen solubility parameters: A user's handbook: Second edition. In *Hansen Solubility Parameters: A Users Handbook, Second Edition*. <https://doi.org/10.1201/9781420006834>
- Haward, S. J., Sharma, V., Butts, C. P., McKinley, G. H., & Rahatekar, S. S. (2012). Shear and extensional rheology of cellulose/ionic liquid solutions. *Biomacromolecules*, 13(5), 1688–1699. <https://doi.org/10.1021/bm300407q>
- He, X. (2017). Fabrication of defect-free cellulose acetate hollow fibers by optimization of spinning parameters. In *Membranes* (Vol. 7, Issue 2, pp. 1–9). <https://doi.org/10.3390/membranes7020027>
- Heinze, T., & El Seoud, O. A. (2018). *Cellulose Derivatives Synthesis, Structure, and Properties*.
- Hernández-Ortiz, J. C., & Vivaldo-Lima, E. (2013). Crosslinking. In *Handbook of Polymer Synthesis, Characterization, and Processing* (pp. 187–204). John Wiley & Sons, Inc. <https://doi.org/10.1002/9781118480793.ch9>
- Hilal, N., Fauzi, A., & Wright, C. J. (2015). *Membrane fabrication* (L. Taylor & Francis Group (ed.)).
- Hilal, N., Ismail, A. F., Matsuura, T., & Oatley-Radcliffe, D. (2017). Membrane Characterization. In *Membrane Characterization*. https://doi.org/10.1007/978-0-387-78991-0_6
- Hołda, A. K., & Vankelecom, I. F. J. (2015). Understanding and guiding the phase inversion process for synthesis of solvent resistant nanofiltration membranes. *Journal of Applied Polymer Science*, 132(27), 1–17. <https://doi.org/10.1002/app.42130>
- Huang, Y., Xiao, C., Huang, Q., Liu, H., & Zhao, J. (2021). Progress on polymeric hollow

- fiber membrane preparation technique from the perspective of green and sustainable development. *Chemical Engineering Journal*, 403(399), 126295. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.126295>
- Huerta-Cardoso, O., Durazo-Cardenas, I., Longhurst, P., Simms, N. J., & Encinas-Oropesa, A. (2020). Fabrication of agave tequilana bagasse/PLA composite and preliminary mechanical properties assessment. *Industrial Crops and Products*, 152(April), 112523. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2020.112523>
- Ianniruberto, G. (2015). Introduction on Polymer Rheology. In *Reference Module in Chemistry, Molecular Sciences and Chemical Engineering* (pp. 1–12). Elsevier Inc. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-409547-2.11228-4>
- Idris, A., Ismail, A. F., Gordeyev, S. A., & Shilton, S. J. (2003). Rheology assessment of cellulose acetate spinning solution and its influence on reverse osmosis hollow fiber membrane performance. *Polymer Testing*, 22(3), 319–325. [https://doi.org/10.1016/S0142-9418\(02\)00107-1](https://doi.org/10.1016/S0142-9418(02)00107-1)
- Ioan, S., Necula, A. M., Stoica, I., Olaru, N., & Olaru, L. (2010). Influence of casting solution characteristics on cellulose acetate membranes: Rheology and atomic force microscopy. *International Journal of Polymer Analysis and Characterization*, 15(3), 166–181. <https://doi.org/10.1080/10236661003671736>
- Janaswamy, S., Yadav, M. P., Hoque, M., Bhattarai, S., & Ahmed, S. (2022). Cellulosic fraction from agricultural biomass as a viable alternative for plastics and plastic products. *Industrial Crops and Products*, 179(February), 114692. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2022.114692>
- Jerold, M., Arockiasamy, S., Sivasubramanian, V., & Techniques, M. (2020). *Bioprocess Engineering for Bioremediation Valorization and Management*.
- Jiang, S., & Ladewig, B. P. (2020). Green synthesis of polymeric membranes: Recent advances and future prospects. *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*, 21, 1–8. <https://doi.org/10.1016/j.cogsc.2019.07.002>
- Julio, C., & Vivaldo-lima, E. (2013). *Handbook of Polymer Synthesis, Characterization, and Processing* (E. Saldívar-Guerra & E. Vivaldo-Lima (eds.)). John Wiley & Sons, Inc. <https://doi.org/10.1002/9781118480793>
- Kahrs, C., & Schwellenbach, J. (2020). Membrane formation via non-solvent induced phase

- separation using sustainable solvents: A comparative study. *Polymer*, 186, 122071. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2019.122071>
- Karuppasamy, S., Krishnan, S., & Karunanithi, B. (2021). Assessment of the flow behavior of power-law fluids in spinnerets. *Chemical Engineering Research and Design*, 176, 134–145. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2021.09.029>
- Kaur, G., Sharma, A., & Banerjee, B. (2018). Ultrasound and Ionic Liquid: An Ideal Combination for Organic Transformations. *ChemistrySelect*, 3(19), 5283–5295. <https://doi.org/10.1002/slct.201800326>
- Keerl, D., & Scheibel, T. (2014). Rheological characterization of silk solutions. *Green Materials*, 2(1), 11–23. <https://doi.org/10.1680/gmat.13.00009>
- Khulbe, K. C, Feng, C.Y, Matsuura, T. (2008). *Synthetic Polymeric Membranes*.
- Khulbe, K. C., & Matsuura, T. (2021). *Nanotechnology in Membrane Processes*.
- Kim, D. L., Le, N. L., & Nunes, S. P. (2016). The effects of a co-solvent on fabrication of cellulose acetate membranes from solutions in 1-ethyl-3-methylimidazolium acetate. *Journal of Membrane Science*, 520, 540–549. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2016.08.015>
- Kim, D., & Nunes, S. P. (2021). Green solvents for membrane manufacture: Recent trends and perspectives. *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*, 28, 100427. <https://doi.org/10.1016/j.cogsc.2020.100427>
- Koltzenburg, S., Maskos, M., & Nuyken, O. (2017). Polymer Chemistry. In *Electrospinning for Tissue Regeneration*. Springer Berlin Heidelberg. <https://doi.org/10.1007/978-3-662-49279-6>
- Ladewig, B., & Al-Shaeli, M. N. Z. (2017). *Membrane Characterization Techniques*. 131–150. https://doi.org/10.1007/978-981-10-2014-8_5
- Lan, W., Liu, C. F., Yue, F. X., Sun, R. C., & Kennedy, J. F. (2011). Ultrasound-assisted dissolution of cellulose in ionic liquid. *Carbohydrate Polymers*, 86(2), 672–677. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2011.05.013>
- Lei, L., Lindbråthen, A., Sandru, M., Gutierrez, M. T. G., Zhang, X., Hillestad, M., & He, X. (2018). Spinning cellulose hollow fibers using 1-ethyl-3-methylimidazolium acetate-dimethylsulfoxide co-solvent. *Polymers*, 10(9), 1–11. <https://doi.org/10.3390/polym10090972>

- Li, X. L., Zhu, L. P., Zhu, B. K., & Xu, Y. Y. (2011). High-flux and anti-fouling cellulose nanofiltration membranes prepared via phase inversion with ionic liquid as solvent. *Separation and Purification Technology*, 83(1), 66–73. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2011.09.012>
- Malik, A., Masood, F., & Ahmad, S. (2014). Food processing: Strategies for quality assessment, a broad perspective. In *Food Engineering Series*. https://doi.org/10.1007/978-1-4939-1378-7_1
- Malkin, A. Y., Semakov, A. V., Skvortsov, I. Y., Zatonkikh, P., Kulichikhin, V. G., Subbotin, A. V., & Semenov, A. N. (2017). Spinnability of Dilute Polymer Solutions. *Macromolecules*, 50(20), 8231–8244. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.7b00687>
- Maros, H., & Juniar, S. (2007). *Encyclopedic Dictionary of Polymers* (J. W. Gooch (ed.)). Springer New York. <https://doi.org/10.1007/978-0-387-30160-0>
- Martín, J., Díaz-Montaña, E. J., & Asuero, A. G. (2018). Recovery of Anthocyanins Using Membrane Technologies: A Review. *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, 48(3), 143–175. <https://doi.org/10.1080/10408347.2017.1411249>
- Mazinani, S., Darvishmanesh, S., Ehsanzadeh, A., & Van der Bruggen, B. (2017). Phase separation analysis of Extem/solvent/non-solvent systems and relation with membrane morphology. *Journal of Membrane Science*, 526(December 2016), 301–314. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2016.12.031>
- Müllen, K. (2020). Encyclopedia of Polymeric Nanomaterials. In *Encyclopedia of Polymeric Nanomaterials*. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-36199-9>
- Nguyen, N. A., Kim, K., Bowland, C. C., Keum, J. K., Kearney, L. T., André, N., Labbé, N., & Naskar, A. K. (2019). A fundamental understanding of whole biomass dissolution in ionic liquid for regeneration of fiber by solution-spinning. *Green Chemistry*, 21(16), 4354–4367. <https://doi.org/10.1039/c9gc00774a>
- O'Brien, C. P. (2021). A perspective on the application of operando characterization to probe the structure, performance, and dynamics of membranes under realistic operating conditions. *Journal of Membrane Science*, 619(June 2020), 118751. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2020.118751>
- Olsson, C., & Westman, G. (2013). Wet spinning of cellulose from ionic liquid solutions- viscometry and mechanical performance. *Journal of Applied Polymer Science*, 127(6),

- 4542–4548. <https://doi.org/10.1002/app.38064>
- Ortiz-Basurto, R. I. (2005). *Estudio de las Condiciones de Preparación de Membranas de Fibra Hueca y su Rendimiento en el Proceso de Ultrafiltración*. Instituto Tecnológico de Veracruz.
- Osswald, T., & Rudolph, N. (2014). Polymer Rheology. In *Journal of Applied Polymer Science* (Vol. 5, Issue 14). Carl Hanser Verlag GmbH & Co. KG. <https://doi.org/10.3139/9781569905234>
- Peng, N. (2021). Spinneret design. In *Hollow Fiber Membranes*. Elsevier Inc. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-821876-1.00020-2>
- Peng, N., Widjojo, N., Sukitpaneenit, P., Teoh, M. M., Lipscomb, G. G., Chung, T. S., & Lai, J. Y. (2012). Evolution of polymeric hollow fibers as sustainable technologies: Past, present, and future. *Progress in Polymer Science*, 37(10), 1401–1424. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2012.01.001>
- Peters, D. (1996). Ultrasound in materials chemistry. *Journal of Materials Chemistry*, 6(10), 1605–1618. <https://doi.org/10.1039/jm9960601605>
- Prézélus, F., Chabni, D., Barna, L., Guigui, C., & Remigy, J. C. (2019). A metrics-based approach to preparing sustainable membranes: Application to ultrafiltration. *Green Chemistry*, 21(16), 4457–4469. <https://doi.org/10.1039/c9gc01178a>
- Purchas, D. B., & Sutherland, K. (2002). CHAPTER 8 - Membranes. In D. B. Purchas & K. Sutherland (Eds.), *Handbook of Filter Media (Second Edition)* (Second Edi, pp. 307–364). Elsevier Science. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/B978-185617375-9/50009-2>
- Qu, T., Pan, K., Li, L., Liang, B., Wang, L., & Cao, B. (2014). Influence of ultrasonication conditions on the structure and performance of poly(vinylidene fluoride) membranes prepared by the phase inversion method. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 53(19), 8228–8234. <https://doi.org/10.1021/ie5012905>
- Rahimpour, A., & Madaeni, S. S. (2007). Polyethersulfone (PES)/cellulose acetate phthalate (CAP) blend ultrafiltration membranes: Preparation, morphology, performance and antifouling properties. *Journal of Membrane Science*, 305(1–2), 299–312. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2007.08.030>
- Rasool, M. A., & Vankelecom, I. F. J. (2019). Use of γ -valerolactone and glycerol derivatives

- as bio-based renewable solvents for membrane preparation. *Green Chemistry*, 21(5), 1054–1064. <https://doi.org/10.1039/c8gc03652g>
- Rasool, Muhammad Azam, Pescarmona, P. P., & Vankelecom, I. F. J. (2019). Applicability of organic carbonates as green solvents for membrane preparation [Research-article]. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, 7(16), 13774–13785. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.9b01507>
- Rasool, Muhammad Azam, & Vankelecom, I. F. J. (2021). Preparation of full-bio-based nanofiltration membranes. *Journal of Membrane Science*, 618(April 2020), 118674. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2020.118674>
- Rodríguez, R., Alcantar, E. G., Iñiguez, G., Zamora, F., García, P. M., Ruiz, M. A., & Salcedo, E. (2010). Caracterización física y química de sustratos agrícolas a partir de bagazo de agave tequilero. *Interciencia*, 35(7), 515–520.
- Roth, P. J., & Theato, P. (2016). Polymer Analogous Reactions. In *Reference Module in Materials Science and Materials Engineering* (Issue July 2015). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-803581-8.01420-x>
- Ruaan, R. C., Chang, T., & Wang, D. M. (1999). Selection criteria for solvent and coagulation medium in view of macrovoid formation in the wet phase inversion process. *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics*, 37(13), 1495–1502. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1099-0488\(19990701\)37:13<1495::AID-POLB15>3.0.CO;2-O](https://doi.org/10.1002/(SICI)1099-0488(19990701)37:13<1495::AID-POLB15>3.0.CO;2-O)
- Saljoughi, E., Amirilargani, M., & Mohammadi, T. (2010). Effect of PEG additive and coagulation bath temperature on the morphology, permeability and thermal/chemical stability of asymmetric CA membranes. *Desalination*, 262(1–3), 72–78. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2010.05.046>
- Saucedo-Luna, J., Castro-Montoya, A. J., Rico, J. L., & Campos-García, J. (2010). Optimización de hidrólisis ácida de bagazo de Agave tequilana Weber. *Revista Mexicana de Ingeniería Química*, 9(1), 91–97.
- Selvamuthukumar, M. (2020). Applications of Membrane Technology for Food Processing Industries. In *Applications of Membrane Technology for Food Processing Industries*. <https://doi.org/10.1201/9780429276408>
- Solís Carvajal, C. A., Vélez Pasos, C. A., & Ramírez-Navas, J. S. (2017). Tecnología de

- membranas: Ultrafiltración. *Entre Ciencia e Ingeniería*, 11(22), 26. <https://doi.org/10.31908/19098367.3546>
- Soroko, I., Lopes, M. P., & Livingston, A. (2011). The effect of membrane formation parameters on performance of polyimide membranes for organic solvent nanofiltration (OSN): Part A. Effect of polymer/solvent/non-solvent system choice. *Journal of Membrane Science*, 381(1–2), 152–162. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2011.07.027>
- Soto-Salcido, L. A., Anugwom, I., Ballinas-Casarrubias, L., Mänttari, M., & Kallioinen, M. (2020). NADES-based fractionation of biomass to produce raw material for the preparation of cellulose acetates. *Cellulose*, 27(12), 6831–6848. <https://doi.org/10.1007/s10570-020-03251-1>
- Soto-Salcido, L. A., González-Sánchez, G., Rocha-Gutierrez, B., Peralta-Perez, R., Zavala-Díaz, F. J., & Ballinas-Casarrubias, L. (2018a). Preparation, characterization and performance of acetylated cellulignin membranes obtained by green methods from biomass. *Desalination*, 430(December 2017), 186–196. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2017.12.017>
- Soto-Salcido, L. A., González-Sánchez, G., Rocha-Gutierrez, B., Peralta-Perez, R., Zavala-Díaz, F. J., & Ballinas-Casarrubias, L. (2018b). Preparation, characterization and performance of acetylated cellulignin membranes obtained by green methods from biomass. *Desalination*, 430(July 2017), 186–196. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2017.12.017>
- Strathmann, H., Giorno, L., Piacentini, E., & Drioli, E. (2017). Basic Aspects in Polymeric Membrane Preparation. In *Comprehensive Membrane Science and Engineering* (Vol. 1). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-409547-2.12235-8>
- Tadros, T. (2013). Encyclopedia of Colloid and Interface Science. In *Encyclopedia of Colloid and Interface Science*. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-20665-8>
- Tao, M. M., Liu, F., & Xue, L. X. (2013). Poly(vinylidene fluoride) membranes by an ultrasound assisted phase inversion method. *Ultrasonics Sonochemistry*, 20(1), 232–238. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2012.08.013>
- Torrestiana-Sanchez, B., Ortiz-Basurto, R. I., & Brito-De La Fuente, E. (1999). Effect of nonsolvents on properties of spinning solutions and polyethersulfone hollow fiber ultrafiltration membranes. *Journal of Membrane Science*, 152(1), 19–28.

[https://doi.org/10.1016/S0376-7388\(98\)00172-0](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(98)00172-0)

- Vatanpour, V., Pasaoglu, M. E., Barzegar, H., Teber, O. O., Kaya, R., Bastug, M., Khataee, A., & Koyuncu, I. (2022). Cellulose acetate in fabrication of polymeric membranes: A review. *Chemosphere*, 295(November 2021). <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.133914>
- Wang, D.-M., Venault, A., & Lai, J.-Y. (2021a). Fundamentals of nonsolvent-induced phase separation. In *Hollow Fiber Membranes*. Elsevier Inc. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-821876-1.00009-3>
- Wang, D.-M., Venault, A., & Lai, J.-Y. (2021b). Fundamentals of nonsolvent-induced phase separation. In *Hollow Fiber Membranes* (pp. 13–56). Elsevier Inc. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-821876-1.00009-3>
- Wang, H. H., Jung, J. T., Kim, J. F., Kim, S., Drioli, E., & Lee, Y. M. (2019). A novel green solvent alternative for polymeric membrane preparation via nonsolvent-induced phase separation (NIPS). *Journal of Membrane Science*, 574, 44–54. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2018.12.051>
- Wang, X., Majzoobi, M., & Farahnaky, A. (2020). Ultrasound-assisted modification of functional properties and biological activity of biopolymers: A review. *Ultrasonics Sonochemistry*, 65(December 2019). <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2020.105057>
- Wankat, P. C. (2008). *Ingeniería de los procesos de separación Segunda edición* (R. Fuerte-Rivera (ed.); 2nd ed.). Pearson educación de México, S.A. de C.V.
- Widjojo, N., Chung, T. S., Arifin, D. Y., Weber, M., & Warzelhan, V. (2010). Elimination of die swell and instability in hollow fiber spinning process of hyperbranched polyethersulfone (HPES) via novel spinneret designs and precise spinning conditions. *Chemical Engineering Journal*, 163(1–2), 143–153. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2010.07.048>
- Xia, Q. C., Liu, M. L., Cao, X. L., Wang, Y., Xing, W., & Sun, S. P. (2018). Structure design and applications of dual-layer polymeric membranes. *Journal of Membrane Science*, 562(April), 85–111. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2018.05.033>
- Xing, D. Y., Peng, N., & Chung, T. S. (2010). Formation of cellulose acetate membranes via phase inversion using ionic liquid, [BMIM]SCN, As the solvent. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 49(18), 8761–8769.

<https://doi.org/10.1021/ie1007085>

- Xing, D. Y., Peng, N., & Chung, T. S. (2011). Investigation of unique interactions between cellulose acetate and ionic liquid [EMIM]SCN, and their influences on hollow fiber ultrafiltration membranes. *Journal of Membrane Science*, 380(1–2), 87–97. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2011.06.032>
- Yadav, P., Ismail, N., Essalhi, M., Tysklind, M., Athanassiadis, D., & Tavajohi, N. (2021). Assessment of the environmental impact of polymeric membrane production. *Journal of Membrane Science*, 622(December 2020), 118987. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2020.118987>

CAPÍTULO 10. ANEXOS

CAPÍTULO 10. ANEXOS

Anexo I

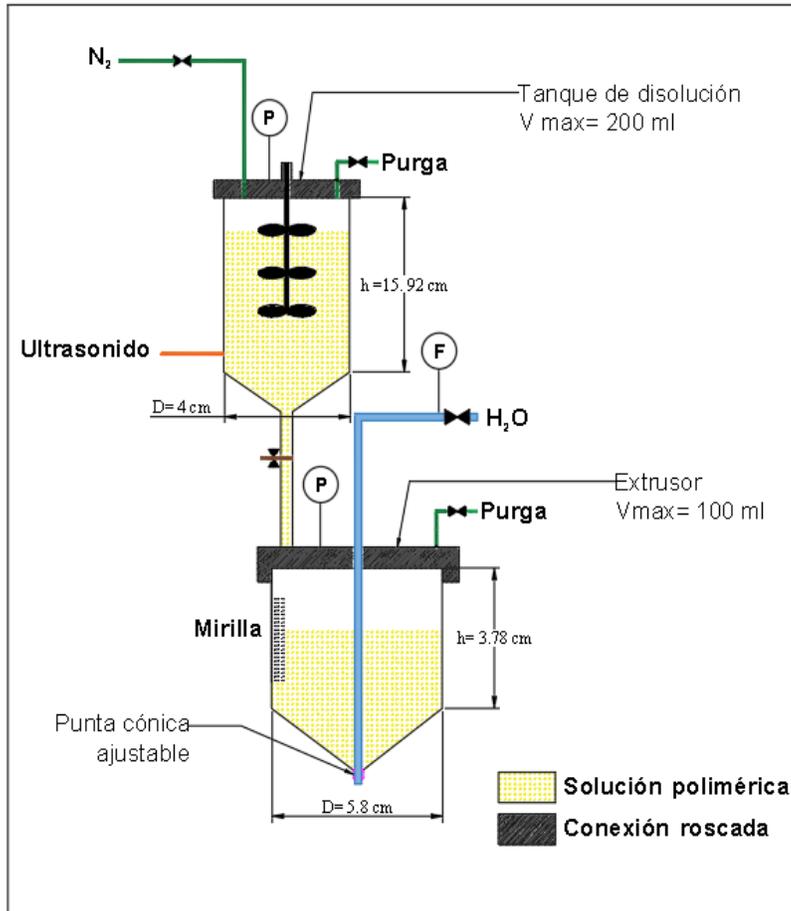


Figura A-1. Diseño I del extrusor.

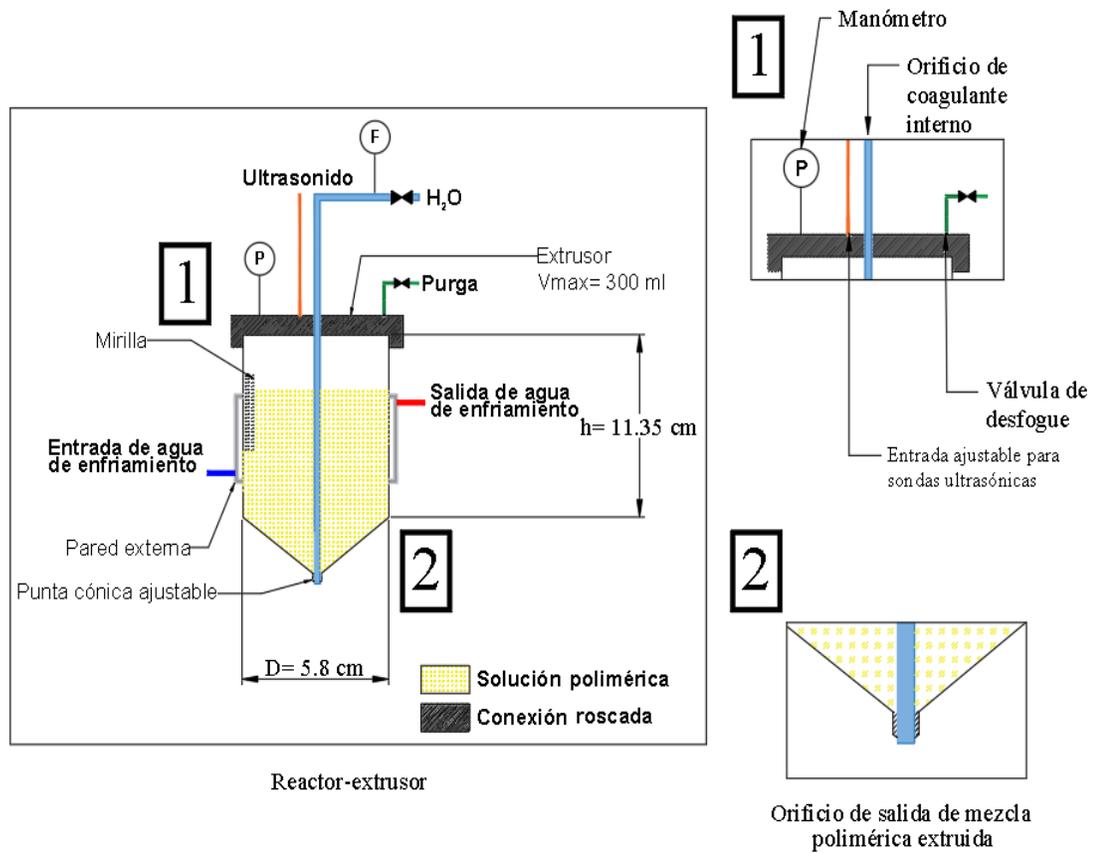


Figura A-2. Diseño II del extrusor.

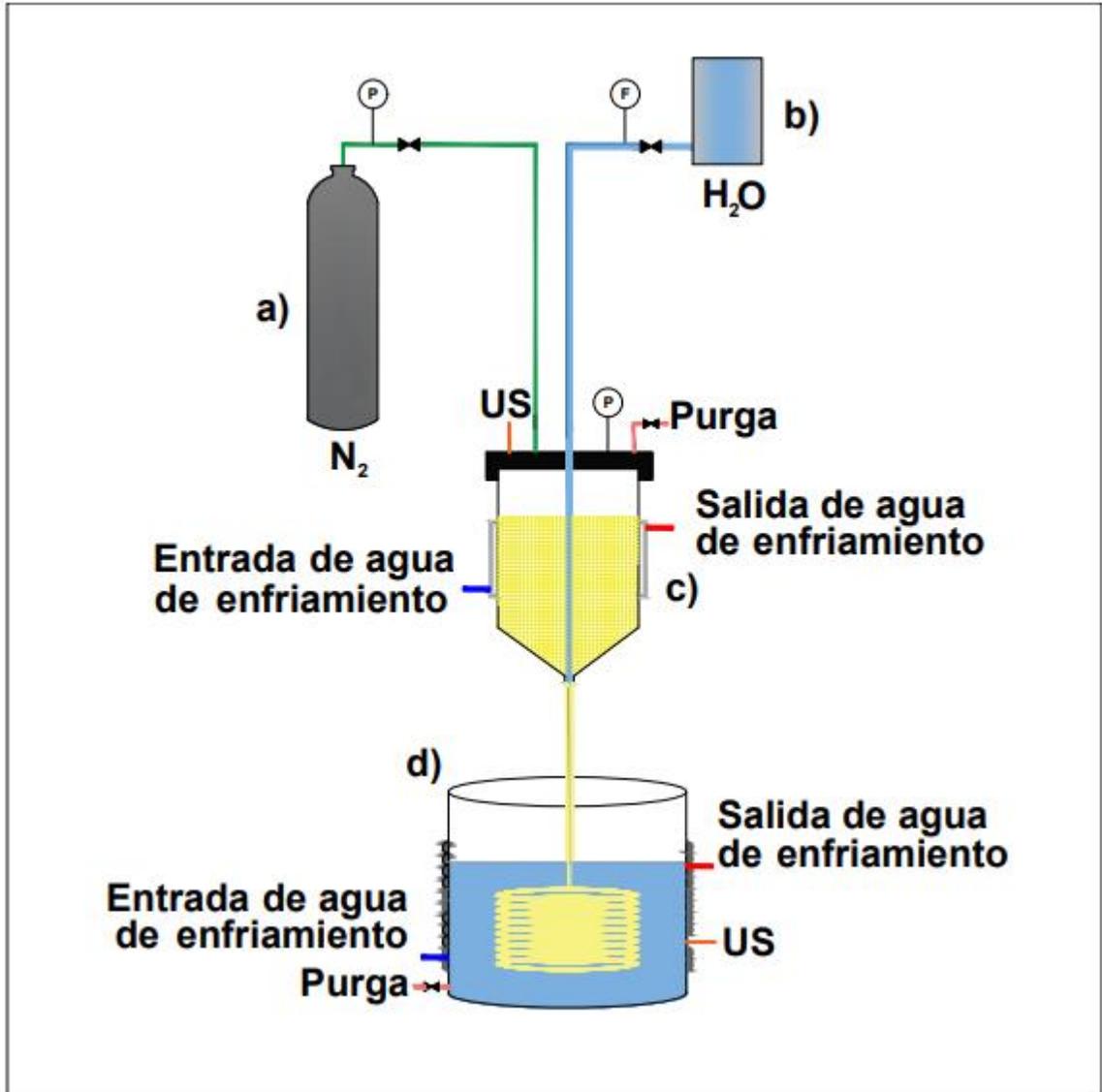


Figura A-3. Esquema del prototipo de extrusión de membranas asistido por Ultrasonido.

Anexo II

Cuadro A-I Coeficientes de correlación del comportamiento al flujo en función del esfuerzo con diferentes modelos.

Mezcla	Modelo	R ² ajustada
Acetato 12.5%	Newtonian	0.9992±0.0007
	Bingham	0.9994±0.0007
	Casson	0.9997±0.0004
	Ley de potencia	0.9999±0.0001
	Herschel Bulkley	0.9999±0.0001
Acetato 12.5% / PEG 2.5%	Newtonian	0.9956±0.0031
	Bingham	0.9965±0.0025
	Casson	0.9985±0.0012
	Ley de potencia	0.9996±0.0004
Acetato 12.5% / PEG 5%	Herschel Bulkley	0.9997±0.0003
	Newtonian	0.9867±0.0197
	Bingham	0.9888±0.0166
	Casson	0.9935±0.0099
Acetato 12.5% / PVP 2.5%	Ley de potencia	0.9976±0.0036
	Herschel Bulkley	0.9977±0.0037
	Newtonian	0.9852±0.0000
	Bingham	0.9885±0.0002
Acetato 12.5% / PVP 5%	Casson	0.9943±0.0003
	Ley de potencia	0.9982±0.0002
	Herschel Bulkley	0.9987±0.0002
	Newtonian	0.5036±0.6934
Acetato 12.5% / PVP 2.5%/PEG 2.5%	Bingham	0.6810±0.4502
	Casson	0.7646±0.3325
	Ley de potencia	0.8811±0.1680
Acetato 12.5% / PVP 2.5%/PEG 2.5%	Herschel Bulkley	0.9178±0.1163
	Newtonian	0.9882±0.0033

Bingham	0.9907±0.0028
Casson	0.9951±0.0019
Ley de potencia	0.9981±0.0011
Herschel Bulkley	0.9986±0.0010

Los valores son la media ± desviación estándar (n=3).

Anexo III

Cuadro A-II Relación de voltajes de bomba con el flujo de coagulante interno.

Voltaje (v)	Flujo de coagulante interno (ml/min)
2.2	4.96±0.05
2.3	5.93±0.05
2.4	6.43±0.05

Los valores son la media ± desviación estándar (n=3).

Anexo IV

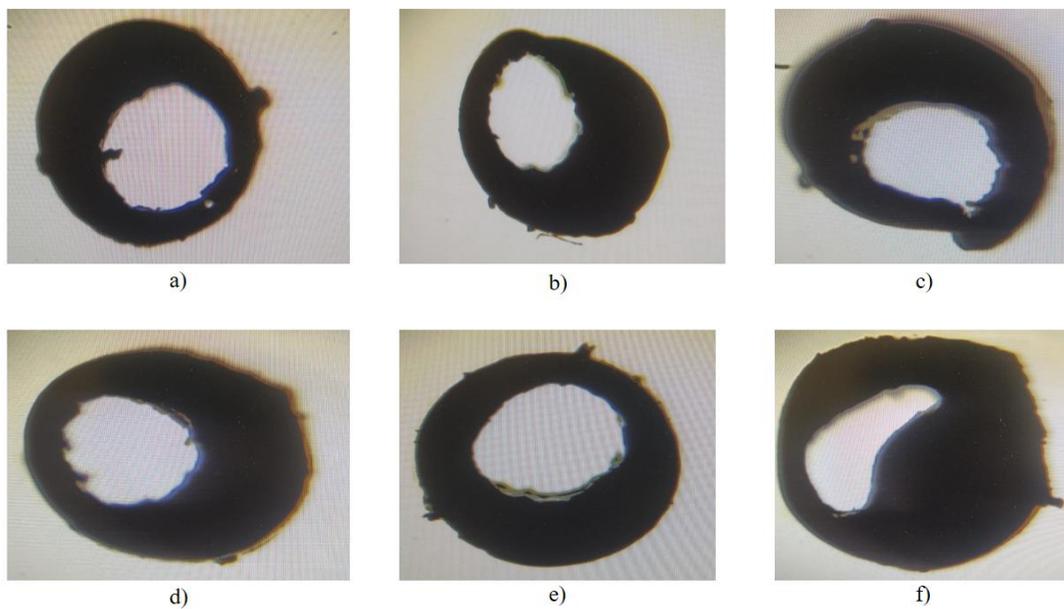


Figura A-4. Morfologías de las membranas: a) acetato de celulosa al 12.5%, b) acetato 12.5% PEG 2.5%, c) acetato 12.5% PVP 2.5%, d) acetato 12.5% PEG 2.5% + PVP 2.5%, e) acetato 12.5% PEG 5%, f) acetato 12.5% PVP 5%.

Anexo V



a)



b)

Figura A-5. Derivados acetilados del bagazo de agave: a) monoacetato, b) diacetato.