



Universidad Autónoma de Querétaro  
Facultad de Ingeniería  
Doctorado en Ingeniería de Biosistemas

Tratamiento de agua de invernadero por electrofiltración  
para la disminución de incrustamiento de materia  
orgánica en las membranas de filtración

**Tesis**

Que como parte de los requisitos para obtener el Grado de  
Doctorado en Ingeniería de Biosistemas

**Presenta:**

Estefanía Espinoza Márquez

**Dirigido por:**

Genaro Martín Soto Zarazúa

Genaro Martín Soto Zarazúa  
Presidente

Rufino Nava Mendoza  
Secretario

Janet Ledesma García  
Vocal

José de Jesús Pérez Bueno  
Suplente

Juan Fernando García Trejo  
Suplente

Firma

Firma

Firma

Firma

---

Dr. Manuel Toledano Ayala  
Director de la Facultad de Ingeniería

Dra. Ma. Guadalupe Flavia Loarca Piña  
Directora de Investigación y Posgrado

Centro Universitario  
Querétaro, Qro.  
Abril 2022



Dirección General de Bibliotecas y Servicios Digitales de  
Información



Tratamiento de agua de invernadero por  
electrofiltración para la disminución de incrustamiento  
de materia orgánica en las membranas de filtración

**por**

Estefanía Espinoza Márquez

se distribuye bajo una [Licencia Creative Commons  
Atribución-NoComercial-SinDerivadas 4.0 Internacional](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/).

**Clave RI:** IGDCC-198094-0123-123

© 2022 – Estefanía Espinoza Márquez.  
Todos los derechos reservados.

*Dedicado a mi familia, amigos  
y a todos mis maestros.*

## AGRADECIMIENTOS

Agradezco al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por el apoyo en el financiamiento de mis estudios de doctorado. También quiero agradecer a la Universidad Autónoma de Querétaro (UAQ), por ofrecerme un espacio para continuar con el desarrollo de mi formación en el área de investigación. Por parte del Campus Amazcala, de la Facultad de Ingeniería de la UAQ, agradezco al Dr. Ramón Gerardo Guevara González, coordinador del programa de doctorado, por estar siempre al servicio para cualquier aclaración o duda. También a los miembros de mi Comité Tutorial, Janet Ledesma García, Rufino Nava Mendoza y José de Jesús Pérez Bueno, por su apoyo y recomendaciones que enriquecieron de manera importante mi proyecto.

A mis amigos, Axel Escamilla y Luisa Katiana Rivas de la UAQ campus Amazcala; a Kattia Robles y José Luis Pineda del Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del IPN, Unidad Querétaro; y a María Villafuerte, Napoleón Reséndiz, Alejandra Alegría y Fátima Acevedo; a todos ellos agradezco su gran apoyo y buena compañía.

Mi más profundo agradecimiento a mis asesores externos que me brindaron un asesoramiento especializado y comprometido que fue fundamental para el avance de este proyecto. Al Doctor José de Jesús Pérez Bueno, del Centro De Investigación y Desarrollo Tecnológico En Electroquímica, S.C. (CIDETEQ), quien me guio e instruyó en el campo del estudio de técnicas electroquímicas y fue de gran apoyo por sus observaciones y comentarios. De parte de. Centro de Investigación y de Estudios Avanzados (CINVESTAV), Unidad Querétaro, agradezco al Dr. Juan Francisco Pérez Robles, por su gran apoyo y por facilitarme sus instalaciones y materiales, esenciales para el desarrollo del proyecto; al Dr. José Luis Pineda Delgado, quien me ayudó enormemente con aportaciones clave para el progreso del proyecto; al Dr. Juan Alejandro Menchaca Rivera quien me ayudó en el estudio relacionado a las ciencias de nanomateriales. Finalmente al Doctor Aaron Rodríguez López, de la Universidad Politécnica de Santa Rosa Jáuregui, por instruirme en la técnica de análisis de espectroscopía de impedancia electroquímica, con lo cual se fundaron las bases de mi proyecto.

Por último, a mi familia por la guía y apoyo incondicional.

## RESUMEN

El problema de la insuficiencia de agua dentro del sector agrícola crea la necesidad de optimizar al máximo el uso de este recurso. Los métodos de tratamiento convencionales utilizados en sistemas agrícolas cerrados tienen limitaciones considerables ya que no pueden producir continuamente agua de alta pureza para su reutilización, la cual es un requisito obligatorio para dichos sistemas. Para estos fines, en este trabajo se seleccionó la tecnología de membranas de microfiltración por ser ampliamente utilizadas como un tratamiento terciario para obtener agua de alta pureza. El mayor problema que presentan las membranas es el incrustamiento, el cual disminuye significativamente su rendimiento. El desarrollo de un sistema de eliminación de MON para su integración a los sistemas de filtración por membranas, es de vital importancia para facilitar la aplicación de este tipo de tecnología dentro de los sistemas de tratamiento de agua de riego en invernaderos. En el primer parte de este proyecto se sintetizaron recubrimientos para aplicaciones de filtración a base de mezclas de resinas epoxi con isopropanol mediante la técnica de recubrimiento por inmersión. El flujo de permeación y la permeabilidad de los recubrimientos obtenidos se determinaron mediante filtración al vacío de agua pura aplicando diferentes presiones de trabajo obteniendo valores máximos de  $0.5555 \text{ cm}^3/\text{s}$  y  $1.19 \times 10^{-9} \text{ m}^2$ , respectivamente, para el recubrimiento NEC6 a 26664 Pa. Los valores mínimos obtenidos para el flujo de permeación y la permeabilidad fueron  $0.0011 \text{ cm}^3/\text{s}$  y  $1.21 \times 10^{-11} \text{ m}^2$ , para el recubrimiento NEC3 a 39,996 Pa. En la segunda parte del estudio se realizaron mediciones EIE sobre malla de acero inoxidable, que es la estructura conductora de la membrana, y membrana NEC6 para determinar el efecto de la aplicación de voltaje sobre el incrustamiento presente en sus superficies. Para esto se fabricó una celda electroquímica de electrofiltración adaptada con un arreglo de tres electrodos, con la que se pueden realizar mediciones de EIE sobre la membrana electroconductora durante la filtración de una solución de riego agrícola que contiene materia orgánica natural. Mediante las mediciones EIE se demostró que al sumergir la membrana NEC6 durante 96 h en solución nutritiva de riego, hubo una formación de una capa de incrustamiento. También se demostró que la aplicación de un voltaje de 500 mV no fue suficiente disminuir el incrustamiento generado por los componentes de agua de riego de invernadero.

**Palabras clave:** Reutilización de agua, Técnicas de filtración, Reutilización de Agua de Riego, Electro-oxidación de Materia Orgánica, Membranas electro-conductoras

## SUMMARY

The insufficiency of water in the agricultural sector creates the need to maximize the use of this resource. Conventional treatment methods used in closed agricultural systems have considerable limitations as they cannot continuously produce pure water for reuse, which is a mandatory requirement for such systems. Due to this, microfiltration membrane technology was selected in this work because it is widely used as a tertiary treatment to obtain high purity water. The main cause of decreased performance of membrane technology is fouling. Developing a membrane fouling removal system to integrate it into filtration systems is of vital importance to facilitate the application of this type of technology within greenhouse irrigation water treatment systems. In the first part of this project, coatings for filtration applications based on mixtures of epoxy resins with isopropanol were synthesized using the dip-coating technique. The permeation flux and permeability of the coatings obtained were determined by vacuum filtration of pure water applying different working pressures, obtaining maximum values of  $0.5555 \text{ cm}^3/\text{s}$  and  $1.19 \times 10^{-9} \text{ m}^2$ , respectively, for the NEC6 coating at 26664 Pa. The minimum values obtained for permeation flux and permeability were  $0.0011 \text{ cm}^3/\text{s}$  and  $1.21 \times 10^{-11} \text{ m}^2$ , for the NEC3 coating at 39,996 Pa. In the second part of the study, EIE measurements were performed on stainless steel mesh, which is the conductive structure of the membrane, and NEC6 membrane to determine the effect of the application of voltage on the fouling present on its surfaces. For this purpose, an electrochemical cell adapted with an arrangement of three electrodes was fabricated, with which EIE measurements can be made to study fouling formation over electroconductive membranes during the electrofiltration of an agricultural irrigation solution containing natural organic matter. EIE measurements showed that when NEC6 membrane was immersed for 96 h in nutrient irrigation solution, there was a formation of a fouling layer. It was also shown that the application of a voltage of 500 mV was not enough to reduce fouling generated by the greenhouse irrigation water components.

**Key words:** Water reuse, Microfiltration, Nanotechnology, Electro-oxidation, Conductive membranes

## TABLA DE CONTENIDOS

<b>1. INTRODUCCIÓN.....</b>	<b>14</b>
<b>2. ANTECEDENTES.....</b>	<b>16</b>
2.1 Reutilización del agua de riego en invernaderos.....	16
2.2 Tecnología de membranas para el tratamiento de agua.....	19
2.3 Incrustamiento por materia orgánica natural (MON).....	20
2.4 Nanomateriales para la optimización de las tecnologías de tratamiento de agua.....	22
2.5 Membranas electroconductoras (ME) nanocompuestas para el tratamiento de agua ...	22
2.6 Electrofiltración.....	23
2.7 Electro-oxidación (EO) .....	23
2.8 ME basadas en nanomateriales de carbono.....	25
2.9 Nanoesferas de carbono (NEC) y su uso como material anódico.....	25
2.10 Deposición química de vapor (DQV) para la producción de NEC.....	26
2.11 Producción de membranas de NEC y resina epóxica por la técnica de recubrimiento por inmersión (dip-coating).....	27
2.12 Ángulo de contacto.....	27
2.13 Caracterización del transporte de componentes a través de membranas conductoras por EIE.....	30
2.14 Diseño de celdas electroquímicas para el estudio de membranas electroconductoras de filtración a través de la técnica EIE.....	31
<b>3. HIPÓTESIS.....</b>	<b>33</b>
<b>4. OBJETIVOS .....</b>	<b>33</b>
4.1 OBJETIVO GENERAL.....	33
4.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	33
<b>5. MATERIALES Y MÉTODOS</b>	
5.1 CONSTRUCCIÓN Y VALIDACIÓN DE LA CELDA PARA LA MEDICIÓN DE EIE <i>IN SITU</i> .....	34
5.1.1 <i>Diseño y fabricación de la celda de electrofiltración y medición de EIE</i> .....	34
5.1.2 <i>Fabricación del electrodo de pseudoreferencia (EPR) y contraelectrodo (CE)</i> . .....	35



5.1.3	<i>Validación del funcionamiento electroquímica de la celda del análisis por EIE in situ</i>	36
5.2	FABRICACIÓN DE LA ME BASADAS EN RECUBRIMIENTOS DE MEZCLAS DE NEC, RESINA EPÓXICA (EPOXI-NEC) E ISOPROPANOL A DIFERENTES VOLÚMENES SOBRE MALLA DE ACERO INOXIDABLE, A TRAVÉS DE LA TÉCNICA DE RECUBRIMIENTO POR INMERSIÓN (DIP-COATING)	37
5.2.1	<i>Elaboración de recubrimiento de la malla de acero inoxidable</i>	37
5.3	EVALUACIÓN DEL FLUJO DE PERMEACIÓN, PERMEABILIDAD DE LAS MEMBRANAS Y TAMAÑO DE PORO MEDIANTE MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO Y DIGITAL, DE LAS MEMBRANAS EPOXI-NEC	37
5.3.1	<i>Determinación del flujo de permeación y permeabilidad de las membranas mediante filtración al vacío</i>	37
5.3.2	<i>Determinación de la porosidad y tamaño de poro por microscopía digital</i>	40
5.3.3	<i>Determinación de la porosidad y tamaño de poro mediante el software ImageJ</i>	40
5.4	DETERMINACIÓN DE LOS MECANISMOS DE ANTIINCRUSTAMIENTO GENERADOS POR LA APLICACIÓN DE UN VOLTAJE SOBRE MALLA DE ACERO INOXIDABLE Y MEMBRANAS EPOXI-NEC INCRUSTADAS CON AGUA DE RIEGO AGRÍCOLA, UTILIZANDO LA CELDA ELECTROQUÍMICA PARA MEDICIONES EIE <i>IN SITU</i>	41
5.4.1	<i>Mediciones por la técnica de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIE)</i>	41
5.5	MEDICIÓN DE LA FORMACIÓN DE INCRUSTAMIENTO A PARTIR DE SOLUCIÓN DE RIEGO MEDIANTE LA TÉCNICA DE ESPECTROSCOPÍA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA (EIE)	44

## 6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

6.1	CONSTRUCCIÓN Y VALIDACIÓN DE LA CELDA DE FILTRACIÓN PARA LAS MEDICIONES DE EIE <i>IN SITU</i>	48
6.2	FABRICACIÓN DE LA ME BASADA EN RECUBRIMIENTOS DE MEZCLAS DE NEC, RESINA EPÓXICA (EPOXI-NEC) E ISOPROPANOL A DIFERENTES VOLÚMENES SOBREMALLA DE ACERO INOXIDABLE, A TRAVÉS DE LA TÉCNICA DE RECUBRIMIENTO POR INMERSIÓN (DIP-COATING)	53
6.2.1	<i>Caracterización de la porosidad de los recubrimientos Epoxi-NEC mediante la microscopía electrónica de barrido y microscopía digital</i>	53
6.3	EVALUACIÓN DEL FLUJO DE PERMEACIÓN, PERMEABILIDAD DE LAS MEMBRANAS Y TAMAÑO DE PORO MEDIANTE MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO Y DIGITAL, DE LAS MEMBRANAS EPOXI-NEC	58
6.3.1	<i>Determinación del flujo de permeación y permeabilidad de las membranas mediante filtración al vacío</i>	58
6.4	DETERMINACIÓN DEL EFECTO DE LA APLICACIÓN DE VOLTAJE SOBRE EL INCRUSTAMIENTO EN LA MALLA DE ACERO INOXIDABLE Y LAS MEMBRANAS EPOXI-NEC INCRUSTADAS CON SOLUCIÓN NUTRITIVA DE RIEGO AGRÍCOLA, MEDIANTE EIE <i>IN SITU</i>	61

6.4.1	<i>Caracterización electroquímica de la malla de acero inoxidable utilizando la celda para mediciones EIE in situ.....</i>	<i>61</i>
6.4.2	<i>Análisis de los espectros Nyquist .....</i>	<i>63</i>
6.4.3	<i>Análisis de los espectros Bode-Módulo y Bode Fase obtenidos por EIE.....</i>	<i>69</i>
6.4.4	<i>Análisis de la Impedancia en los Diagramas Bode-Módulo y Bode-Fase obtenidos por EIE.....</i>	<i>70</i>
6.4.5	<i>Ajuste al Modelo de Circuito Equivalente.....</i>	<i>73</i>
<b>7.</b>	<b>CONCLUSIONES.....</b>	<b>76</b>
<b>8.</b>	<b>REFERENCIAS.....</b>	<b>77</b>
<b>9.</b>	<b>APÉNDICES</b>	
9.1	APÉNDICE A. SÍNTESIS DE LAS NANOESFERAS DE CARBONO (NEC).....	86
9.1.1	Preparación del catalizador para la síntesis de nanoesferas de carbono.....	86
9.1.2	Síntesis de NEC.....	87
9.1.3	Preparación de la mezcla epoxi-NEC.....	87
9.2	APÉNDICE B. CARACTERIZACIÓN FÍSICO-QUÍMICA DE LOS RECUBRIMIENTOS COMPÓSITOS EPOXI-NEC.....	88
9.2.1	Determinación del ángulo de contacto de los recubrimientos Epoxi-NEC y Epoxi-VC..	88
9.3	APÉNDICE C. CARACTERIZACIÓN DE LA MORFOLOGÍA DE LOS RECUBRIMIENTOS COMPÓSITOS EPOXI-NEC.....	90
9.3.1	Caracterización fisicoquímica de las nanoesferas de carbono (NEC).....	90
9.4	APÉNDICE D. CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA DE LA MALLA DE ACERO INOXIDABLE UTILIZANDO LA CELDA PARA MEDICIONES EIE <i>IN SITU</i> .....	93

## ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Condiciones del escaneo de cronoamperometría cíclica seleccionados en el software Gamry Instruments Framework.....	36
Tabla 2. Muestras y condiciones de las mediciones EIE al filtrar solución nutritiva de riego de invernadero.....	43
Tabla 3. Composición de la solución nutritiva para jitomate.....	44
Tabla 4. Condiciones experimentales para la medición (EIE) sin aplicación de voltaje. ....	45
Tabla 5. Configuración experimental de la Voltamperometría Lineal (VL) para el análisis de malla de acero inoxidable en solución acuosa de Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> a 1000 ppm .....	46
Tabla 6. Condiciones de la cronoamperometría para la determinación del tiempo de estabilización de las mediciones EIE con aplicación de voltaje (500 mV) .....	47
Tabla 7. Condiciones de medición experimental del barrido de cronoamperometría.....	48
Tabla 8. Espesor, permeabilidad y pruebas de filtración de las membranas Epoxi-carbono.....	55
Tabla 9. Elementos eléctricos comunes en un circuito equivalente .....	70
Tabla 10. Elementos eléctricos individuales del circuito equivalente para la malla de acero inoxidable no incrustada. Los valores obtenidos son los datos obtenidos de tres mediciones de EIE .....	74
Tabla 11. Ángulos de contacto de los recubrimientos Epoxi-VC y Epoxi-NEC observado por microscopía electrónica de barrido .....	90
Tabla 12. Componentes eléctricos obtenidos del ajuste a un circuito equivalente mediante el software Zview.....	93

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Descripción esquemática del ciclo del agua de un invernadero hidropónico.....	17
Figura 2. Distribución de componentes de la materia orgánica natural (MON) .....	21
Figura 3. Estructura modelo de un ácido húmico .....	21
Figura 4. Representación de las tensiones interfaciales en equilibrio.....	29
Figura 5. Vista isométrica (A) de la celda de electrofiltración y medición EIE <i>in situ</i> , vista de celda partida (B).....	34
Figura 6. Contraelectrodos de titanio con un diámetro de 3 cm y con un orificio en el centro de 3 mm de diámetro.....	35
Figura 7. Sistema de inmersión para el recubrimiento de mallas de acero inoxidable 65x65 con mezcla Epoxi-NEC .....	37
Figura 8. Sistema de filtración al vacío.....	38
Figura 9. Esquema de la celda de filtración evaluada (A), descripción de alimentación y salida del líquido a filtrar/filtrado (B) .....	39
Figura 10. Imagen binaria de superficie de recubrimiento Epoxi-NEC (a); Imagen de la superficie de los recubrimientos Epoxi-NEC después del análisis de partículas (b).....	41
Figura 11. Celda electroquímica para las mediciones EIE <i>in situ</i> , en presentación explosionada .....	49
Figura 12. Fabricación y armado de la celda electroquímica para las mediciones EIE <i>in situ</i> .....	50
Figura 13. Celda electroquímica para las mediciones (a); Membrana Epoxi-NPC fabricada con malla de acero 65x65 (b); Espectro Bode y Bode Fase (c); Espectro Nyquist (d).....	51
Figura 14. Celda electroquímica dentro de una caja de Faraday conectada con mangueras para la filtración de agua de invernadero (a); Conexión de las mangueras de filtración a la microbomba de agua, que a la vez, está conectada a la fuente de poder para la aplicación del	

flujo (b); Celda electroquímica de EIE conectada a los cables caimán, que conectan al potencióstato (c).....	52
Figura 15. Simulación CFD dinámica de fluidos computacional 3D .....	53
Figura 16. Superficie de membranas obtenidas con el microscopio digital Keyence a x4000 .....	54
Figura 17. Histogramas de la distribución del diámetro de poro en la superficie de los recubrimientos Epoxi-NEC con diferentes volúmenes de isopropanol .....	56
Figura 18. Micrografías del corte transversal de los recubrimientos Epoxi-NEC obtenidos por microscopía electrónica de barrido .....	57
Figura 19. Variación del flujo de permeado Q respecto a la presión de trabajo de las membranas Epoxi-NEC.....	59
Figura 20. Variación de la permeabilidad k respecto a la presión de trabajo de las membranas Epoxi-NEC .....	60
Figura 21. VL de la malla de acero inoxidable en Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	61
Figura 22. VL de la membrana NEC6 en solución nutritiva de riego.....	62
Figura 23. Cronoamperometría de la malla de acero inoxidable en solución nutritiva de riego.....	63
Figura 24. Diagrama Nyquist de la malla de acero inoxidable sin incrustamiento, la malla de acero y la membrana NEC6 incrustadas por 96 h; y la malla de acero y la membrana NEC6 incrustadas por 96 h después de aplicarle 500 mV durante 500 s (a); acercamiento de los diagramas Nyquist (b) .....	65
Figura 25. Diagrama Nyquist de la malla de acero inoxidable sin incrustamiento, la malla de acero con incrustamiento por 96 h; y la malla de acero incrustada por 96 h después de aplicarle 500 mV durante 500 s .....	68
Figura 26. Diagrama Nyquist de la malla de acero inoxidable sin incrustamiento, la membrana NEC6 incrustada por 96 h; y la membrana NEC6 incrustada por 96 h después de aplicarle 500 mV durante 500 segundos .....	69
Figura 27. Diagrama Bode-Fase de la malla de acero inoxidable incrustada 96 h .....	71
Figura 28. Diagrama Bode-Fase de la membrana NEC6 incrustada 96 h.....	71

Figura 26. Diagrama Bode-Fase de la malla de acero inoxidable sin incrustamiento .....	69
Figura 27. Diagrama Bode-Fase de la malla de acero inoxidable incrustada de aplicarle 500 mV durante 500 segundos.....	71
Figura 28. Diagrama Bode-Fase de la membrana NEC después de aplicarle 500 mV durante 500 segundos.....	71
Figura 29. Diagrama Bode-Fase de la malla de acero inoxidable sin incrustamiento.....	72
Figura 30. Diagrama Bode-Fase de la malla de acero inoxidable incrustada después de aplicarle 500 mV durante 500 s.....	72
Figura 31. Diagrama Bode-Fase de la membrana NEC6 incrustada después de aplicarle 500 mV durante 500 s.....	73
Figura 32. Circuito equivalente que corresponde al fenómeno de resistencia y capacitancia que ocurre al filtrar agua de invernadero a través de la malla de acero inoxidable y la membrana NEC6.....	90
Figura 33. XRD de las nanoesferas de carbono .....	92

## 1. INTRODUCCIÓN

El tratamiento del agua puede definirse como el procesamiento de ésta para lograr obtener una calidad que cumpla con los objetivos o estándares establecidos por el usuario final o una comunidad a través de sus agencias reguladoras (*O'Connor et al. 2008; O'Connor y Mehta 2016*). El conocer la naturaleza cualitativa y cuantitativa de los contaminantes presentes en el agua es necesario para seleccionar la tecnología de tratamiento adecuada. El tratamiento de agua tradicional está compuesto por la combinación de distintos procesos que resultan en tres fases: 1) el tratamiento primario, que incluye procesos de purificación de naturaleza física y química; 2) el secundario, que consta del tratamiento biológico de las aguas residuales; y 3) el tratamiento terciario, en el cual el agua se lleva a una calidad alta que puede utilizarse para diferentes tipos de propósitos, es decir, para beber, uso industrial, medicinal y para uso agrícola (*Gupta et al.,g 2012*).

En el caso del riego en invernaderos, asegurar la disponibilidad de agua con la calidad adecuada para este fin es un gran desafío debido a los estrictos estándares de calidad que maneja y a que los costos de este recurso pueden llegar a ser muy elevados (*Kooten et al., 2019*). Ya que los métodos comunes de tratamiento de agua no cuentan con suficiente eficacia para cumplir con los estándares necesarios de calidad, se recomienda utilizar agua de lluvia debido a su alta pureza (*Raudales et al., 2014*). Sin embargo, cuando la precipitación anual no es suficiente, se deben utilizar suministros secundarios, como agua de pozo. Uno de los inconvenientes comunes en estos casos, es que pueden generarse costos adicionales si éstos suministros requieren de un tratamiento previo (*Subramanian et al., 2019*).

Entre las tecnologías de tratamiento de agua más innovadoras con las que se puede obtener agua de alta pureza, están las técnicas de: adsorción, fotocátalisis, coagulación, uso de biorreactores de membrana, membranas de ósmosis inversa (OI) y la oxidación electroquímica (*Das et al., 2014*). Sin embargo, el uso de estas tecnologías se encuentra restringido por diversas barreras, como pueden ser: a) los altos costos, presente en el caso de las técnicas de adsorción (*Anglada et al., 2009*); b) problemas en la recuperación de contaminante, presente en la fotocátalisis (*Ounnunkad et al., 2011*); c) la dificultad en el control de las condiciones, comunes en la coagulación y la oxidación electroquímica (*Anglada et al. 2009; Matilainen y Sillanpää 2010*); d) el incrustamiento de membrana, problema persistente en biorreactores de membrana (BRM) y e) alto requerimiento de energía como en el caso de la ósmosis inversa (*Malaeb et al., 2013*).

En comparación con las tecnologías de tratamiento de agua antes mencionadas, las técnicas de filtración

por membrana tienen la ventaja de presentar una buena separación molecular, requieren de una instalación sencilla y tienen una gran adaptabilidad para combinarse con diferentes tecnologías. Debido a esto, se han utilizado para optimizar otras tecnologías de tratamiento de agua. Además, las membranas de filtración pueden ser fácilmente modificadas gracias a los nuevos desarrollos en el área de ciencias de materiales, con lo cual se pueden controlar sus propiedades físicas y químicas para facilitar la separación de contaminantes específicos y la disminución de la formación de incrustamiento sobre estas (Ahmed et al., 2016; Guo et al., 2012). El incrustamiento de las membranas, también llamado ensuciamiento, se entiende como la acumulación de contaminantes en la superficie o dentro de su matriz porosa. El incrustamiento causado por materia orgánica natural (MON) se considera la principal limitación de la aplicación de la tecnología de membranas, debido a la pérdida de eficiencia durante la filtración. Esta pérdida eleva significativamente los requerimientos energéticos y por lo tanto los costos (Ahmed et al., 2016; Guo et al., 2012).

La optimización de las tecnologías de filtración a través de la integración de nanomateriales conductores para producir membranas electroconductoras (ME) es una opción muy viable para la creación de procesos de tratamiento de agua de riego que contengan sistemas de autolimpieza en las membranas. Estos procesos se llevan a cabo mediante la aplicación de un voltaje sobre estas mientras se lleva a cabo la electrofiltración (Butler et al., 2011; Khosravanipour Mostafazadeh et al., 2016; Särkkä et al., 2015). La electrofiltración es una técnica en la que se aplica un voltaje sobre una membrana electroconductora (ME) durante el proceso de filtración. Esto provoca la generación de interacciones electrostáticas y reacciones de oxidación electroquímicas sobre la superficie de las membranas, lo que ha demostrado ser una alternativa efectiva para reducir el incrustamiento causado por materia orgánica natural (MON) en las membranas (Liu y Vecitis 2015; Khosravanipour Mostafazadeh et al. 2016).

Esta técnica al ser capaz de disminuir o eliminar el incrustamiento en las membranas, puede volver más económico el uso de la tecnología de filtración por membranas, haciendo posible obtener agua de alta pureza para la reutilización del agua de uso agrícola, maximizando así su ahorro.

La fabricación de ME poliméricas basadas en nanoestructuras de carbono, está recibiendo un amplio interés debido a las propiedades únicas de estas estructuras de carbono, tales como: la no toxicidad, la estabilidad química, la alta conductividad eléctrica y una producción económica (Haddadi et al., 2019). Esto las convierte en candidatos ideales para su aplicación en procesos de tratamiento de agua mediante electrofiltración. Hasta el momento ningún estudio ha evaluado el efecto de la aplicación de un voltaje



sobre una ME polimérica basada en nanopérlas de carbono (NEC) sobre la disminuci3n de incrustamiento provocado por MON, así como sobre sus propiedades de permeabilidad y selectividad durante las filtraciones.

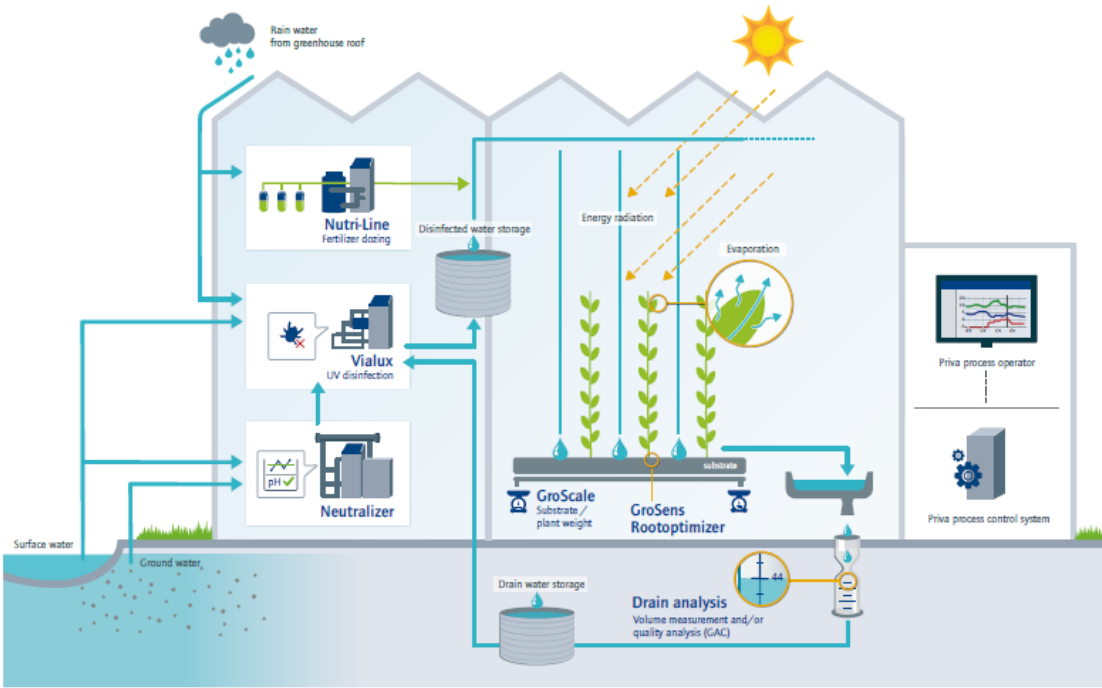
Las NEC son nanoestructuras de carbono que pueden presentarse en forma de esferas separadas o unidas como rosario, cuyos tamaños de partícula se encuentran en rangos de 50 nm a 1 µm. La finalidad de esta investigaci3n es sentar las bases para generar un dispositivo de eliminaci3n de MON basado en la t3cnica de electrooxidaci3n mediante ME electroconductoras basadas en mezclas poliméricas de resina ep3xica con NEC; y comprobar su capacidad disminuci3n de incrustamiento generado por MON sobre las ME. Esto demostraría su eficacia para fines de aplicaci3n en sistemas de tratamientos de agua de riego en invernaderos. Basándonos en el desarrollo que existe sobre la producci3n de ME nanocompuestas, en este trabajo se fabric3 una membrana de microfiltraci3n compuesta de un recubrimiento de una malla de acero inoxidable calibre 65x65 con una mezcla de NEC y resina ep3xica (NEC-Epoxi) mediante la t3cnica de recubrimiento por inmersi3n (dip-coating). Se evalu3 su permeabilidad y el flujo de permeaci3n de las membranas y su capacidad de eliminaci3n de incrustamiento generado por MON al estar expuestas en agua de invernadero. La formaci3n del incrustamiento y la caracterizaci3n de los mecanismos antiincrustantes sobre la ME durante la electrofiltraci3n se estudiaron mediante la t3cnica electroquímica de espectroscopía de impedancia electroquímica (EIE) utilizando una celda electroquímica diseñada especialmente para realizar mediciones EIE *in situ*.

## **2. ANTECEDENTES**

### **2.1 Reutilizaci3n del agua de riego en invernadero**

Una de las opciones más viables para garantizar la disponibilidad de agua de calidad suficiente para su uso en el riego en invernaderos es el reciclado del agua. La limpieza para la reutilizaci3n del agua de riego de los invernaderos consiste en dos fases: (1) eliminaci3n de las partículas grandes, y (2) la desinfecci3n y purificaci3n del agua para la eliminaci3n de pat3genos, factores inhibidores del crecimiento y productos fitosanitarios. El primer paso tradicionalmente involucraba filtros de arena para eliminar partículas finas. El segundo paso, en el proceso, involucra t3cnicas como el calentamiento, la radiaci3n UV o la oxidaci3n avanzada (Katsoulas *et al.*, 2016; Priva *et al.*, 2016). Un ejemplo de este proceso se muestra

en el esquema de la Figura 1, que describe el ciclo de tratamiento de agua para cultivo hidropónico en invernadero, en donde el agua es extraída de pozo, de suelo y obtenida de lluvia.



**Figura 1.** Descripción esquemática del ciclo del agua de un invernadero hidropónico (Priva, 2016).

Cuando no es posible eliminar todos los patógenos y sales presentes en el agua de reciclado, se opta por eliminarla por el alcantarillado o en el medio ambiente para así evitar el riesgo de propagación de enfermedades y problemas osmóticos en las raíces de las plantas por la presencia de altas concentraciones de sales (*Casierra-posada et al., 2007; Priva et al., 2016*). Los ríos y cuerpos de agua naturales tienen la capacidad de restablecer el equilibrio del ecosistema acuático, luego de la alteración inducida por el efluente descargado. Sin embargo, debido al crecimiento de la población, esta capacidad de auto-purificación no es suficiente y es necesario un nuevo enfoque (*Vaz et al., 2017*). La creciente demanda de alimento, y por lo tanto de agua, para satisfacer a las poblaciones futuras es un desafío cuya complicación aumenta, ya que se debe lidiar con estas necesidades contando cada vez con menos tierra agrícola y agua.

A pesar de que la producción agrícola en invernaderos tiene numerosas ventajas en cuanto al consumo eficiente de insumos, existen aspectos sobre el tratamiento del agua de riego que pueden mejorarse. Estos son, el desarrollar una forma de tratamiento del agua residual con la que se logre conseguir la calidad adecuada para riego sin tener que utilizar estrictamente agua de lluvia o de pozo; así como disminuir, o eliminar, que se deseché el agua de riego que se recicla por no llegar a conseguir obtener la calidad adecuada. La solución a estos problemas se encuentra en fabricar dispositivos basándonos en las tecnologías emergentes, entre las cuales está el uso de nanotecnología combinada con las tecnologías de filtración por membrana, las cuales han demostrado un potencial increíble para la remediación de aguas residuales y otros problemas ambientales (*Subramanian et al., 2019*).

## 2.2 Tecnología de membranas para el tratamiento de agua

Los procesos de filtración por membrana se consideran de las tecnologías más efectivas para abordar los desafíos actuales relacionados al tratamiento de agua. Esto se debe a su gran potencial de eliminación de microcontaminantes orgánicos e inorgánicos, su flexibilidad y bajos costos operativos, pudiendo cumplir con los requisitos de calidad más rigurosos (Bunani et al., 2015; Fan et al., 2015; Metsämuuronen et al., 2014; Wen et al., 2019). Estos procesos se llevan a cabo a baja presión, requieren un aporte químico mínimo y son capaces de eliminar selectivamente los contaminantes creando una barrera física para la separación (Mohamad et al. 2013; Cui y Choo 2014). La separación por membranas requiere forzosamente de la aplicación de presión como fuerza impulsora (Darvishmanesh y Bruggen 2016). Las membranas impulsadas por presión se pueden clasificar dependiendo del tamaño de poro de las membranas (Quist-Jensen et al., 2015):

1. Microfiltración (MF) ( $d = 50\text{-}500\text{ nm}$ ). Filtran sólidos suspendidos y bacterias de tamaños  $> 1\text{ }\mu\text{m}$ .
2. Ultrafiltración (UF) ( $d = 2\text{-}50\text{ nm}$ ). Separan coloides y virus de  $30\text{-}300\text{ nm}$ .
3. Nanofiltración (NF) ( $d = 1\text{-}2\text{ nm}$ ). Puede eliminar orgánicos ( $0.6\text{ a }3\text{ nm}$ )
4. Ósmosis Inversa (OI) ( $d < 1\text{ nm}$ ). Desalinizan y eliminan microorganismos ( $0.2\text{ a }0.4\text{ nm}$ ).

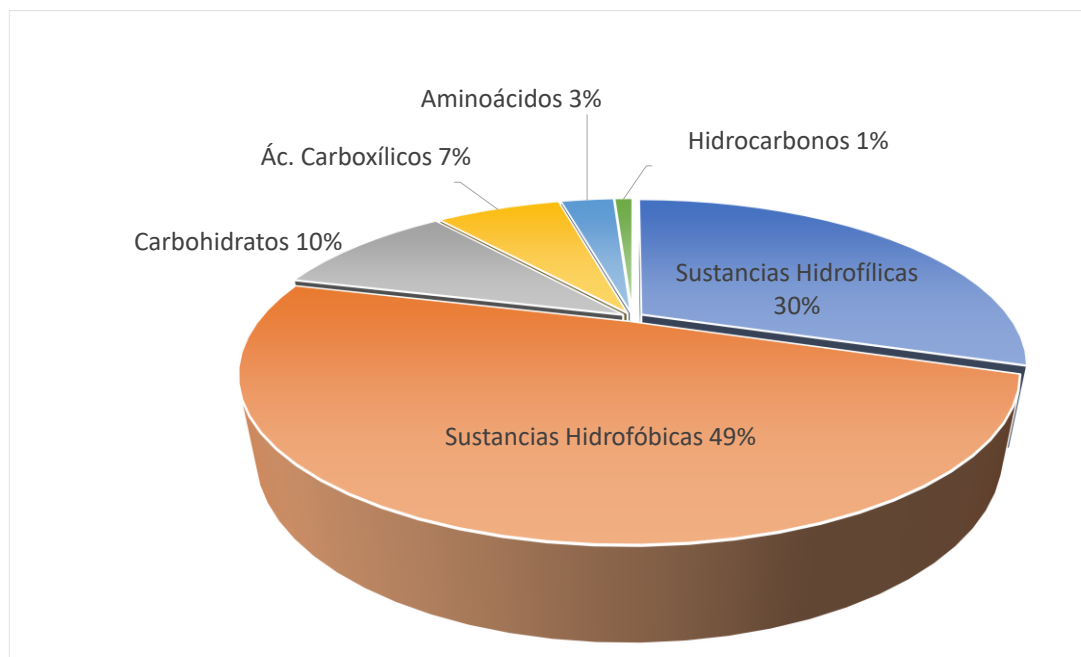
### 2.3 Incrustamiento por Materia Orgánica Natural (MON)

El principal obstáculo que evita el aprovechamiento a gran escala del uso de la tecnología de filtración por membrana es la acumulación de capas contaminantes que se forma en sus superficies, conocidas como incrustaciones. Éstas se forman en el proceso de filtración y reducen la productividad de las membranas de forma considerable. El incrustamiento de la membrana se refiere tanto a la alteración reversible como a la irreversible en las propiedades de la membrana (*Zularisam et al., 2006*).

1. Reversible: Deposición de los solutos en la superficie de la membrana generando una capa tipo “torta gel”.
2. Irreversible: Adsorción, u, oclusión de los solutos en y dentro de la matriz de poros de la membrana.

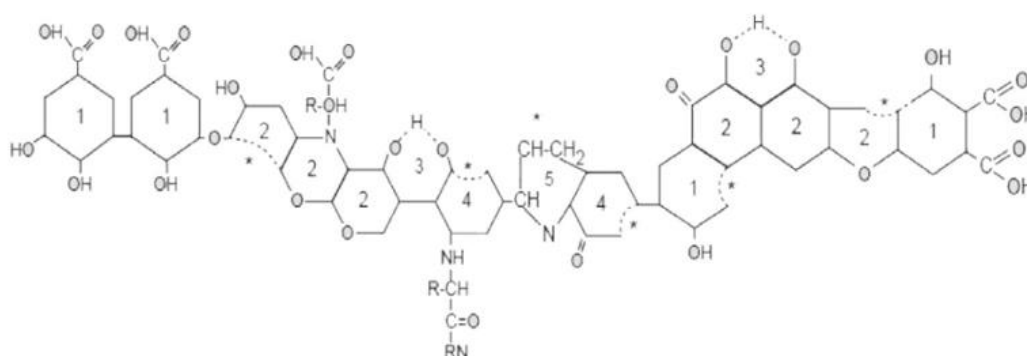
El comportamiento de incrustamiento se ve significativamente influenciado por diversos factores químicos y físicos de los contaminantes. Dentro de las impurezas identificadas como las más importantes encontradas en la filtración de aguas superficiales se encuentra:

- A. Materia orgánica natural (MON): Compuesta por una mezcla heterogénea de sustancias húmicas como los ácidos húmicos (Figura 2 y 3), los ácidos fúlvicos y huminas; ácidos hidrófilos, proteínas, lípidos, carbohidratos e hidrocarburos y es un objetivo principal de la filtración por membranas (*Wen et al., 2019*).
- B. Materia orgánica disuelta (MOD): Tiene el efecto más perjudicial sobre el rendimiento de la membrana provocando incrustaciones irreversibles. La MOD es un constituyente ubicuo en aguas naturales y generalmente está compuesto de sustancias húmicas; polisacáridos; aminoácidos; proteínas; ácidos grasos; fenoles; ácidos carboxílicos; quininas; ligninas; carbohidratos; alcoholes; resinas; y compuestos inorgánicos tales como sílice, aluminosilicatos, hierro, aluminio, sólidos suspendidos y microorganismos (bacterias y hongos) (*Zularisam et al. 2011; Cui y Choo 2014*).



**Figura 2. Distribución de componentes de la materia orgánica natural (MON) (Cui y Choo 2014).**

Los AH representan del 60 al 90% del carbono orgánico total en aguas naturales. Estos son solubles a pH alrededor de 10 y son el principal causante del incrustamiento en membranas. Los AH son polielectrolitos aniónicos con grupos funcionales como ácido carboxílico cargado negativamente ( $\text{COO}^-$ ), metoxil carbonilos ( $\text{C}=\text{O}$ ) y fenólicos ( $\text{OH}^-$ ) (Zularisam *et al.* 2006; Cui y Choo 2014).



**Figura 3. Estructura modelo de un ácido húmico (Zularisam *et al.*, 2006).**

A pesar de las ventajas de utilizar membranas para la separación de una gran variedad de contaminantes, antes de aplicar estos procesos es necesario un tratamiento previo para disminuir al máximo la presencia de MON y MOD ya que estas están compuestas por carbono orgánico asimilable (COA) y su presencia incide en el crecimiento de microorganismos fitopatógenos, que son altamente perjudiciales dentro de los sistemas de producción agrícola. La MON además de causar problemas de incrustamiento en membranas, al reaccionar con metales disueltos en el agua genera la formación de sarro cuya presencia daña los sistemas de riego al taparlos (*Cui y Choo 2014; Liu y Vecitis 2015; Espinoza-Márquez et al. 2020*).

#### 2.4 Nanomateriales para la optimización de las tecnologías de tratamiento de agua

La nanotecnología es el campo de la nanociencia, que estudia los fenómenos a escala nanométrica. Los nanomateriales son las estructuras más pequeñas que los humanos han desarrollado, que están compuestas por estructuras con una dimensión de al menos de 100 nm. Se han desarrollado en diversas formas, como nanoalambres, nanotubos, películas, partículas, puntos cuánticos y coloides. En la aplicación de tratamiento de aguas residuales, se ha desarrollado una variedad de nanomateriales eficientes, ecológicos y rentables que tienen funcionalidades únicas para la posible descontaminación de efluentes industriales, aguas superficiales, aguas subterráneas y agua potable (*Subramanian et al., 2019*).

#### 2.5 Membranas electroconductoras (ME) nanocompuestas para el tratamiento de agua

Las ME nanocompuestas son aquellas membranas que son producidas con materiales nanoparticulados inorgánicos (el "relleno") incorporados en un material polimérico macroscópico (la "matriz"). Para su preparación se ha llevado a cabo una extensa investigación para incorporar nanopartículas inorgánicas como SiO<sub>2</sub>, plata (Ag), ZrO<sub>2</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, ZnO, zeolitas, compuestos de organo-selenio y nanocompuestos de carbono en membranas poliméricas (*Fard et al., 2018*). La

elección del tipo de nanopartícula para el aislamiento de nanocompuestos depende de las propiedades eléctricas, térmicas y mecánicas deseadas (Sitole *et al.*, 2019). Mediante las ME nanocompuestas se busca explotar la capacidad de adsorción de los distintos tipos de compuestos inorgánicos existentes y mejorar su permeabilidad, con lo que se conseguirá mitigar los efectos de las incrustaciones (Mukherjee y De 2015).

## 2.6 Electrofiltración

Una alternativa que ha demostrado resultados positivos para la disminución en la formación de incrustamiento sobre las ME, es la aplicación de corriente eléctrica durante el proceso de filtración. Los mecanismos de prevención de incrustamiento y limpieza con membranas conductoras dependen de la naturaleza de la superficie incrustante y se basan principalmente en interacciones electrostáticas o reacciones oxidación electroquímicas en la superficie de las membranas (Ahmed *et al.*, 2016). Durante la filtración donde se aplica un voltaje positivo, la ME actúa como un electrodo anódico, sobre la cual se puede llevar a cabo la oxidación directa o indirecta de los componentes incrustantes orgánicos de manera *in situ* mediante un proceso llamado electrooxidación (EO), sin generar subproductos concentrados que requieran pasos de tratamiento adicionales (Wang *et al.*, 2012).

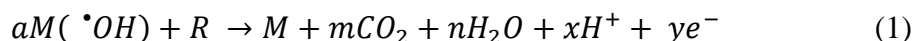
## 2.7 Electro-oxidación (EO)

Una alternativa que ha demostrado resultados positivos para la disminución en la formación de incrustamiento sobre las ME, es la aplicación de corriente eléctrica durante el proceso de filtración. Los mecanismos de prevención de incrustamiento y limpieza con membranas conductoras dependen de la naturaleza de la superficie incrustante y se basan principalmente en interacciones electrostáticas o reacciones oxidación electroquímicas en la superficie de las membranas (Ahmed *et al.*, 2016). Durante la filtración donde se aplica un voltaje positivo, la ME actúa como un electrodo anódico, sobre la cual se puede llevar a cabo la oxidación directa o indirecta



de los componentes incrustantes orgánicos de manera *in situ* mediante un proceso llamado electrooxidación (EO), sin generar subproductos concentrados que requieran pasos de tratamiento adicionales (Wang *et al.*, 2012).

La electro-oxidación EO, es el procedimiento electroquímico más popular entre los procesos electroquímicos para eliminar contaminantes orgánicos (Brillas y Martínez-Huitle 2015). La electrooxidación (EO) es el proceso en donde se genera una reacción de oxidación en una celda electroquímica, sobre un electrodo anódico y ha sido ampliamente utilizado para componentes orgánicos presentes en el agua (Butler *et al.* 2011; Cui y Choo 2014; Särkkä *et al.* 2015; Khosravanipour Mostafazadeh *et al.* 2016). Los estudios de Dabrowski en la década de 1970, seguidos por el trabajo de Kirk, Stucki, Kotz, Chettiar y Watkinson en la década de 1980, y el trabajo de Johnson, De Battisti y Comninellis en la década de 1990, contribuyeron de manera decisiva a la determinación de las condiciones operativas para el tratamiento de los efluentes reales, pasando algunos desde sistemas a escala de laboratorio a sistemas a escala piloto (Brillas y Martínez-Huitle 2015). Cuando se aplica un potencial positivo sobre una ME compuesta por una matriz que contiene nanopartículas de carbono en un medio acuoso, la ME funciona como un ánodo inactivo en donde se lleva a cabo la oxidación de H<sub>2</sub>O generando la formación de radicales hidroxilo (OH<sup>•</sup>) los cuales producirán una oxidación no selectiva de los componentes orgánicos presentes, resultando en la combustión completa de los componentes orgánicos presentes convirtiéndolos en CO<sub>2</sub> como se muestra en la siguiente reacción (Ecuación 1) (Brillas y Martínez-Huitle 2015).



Donde R es un compuesto orgánico con m átomos de carbono sin ningún heteroátomo, y necesita a = (2m + n) átomos de oxígeno para estar totalmente mineralizado en CO<sub>2</sub>.

## 2.8 ME basadas en nanomateriales de carbono

Una ME anódica puede tener la capacidad para formar especies oxidantes como los radicales hidroxilo ( $\text{OH}^\bullet$ ) pero esto dependerá de la actividad electrocatalítica del material anódico del que esté compuesto (*Kul et al., 2015; Özyurt et al., 2017*). El material nanocompuesto que se elige como componente anódico para fabricar la ME debe permitir el flujo de iones y de electrones a través de ella, es decir, debe ser buen conductor iónico y electrónico. Los materiales basados en carbono como son, los nanotubos de carbono (NTC), grafito, grafeno y óxidos de grafeno, así como las NEC, son clasificados como ánodos inactivos (*Martínez-Huitle y Panizza 2018*). Estos tienen características específicas para actuar como materiales anódicos eficientes para generar radicales  $\text{OH}^\bullet$  al aplicárseles un voltaje de alrededor de  $\sim 1.23$  V SHE (electrodo estándar de hidrógeno por sus siglas en inglés) en medio acuoso. Los nanocompuestos de carbono también cuentan con un sobrepotencial de evolución de  $\text{O}_2$  relativamente alto, lo que es conveniente pues permiten trabajar a un mayor rango de voltajes sin la formación de  $\text{O}_2$ , la cual representa un obstáculo para la reacción de oxidación de interés (*Özyurt et al., 2017*).

## 2.9 Nanoesferas de carbono (NEC) y su uso como material anódico

Las NEC han atraído una atención considerable debido a una amplia gama de aplicaciones potenciales, como el almacenamiento, procesos de catálisis, la conversión de energía, producción de baterías de iones de litio, reducción de oxígeno y para tratamiento de agua (*Haddadi et al., 2019; Li et al., 2019*). Las NEC pueden tener diámetros de entre 170 y 177 nm y se componen de una mezcla de carbonos hibridados  $\text{sp}^2$  y  $\text{sp}^3$  y pueden aparecer como nanoestructuras aglomeradas o en forma de collar debido a las fuerzas de van der Waals que las unen. Esta mezcla de dominios de carbono  $\text{sp}^3$  y  $\text{sp}^2$  puede resultar en la formación de un dipolo polarizable que presenta conductividad eléctrica (*Liu y Vecitis 2015; Hank et al.*

2020). Las NEC, además de ser más sencillas y menos costosas de producir no requieren de una activación química con lo cual se disminuye el gasto de reactivos químicos para su producción (Wen et al., 2019). Cuyo las NEC son producidas mediante un proceso hidrotermal, éstas forman en su superficie una variedad de grupos funcionales que contienen oxígeno como los grupos hidroxilo, carbonilo y carboxílico en la superficie exterior del carbono; los cuales sirven como sitios hidrófilos produciendo una carga negativa y, por lo tanto, una mejor afinidad con el agua de las membranas compuestas cuyo se mezclan con polímeros (Haixiang Yu et al., 2020). Cuyo las NEC son producidas mediante un proceso hidrotermal, como la deposición química de fase vapor (CVD - por sus siglas en inglés, “chemical vapour deposition”), éstas forman en su superficie una variedad de grupos funcionales que contienen oxígeno; los cuales sirven como sitios hidrófilos que producen una mejor afinidad con el agua de las membranas compuestas cuyo se mezclan con polímeros (Li et al., 2019; Wen et al., 2019; Haixiang Yu et al., 2020).

#### 2.10 Deposición química de vapor (DQV) para la producción de NEC

La DQV (CVD, por sus siglas en inglés, chemical vapour deposition) es un método en donde la síntesis se lleva a cabo mediante descomposición térmica de un material hidrocarbonoso en presencia de un catalizador metálico. El proceso consiste en el paso del precursor de carbono (hidrocarburo) a través de un horno tubular en el que el material catalizador, que por lo general es Co, Ni o Fe, esté presente, haciéndose posible la descomposición del material hidrocarbonoso a temperaturas lo suficientemente altas que están alrededor de 600-1200 °C, dando paso a la difusión del carbono sobre las partículas catalizadoras y posteriormente al crecimiento de la estructura (Gonzalez-Reyna et al., 2020, 2021). La síntesis en CVD consiste en dos pasos: 1) la preparación del catalizador y 2) el crecimiento de los NEC. Existen tres parámetros clave para el crecimiento CVD de NEC que son: 1) el material hidrocarbonoso; 2) el catalizador y 3) la temperatura de crecimiento (Mhlanga et al.,

2010).

### 2.11 Producción de membranas de NEC y resina epóxica por la técnica de dip-coating

Hasta ahora, una de la ruta más prometedora para obtener mezclas poliméricas homogéneas de NEC con propiedades de textura adecuadas, es la mezcla NEC con resina epóxica (Epoxi-NEC) (*Haddadi et al., 2019*). El generar una mezcla dispersa uniformemente del polímero con el nanocompuesto conductor es indispensable para la correcta producción y funcionamiento de la ME (*Whittingham, 2004*). La reacción electroquímica durante la electrofiltración solo puede ocurrir en aquellos puntos en donde exista contacto entre el material activo (electrodo), el diluyente conductor y el electrolito, es por eso por lo que la dispersión homogénea es esencial. Se han aplicado una variedad de métodos, por ejemplo, revestimiento de superficie, injerto de superficie y mezcla física para producir membranas nanocompuestas con buena permeabilidad (*Haixiang Yu et al., 2020*). El recubrimiento por inmersión, o dip-coating, es uno de los métodos más simples y económicos para producir membranas. Esta técnica no requiere de ningún equipo específico, lo que facilita la producción de membranas a gran escala y proporciona una capa de recubrimiento delgada para minimizar la resistencia a la transferencia de masa (*Himma et al., 2017; Kaur et al., 2018*).

### 2.12 Ángulo de contacto

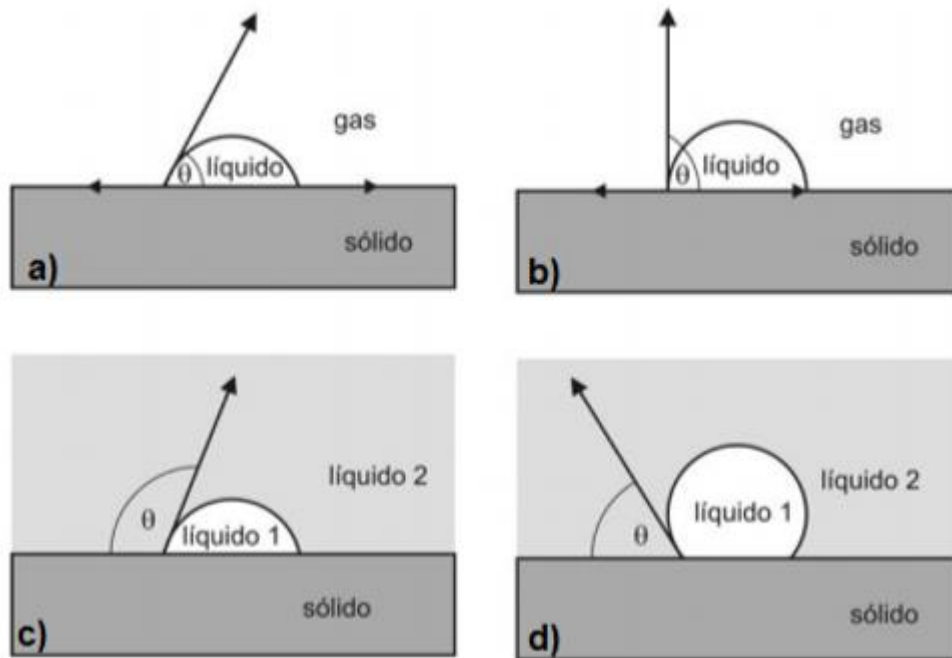
El ángulo de contacto es una medida de la mojabilidad o hidrofilia de la superficie sólida por un líquido, que generalmente es agua pura desionizada. En general, cuanto más hidrofílica es una membrana mayor transporte difusivo de líquido presenta. Antes de definir el ángulo de contacto, se debe tener claro el concepto de tensión superficial,

ya que ambos están íntimamente relacionados. La tensión superficial de un líquido está asociada a la cantidad de energía necesaria para aumentar su superficie por unidad de área ( $\text{J}\cdot\text{m}^{-2}$ ) o, de forma equivalente, a la fuerza normal que actúa por unidad de longitud ( $\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$ ). Está causada por los efectos de las fuerzas intermoleculares que existen en la interfaz (plano de separación entre dos fases) y depende de la naturaleza del líquido, del medio que le rodea y de la temperatura (*Ivanova et al., 2019*). Debido a estas interacciones, surge una fuerza resultante neta que actúa en los átomos de la interfaz. El campo de fuerzas generado trata de conseguir el equilibrio característico existente en el interior, minimizando el número de átomos sometidos a estas fuerzas, lo que provoca que la superficie del líquido se altere disminuyendo su área y su energía superficial (*Savov et al., 1997*).

Los dos principales parámetros que afectan a la magnitud de la tensión superficial son la temperatura y la composición química de las fases. La variación de la tensión superficial líquido-vapor ( $\gamma_{LG}$ ) (Ecuación 2) usualmente sigue una relación lineal según la expresión (*Savov et al., 1997*):

$$\gamma_{LG} = \gamma_0 + \left(\frac{d\gamma_{LG}}{dT}\right) \cdot (T - T_m) \quad \text{Ecuación de Young} \quad (2)$$

La mojabilidad de un determinado sólido por un líquido viene determinada por el ángulo de contacto  $\theta$ . En ella se representa esquemáticamente una gota de líquido (L) reposando en equilibrio sobre una superficie sólida horizontal en una atmósfera de gas (G) u en otro líquido. El ángulo de contacto es el ángulo formado por el plano tangente a la interfase líquido - gas y el plano formado por el sólido en un contacto trifásico sólido-líquido-gas. La medición del ángulo de contacto es un método que se basa en una gota sécil de líquido, que normalmente es agua pura desionizada, que descansa en equilibrio sobre un sustrato sólido horizontal, como se muestra en la Figura 4. En ésta última se muestra una representación de las tensiones interfaciales en equilibrio (*Savov et al., 1997; Dezellus y Eustathopoulos 2010*).



**Figura 4.**

**Representación de las tensiones interfaciales en equilibrio (Savov et al., 1997; Dezellus y Eustathopoulos 2010).**

La anterior imagen son esquemas de ángulo de contacto en diferentes sistemas: dos fases: a) bajo ángulo en gas, b) sobre ángulo en gas, y de tres fases c) sobre ángulo en líquido, d) bajo ángulo en líquido. Si se supone que las diversas fuerzas superficiales pueden ser representadas por tensiones superficiales, se obtiene la Ecuación de Young (Ecuación 3):

$$\gamma_{SG} = \gamma_{\gamma SL} + \gamma_{LG} \cos\theta \quad (3)$$

Donde " $\gamma_{SG}$ " es la variación de la tensión superficial líquido-vapor, " $\gamma_{\gamma SL}$ " es la energía de superficie y " $\gamma_{LG}$ " es la tensión de superficie, que se obtiene conociendo la densidad del líquido. " $\theta$ ", se obtienen mediante una evaluación matemática de las

dimensiones de la gota. Combinando esta expresión con la ecuación de Dupre (Ecuación 4), se obtiene:

$$W_{SL} = \gamma_{LG}(1 + \cos\theta) \quad \text{Ecuación Young-Dupre} \quad (4)$$

Esta expresión es conocida como la ecuación de Young. La ecuación es más útil porque relaciona dos parámetros que pueden ser determinados con facilidad y precisión (tensión superficial líquido - vapor ángulo de contacto). La medida del ángulo de contacto es complicada en virtud de los siguientes factores: contaminación de la fase líquida; heterogeneidad del sólido e histéresis del ángulo de contacto (*Santana Méndez, 2013*).

### 2.13 Caracterización del transporte de componentes a través de membranas conductoras por EIE.

Estudiar el transporte individual y las interacciones entre la superficie de las membranas y MON es un desafío enorme ya que la MON es una mezcla de componentes de diferentes propiedades físicas y químicas. EIE es un método que puede ser útil para el estudio de los efectos de los contaminantes sobre las propiedades electroquímicas de las membranas (*Freger y Bason 2007*). Mediante la EIE es posible caracterizar la interfaz electroquímica de las ME al mantener al mismo tiempo a un potencial sobre ella para activar los mecanismos antiincrustantes. Para realizar las mediciones se aplica una pequeña excitación de corriente alterna (CA) sinusoidal sobre la ME dentro de una celda electroquímica. La interfaz sensible a la respuesta de CA sobre la superficie electroquímicamente activa de la ME estudiada se mide a medida que varía la frecuencia de la señal de excitación (*Stöckl et al., 2016*). Las mediciones que se realizan a través de la muestra, son tanto de impedancia como de diferencia de fase entre el voltaje y la frecuencia, las cuales se determinan en un rango de frecuencias determinado (*Ho et al., 2016*). Mediante éstas mediciones se obtienen respuestas que se representan en forma de tres espectros, que son: (1) el diagrama del módulo de Bode, representante de la magnitud de la impedancia y fase

graficadas contra la frecuencia; (2) el diagrama de Nyquist que contiene la impedancia imaginaria graficada contra la impedancia real y se representa como números reales e imaginarios, respectivamente; y finalmente, (3) el diagrama de Bode-Fase que muestra la fase graficada contra la frecuencia (Stöckl *et al.*, 2016).

El análisis de dichos espectros de impedancia nos da los parámetros relacionados con los fenómenos físicos en el sistema, que son: (1) la resistencia de alta frecuencia: relacionada directamente con la suma de permeabilidades de todos los iones móviles en la membrana, incluidos los contraiones unidos a cargas fijas; (2) la impedancia de difusión del ion electroactivo: capaz de recuperar por separado los valores de los coeficientes de difusión y partición del ion específico; (3) y la capacitancia dieléctrica de la película: con la que se puede determinar un espesor efectivo de la película formada durante la reacción electroquímica generada por la aplicación de voltaje (Espinoza-Márquez *et al.*, 2020).

#### 2.14 Diseño de celdas electroquímicas para el estudio de membranas electroconductoras de filtración a través de la técnica EIE.

La creación de protocolos para estudiar las interacciones químicas tanto de la membrana de filtración como del contaminante en paralelo es esencial para acelerar el desarrollo de ME efectivas. Ya que los componentes que generan el incrustamiento tienen una gran diversidad de naturalezas físicas y químicas, la determinación de sus parámetros de transporte a través de las membranas representa un gran desafío y se requieren técnicas altamente sofisticadas para su estudio. La espectroscopía de impedancia electroquímica (EIE) es una de las técnicas más eficaces que puede ser útil para estudiar el efecto de los contaminantes sobre las propiedades electroquímicas de las ME (Stöckl *et al.* 2016). Mediante estos parámetros es posible caracterizar la interfaz electroquímica de las ME y estudiar el transporte de las especies contaminantes. Además, con la determinación de estos parámetros se permite desarrollar modelos computacionales predictivos sobre el transporte de las especies a



través de la membrana (Bason et al. 2007). Tales mediciones pueden realizarse durante la filtración al mantener un flujo continuo y al aplicar un potencial fijo sobre la ME para activar sus mecanismos antiincrustantes. Sin embargo, para lograr evaluar de manera exitosa estas propiedades por medio de la técnica de EIE, una configuración confiable de la celda electrolítica es esencial, ya que las técnicas de impedancia son muy sensibles a la asimetría de la celda (Dugas et al. 2019). La geometría de la celda y el posicionamiento del electrodo de referencia (RE) con respecto al electrodo de trabajo (ET) y del contraelectrodo (CE), son cruciales para las mediciones de impedancia (Dugas et al. 2019). La geometría interna del electrodo de referencia con configuración tipo Luggin, es la preferida ya que con ella se miden con precisión las impedancias de los electrolitos y los electrodos (Hsieh et al. 1997; Klink et al. 2013). Otro aspecto importante, es que el comportamiento de estos sistemas está determinado por la velocidad con la que la sustancia entra en contacto con el ET, que en este caso es la membrana electroconductora, y la velocidad de las reacciones electroquímicas en ella (Real-Ramirez and Gonzalez-Trejo 2011).

Realizar una simulación de la hidrodinámica de la celda mediante la técnica de dinámica de fluidos Computacional (CFD), es útil para evaluar como ocurre el contacto de la especie contaminante estudiada con el área electroactiva de la ME, al funcionar esta como un electrodo anódico. Estas simulaciones se resuelven mediante un conjunto de ecuaciones diferenciales parciales asociadas al sistema en estudio en un dominio geométrico dividido en pequeños volúmenes, comúnmente conocido como malla (o cuadrícula). La precisión y validez de los resultados de la simulación depende de la selección del modelo CFD, las características físicas incorporadas en las ecuaciones gobernantes y las condiciones de entorno (Real-Ramirez and Gonzalez-Trejo 2011).

### 3. HIPÓTESIS

La disminución del incrustamiento, así como los mecanismos de antiincrustamiento generados, pueden determinarse mediante una celda electroquímica diseñada con configuración plug-in de 3 electrodos, capaz de realizar mediciones de espectroscopía de impedancia electroquímica (EIE) *in situ*, al realizar mediciones antes y después de la aplicación del voltaje de oxidación sobre membranas basadas en recubrimientos de resina epóxica y nanoesferas de carbono (NEC-Epoxi), que presentan incrustamiento generado por MON.

### 4. OBJETIVOS

#### 4.1 Objetivo general

Desarrollar una celda electroquímica capaz de disminuir del incrustamiento generado por MON sobre membranas electroconductoras NEC-Epoxi; la cual esté diseñada con una configuración plug-in, capaz de determinar los mecanismos de antiincrustamiento mediante mediciones EIE *in situ*.

#### 4.2 Objetivos específicos

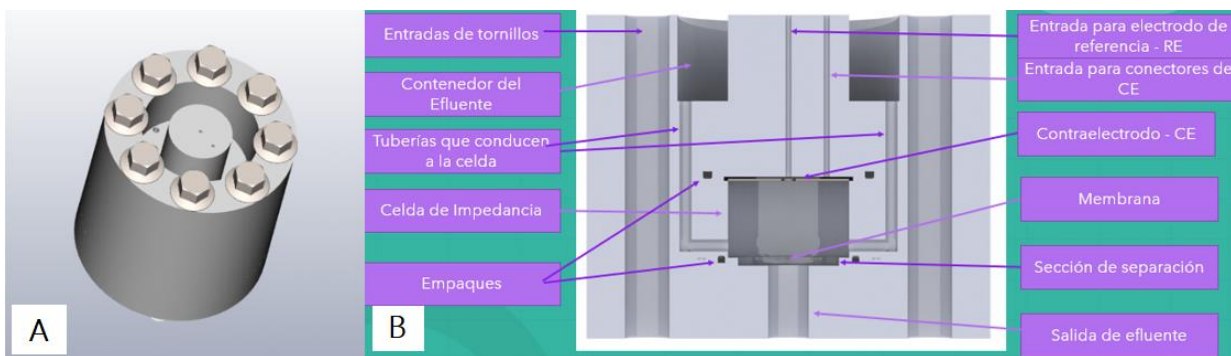
1. Construir y validar la celda electroquímica para medición de EIE *in situ*.
2. Fabricar las ME basadas en recubrimientos de mezclas de NEC, resina epóxica (Epoxi-NEC) e isopropanol a diferentes volúmenes sobre malla de acero inoxidable, a través de la técnica de recubrimiento por inmersión (dip-coating).
3. Evaluar el flujo de permeación, permeabilidad de las membranas y tamaño de poro mediante microscopía electrónica de barrido y digital de las membranas Epoxi-NEC.
4. Determinar el efecto de la aplicación de voltaje sobre el incrustamiento de la malla de acero inoxidable y las membranas Epoxi-NEC incrustadas en solución nutritiva de riego agrícola, mediante la celda electroquímica para mediciones EIE *in situ*.

## 5. MATERIALES Y MÉTODOS

### 5.1 Construcción y validación de la celda para la medición de EIE *in situ*.

#### 5.1.1 Diseño y fabricación de la celda de electrofiltración y medición de EIE.

La celda para realizar las pruebas de filtración y análisis de formación de incrustamiento por EIE es diseñada mediante el software Solidworks e impresa en 3D en material de filamento de ácido poliláctico (PLA, por sus siglas en inglés, *polylactic acid*). Su diseño tiene la finalidad de realizar las pruebas de filtración con y sin la aplicación de un voltaje en donde la membrana epoxi-NEC funciona como electrodo anódico; y la de realizar mediciones EIE *in situ* durante el proceso de filtración (Figura 5).

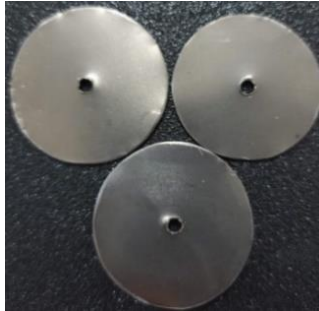


**Figura 5. Vista isométrica (A) de la celda de electrofiltración y medición EIE *in situ*, vista de celda partida (B).**

#### 5.1.2 Fabricación del electrodo de pseudoreferencia (EPR) y contraelectrodo (CE)

Para fabricar el contraelectrodo, se cortaron círculos de 3 cm de diámetro de una lámina de titanio de 1.25 mm de grosor. En el centro de los círculos cortados se hicieron orificios de 3.5 mm de diámetro por los cuáles se introdujeron el pseudo

electrodo de referencia (Figura 6).



**Figura 6. Contraelectrodos de titanio con un diámetro de 3 cm y con un orificio en el centro de 3 mm de diámetro.**

### 5.1.3 Validación del funcionamiento electroquímica de la celda de análisis por EIE *in situ*.

Los electrodos de pseudo referencia se produjeron utilizaron dos alambres de plata de 8 cm de largo y 0.8 mm de grosor. Para su producción, se realiza un escaneo de cronopotenciometría en utilizando un arreglo de celda electroquímica de dos electrodos. Previamente a los escaneos, los dos alambres de plata se pulieron y se lavaron con agua desionizada. Posteriormente uno de los electrodos se conectó a las pinzas caimán verde (Work) y azul (Working sense) y el otro se conectó a unas pinzas caimán rojos que representan el contraelectrodo. Los electrodos se sumergieron en una solución de HCl 0.5 M cuidando que no se tocan. Ambos caimanes, al estar unidos, se conectaron con el cable que se encuentra en la parte inferior de la celda y tiene contacto con la membrana. Ya con los electrodos conectados al potenciostato, se corrió una medición de cronopotenciometría cíclica utilizó un potenciostato Gamry Reference 3000 mediante el software Gamry Instruments Framework, siguiendo las especificaciones de la Tabla 1.

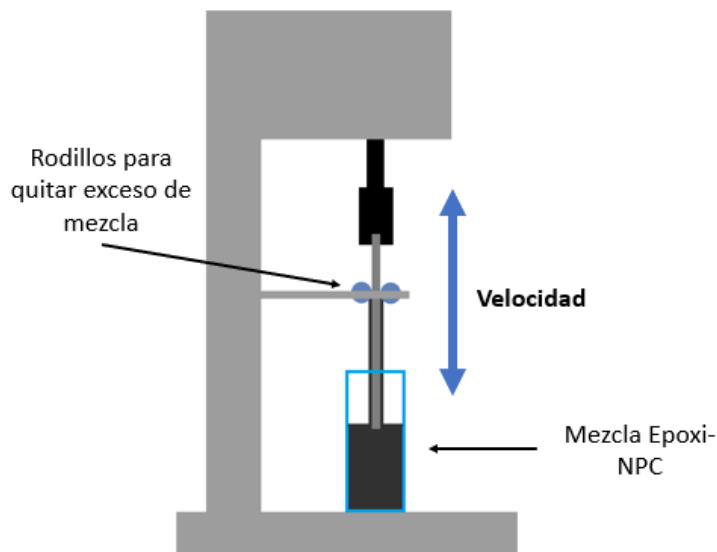
**Tabla 1. Condiciones del escaneo de cronoamperometría cíclica seleccionados en el software Gamry Instruments Framework.**

<b>Condiciones Experimentales</b>		
Pre-paso	Corriente (A)	0
Pre-paso	Tiempo de retraso (s)	0.5
Paso 1	Corriente (A)	0.01
Paso 1	Tiempo (s)	600
Paso 2	Corriente (A)	0.01
Paso 2	Tiempo (s)	5
Límite Inferior	Voltaje (v)	-10
Límite Superior	Voltaje (v)	10
Tiempo de Equilibrio	Time (s)	5
Diezmar	Encendido	Activado

## **5.2 Fabricación de la ME basadas en recubrimientos de mezclas de NEC, resina epóxica (Epoxi-NEC) e isopropanol a diferentes volúmenes sobre malla de acero inoxidable, a través de la técnica de recubrimiento por inmersión (dip-coating).**

### 5.2.1 Elaboración de recubrimiento de la malla de acero

Para la preparación del revestimiento compuesto se utilizó una malla de acero inoxidable 304 número 80 de la serie Tyler, la cual tiene una abertura de 0.178 mm. Se cortaron piezas de la malla con dimensiones de 12x4 cm para preparar el revestimiento. Una vez preparada la suspensión de resina con las nanoestructuras de carbono NEC, las piezas de malla se recubrieron mediante un sistema de remoción por inmersión. La síntesis de los nanomateriales NEC se encuentran en el Apéndice A. El recubrimiento de la malla de acero con la mezcla Epoxi-NEC se encuentra representado en la Figura 7. Cabe señalar que se agregó un raspador al sistema para eliminar el exceso de suspensión. Posteriormente, las piezas recubiertas se sometieron a un tratamiento térmico de 60°C durante una hora.

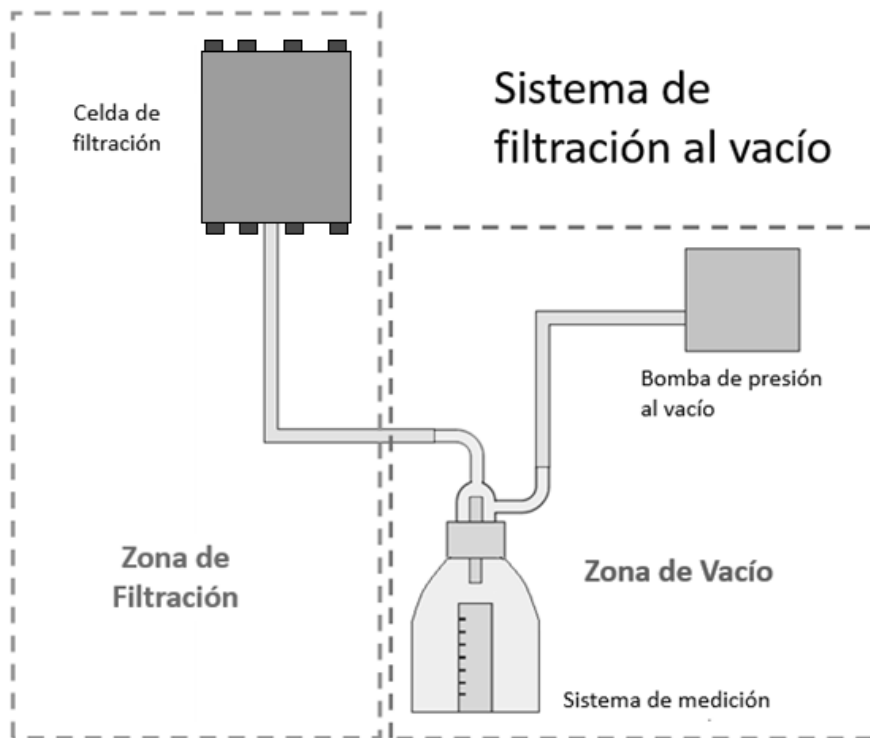


**Figura 7. Sistema de inmersión para el recubrimiento de mallas de acero inoxidable 65x65 con mezcla Epoxi-NEC.**

### **5.3 Evaluación del flujo de permeación, permeabilidad de las membranas y tamaño de poro mediante microscopía electrónica de barrido y digital, de las membranas Epoxi-NEC.**

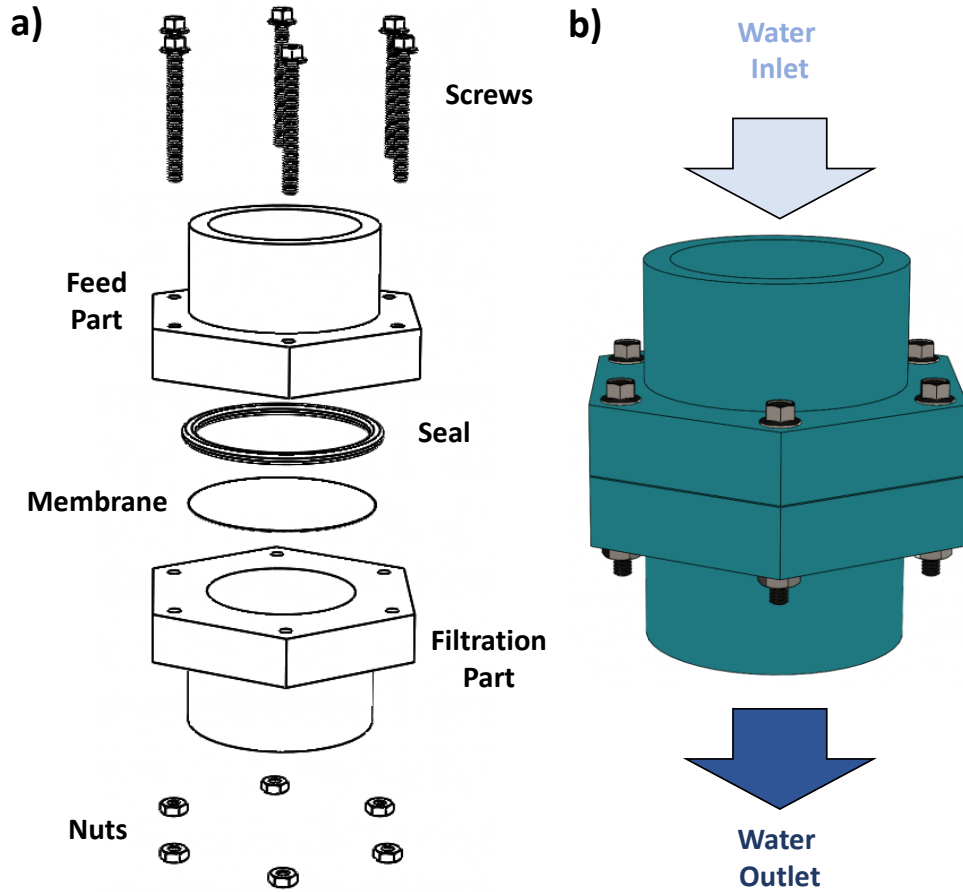
#### **5.3.1 Determinación del flujo de permeación y permeabilidad de las membranas mediante filtración al vacío**

Se diseñó y construyó un sistema de filtración que fue empleado para realizar las pruebas de filtrado. Para el sistema se utilizó una bomba regulable de vacío (modelo Q2-J14 Siemens) con la cual se varió la presión de succión de 13332 a 39996 Pa. El sistema permite medir el volumen de filtrado en una probeta de 10 ml. La Figura 8 muestra un esquema del sistema de filtración en donde se realizaron las pruebas, que consta de una zona de filtración y una zona de vacío. El vacío se ajusta por medio de la variación la potencia de la bomba.



**Figura 8. Sistema de filtración al vacío.**

La celda de filtración utilizada en estos experimentos se diseñó utilizó impresión 3D. La Figura 9 (A) muestra los componentes de la celda de filtración diseñada y construida para realizar las evaluaciones de las membranas sintetizadas. La celda está constituida por una pieza de alimentación del líquido a filtrar, que contiene un orificio circular para la colocación del O-ring de neopreno como sello y para delimitar el área de filtrado. Posteriormente se coloca la membrana a evaluar sobre el sello de neopreno, que se fija mediante la parte superior de la celda atornillada con tornillos ajustados mediante un torquímetro. La Figura 9 (B) muestra un esquema de la zona de alimentación donde el líquido se alimenta por la parte superior de la celda y el filtrado se colecta en la parte inferior.



**Figura 9. Esquema de la celda de filtración evaluada (A), descripción de alimentación y salida del líquido a filtrar/filtrado (B).**

a) Cálculo del flujo de permeación y permeabilidad del recubrimiento

El cálculo del flujo de permeación  $Q$  ( $\text{cm}^3/\text{s}$ ) de las membranas se realizó utilizando la Ecuación 5:

$$Q = \frac{V}{\Delta t} \quad (5)$$

b) Cálculo de la permeabilidad del recubrimiento

Donde  $V$  es el volumen del permeado (5 ml) y  $\Delta t$  es el tiempo de filtración. También se calculó la permeabilidad  $k$  ( $\text{m}^2$ ) mediante la ecuación de Darcy (Ecuación 6) la cual está dada por:



$$k = \frac{Q \cdot \mu \cdot L}{A \cdot \Delta P} \cdot 1 \times 10^{-6} \quad (6)$$

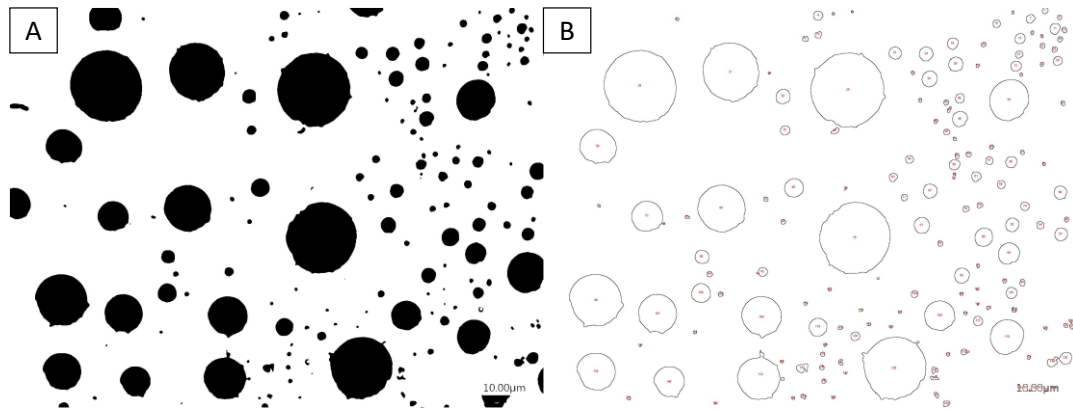
En donde  $\mu$  es la viscosidad del líquido a filtrar, en este caso se tomó en cuenta el agua (0.001 Pa·s), L es el espesor de la membrana (m), A es el área evaluada dado por el interior del O-ring (0.000178 m<sup>2</sup>) y  $\Delta P$  es el cambio de presión a evaluar (Pa).

### 5.3.2 Determinación de la porosidad y tamaño de poro por microscopía digital.

Se utilizó el microscopio Keyence modelo VHX-5000 para conocer la porosidad y morfología superficial de la membrana. Para determinar espesor de las membranas se empleó un micrómetro MITUTOYO.

### 5.3.3 Determinación de la porosidad y tamaño de poro mediante el software ImageJ.

Las imágenes obtenidas fueron procesadas utilizando el software ImageJ. Este es un software de análisis y procesamiento de imágenes de dominio público basado en Java. El primer paso llevado a cabo fue la calibración de la imagen necesaria para correlacionar las dimensiones de la imagen en píxeles con las dimensiones físicas. Posteriormente, mediante los algoritmos de procesamiento de imagen se produjo una imagen binaria de 8 bits. Utilizando la barra de escala se seleccionó un área rectangular y se borró el contenido ("Editar → Borrar"), como se puede ver en la (Figura 10, a). Se procedió a indicar los límites de umbral correctos que crean la imagen binaria requerida. El procedimiento de medición se obtuvo ejecutando la rutina "Analizar partículas" de ImageJ, como se muestra en la (Figura 10, b). Las opciones "Excluir en los bordes" e "Incluir agujeros" se seleccionaron para garantizar la inclusión de todos los poros completos e ignorar figuras contaminantes.



**Figura 10. Imagen binaria de superficie de recubrimiento Epoxi-NEC (a); Imagen de la superficie de los recubrimientos Epoxi-NEC después del análisis de partículas (b).**

**5.4 Determinación del efecto de la aplicación de voltaje sobre el incrustamiento de la malla de acero inoxidable y las membranas Epoxi-NEC incrustadas con solución nutritiva de riego agrícola, mediante la celda electroquímica para mediciones EIE *in situ*.**

5.4 Mediciones por la técnica de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIE).

El estudio de EIE para determinar el efecto del voltaje sobre el incrustamiento presente en la superficie de malla de acero inoxidable y membrana NEC6 se realizó evaluando los espectros Nyquist, Bode Módulo y Bode-Fase al aplicar un voltaje y sin la aplicación de un voltaje las superficies incrustadas, así como de las que no presentaron incrustamiento. Se corrieron mediciones de voltamperometría lineal de la malla de acero inoxidable entre los rangos de 0.0 V a 0.5 V vs. Pseudoreferencia Ag/AgCl, para obtener los potenciales en los que se presentan picos de oxidación y para determinar las características de la reacción de oxidación y reducción para la formación de radicales hidroxilos OH<sup>•</sup>. Esto se realizó en agua con Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a 1000 ppm. La velocidad de escaneo fue de 10 mV/s con pasos de 1 mV. Las mediciones se realizaron utilizando un potencióstato/galvanostato Gamry Reference Modelo 3000 mediante el software Gamry Instruments Framework.

Las mediciones de EIE se realizaron utilizando una solución electrolítica

compuesta por una solución nutritiva para riego de invernadero de jitomates (Jasso Chaverría et al., 2012). Como analizador electroquímico, se utilizó el potencióstato Gamry Reference 3000 (Potentiostat/Galvanostat/ZRA) (Warminster, Estados Unidos) a intervalo de frecuencia de 0.1 Hz a 20,000 kHz, Voltaje de corriente alterna e 100 mV rms y utilizando 7 puntos por década. Se utilizó un sistema de tres electrodos como celda electroquímica. Una malla de acero inoxidable y una membrana Epoxi-NEC (NEC6) se utilizaron como materiales de filtración a las cuales se les aplicó un voltaje durante los procesos de electrofiltración para determinar el efecto del voltaje sobre el incrustamiento. Se seleccionó la membrana NEC6 para estas pruebas, ya que esta fue la que presentó la permeabilidad más alta. De esta manera, las mediciones obtenidas a través de estas membranas no resultarán en flujos con diferencias altas, al compararlos con las mediciones a través de malla de acero inoxidable. Cada tipo de electrodo de trabajo se utilizó para una medición independiente. Como contraelectrodo (CE) se utilizó un disco de 6.99 cm<sup>2</sup> de titanio y como electrodo de pseudoreferencia (EPR) se utilizó un alambre de plata Ag/AgCl. Se utilizó el software Gamry Echem Analyst™, el cual es la base de todo el software basado en Windows® de Gamry Instruments; para el análisis y extracción de datos. Los resultados obtenidos de las mediciones del EIE (diagrama del módulo de Bode, el diagrama de Nyquist y el diagrama de fase de Bode) fueron analizados y se evaluaron los posibles fenómenos físicos que ocurren en el sistema, el comportamiento de permeabilidad de todos los iones móviles en la superficie electroactiva de la malla de acero y la membrana Epoxi-NEC durante la electrofiltración.

Para el modelado de los circuitos equivalentes en función del ajuste de los datos de impedancia medidos, se utilizó el Software ZView® de Scribner Associates.

En la Tabla 2 se muestran las mediciones realizadas mientras la solución nutritiva de riego se filtraba. Para llevar a cabo las filtraciones, se aplicó un flujo dentro de la celda electroquímica durante las mediciones EIE. Para esto, se utilizó una micro

bomba de agua con flujo con velocidades de flujo de entre 80-120 l/h, la cual se conectó a una fuente de poder de corriente directa (BK Precision Modelo 1670A, China) que se hizo funcionar con un voltaje de (1.9 V) para obtener un flujo promedio de  $8.8 \pm 0.31$  ml/s.

**Tabla 2. Muestras y condiciones de las mediciones EIE al filtrar solución nutritiva de riego de invernadero.**

Condiciones de las mediciones EIE con y sin aplicación de voltaje al filtrar solución de riego				
	Sin	8.8	Medición EIE en circuito abierto	1
Malla de acero inoxidable	Incrustamiento	8.8	Medición EIE aplicando 500 mV	2
	Sumergido en solución nutritiva 96 h	8.8	Medición EIE en circuito abierto	3
		8.8	Medición EIE aplicando 500 mV	4
Membrana NEC6	Sumergido en solución nutritiva 96 h	8.8	Medición EIE en circuito abierto	5
		8.8	Medición EIE aplicando 500 mV	6

Se realizaron tres mediciones EIE por cada tipo de muestra.

### 5.5 Condiciones para la medición de la formación de incrustamiento a partir de solución de riego mediante la técnica de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIE)

Las mediciones EIE se llevaron a cabo al filtrar agua de invernadero a través de la malla de acero inoxidable y la membrana Epoxi-NEC que se utilizaron como material de filtración, así como electrodos de trabajo, con y sin la presencia de incrustamiento. El incrustamiento se formó al suspender en el agua de invernadero durante 96 h. El agua de invernadero está compuesta por una solución obtenida de un invernadero de producción de jitomate, la cual se recirculó dentro del mismo invernadero para su reutilización para riego. Esta, después de haber sido recolectada se guardó en frascos de 1 L y se esterilizó para su almacenamiento. La

materia orgánica natural (MON) presente en el agua se compone por la biomasa microbiana, la cual no se eliminó durante la esterilización. Los nutrientes presentes en la solución nutritiva de riego se muestran en la Tabla 3 (*Jasso Chaverría et al., 2012*).

**Tabla 3. Composición de la solución nutritiva para jitomate.**

Nutriente	Concentración (ppm)
N	8.5
P	1
K	4.5
Ca	7
Mg	4
S	6
Fe	1.4
Cu	0.1
Mn	0.4
Zn	0.15
B	0.35
Mo	0.03
CE (dS/m)	1.6

En la Tabla 4, se presentan las condiciones de las mediciones EIE realizadas sobre malla de acero inoxidable y membrana Epoxi-NEC (NEC6), con y sin incrustamiento. A las muestras que contenían incrustamiento se les realizaron mediciones EIE sin la aplicación de voltaje (circuito abierto); y con la aplicación de un voltaje directo de (500 mV).

**Tabla 4. Condiciones experimentales para la medición EIE sin aplicación de voltaje.**

<b>Configuración experimental</b>	
Voltaje (CD) (V)	vs. Eoc
Voltaje (CA) (mV rms)	100
Frec Inicial (Hz)	20000
Frec. Final (Hz)	0.1
Puntos/década	7
Área (cm <sup>2</sup> )	1
Acondicionamiento	Off
Retraso inicial	Estab. (mV/s); Tiempo: 0.5 s

### 5.5.2 Mediciones EIE con aplicación de voltaje

Antes de realizar las mediciones EIE sobre la malla de acero inoxidable y las membranas NEC6, se determinó el potencial de trabajo, o potencial anódico, mediante una Voltamperometría Lineal (VL) sobre las mallas de acero inoxidable. Ya que la zona de la malla es la parte electroquímicamente activa de las membranas Epoxi-NEC, se trabajó utilizando el mismo potencial de trabajo que en las mallas de acero inoxidable. Los espectros de VL obtenidos, se utilizaron para determinar el potencial más alto que se puede aplicar a la malla de acero y a la membrana NEC, con el fin de favorecer la generación de reacciones de oxidación sin llegar al sobrepotencial de producción oxígeno en la membrana electroconductora (Tabla 5). Las mediciones se realizaron en la celda diseñada para mediciones EIE y electrofiltración, utilizando una solución acuosa de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a 1000 ppm, utilizando el electrodo de pseudoreferencia de Ag/AgCl.

**Tabla 5. Configuración experimental de la voltamperometría Lineal (VL) para el análisis de malla de acero inoxidable en solución acuosa de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a 1000 ppm.**

<b>Configuración Experimental</b>			
E Inicial (V)	0		
E Final (V)	0.5		
Vel. De Escaneo (mV/s)	9.99998		
Tamaño de Paso (mV)	1		
Área de electrodo (m <sup>2</sup> )	1		
Tiempo de Equil. (s)	5		
Modo de rango (I/E)	Rango I/E Automático		
Acondicionamiento	Off		
Retraso Inicial	On	Tiempo (s)	5
		Estab. (mV/s)	0

Para determinar el tiempo necesario para la estabilización en la superficie de las membranas y malla de acero inoxidable con incrustamiento durante las mediciones EIE al aplicar un voltaje sobre éstas, primero fue necesario realizar una Cronoamperometría (CR) sobre la malla de acero. La malla de acero inoxidable nuevamente sirvió como referencia para asegurar las condiciones de estabilidad en la superficie. La determinación del tiempo de estabilización durante el cual se aplica el voltaje de trabajo (500 mV), es necesario para evitar interferencias durante las mediciones de EIE. La cronoamperometría sobre malla de acero inoxidable se llevó a cabo durante la filtración de agua de invernadero, utilizando una velocidad de flujo de 8.8 ml/s a través de la malla de acero inoxidable y la membrana de NEC con el incrustamiento (Tabla 6).

**Tabla 6. Condiciones de la cronoamperometría para la determinación del tiempo de estabilización de las mediciones EIE con la aplicación de un voltaje de 500 mV en malla de acero inoxidable en solución de riego de invernadero.**

<b>Configuración Experimental</b>				
Pre-paso. Voltage (V)	0	vs. Eoc	Tiempo de retardo previo al paso (s)	2
Paso 1. Voltaje (V)	0.2	vs. Eoc	Step 1 Time (s)	300
Paso 2. Voltaje (V)	0.4	vs. Eoc	Step Time (s)	600
Sample period (s)	1			
Área de electrodo (cm <sup>2</sup> )	1			
Tiempo_Equil (s)	0			
Limit (mA/cm <sup>2</sup> )	500			
I/E Modo de rango	Rango I/E Fijo			
Max Corriente (mA)	1000			
Decimate (diezmar)	On			
Acondicionamiento	Off			
			Tiempo (s)	10
Retardo Inicial	On	Estab. (mV/s)	0.1	

En la Tabla 7, se presentan las condiciones experimentales mediante las cuales se llevaron a cabo las mediciones de EIE en las que se filtraba agua de invernadero y se aplicaba simultáneamente un voltaje de 500 mV durante la medición. Antes de cada medición, primero se aplicó un voltaje de 500 mV por 10 min, como tratamiento para la disminución del incrustamiento sobre la malla de acero inoxidable y la membrana NEC6.



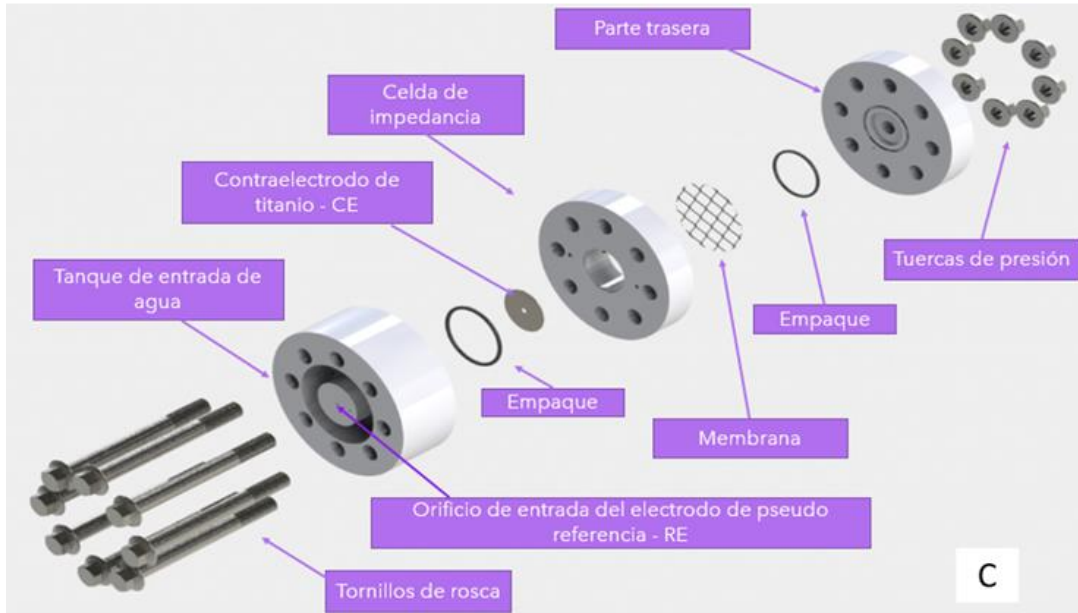
**Tabla 7. Condiciones experimentales de las mediciones EIE con la aplicación de voltaje (500 mV).**

<b>Configuración Experimental</b>			
Voltaje (CD) (V)	0.5	vs. Eoc	
Voltaje (CA) (V)	100		
Freq. Inicial (Hz)	20000		
Freq. Final (Hz)	0.1		
Puntos/década	7		
Área (cm <sup>2</sup> )	1		
		Tiempo (s)	500
Acondicionamiento	On	E(V)	0.5
		Tiempo (s)	500
Retraso Inicial	On	Estab. (mV/s)	0.1

## 6 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

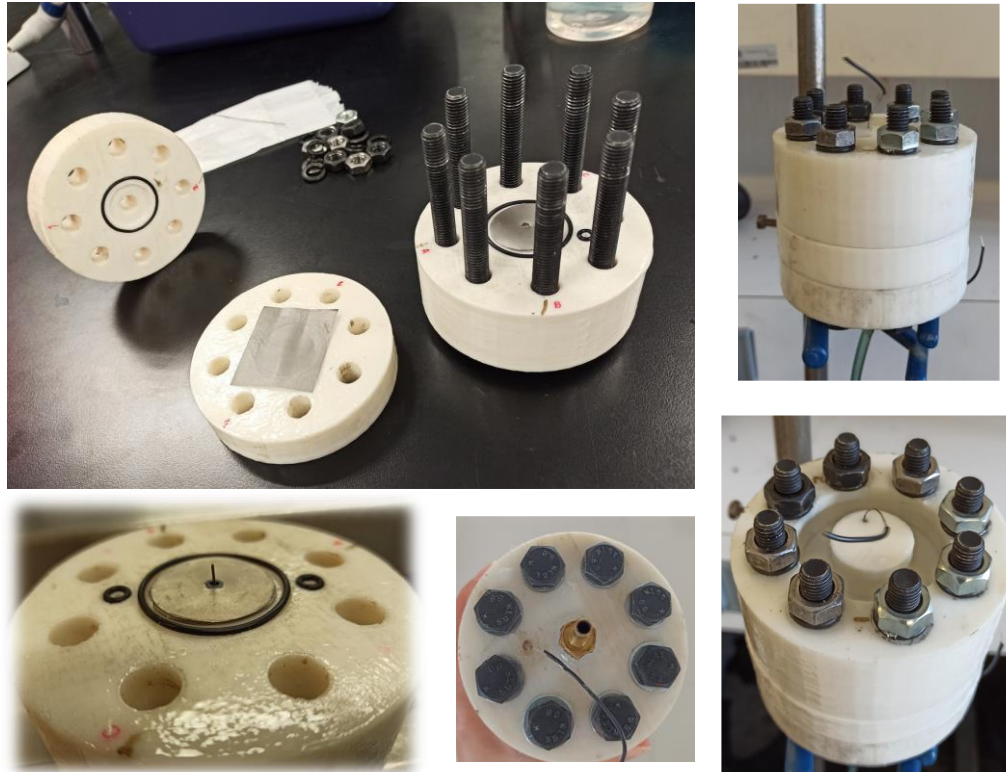
### 6.1 Construcción y validación de la celda de filtración para las mediciones de EIE *in situ*.

En la Figura 11 se muestra a detalle las piezas de la celda electroquímica diseñada, mostradas con un arreglo explosionado. Esta figura se muestra de manera explosionada para que se vea con claridad el orden por el cual se acomoda cada componente de la celda, los que incluyen, las secciones de la celda (zona de alimentación, celda electroquímica y zona de obtención del efluente), los electrodos, los empaques, los tornillos y tuercas.



**Figura 11. Celda electroquímica para las mediciones EIE *in situ*, en presentación explosionada.**

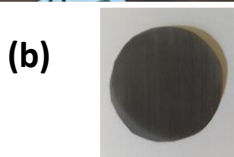
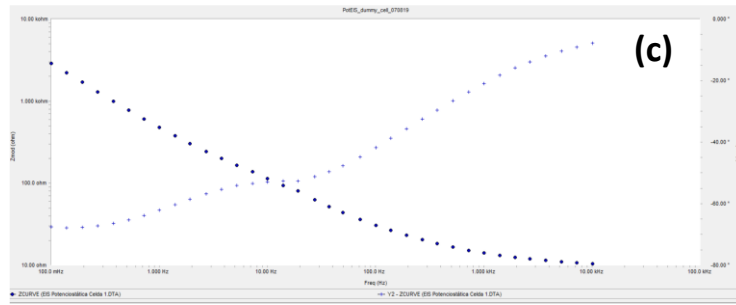
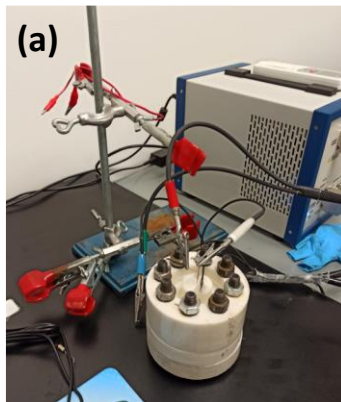
En la Figura 12 se muestran las piezas que conforman la celda electroquímica (Zona de alimentación de flujo, zona de mediciones electroquímicas y zona de salida de flujo), las que fueron fabricadas mediante impresión 3D, utilizando PLA para como material de impresión.



**Figura 12. Fabricación y armado de la celda electroquímica para las mediciones EIE *in situ*.**

La Figura 13 muestra la celda de impedancia conectada al potenciostato y en funcionamiento para las mediciones electroquímicas (Figura 13, (a)) y la membrana Epoxi-NEC utilizada para las primeras pruebas de medición (Figura 13, (b)). La celda se validó al obtener espectros Bode, Bode-Fase y Nyquist, los cuales se obtuvieron claros y sin interferencia (Figura 13, (c y d)). Esto demuestra que son adecuados para su análisis al realizar las mediciones de disminución de incrustamiento de MON. En la Figura 14 se muestra el arreglo de la celda de medición de EIE para la filtración de agua de solución nutritiva de riego de invernadero. Esta se encuentra conectada a una microbomba de agua y a una fuente de poder que hace funcionar la microbomba de agua con un flujo de 8.8 ml/s. La celda electroquímica se encuentra dentro de una caja de Faraday para eliminar las interferencias externas.

### Espectros Bode (gris) y Bode Fase (azul)



Membrana Epoxi-NEC

### Espectro Nyquist

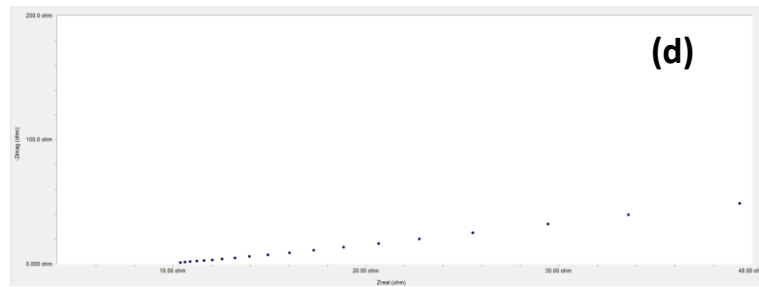
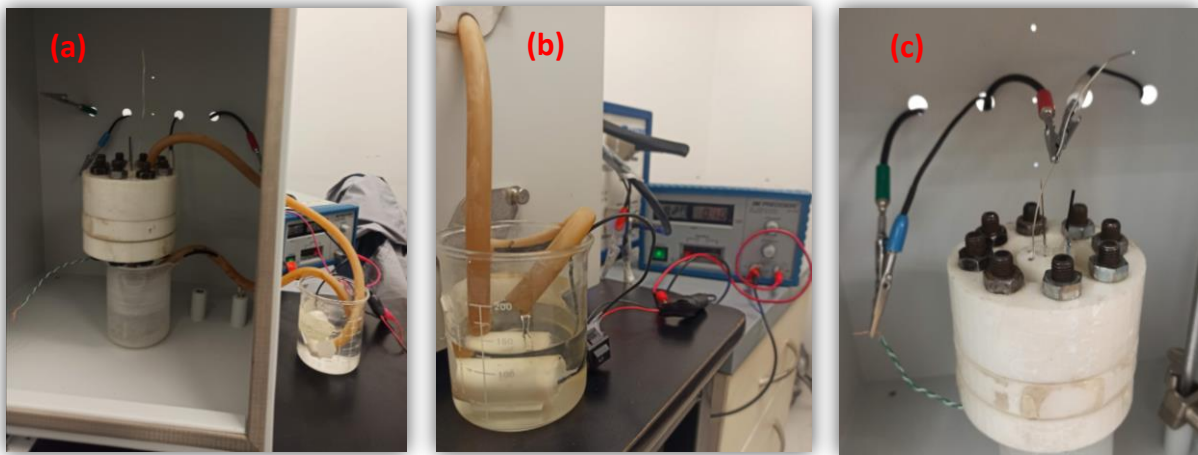
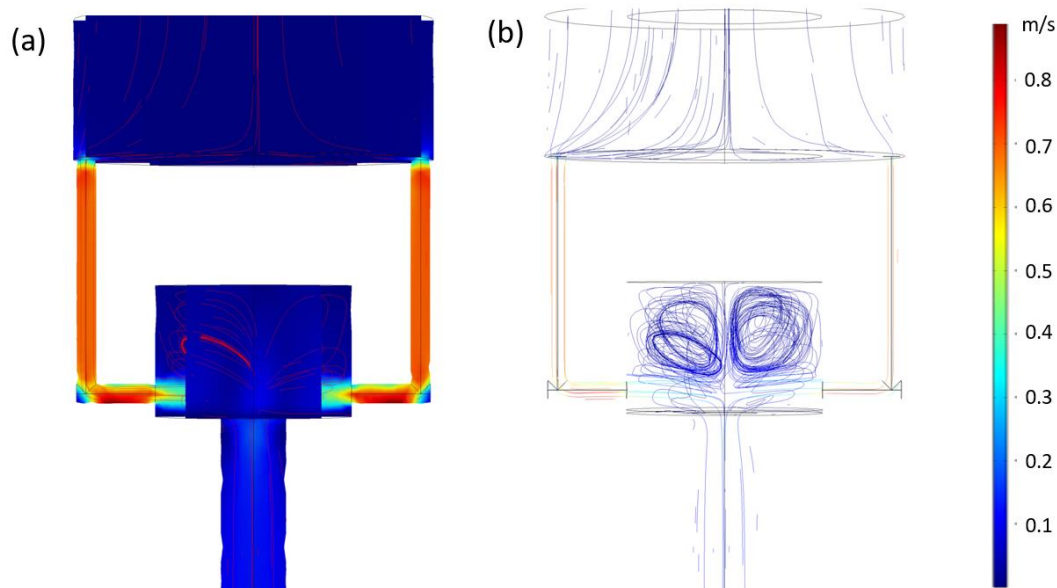


Figura 13. Celda electroquímica para las mediciones (a); Membrana Epoxi-NPC fabricada con malla de acero 65x65 (b); Espectro Bode y Bode Fase (c); Espectro Nyquist (d).



**Figura 14. Celda electroquímica dentro de una caja de Faraday conectada con mangueras para la filtración de agua de invernadero (a); Conexión de las mangueras de filtración a la microbomba de agua, que a la vez, está conectada a la fuente de poder para la aplicación del flujo (b); Celda electroquímica de EIE conectada a los cables caimán, que conectan al potenciostato (c).**

La Figura 15 muestra el estudio de flujo hidrodinámico de la celda electroquímica para la medición EIE *in situ*, mediante un estudio de dinámica de flujo computacional (CFD- Computational Fluid Dynamics). La simulación se llevó a cabo utilizando las siguientes condiciones: velocidad de flujo en la celda de alimentación de 8.8 ml/s; porosidad del material de filtración de 17 %. Por medio del software COMSOL Multiphysics se llevaron a cabo las simulaciones para caracterizar el flujo hidrodinámico dentro de la celda y la distribución de potencial aplicado en la ME. Mediante este análisis se comprobó que la geometría de la celda propuesta mantiene un flujo estacionario interno, el cual es adecuado para llevar a cabo mediciones por EIE *in situ*.



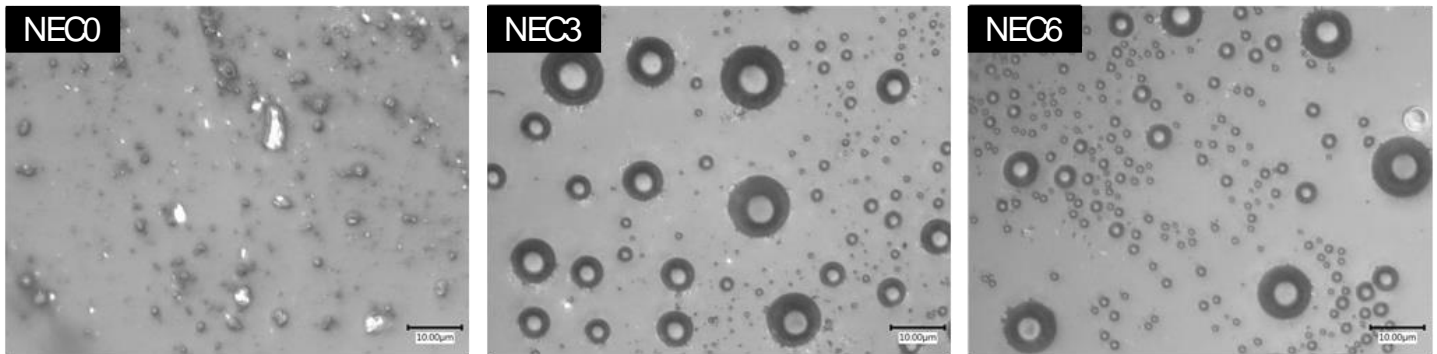
**Figura 15. Simulación CFD dinámica de fluidos computacional 3D.**

## **6.2 Fabricación de la ME basadas en recubrimientos de mezclas de NEC, resina epóxica (Epoxi-NEC) e isopropanol a diferentes volúmenes sobre malla de acero inoxidable, a través de la técnica de recubrimiento por inmersión (dip-coating).**

### **6.2.1 Caracterización de la porosidad de los recubrimientos Epoxi-NEC mediante microscopía electrónica de barrido y microscopía digital.**

Se obtuvieron los recubrimientos Epoxi-NEC y se comprobó el efecto de la aplicación de isopropanol sobre la formación de poros. Se obtuvieron imágenes microscópicas de los tratamientos con concentraciones de 0, 3 y 6 mL de isopropanol por 10 g de mezcla epoxi con el nanomaterial (Figura 16). Sin la aplicación de isopropanol (NEC0), el recubrimiento de Epoxi-NEC no presentó burbujas en su superficie, ni permeación de agua. Al agregar 3 ml de isopropanol, NEC3 formó poros con una distribución homogénea, presentando formas cóncavas como burbujas. Estas formas se deben a la generación de burbujas a partir del isopropanol que se evapora y sale de la mezcla durante el tratamiento térmico a 60 °C durante 1 h. Se ha reportado que la adición de isopropanol a la resina epoxi puede modificar sus propiedades físicas generando un aumento en su flexibilidad. Según la literatura, el isopropanol provoca una descomposición parcial al

romper los enlaces químicos en la resina epoxi (Jiang et al. 2010; Yi et al. 2021). Tras analizar la distribución y el tamaño de poro obtenido en cada tipo de recubrimiento, se deduce que el número de poros es el principal responsable del aumento o disminución del flujo de permeación y la permeabilidad. La distribución de poros en el recubrimiento NEC3 es homogénea con tamaños variables. Las distribuciones de diámetro de poro se dividieron en dos rangos para simplificar su análisis. Los diámetros de los poros de NEC estaban entre 1-4 y 5-12.5  $\mu\text{m}$ . En el caso de los tratamientos donde se adicionó 6 ml de isopropanol, los tamaños de poro los recubrimientos NEC6 también fueron variables, pero el número de poros en el rango de diámetros mayores fue significativamente menor que el número de poros en el rango de menor tamaño. Los rangos de diámetro para NEC6 obtenidos se encuentran entre 1-3 y 4-11  $\mu\text{m}$ .



**Figura 16. Superficie de membranas obtenidas con el microscopio digital Keyence a x4000**

En la Tabla 8 se presenta la relación de los flujos de permeado ( $\text{cm}^3/\text{s}$ ) y permeabilidades ( $\text{m}^2$ ) obtenidos según el grosor (mm) y porcentaje de porosidad ( $\epsilon$ ) de los recubrimientos epoxi-CV producidas con diferentes concentraciones de isopropanol durante las filtraciones al vacío aplicando distintas presiones de trabajo.

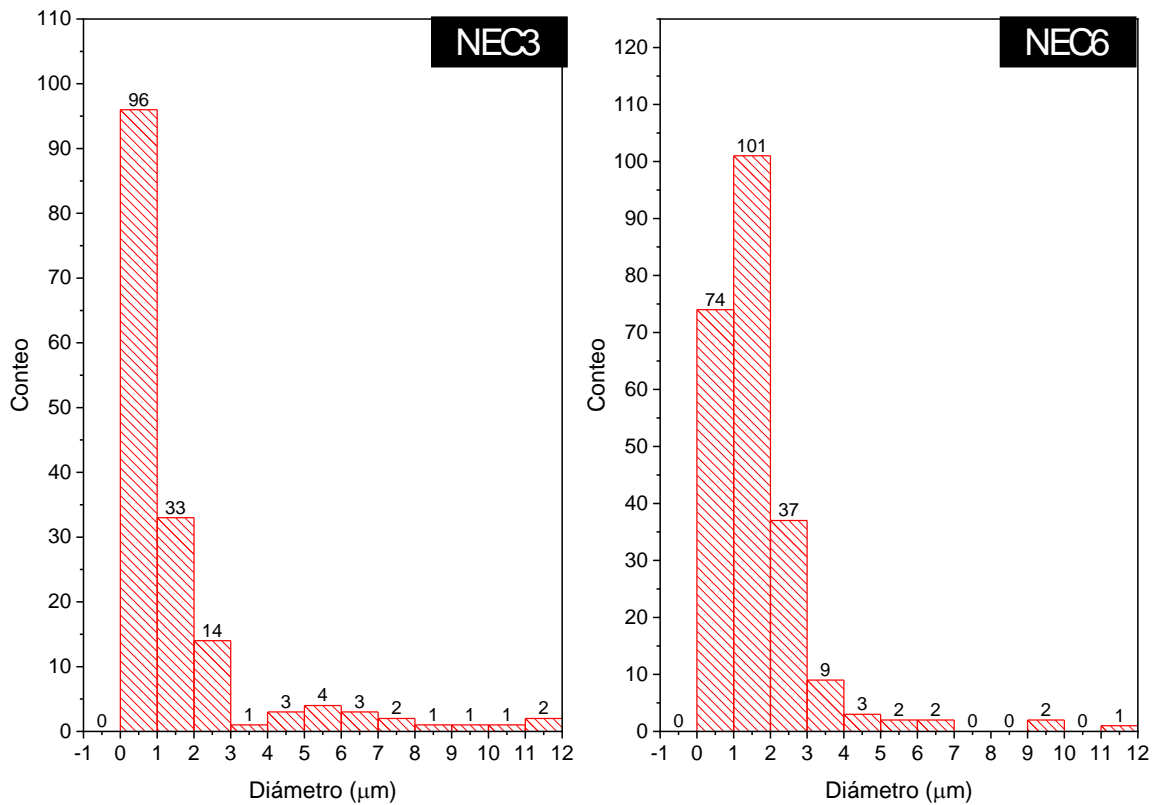
**Tabla 8. Espesor, permeabilidad y pruebas de filtración de las membranas Epoxi-carbono**

Nombre del Recubrimiento	grosor (mm)	$\epsilon$ (%)	Presión de operación (Pa)	Flujo de Permeación (cm <sup>3</sup> /s)	Permeabilidad (m <sup>2</sup> )
NEC0	0.312	0.30%	13332	0	0
			26664		
			39996		
NEC3	0.307	19%	13332	0.0011	3.6186 x 10 <sup>-16</sup>
			26664	0.0027	4.4409 x 10 <sup>-16</sup>
			39996	0.0011	1.2062 x 10 <sup>-16</sup>
NEC6	0.305	17%	13332	0.3571	1.1671 x 10 <sup>-13</sup>
			26664	0.5555	9.0774 x 10 <sup>-14</sup>
			39996	0.4545	4.9513 x 10 <sup>-14</sup>

Las propiedades físicas y químicas de las partículas NEC son otro factor importante que interviene en la morfología del poro. Los diámetros de NEC sintetizados están alrededor de 216 nm, favorece una formación de enlaces con la resina epóxica. Este tipo de geometría permite una mayor superficie cuando se mezcla con la matriz polimérica, lo cual mejora la adhesión de la mezcla Epoxi-NEC con la malla de acero inoxidable y que los recubrimientos presenten mayor resistencia (*Haddadi et al., 2016*). Las diferencias en ambos nanomateriales afectan la viscosidad y las propiedades químicas de la mezcla de resina epoxi con isopropanol ya que, además, cada uno presenta diferente hidrofilia (*Wikander et al. 2006; Yu et al. 2020*). Los grupos funcionales con presencia de oxígeno que se encuentra sobre la superficie de NEC afectan compatibilidad de éstas con la resina epóxica. Debido a esto, la aplicación de NEC puede afectar sobre la viscosidad y las propiedades químicas de la mezcla de resina epoxi con isopropanol ya que cada uno presenta diferente hidrofilia (*Wikander et al. 2006; Yu et al. 2020*).

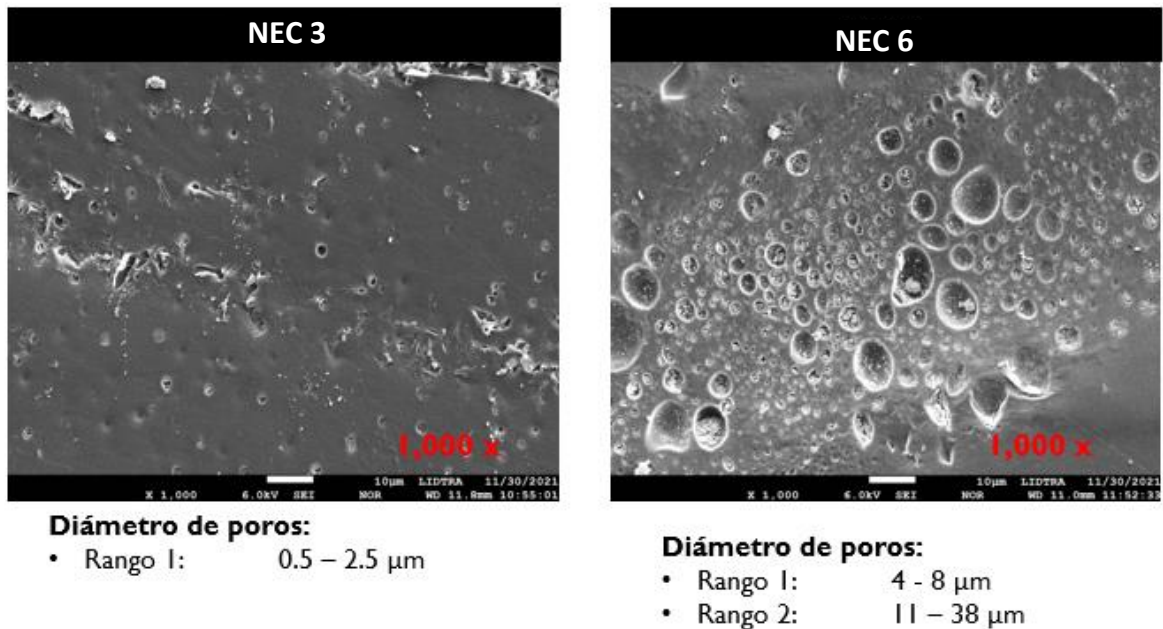


La Figura 17 muestra los histogramas de la distribución del diámetro de poro de los recubrimientos Epoxi-NEC. Estos histogramas muestran que la mayoría de los poros están en el rango de 1 a 3  $\mu\text{m}$ . En el caso de NEC3 el porcentaje de poros de menor diámetro fue del 88% y para NEC6 del 91.7%. Debe considerarse que en el caso de NEC3 el número total de poros fue menor que en todos los demás recubrimientos, por lo que se espera una baja permeabilidad y flujo de permeación. Por otro lado, el recubrimiento NEC6 presentó el mayor número de poros totales y el mayor porcentaje de poros pequeños.



**Figura 17. Histogramas de la distribución del diámetro de poro en la superficie de los recubrimientos Epoxi-NEC con diferentes volúmenes de isopropanol.**

En la Figura 18 se muestran las imágenes de los cortes transversales de los recubrimientos Epoxi-NEC. Para los recubrimientos NEC3, el diámetro interno obtenido de los recubrimientos fue menor que el que se obtuvo al observarse por microscopio digital KEYENCE. Al ser diámetros menores a  $10\ \mu\text{m}$ , estos recubrimientos pueden entrar dentro de la clasificación de membranas de microfiltración (MF). Sin embargo, en el caso de los recubrimientos NEC6, los diámetros internos fueron mayores que los que se observaron en la superficie de los recubrimientos. El mayor tamaño de los poros internos en los casos de V6 y NEC6 se debe al mayor volumen de isopropanol en la mezcla, el cual al ser expuesto a un tratamiento térmico formó burbujas más grandes. La menor viscosidad de la mezcla ayudó a que estas burbujas pudieran crecer y entrar en contacto con otros poros. En el caso de los recubrimientos NEC3, la mayor viscosidad de las mezclas puede ser la causa de que los poros internos hayan tenido un diámetro más pequeño.



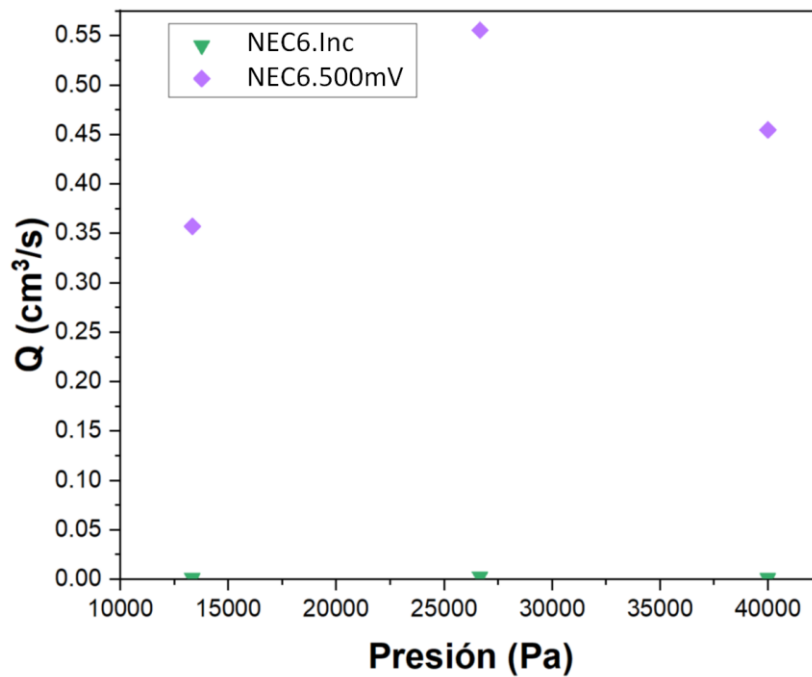
**Figura 18. Micrografías del corte transversal de los recubrimientos Epoxi-NEC obtenidos por microscopía electrónica de barrido.**

### **6.3 Evaluación del flujo de permeación, permeabilidad de las membranas y tamaño de poro mediante microscopía electrónica de barrido y digital, de las membranas Epoxi-NEC.**

6.3.1 Determinación del flujo de permeación y permeabilidad de las membranas mediante filtración al vacío.

La Figura 19 muestra los flujos de permeación  $Q$  ( $\text{cm}^3/\text{s}$ ) de recubrimientos Epoxi-NEC producidos con diferentes concentraciones de isopropanol durante filtraciones al vacío aplicando diferentes presiones de trabajo. Los recubrimientos NEC6 tuvieron los flujos de permeación más altos en comparación con todos los demás recubrimientos en todas las presiones de trabajo aplicadas. Para NEC6 se observó que al pasar de la presión de trabajo 13332 Pa a 26664 Pa, el caudal de permeación aumentó de  $0.3571 \text{ cm}^3/\text{s}$  a  $0.5555 \text{ cm}^3/\text{s}$ . Debido a estos resultados, la presión de 26664 Pa provoca un aumento de flujo sin deformación de los poros. Por otro lado, cuando se aumentó la presión a 39996 Pa, el flujo de permeación disminuyó a  $0.4545 \text{ cm}^3/\text{s}$ , por lo que es posible que a dicha presión se genere una contracción de los poros. Los flujos de permeación de los recubrimientos NEC3 tuvieron un comportamiento similar a los de los recubrimientos NEC6 pero con flujos de permeación significativamente más bajos. Para NEC3, se observó un aumento en los flujos de permeación de  $0.0011 \text{ cm}^3/\text{s}$  a  $0.0027 \text{ cm}^3/\text{s}$  para presiones de trabajo de 13332 Pa y 26664 Pa, respectivamente. Asimismo, se observa una disminución cuando la presión aumenta a 39996 Pa, obteniendo un caudal de permeación de  $0.0011 \text{ cm}^3/\text{s}$ . En ambos recubrimientos epoxi-NEC, las características físicas son muy similares, con porcentajes de porosidad del 19% y 17%, y espesores de 0.307 y 0.305 mm, para NEC3 y NEC6, respectivamente. El mayor flujo de permeación que se obtuvo en los recubrimientos NEC6 se debió al mayor número de poros que presenta, aunque la mayoría son poros de menor diámetro (1-3  $\mu\text{m}$ ) y solo unos pocos del rango de tamaño mayor (4-3  $\mu\text{m}$ ). 12 micras). En el caso de NEC3, hay una mayor cantidad de poros con rangos de tamaño más grandes (3-12  $\mu\text{m}$ ) en comparación con NEC6, pero la cantidad de

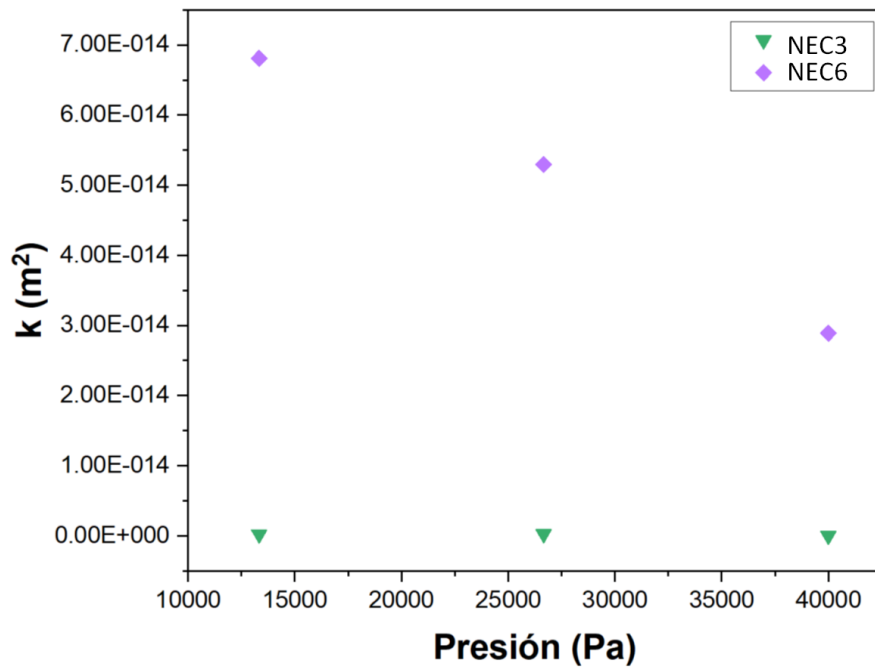
poros con rangos entre (1-3  $\mu\text{m}$ ) es mucho menor que para NEC6. Esto demuestra que una mayor presencia de poros en la matriz polimérica, aunque sean de rangos pequeños, posibilita que los poros realicen conexiones que facilitan el paso del agua y por lo tanto generan un aumento en el flujo de permeación. Todos los recubrimientos evaluados de Epoxi-NEC, se ven afectados significativamente por la presión aplicada, provocando una disminución del caudal de permeación, por lo que se debe determinar una presión de trabajo adecuada antes de su manipulación. para confirmar que el aumento de la presión de trabajo aplicada no afecta la eficiencia de filtración, es necesario evaluar su permeabilidad al aplicar diferentes presiones.



**Figura 19. Variación del flujo de permeado  $Q$  respecto a la presión de trabajo de las membranas Epoxi-NEC.**

La Figura 20 muestra las permeabilidades  $k$  ( $\text{m}^2$ ) en función de las presiones de trabajo aplicadas obtenidas con los recubrimientos Epoxi-NEC durante las filtraciones al vacío. Los recubrimientos NEC6 mostraron una disminución de la permeabilidad a medida que aumentaban las presiones de trabajo. En el caso de NEC3, en el que hubo un ligero aumento de la permeabilidad cuando la presión

pasó de 13332 Pa ( $3.6186 \times 10^{-16} \text{ m}^2$ ) a 26664 Pa ( $4.4409 \times 10^{-16} \text{ m}^2$ ), y una notable disminución a 39996 Pa ( $1.2062 \times 10^{-16} \text{ m}^2$ ). El comportamiento de los valores de permeabilidad del recubrimiento NEC3 es similar al comportamiento de sus flujos de permeación. Esto puede explicarse porque los flujos de permeación a las presiones aplicadas fueron mínimos y, por lo tanto, sus permeabilidades también fueron bajas. En comparación con los demás tratamientos, los recubrimientos NEC6 presentaron una disminución significativa en sus valores de permeabilidad a medida que aumentaba la presión, presentando  $1.1671 \times 10^{-13} \text{ m}^2$  para 13332 Pa,  $9.0774 \times 10^{-14} \text{ m}^2$  para 26664 Pa y  $4.9513 \times 10^{-14} \text{ m}^2$  para 39996 Pa. La disminución de la permeabilidad que se observó en todos los recubrimientos puede explicarse por la contracción del tamaño de poro con el aumento de la presión de trabajo. Con base en esta evidencia, para todos los recubrimientos evaluados, la presión de trabajo puede afectar el tamaño de los poros, lo que genera una disminución significativa de la permeabilidad.



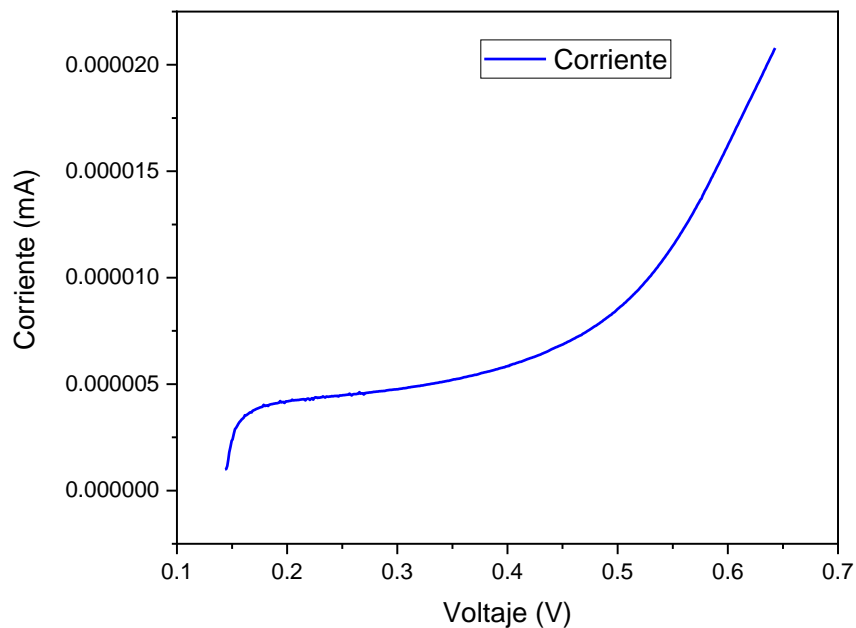
**Figura 20. Variación de la permeabilidad  $k$  respecto a la presión de trabajo de las membranas Epoxi-NEC.**

**6.4 Determinación del efecto de la aplicación de voltaje sobre el incrustamiento de la malla de acero inoxidable y las membranas Epoxi-NEC incrustadas con solución nutritiva de riego agrícola, mediante EIE *in situ*.**

**6.4.1 Caracterización electroquímica de la malla de acero inoxidable utilizando la celda para mediciones EIE *in situ*.**

**6.4.1.1 Voltamperometría Lineal (VL) para el análisis de malla de acero inoxidable en solución acuosa de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a 1000 ppm.**

En la Figura 21 se muestra que el voltaje en el cual la curva comienza a elevarse de manera pronunciada es alrededor de los 0.5 V. Se seleccionó este voltaje para los análisis de EIE de este estudio para evitar acercarnos al potencial de formación de oxígeno.



**Figura 21. VL de la malla de acero inoxidable en Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.**

En la Figura 22 se muestra la VL de la membrana NEC6 sin incrustamiento al ser analizada en solución nutritiva de riego. Se observa que a 500 mV también aparece una pendiente

positiva pronunciada, al igual que para la malla de acero inoxidable en solución acuosa de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  a 1000 ppm, que es lo que se espera ya que, la malla es la parte electrónicamente activa en la membrana NEC6. Para la malla de acero inoxidable, los valores de corriente permanecen estables con un valor aproximado a  $5.0 \times 10^{-6}$  mA entre los voltajes de 0.05 a 0.5 V. Para la membrana NEC6 la corriente también se mantiene en un valor de  $5.0 \times 10^{-6}$  mA entre los voltajes de 0.05 V a 45 V. Esto se debe a que en la solución nutritiva se presenta una mayor cantidad de componentes en la solución nutritiva, lo que provoca que la corriente comience a aumentar debido a reacciones e interacciones con la membrana.

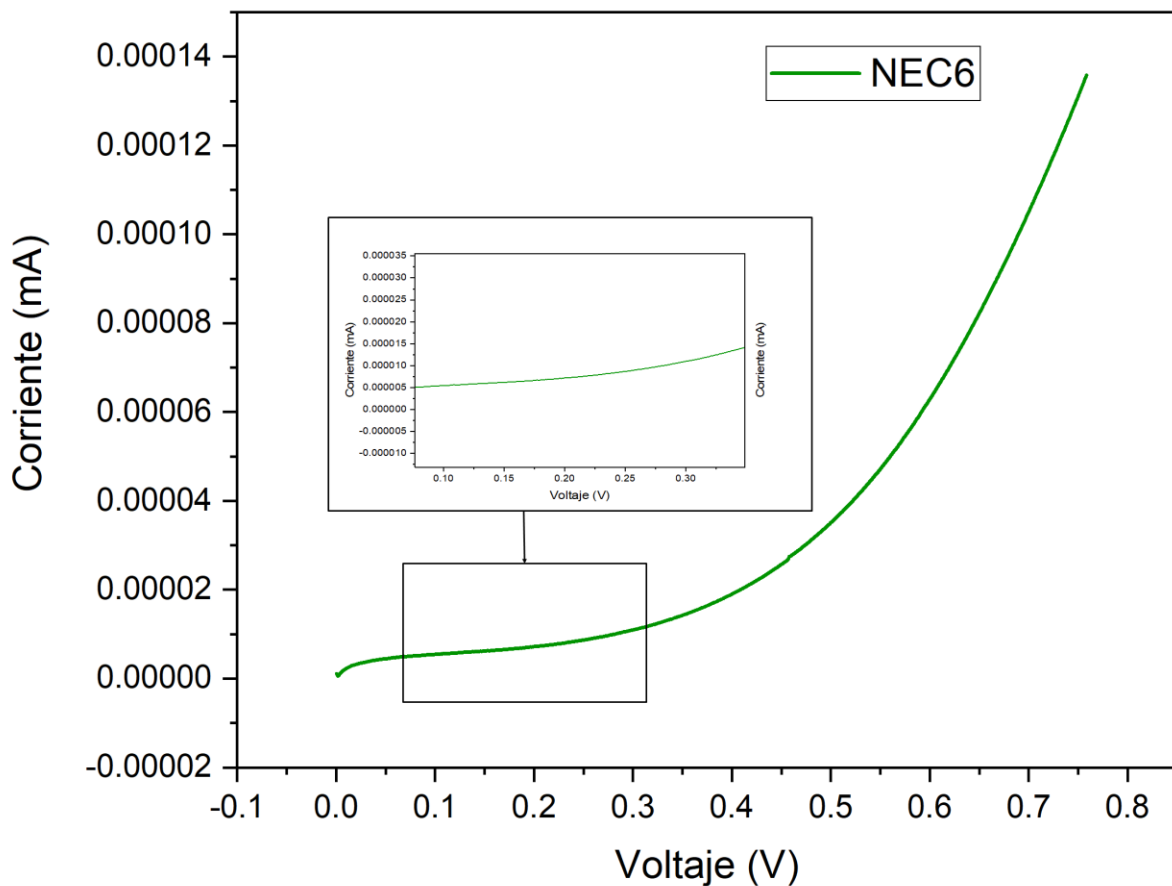
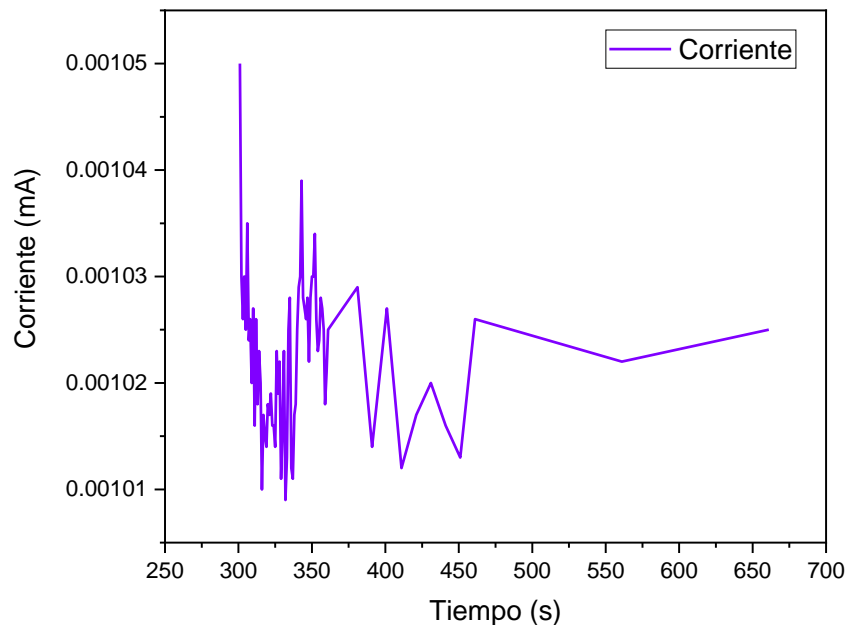


Figura 22. VL de la membrana NEC6 en solución nutritiva de riego.

#### 6.4.2 Cronoamperometría (CR) para el análisis de malla de acero inoxidable en solución de riego de invernadero aplicando 500 mV de voltaje directo.

En la Figura 23, se observa que al llegar a los 500 segundos de haber estado aplicando 500 mV de corriente directa sobre la malla de acero inoxidable en solución de agua de riego, la corriente comienza a tener un comportamiento estable. Por esta razón, se aplicó un voltaje de corriente directa de 500 mV durante 500 s antes de hacer las mediciones de impedancia sobre malla de acero inoxidable, o, membrana NEC6, al filtrar solución de riego.



**Figura 23. Cronoamperometría de la malla de acero inoxidable en solución nutritiva de riego.**

#### 6.1.1 **Análisis de los espectros Nyquist.**

En la Figura 24 se muestran los diagramas Nyquist de todas las muestras analizadas: la malla de acero inoxidable sin incrustamiento (Malla), malla de acero inoxidable con incrustamiento de 96 h (Malla.Inc.); malla de acero inoxidable con incrustamiento y tratada con la aplicación de 500 mV por 500 s; membrana Epoxi-NEC incrustada por 96 h (NEC6.Inc) y membrana Epoxi-NEC incrustada por 96 h tratada con la aplicación de

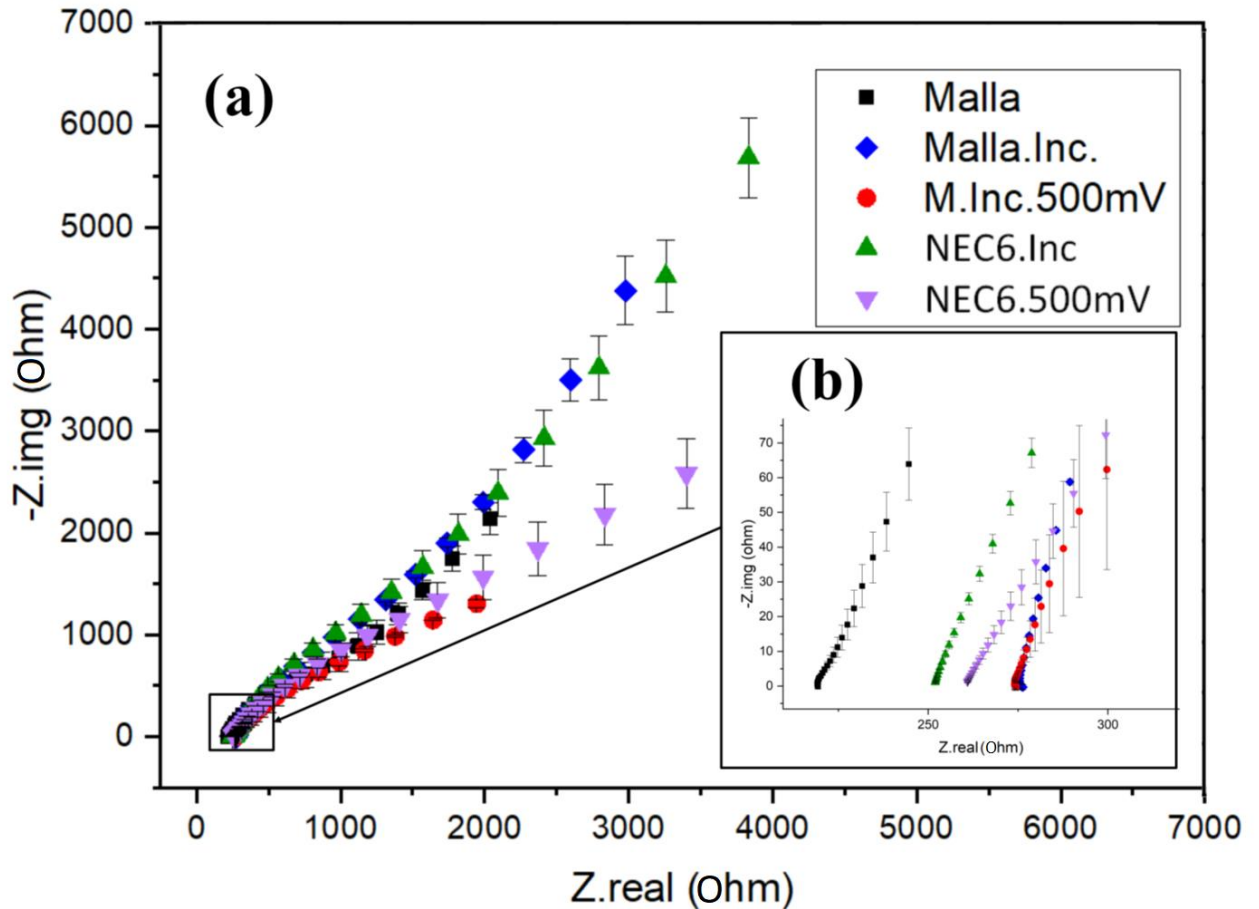


500 mV por 500 s (NEC6.Inc).

En el eje x (Rrms), se observa la impedancia real (Zreal), que representa solamente los valores de impedancia provenientes de la resistencia del electrolito, del material anódico y de incrustamiento que se forma. En el eje y (Zmod; Ohm), se muestra la impedancia imaginaria (-Zimg), que es la impedancia provocada por la suma de los fenómenos de capacitancia e inductancia que se generan sobre la superficie electroactiva de la malla de acero inoxidable y la membrana NEC6.

La membrana NEC6 que estuvo sumergida en solución de riego durante 96 h (NEC6.Inc), presenta los valores de impedancia (Rs) más altos (Figura 24, (b)), tanto en los valores de impedancia real (en el eje x), Zreal 400 Ohm, como en la parte de impedancia imaginaria, -Zimg 5500 Ohm. Este resultado se espera ya que esta muestra es una malla de acero recubierta de resina epóxica, el cual es un material no conductor; más el incrustamiento, el cual se compone de en conjunto de compuestos que generan una mayor resistividad. La malla de acero inoxidable con incrustamiento (Malla.Inc), fue el espectro que presentó los valores de impedancia real e imaginaria más grandes después de la NEC6 incrustada, mostrando 3000 Ohm de impedancia real (Zreal) y alrededor de 4500 Ohm de impedancia imaginaria (-Zimg). El aumento en el valor de impedancia se esperaba debido al incrustamiento que presenta (Xu et al., 2019; Huarong Yu et al., 2019).

En los espectros de Malla.Inc.500mV y NEC6 500mV vs Ag/AgCl, solamente puede verse la formación de una pendiente cóncava, teniendo la NEC6.500mV magnitudes más altas de impedancia, generado por su mayor resistividad.



**Figura 24. Diagrama Nyquist de la malla de acero inoxidable sin incrustamiento, la malla de acero y la membrana NEC6 incrustadas por 96 h; y la malla de acero y la membrana NEC6 incrustadas por 96 h después de aplicarle 500 mV durante 500 s (a); acercamiento de los diagramas Nyquist (b).**

Al observar el espectro Nyquist en la Figura 24 (b), que es un acercamiento en la sección donde inician los espectros y que muestran el valor de la resistencia de la solución y materiales de filtración,  $R_s$  (Resistencia de la solución), se puede ver que el espectro de la malla de acero inoxidable sin incrustamiento (Malla) tiene el valor de impedancia más bajo (220 Ohm), que es lo que se espera al no presentar incrustamiento. Al observar que los valores de  $R_s$  cambió, al utilizar la malla de acero y la membrana NEC, y este varió según el tratamiento que se le aplicó, se deduce que la modificación de la superficie de los materiales cambia el valor de  $R_s$  y por lo tanto, se obtiene un valor de  $R_s$ , más la

resistencia que se provocó según el tratamiento y tipo de material de filtración (*Tang et al., 2020*).

La malla de acero con incrustamiento (Malla.Inc.) y la malla con incrustamiento después de aplicársele un voltaje de 500 mV por 500 s (Malla.Inc.500mV), presentaron resistencias  $R_s$  de 274.3 y 274.5 respectivamente. No se presentan diferencias entre ellas debido a que su área superficial es pequeña (*Genceli et al., 2018; Tang et al., 2020*). Esto también puede demostrar que el incrustamiento no disminuyó con la aplicación del voltaje.

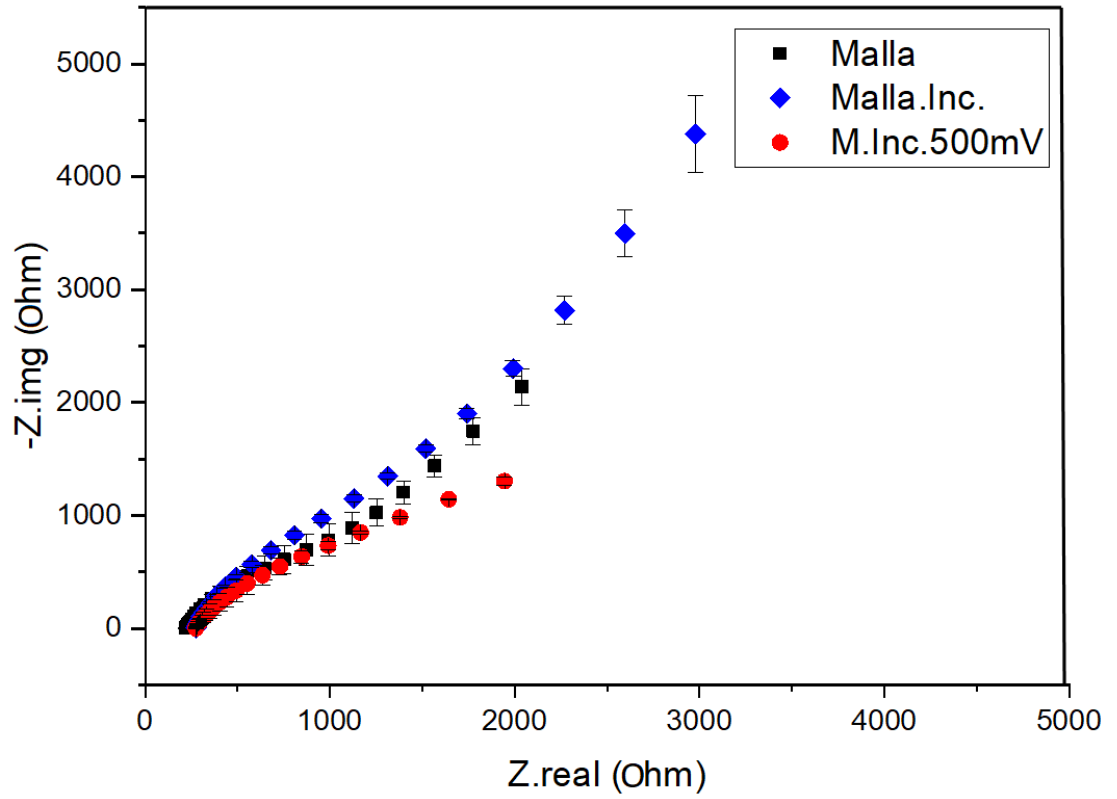
Para la membrana NEC6 con incrustamiento (NEC6.Inc) y la membrana NEC6 con incrustamiento a la que se le aplicaron 500 mV por 500 s (NEC6.500mV), los valores de la resistencia  $R_s$  fueron (252 Ohm) y (262.2 Ohm), respectivamente. Para estas muestras, la resistencia aumentó al aplicar los 500 mV de voltaje durante 500 s. Esto indica que la aplicación de 500 mV aumentó la formación de incrustamiento sobre la superficie. El aplicar un mayor voltaje podría conseguir la disminución de esta capa incrustante. Al tener la membrana NEC6 un área más grande en comparación con la malla de acero inoxidable, este efecto es más notorio.

Las membranas NEC6 con incrustamiento (NEC6.Inc) y la NEC6 con incrustamiento y aplicación de voltaje (NEC6.500mV) mostraron resistencias  $R_s$  menores. Esto puede explicarse debido a que, al tener una mayor área, esto permite una mayor interacción de la superficie de la membrana con los iones de la solución electrolítica, que en este caso es agua de riego (*Xu et al., 2019; Huarong Yu et al., 2019*). La resistencia de una solución iónica depende tanto de la concentración iónica, el tipo de iones, la temperatura y la geometría del área en la que circula la corriente. Esto demuestra también que sí ocurrieron reacciones electroquímicas, pero no lo suficientemente fuertes como para eliminar la capa incrustante (Gamry Instruments Inc., 2014). La formación de una capa de incrustamiento crea un bloqueo que impide la transferencia de las cargas ( $R_{ct}$ ) del electrolito al electrodo, en este caso malla de acero o membrana NEC6. (*Genceli et al., 2018; Tang et al., 2020*). En las Figuras 25 se muestra el espectro Nyquist de la malla de acero inoxidable sin incrustamiento, la malla de acero incrustada durante 96 h, e incrustada después de la aplicación de 500 mV por 500 s. De esta forma se puede observar a más detalle el efecto que tuvo la aplicación del voltaje sobre la impedancia en la superficie de las membranas y la mallas de acero. Los valores de impedancia tanto reales como imaginarios son mayores en la Malla.Inc. (~3200 Ohm,  $Z_{real}$ ; ~4500  $-Z_{img}$ ), seguido por la malla sin

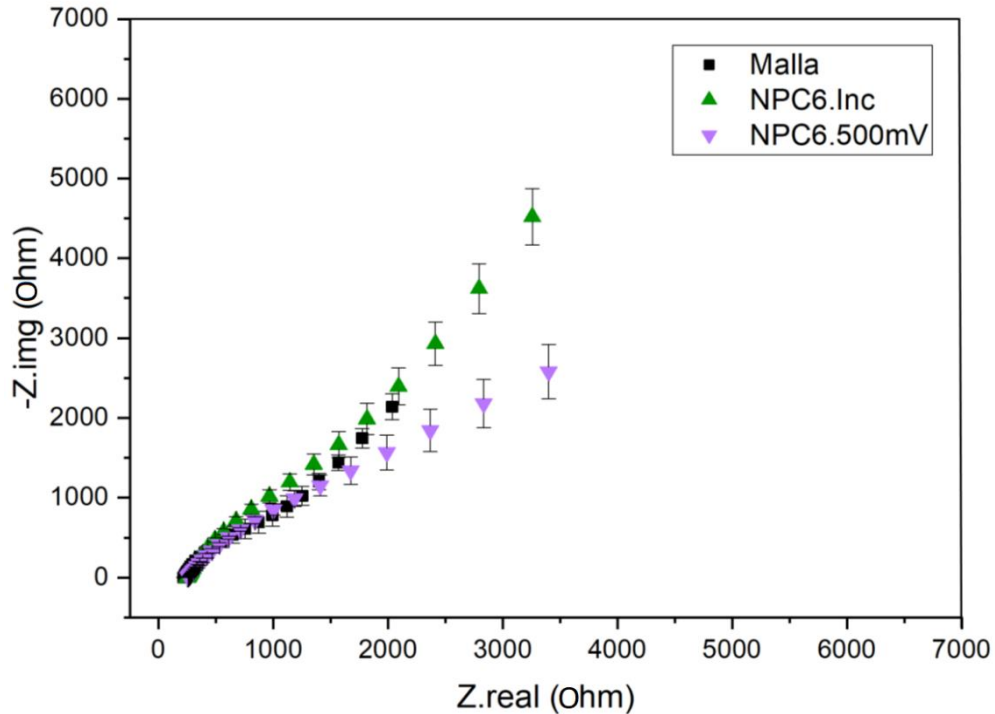
incrustamiento ( $\sim 2000$  Ohm,  $Z_{real}$ ;  $\sim 2000$  - $Z_{img}$ ) y por último, la malla con incrustamiento a la que se le aplicaron 500 mV durante 500 s ( $\sim 2000$  Ohm,  $Z_{real}$ ;  $\sim 1000$  - $Z_{img}$ )

En las Figuras 26 se muestra el espectro Nyquist de la malla de acero inoxidable sin incrustamiento, una membrana NEC6 incrustada durante 96 h, y la membrana incrustada después de la aplicación de 500 mV por 500 s. En esta Figura se observa que

Los valores de impedancia de NEC6 en todos los casos fueron mayores a los que se presentaron en la malla de acero inoxidable. Se observa que para la NEC6.Inc los valores de impedancia son mayores ( $\sim 4000$  Ohm,  $Z_{real}$ ;  $\sim 6000$  - $Z_{img}$ ) que para por la malla sin incrustamiento ( $\sim 2000$  Ohm,  $Z_{real}$ ;  $\sim 2000$  - $Z_{img}$ ) y NEC6.500 mV durante 500 s ( $\sim 3500$  ohm,  $Z_{real}$ ;  $\sim 2500$  - $Z_{img}$ ).



**Figura 25. Diagrama Nyquist de la malla de acero inoxidable sin incrustamiento, la malla de acero con incrustamiento por 96 h; y la malla de acero incrustada por 96 h después de aplicarle 500 mV durante 500 s.**



**Figura 26. Diagrama Nyquist de la malla de acero inoxidable sin incrustamiento, la membrana NEC6 incrustada por 96 h; y la membrana NEC6 incrustada por 96 h después de aplicarle 500 mV durante 500 s.**

### 6.1.2 Análisis de los espectros Bode y Bode Fase obtenidos por EIE.

A través del análisis de los espectros Bode Módulo, Bode Fase y Nyquist obtenidos de las mediciones EIE, se extrajo la información necesaria para ajustar los datos de impedancia a un circuito equivalente compuesto por componentes eléctricos comunes, tales como resistores, capacitores e inductores. Mediante este circuito equivalente, es posible explicar los fenómenos físicos que ocurren sobre la superficie de las mallas de acero inoxidable y la membrana NEC6 incrustadas durante la filtración de agua de invernadero, con y sin la aplicación de un voltaje.

Debido a esto es importante comprender el comportamiento de cada componente eléctricos presente. La Tabla 9 enumera los elementos comunes del circuito, la ecuación de su relación corriente versus voltaje y su impedancia.

**Tabla 9. Elementos eléctricos comunes en un circuito equivalente.**

Componente	Corriente contra voltaje	Impedancia
Resistor	$E = IR$	$Z = R$
Inductor	$E = L \, dI/dt$	$Z = j\omega L$
Capacitor	$I = C \, dE/dt$	$Z = -1/j\omega C$

La impedancia de un resistor es independiente de la frecuencia y no tiene componente imaginario. Con solo un componente de impedancia real, la corriente a través de una resistencia permanece en fase con el voltaje a través de la resistencia manteniendo la Fase a  $0^\circ$ .

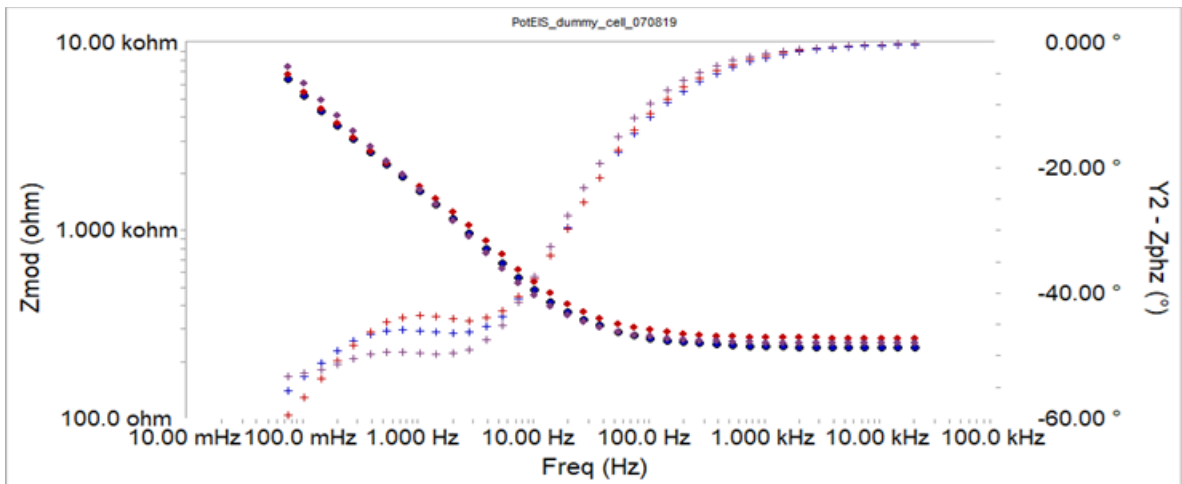
La impedancia de un inductor aumenta a medida que aumenta la frecuencia. Los inductores tienen solo un componente de impedancia imaginario. Como resultado, la corriente a través de un inductor se desfasa  $+90^\circ$  grados con respecto al voltaje.

El comportamiento de impedancia versus frecuencia de un capacitor es opuesto al de un inductor. La impedancia de un capacitor disminuye a medida que aumenta la frecuencia. Los capacitores también tienen solo un componente de impedancia imaginario. La corriente a través de un capacitor está desfasada  $-90^\circ$  grados con respecto al voltaje.

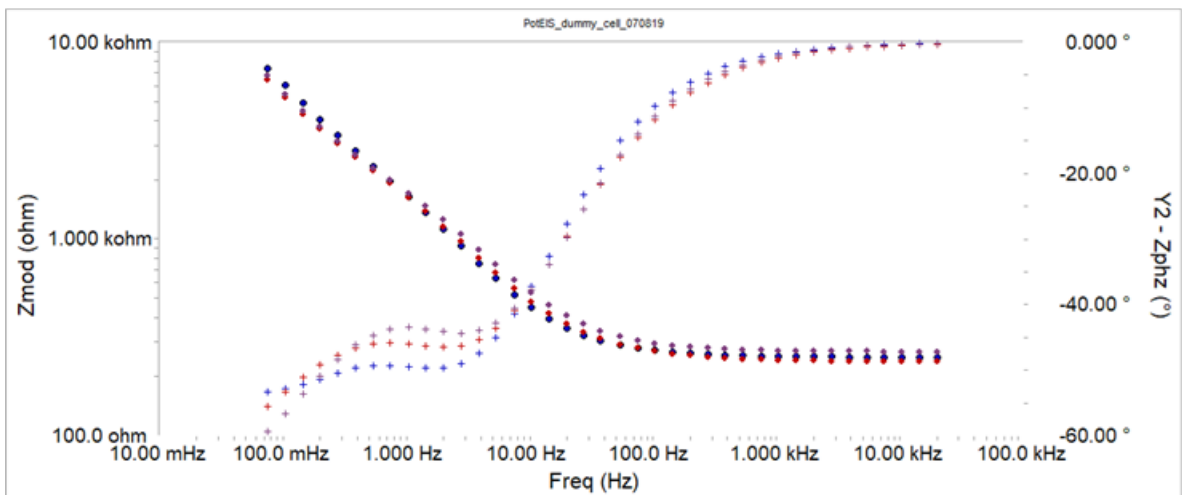
### **6.1.3 Análisis de la Impedancia en los Diagramas Bode y Bode-Fase**

En los espectros Bode obtenidos (Frecuencia contra Impedancia), tanto para la malla de acero inoxidable y la membrana NEC6, incrustadas, no incrustadas, e incrustadas después de aplicarles un voltaje de 500 mV vs Ag/AgCl, se observó una pendiente negativa que indica la disminución de la impedancia  $Z_{mod}(\text{Ohm})$  al aumentar la frecuencia (Hz). Este comportamiento indica la presencia de un capacitor a las frecuencias entre 100 mHz y 100 Hz.

En los diagramas Bode-Fase (Frecuencia contra Fase) de las mallas de acero inoxidable incrustadas y las membranas NEC6 incrustadas (Figura 27 y 28), se puede observar que la impedancia  $Z_{mod}(\text{Ohm})$  a 100 mHz de frecuencia mostró el valor más alto, teniendo un valor alrededor de 10 kOhm. Esto demuestra que las impedancias más grandes se obtienen a las frecuencias más bajas, por lo cual se les puede atribuir a la acción de un capacitor.



**Figura 27. Diagrama Bode-Fase de la malla de acero inoxidable incrustada 96 h.**

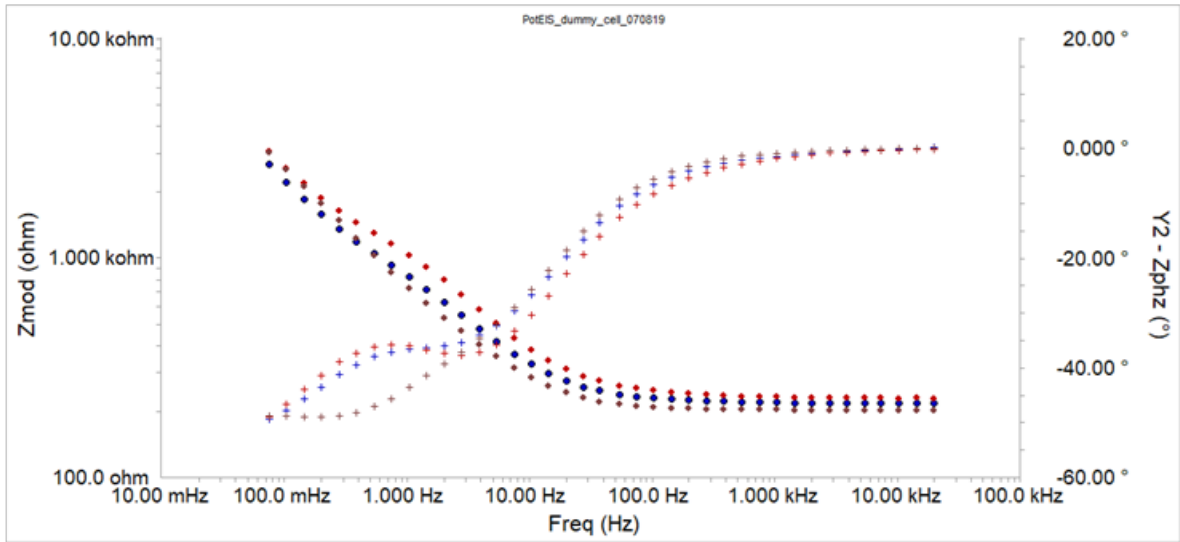


**Figura 28. Diagrama Bode-Fase de la membrana NEC6 incrustada 96 h**

En la malla de acero inoxidable que no presenta incrustamiento (Figura 29), la frecuencia a valores bajos (de 100 mHz a 10 Hz) se encuentra alrededor de  $-50^\circ$ . La fase no baja a  $-90^\circ$  como para poder identificarlo como un capacitor perfecto, lo cual es común cuando se forman capas de contaminantes sobre superficies (Gamry Instruments Inc., 2014; Zhang et al., 2020). La fase tampoco sube a  $90^\circ$ , por lo tanto, este comportamiento no puede designarse como un inductor. Sin embargo, el aumento de la fase a valores bajos de puede indicar una mezcla de capacitancia y resistencia al mismo tiempo. Al ir

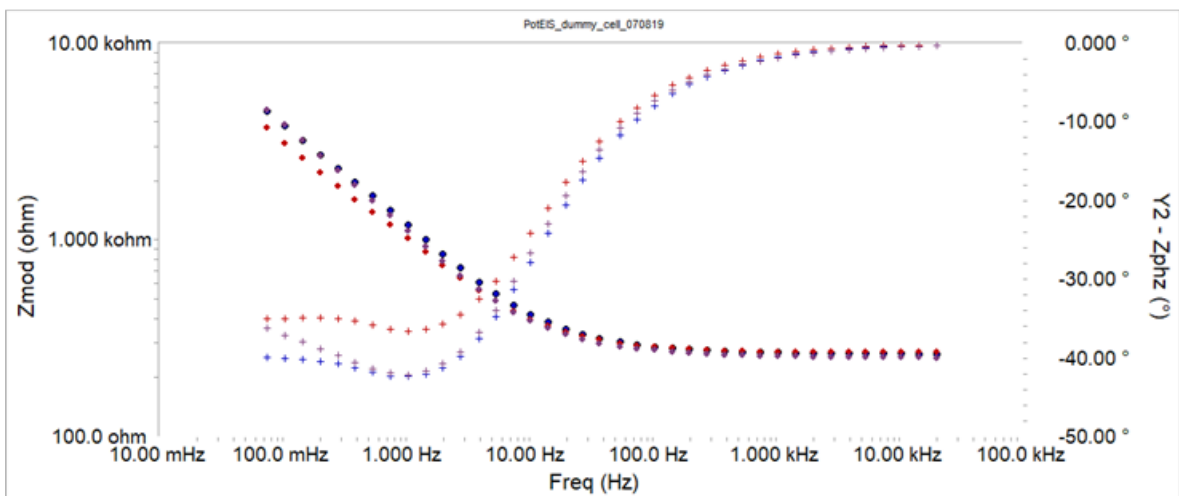


aumentando la frecuencia, la fase sube a valores positivos hasta llegar a 0 °, indicando la acción del resistor perfecto a mayores frecuencias.

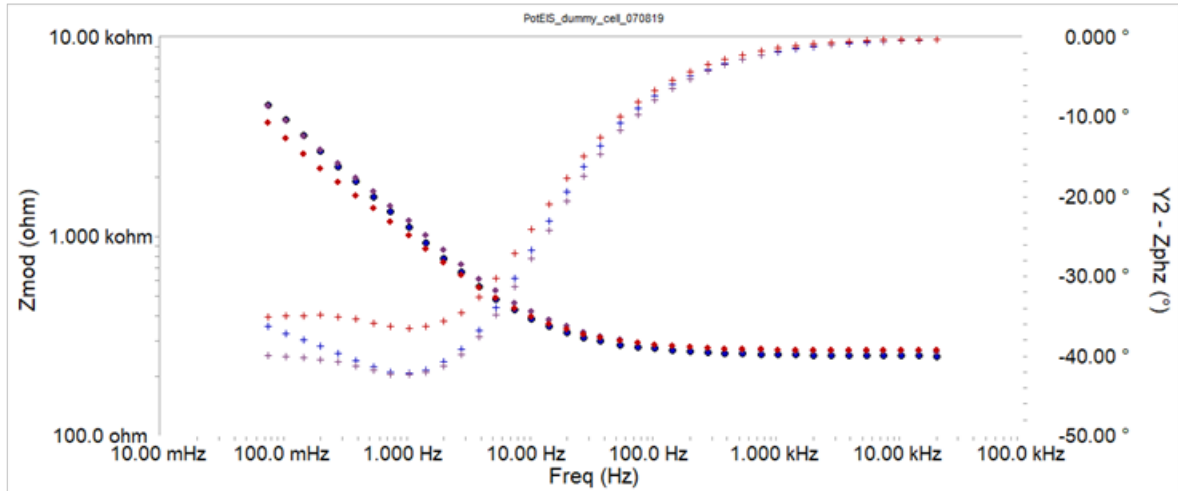


**Figura 29. Diagrama Bode-Fase de la malla de acero inoxidable sin incrustamiento.**

En la malla de acero inoxidable y la membrana NEC6 incrustadas (Figuras 30 y 31), después de aplicarles un voltaje de 500 mV durante 500 s, se puede observar que a (entre 10 mHz y 10 Hz) frecuencias bajas se observa un comportamiento resistivo y capacitivo. Al llegar a 5 Hz aparece una pendiente que indica el comportamiento capacitivo más notorio.



**Figura 30. Diagrama Bode-Fase de la malla de acero inoxidable incrustada después de aplicarle 500 mV durante 500 s.**

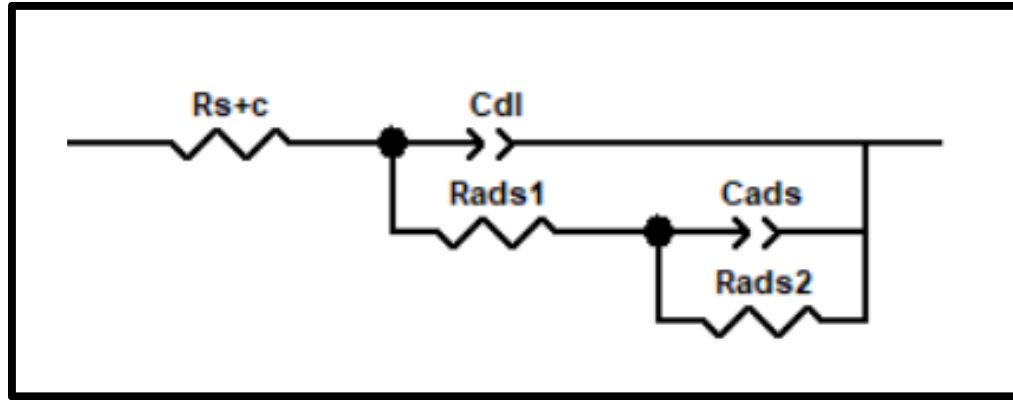


**Figura 31. Diagrama Bode-Fase de la membrana NEC6 después de aplicarle 500 mV durante 500 s.**

#### 6.1.4 Ajuste al Modelo de Circuito Equivalente

A partir de la información obtenida de los espectros Bode Fase y Nyquist, se sabe que, al medir la espectroscopía de impedancia electroquímica, al filtrar agua de invernadero a través de la malla de acero inoxidable y la membrana NEC6, se detectaron los fenómenos capacitivos y resistivos. Cada elemento individual contribuye a la impedancia total del sistema y puede expresarse en un circuito eléctrico teórico, configurado en serie o en paralelo (Tanudjaja *et al.*, 2022; Zhang *et al.*, 2020). A partir de los espectros Nyquist se realizó un ajuste de los datos para seleccionar los circuitos eléctricos equivalentes que describen las propiedades físicas del sistema de filtración a través de malla de acero inoxidable y membrana NEC6, con incrustamiento y al aplicarles un voltaje de 500 mV, al mismo tiempo que se medía la impedancia electroquímica (Goh *et al.*, 2021).

El circuito al que mejor se ajustaron los espectros obtenidos (Figura 24), en todos los casos, se muestra en la Figura 32.



**Figura 32. Circuito equivalente que corresponde al fenómeno de resistencia y capacitancia que ocurre al filtrar agua de invernadero a través de la malla de acero inoxidable y la membrana NEC6.**

Los elementos individuales se identifican como una resistencia de la solución “Rs+c”, que representa la suma de la resistencia de la solución junto con la del material de filtración y el incrustamiento (Tabla 10); una capacitancia de doble capa “Cdc”. También se presenta una resistencia de transferencia de carga “Rads1”, y un proceso en donde actúan otro capacitor y otro resistor que participan de forma paralela, representándose como “Cads” y “Rads2”, respectivamente.

**Tabla 10. Elementos eléctricos individuales del circuito equivalente para la malla de acero inoxidable no incrustada. Los valores obtenidos son los datos obtenidos de tres mediciones EIE.**

	Rs+c	Rct	C	Cads	$\chi^2$
Malla	220.1 ± 9.10	1421 ± 403.30	7.9x10 <sup>-5</sup> ± 1.2x10 <sup>-5</sup>	2.4x10 <sup>-4</sup> ± 8.64x10 <sup>-6</sup>	2.8x10 <sup>-4</sup> ± 8.71x10 <sup>-5</sup>
Malla.Inc	274.26 ± 34.41	2178 ± 996.74	7.1x10 <sup>-5</sup> ± 2.1x10 <sup>-5</sup>	9.2x10 <sup>-5</sup> ± 1.56x10 <sup>-5</sup>	3.5x10 <sup>-4</sup> ± 1.3x10 <sup>-4</sup>
Malla.Inc.500mV	274.5 ± 34.39	345.33 ± 598.13	1.1x10 <sup>-4</sup> ± 4.9x10 <sup>-5</sup>	3.5x10 <sup>-4</sup> ± 5.32x10 <sup>-5</sup>	3.0x10 <sup>-2</sup> ± 1.31x10 <sup>-4</sup>
NPC6.Inc	252 ± 14.36	3290.33 ± 437.14	4.1x10 <sup>-5</sup> ± 4.79x10 <sup>-6</sup>	4.41x10 <sup>-5</sup> ± 4.28x10 <sup>-6</sup>	1.4x10 <sup>-4</sup> ± 1.5x10 <sup>-4</sup>
NPC6.Inc.500mV	262.2 ± 7.28	646.33 ± 1119.482	8.5x10 <sup>-5</sup> ± 8.0x10 <sup>-6</sup>	6.89x10 <sup>-5</sup> ± 2.02x10 <sup>-5</sup>	5.5x10 <sup>-3</sup> ± 3.8x10 <sup>-3</sup>

La resistencia de la capa de adsorción se representa “Rads1”, se designó como la segunda resistencia que ocurre de manera paralela con la Rads2. Para demostrar que el circuito modelo obtenido tiene un ajuste adecuado, el programa de simulación de impedancia Zview calcula chi cuadrada ( $\chi^2$ ) para todos los ajustes. Al obtenerse valores menores a 0.3, se aseguró un buen ajuste (Gönüllü et al., 2014).

La resistencia de transferencia de carga “Rads” se genera debido a la formación de la capa

incrustante, lo que provoca un bloqueo que impide una mayor transferencia de las cargas del electrolito (agua de invernadero), al electrodo (*Genceli et al., 2018; Zhang et al., 2022*). La resistencia  $R_{ds1}$  de la malla de acero sin incrustamiento se obtuvo de 220.1 Ohm, mientras que la de la malla de acero con incrustamiento de 96 h, fue de 274.3 Ohm (Tabla 8). Al comparar la malla de acero no incrustada, su valor de  $R_{ds1}$  es más pequeño (1421 Ohm) que cuando la malla de acero presenta incrustamiento (2178 Ohm). Los resultados de estas resistencias comprueban la formación de una capa de incrustamiento, como se esperaba. Al aplicarse un voltaje de 500 mV por 500 s sobre la malla de acero con incrustamiento, la  $R_{s+c}$  se obtuvo de 274.5 Ohm, indicando que no disminuyó la capa de incrustamiento al aplicar un voltaje.

En el caso de las membranas NEC6 incrustadas se obtuvo una  $R_{s+c}$  de 252 Ohm, la cual es mayor que para la malla de acero inoxidable sin incrustamiento (220.1 Ohm), pero menor que para la malla de acero con incrustamiento (274.3 Ohm). Esto puede deberse a que el área activa de la membrana es más grande y generó una formación de corriente mayor, disminuyendo así su resistividad (*Sengur-Tasdemir et al., 2018; Tanudjaja et al., 2022*). Cuando se aplicó un voltaje de 500 mV sobre la membrana NEC6, la  $R_{s+c}$  aumentó a 262.1 Ohm. Esto coincide con el resultado obtenido con la malla de acero a la que se le aplicó un voltaje de 500 mV, en donde tampoco se obtuvieron pruebas de la disminución de la capa de incrustamiento.

Los valores de  $C_{dl}$  entre la malla de acero inoxidable sin incrustamiento fueron de  $7.9 \times 10^{-5}$  F, con incrustamiento de  $7.9 \times 10^{-1}$  F y después de aplicar un voltaje al de 500 mV vs Ag/Ag/Cl fue de  $1.1 \times 10^{-4}$  F sobre la malla incrustada. Indican que la aplicación de un voltaje sobre la malla incrustada aumentó la capacitancia en la malla de acero. Ya que la membrana NEC6 estaba recubierta de resina epóxica, cuyas cargas son mayormente negativas, se facilitó la formación de una capa de iones solvatados con carga negativa sobre la superficie (*Genceli et al., 2018; Goh et al., 2021*).

La malla de acero inoxidable sin incrustamiento presentó un valor de  $C_{ads}$  de ( $2.4 \times 10^{-4}$  F), con incrustamiento de ( $9.2 \times 10^{-5}$  F) y después de aplicar un voltaje al de 500 mV ( $3.5 \times 10^{-4}$  F) sobre la malla incrustada. Indican que la aplicación de un voltaje sobre la malla incrustada puede aumentar la capacitancia en la malla de acero. Estos datos representan la capacitancia que ocurre de forma paralela en el circuito equivalente obtenido. En estos valores de  $C_{ads}$ , se observó una disminución al presentar incrustamiento sobre la malla de acero.

Dado a esto, los valores de  $R_{ads}$  en las membranas NEC6 fueron mayores que los de la malla de acero inoxidable, incluso al estar incrustada. El valor de  $C_{dl}$  en la NEC6 incrustada es de  $4.1 \times 10^{-5}$  F, mientras que para NEC6 incrustada después de aplicar un voltaje de 500 mV, la capacitancia aumentó a  $8.5 \times 10^{-5}$  F, indicando que la capa de incrustamiento aumentó. Este comportamiento fue igual que el de la malla de acero incrustada después de aplicarle un voltaje.

Los valores de  $C_{ads}$  entre la membrana NEC6 con incrustamiento fue de ( $4.41 \times 10^{-5}$  F) y después de aplicar un voltaje al de 500 mV ( $6.89 \times 10^{-5}$  F). Aquí también se observó que la aplicación de un voltaje sobre NEC6 incrustada aumentó el valor de  $C_{ads}$ . Estas capacitancias representan la capacitancia que ocurre de forma paralela en el circuito equivalente obtenido.

## 7 CONCLUSIONES

A través de la evaluación de la relación entre los tamaños de poro de los recubrimientos compuestos Epoxi-NEC y Epoxi-VC con los flujos de permeación obtenidos a través de filtraciones experimentales, se pudo deducir que el número de poros en los recubrimientos tiene un mayor impacto en el flujo de permeación que el tamaño del poro. Esto se debe a que un mayor número de poros permite su conexión, lo que asegura mejores permeabilidades.

Al determinar las permeabilidades de los recubrimientos compuestos aplicando diferentes presiones de trabajo, se dedujo que la disminución de la permeabilidad se debe a la contracción de los poros generada por el aumento de la presión de trabajo. La presión con la que se obtiene el mayor rendimiento en la mayoría de los recubrimientos es de 13332 Pa, considerada conveniente por su bajo consumo energético. Solo para el recubrimiento CNS3, la presión de trabajo que generó la mayor permeabilidad fue de 26664 Pa. También se confirmó que los estudios de simulación CFD son adecuados para comprender mejor el comportamiento de los flujos de agua a través de los recubrimientos compuestos epoxi-VC y epoxi-CNS evaluados en este estudio.

Mediante un estudio de espectroscopía de impedancia electroquímica (EIE), se demostró que la aplicación de un voltaje de 500 mV no fue suficiente disminuir el incrustamiento generado por los componentes de agua de riego de invernadero que se encontraban sobre malla de acero inoxidable y la membrana NEC6 incrustadas. El modificar la composición de la membrana NEC6, ya sea aumentando la cantidad de nano-esferas de carbono, disminuyendo la cantidad de resina epóxica por ser altamente resistiva, o probar una malla de un metal distinto, es necesario para poder trabajar a voltajes más amplios para generar reacciones de oxidación que permitan la formación de radicales •OH, los cuales son altamente oxidantes. Sin embargo, también se demostró que la celda de análisis de EIE *in situ*, fabricada en este trabajo es capaz de realizar análisis exitosos a profundidad sobre los fenómenos eléctricos que están ocurriendo en la superficie activa de una membrana conductora, al mismo tiempo que se le aplica un voltaje y se realiza una filtración de una solución con una composición variable de contaminantes a través de ella.

## 8 REFERENCIAS

- Bartel, D. P. 2004. MicroRNAs: Genomics, Biogenesis, Mechanism, y Function. *Cell*. 116:281–297. doi:10.1016/S0092-8674(04)00045-5.
- Ahmed, F., Lalia, B. S., Kochkodan, V., Hilal, N., & Hashaikeh, R. (2016). Electrically conductive polymeric membranes for fouling prevention and detection: A review. *Desalination*, 391, 1–15. doi: 10.1016/j.desal.2016.01.030
- Anglada, Á., Urtiaga, A., & Ortiz, I. (2009). Contributions of electrochemical oxidation to waste-water treatment: Fundamentals and review of applications. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 84(12), 1747–1755. doi: 10.1002/jctb.2214
- Brillas, E., & Martínez-Huitle, C. A. (2015). Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods. An updated review. *Applied Catalysis B: Environmental*, 166–167, 603–643. doi: 10.1016/j.apcatb.2014.11.016

- Bunani, S., Yörükoğlu, E., Yüksel, Ü., Kabay, N., Yüksel, M., & Sert, G. (2015). Application of reverse osmosis for reuse of secondary treated urban wastewater in agricultural irrigation. *Desalination*, 364, 68–74. doi: 10.1016/j.desal.2014.07.030
- Butler, E., Hung, Y. T., Yeh, R. Y. L., & Al Ahmad, M. S. (2011). Electrocoagulation in wastewater treatment. *Water (Switzerland)*, 3(2), 495–525. doi: 10.3390/w3020495
- Casierra-posada, F., & Constanza, M. (2007). Análisis del crecimiento en frutos de tomate (*Lycopersicon esculentum* Mill.) cultivados bajo invernadero. *Agronomía Colombiana*, 25(2), 299–305.
- Cui, X., & Choo, K. H. (2014). Natural organic matter removal and fouling control in low-pressure membrane filtration for water treatment. *Environmental Engineering Research*, 19(1), 1–8. doi: 10.4491/eer.2014.19.1.001
- Darvishmanesh, S., & Bruggen, B. Van Der. (2016). *Mass Transport through Nanostructured Membranes : Towards a Predictive Tool*. doi: 10.3390/membranes6040049
- Das, R., Ali, M. E., Hamid, S. B. A., Ramakrishna, S., & Chowdhury, Z. Z. (2014). Carbon nanotube membranes for water purification: A bright future in water desalination. *Desalination*, 336(1), 97–109. doi: 10.1016/j.desal.2013.12.026
- Dezellus, O., & Eustathopoulos, N. (2010). Fundamental issues of reactive wetting by liquid metals. *Journal of Materials Science*, 45(16), 4256–4264. doi: 10.1007/s10853-009-4128-x
- Espinoza-Márquez, E., Soto-Zarazúa, G. M., & Pérez-Bueno, J. de J. (2020). Prospects for the Use of Electrooxidation and Electrocoagulation Techniques for Membrane Filtration of Irrigation Water. *Environmental Processes*, 7(2), 391–420. doi: 10.1007/s40710-020-00439-2
- Fan, X., Zhao, H., Liu, Y., Quan, X., Yu, H., & Chen, S. (2015). Enhanced permeability, selectivity, and antifouling ability of CNTs/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> membrane under electrochemical assistance. *Environmental Science and Technology*, 49(4), 2293–2300. doi: 10.1021/es5039479
- Fard, A. K., McKay, G., Buekenhoudt, A., Al Sulaiti, H., Motmans, F., Khraisheh, M., & Atieh, M. (2018). Inorganic membranes: Preparation and application for water treatment and desalination. *Materials*, 11(1). doi: 10.3390/ma11010074

- Freger, V., & Bason, S. (2007). Characterization of ion transport in thin films using electrochemical impedance spectroscopy. I. Principles and theory. *Journal of Membrane Science*, 302(1–2), 1–9. doi: 10.1016/j.memsci.2007.06.046
- Gamry Instruments Inc. (2014). Basics of Electrochemical Impedance Spectroscopy Impedance Values. *File:///C:/Users/Espin/Documents/TESIS DOCTORADO DE BIOSISTEMAS/ARTÍCULOS SOBRE EIS EN MEMBRANAS DE FILTRACIÓN/Zhang 2022.Pdf* Application Note Rev. 2.0, 215, 1–28.
- Genceli, E. A., Sengur-Tasdemir, R., Urper, G. M., Gumrukcu, S., Guler-Gokce, Z., Dagli, U., Turken, T., Sarac, A. S., & Koyuncu, I. (2018). Effects of carboxylated multi-walled carbon nanotubes having different outer diameters on hollow fiber ultrafiltration membrane fabrication and characterization by electrochemical impedance spectroscopy. *Polymer Bulletin*, 75(6), 2431–2457. doi: 10.1007/s00289-017-2155-3
- Goh, G. L., Tay, M. F., Lee, J. M., Ho, J. S., Sim, L. N., Yeong, W. Y., & Chong, T. H. (2021). Potential of Printed Electrodes for Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS): Toward Membrane Fouling Detection. *Advanced Electronic Materials*, 7(10), 1–23. doi: 10.1002/aelm.202100043
- Gönüllü, Y., Kelm, K., Mathur, S., & Saruhan, B. (2014). Equivalent circuit models for determination of the relation between the sensing behavior and properties of undoped/Cr doped TiO<sub>2</sub> NTs. *Chemosensors*, 2(1), 69–84. doi: 10.3390/chemosensors2010069
- Gonzalez-Reyna, M., Luna-Martínez, M. S., & Perez-Robles, J. F. (2020). Nickel supported on carbon nanotubes and carbon nanospheres for ammonia oxidation reaction. *Nanotechnology*, 31(23). doi: 10.1088/1361-6528/ab73b6
- Gonzalez-Reyna, M., Rodriguez-Lopez, A., & Pérez-Robles, J. F. (2021). One-step synthesis of carbon nanospheres with an encapsulated iron-nickel nanoalloy and its potential use as an electrocatalyst. *Nanotechnology*, 32(9). doi: 10.1088/1361-6528/abb9d9
- Guo, W., Ngo, H. H., & Li, J. (2012). A mini-review on membrane fouling. *Bioresource Technology*, 122, 27–34. doi: 10.1016/j.biortech.2012.04.089
- Gupta, V. K., Ali, I., Saleh, T. A., Nayak, A., & Agarwal, S. (2012). Chemical treatment



technologies for waste-water recycling - An overview. *RSC Advances*, 2(16), 6380–6388. doi: 10.1039/c2ra20340e

Haddadi, S. A., Ramazani, A. S. A., Mahdavian, M., Taheri, P., & Mol, J. M. C. (2019). Mechanical and Corrosion Protection Properties of a Smart Composite Epoxy Coating with Dual-Encapsulated Epoxy / Polyamine in Carbon Nanospheres [Research-article]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 58, 3033–3046. doi: 10.1021/acs.iecr.8b06306

Hank, A. M., Nyamupangedengu, C., Mutuma, B. K., Li, H., Coville, N. J., Leifer, K., & Sigalas, I. (2020). *Comparative Characterisation of CNS / Epoxy and BN / Epoxy Nanodielectrics using Electrical Tree PD Measurements and Atomic Force Microscopy*. 48, 24–37. doi: 10.4028/www.scientific.net/JERA.48.24

Himma, N. F., Wardani, A. K., & Wenten, I. G. (2017). Preparation of Superhydrophobic Polypropylene Membrane Using Dip-Coating Method: The Effects of Solution and Process Parameters. *Polymer - Plastics Technology and Engineering*, 56(2), 184–194. doi: 10.1080/03602559.2016.1185666

Ho, J. S., Low, J. H., Sim, L. N., Webster, R. D., Rice, S. A., Fane, A. G., & Coster, H. G. L. (2016). In-situ monitoring of biofouling on reverse osmosis membranes: Detection and mechanistic study using electrical impedance spectroscopy. *Journal of Membrane Science*, 518, 229–242. doi: 10.1016/j.memsci.2016.06.043

Hoyos-Palacio, L. M., García, A. G., Pérez-Robles, J. F., González, J., & Martínez-Tejada, H. V. (2014). Catalytic effect of Fe, Ni, Co and Mo on the CNTs production. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 59(1). doi: 10.1088/1757-899X/59/1/012005

Ivanova, A. A., Mitiurev, N. A., Shilobreeva, S. N., & Cheremisin, A. N. (2019). Experimental Methods for Studying the Wetting Properties of Oil Reservoirs: A Review. *Izvestiya, Physics of the Solid Earth*, 55(3), 496–508. doi: 10.1134/S1069351319030042

Jasso Chaverría, L. F., Martínez Gamiño, M. A., Chávez Vázquez, J. R., Ramírez Télles, J. A., & Garza, E. (2012). *Guía para cultivar Jitomate en Condiciones de Malla Sombra en San Luis Potosí* (I. N. de Investigaciones & Forestales (eds.); First Edit, Issue Mx). México City: SAGARPA.

- Katsoulas, N., Elvanidi, A., Ferentinos, K. P., Kacira, M., Bartzanas, T., & Kittas, C. (2016). Crop reflectance monitoring as a tool for water stress detection in greenhouses: A review. *Biosystems Engineering*, *151*, 374–398. doi: 10.1016/j.biosystemseng.2016.10.003
- Kaur, H., Bulasara, V. K., & Gupta, R. K. (2018). Influence of pH and temperature of dip-coating solution on the properties of cellulose acetate-ceramic composite membrane for ultrafiltration. *Carbohydrate Polymers*, *195*(February), 613–621. doi: 10.1016/j.carbpol.2018.04.121
- Khosravanipour Mostafazadeh, A., Zolfaghari, M., & Drogui, P. (2016). Electrofiltration technique for water and wastewater treatment and bio-products management: A review. *Journal of Water Process Engineering*, *14*, 28–40. doi: 10.1016/j.jwpe.2016.10.003
- Kooten, G. C. Van, Orden, D., Porth, L., & Schmitz, A. (2019). *Applied Economics , Trade and Agricultural Policy Analysis*.
- Kul, S., Boncukcuoğlu, R., Yilmaz, A. E., Fil, B. A., García-Montoya, M. F., Gutiérrez-Granados, S., Alatorre-Ordaz, A., Galindo, R., Ornelas, R., Peralta-Hernández, J. M., Zhu, R., Yang, C., Zhou, M., Wang, J., Bensadok, K., El Hanafi, N., Lapicque, F., Ghatak, H. R., Jaramillo, M. F., ... Srivastava, V. C. (2015). Wastewater reuse in agriculture: A review about its limitations and benefits. *Desalination and Water Treatment*, *57*(8), 380–390. doi: 10.1016/j.cej.2014.09.029
- Li, C., Rasheed, T., Tian, H., Huang, P., Mai, Y., Huang, W., & Zhou, Y. (2019). Solution Self-Assembly of an Alternating Copolymer toward Hollow Carbon Nanospheres with Uniform Micropores. *ACS Macro Letters*, *8*(3), 331–336. doi: 10.1021/acsmacrolett.9b00009
- Liu, H., & Vecitis, C. D. (2015). CNT-based Electrochemical Filter for Water Treatment: Mechanisms and Applications. *School of Engineering and Applied Sciences, Doctor of*, 184.
- Luhr, C. C., Moberg, M., Maxson, A., Brewer, L., & Menon, S. (2014). IF-WS<sub>2</sub>/nanostructured carbon hybrids generation and their characterization. *Inorganics*, *2*(2), 211–232. doi: 10.3390/inorganics2020211
- Malaeb, L., Katuri, K. P., Logan, B. E., Maab, H., Nunes, S. P., & Saikaly, P. E. (2013). A hybrid microbial fuel cell membrane bioreactor with a conductive ultrafiltration membrane

biocathode for wastewater treatment. *Environmental Science and Technology*, 47(20), 11821–11828. doi: 10.1021/es4030113

Martínez-Huitle, C. A., & Panizza, M. (2018). Electrochemical oxidation of organic pollutants for wastewater treatment. *Current Opinion in Electrochemistry*, 11, 62–71. doi: 10.1016/j.coelec.2018.07.010

Matilainen, A., & Sillanpää, M. (2010). Removal of natural organic matter from drinking water by advanced oxidation processes. *Chemosphere*, 80(4), 351–365. doi: 10.1016/j.chemosphere.2010.04.067

Metsämuuronen, S., Sillanpää, M., Bhatnagar, A., & Mänttari, M. (2014). Natural organic matter removal from drinking water by membrane technology. *Separation and Purification Reviews*, 43(1), 1–61. doi: 10.1080/15422119.2012.712080

Mhlanga, S. D., Coville, N. J., Iyuke, S. E., Afolabi, A. S., Abdulkareem, A. S., & Kunjuzwa, N. (2010). Controlled syntheses of carbon spheres in a swirled floating catalytic chemical vapour deposition vertical reactor. *Journal of Experimental Nanoscience*, 5(1), 40–51. doi: 10.1080/17458080903242322

Mohamad, S. H., Idris, M. I., Abdullah, H. Z., & Ismail, A. F. (2013). Short review of ultrafiltration of polymer membrane as a self-cleaning and antifouling in the wastewater system. *Advanced Materials Research*, 795, 318–323. doi: 10.4028/www.scientific.net/AMR.795.318

Mukherjee, M., & De, S. (2015). Reduction of microbial contamination from drinking water using an iron oxide nanoparticle-impregnated ultrafiltration mixed matrix membrane: Preparation, characterization and antimicrobial properties. *Environmental Science: Water Research and Technology*, 1(2), 204–217. doi: 10.1039/c4ew00094c

O'Connor, G. A., Elliott, H. A., & Bastian, R. K. (2008). Degraded Water Reuse: An Overview. *Journal of Environmental Quality*, 37(S5), S-157-S-168. doi: 10.2134/jeq2007.0459

O'Connor, N., & Mehta, K. (2016). Modes of greenhouse water savings. *Procedia Engineering*, 159(June), 259–266. doi: 10.1016/j.proeng.2016.08.172

Orazem, M. E., & Tribollet, B. (2008). *Electrochemical impedance spectroscopy*. New Jersey,

383-389.

Ounnunkad, S., Minett, A. I., Imisides, M. D., Duffy, N. W., Fleming, B. D., Lee, C. Y., Bond, A. M., & Wallace, G. G. (2011). Comparison of the electrochemical behaviour of buckypaper and polymer-intercalated buckypaper electrodes. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 652(1–2), 52–59. doi: 10.1016/j.jelechem.2010.09.013

Özyurt, B., Camcıoğlu, Ş., & Hapoglu, H. (2017). A consecutive electrocoagulation and electro-oxidation treatment for pulp and paper mill wastewater. *Desalination and Water Treatment*, 93(September 2016), 214–228. doi: 10.5004/dwt.2017.21257

Popova, A. N. (2017). Crystallographic analysis of graphite by X-Ray diffraction. *Coke and Chemistry*, 60(9), 361–365. doi: 10.3103/S1068364X17090058

Quist-Jensen, C. A., Macedonio, F., & Drioli, E. (2015). Membrane technology for water production in agriculture: Desalination and wastewater reuse. *Desalination*, 364, 17–32. doi: 10.1016/j.desal.2015.03.001

Raudales, R. E., Parke, J. L., Guy, C. L., & Fisher, P. R. (2014). Control of waterborne microbes in irrigation: A review. *Agricultural Water Management*, 143, 9–28. doi: 10.1016/j.agwat.2014.06.007

Santana Méndez, C. I. (2013). *Funcionalización de Nanotubos de Carbono para Aplicaciones Médicas*. 158.

Särkkä, H., Vepsäläinen, M., & Sillanpää, M. (2015). Natural organic matter (NOM) removal by electrochemical methods - A review. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 755, 100–108. doi: 10.1016/j.jelechem.2015.07.029

Sengur-Tasdemir, R., Guler-Gokce, Z., Sezai Sarac, A., & Koyuncu, I. (2018). Determination of Membrane Protein Fouling by UV Spectroscopy and Electrochemical Impedance Spectroscopy. *Polymer - Plastics Technology and Engineering*, 57(2), 59–69. doi: 10.1080/03602559.2017.1300816

Sitole, S., Nyamupangedengu, C., Magubane, A., & Coville, N. (2019). Synthesis of Hollow Carbon Spheres for Fabrication of C\Epoxy Nanocomposite Insulation. *IEEE AFRICON Conference, 2019-Septe*, 1–6. doi: 10.1109/AFRICON46755.2019.9133988

- Stöckl, M., Schlegel, C., Sydow, A., Holtmann, D., Ulber, R., & Mangold, K. M. (2016). Membrane Separated Flow Cell for Parallelized Electrochemical Impedance Spectroscopy and Confocal Laser Scanning Microscopy to Characterize Electro-Active Microorganisms. *Electrochimica Acta*, *220*, 444–452. doi: 10.1016/j.electacta.2016.10.057
- Subramanian, N., Qamar, A., Alsaadi, A., Gallo, A., Ridwan, M. G., Lee, J. G., Pillai, S., Arunachalam, S., Anjum, D., Sharipov, F., Ghaffour, N., & Mishra, H. (2019). Evaluating the potential of superhydrophobic nanoporous alumina membranes for direct contact membrane distillation. *Journal of Colloid and Interface Science*, *533*, 723–732. doi: 10.1016/j.jcis.2018.08.054
- Tang, J., Jia, H., Mu, S., Gao, F., Qin, Q., & Wang, J. (2020). Characterizing synergistic effect of coagulant aid and membrane fouling during coagulation-ultrafiltration via in-situ Raman spectroscopy and electrochemical impedance spectroscopy. *Water Research*, *172*, 115477. doi: 10.1016/j.watres.2020.115477
- Tanudjaja, H. J., Ng, A. Q. Q., & Chew, J. W. (2022). Mechanistic insights into the membrane fouling mechanism during ultrafiltration of high-concentration proteins via in-situ electrical impedance spectroscopy (EIS). *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, *106*, 429–448. doi: 10.1016/j.jiec.2021.11.019
- Tian, F., & He, C. N. (2010). Fabrication and growth mechanism of carbon nanospheres by chemical vapor deposition. *Materials Chemistry and Physics*, *123*(2–3), 351–355. doi: 10.1016/j.matchemphys.2010.05.040
- Vaz, B. da S., Costa, J. A. V., & de Morais, M. G. (2017). Production of polymeric nanofibers with different conditions of the electrospinning process. *Revista Materia*, *22*(2), 11–15. doi: 10.1590/s1517-707620170002.0180
- Wang, G., He, X., Zhou, F., Li, Z., Fang, B., Zhang, X., & Wang, L. (2012). Application of gold nanoparticles/TiO<sub>2</sub> modified electrode for the electrooxidative determination of catechol in tea samples. *Food Chemistry*, *135*(2), 446–451. doi: 10.1016/j.foodchem.2012.04.139
- Wen, Y., Yuan, J., Ma, X., Wang, S., & Liu, Y. (2019). Polymeric nanocomposite membranes for water treatment: a review. *Environmental Chemistry Letters*, *17*(4), 1539–1551. doi:

10.1007/s10311-019-00895-9

Whittingham, M. S. (2004). Lithium batteries and cathode materials. *Chemical Reviews*, *104*(10), 4271–4301. doi: 10.1021/cr020731c

Xu, R., Yu, Z., Zhang, S., & Meng, F. (2019). Bacterial assembly in the bio-cake of membrane bioreactors: Stochastic vs. deterministic processes. *Water Research*, *157*, 535–545. doi: 10.1016/j.watres.2019.03.093

Yu, Haixiang, Gu, L., Wu, S., Dong, G., Qiao, X., Zhang, K., Lu, X., Wen, H., & Zhang, D. (2020). Hydrothermal carbon nanospheres assisted-fabrication of PVDF ultrafiltration membranes with improved hydrophilicity and antifouling performance. *Separation and Purification Technology*, *247*(January), 116889. doi: 10.1016/j.seppur.2020.116889

Yu, Huarong, Wu, Z., Zhang, X., Qu, F., Wang, P., & Liang, H. (2019). Characterization of fluorescence foulants on ultrafiltration membrane using front-face excitation-emission matrix (FF-EEM) spectroscopy: Fouling evolution and mechanism analysis. *Water Research*, *148*, 546–555. doi: 10.1016/j.watres.2018.10.041

Zhang, N., Halali, M. A., & de Lannoy, C. F. (2020). Detection of fouling on electrically conductive membranes by electrical impedance spectroscopy. *Separation and Purification Technology*, *242*, 116823. doi: 10.1016/j.seppur.2020.116823

Zhang, N., Lee, H. J., Wu, Y., Ganzoury, M. A., & de Lannoy, C. F. (2022). Integrating biofouling sensing with fouling mitigation in a two-electrode electrically conductive membrane filtration system. *Separation and Purification Technology*, *288*(December 2021), 120679. doi: 10.1016/j.seppur.2022.120679

Zularisam, A. W., Ahmad, A., Sakinah, M., Ismail, A. F., & Matsuura, T. (2011). Role of natural organic matter (NOM), colloidal particles, and solution chemistry on ultrafiltration performance. *Separation and Purification Technology*, *78*(2), 189–200. doi: 10.1016/j.seppur.2011.02.001

Zularisam, A. W., Ismail, A. F., & Salim, R. (2006). Behaviours of natural organic matter in membrane filtration for surface water treatment - a review. *Desalination*, *194*(1–3), 211–231. doi: 10.1016/j.desal.2005.10.030



## 9 Apéndices

### 9.1 Apéndice A. Síntesis de las nanoesferas de carbono (NEC).

#### 9.1.1 Preparación del catalizador para la síntesis de nanoesferas de carbono:

Se utilizó sílice coloidal como soporte para producir el catalizador para la síntesis de nanopérlas de carbono. Para la preparación de la sílice coloidal se utilizó Ortosilicato de Tetraetilo (TEOS) con una pureza del 98.0% suministrado por Minerals y Reactives Company. Se usó ácido nítrico de grado reactivo de Baker como catalizador para la sílice. Para la preparación del catalizador se utilizó nitrato de níquel,  $\text{NiNO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , de alta pureza, también de la marca Baker. La sílice se preparó como se describe en la literatura de Brinker y Scherer, 1990. El catalizador se elaboró utilizando como soporte sílice coloidal preparada por el proceso sol-gel, utilizando una proporción 1:1:4 de tetraetil ortosilicato (TEOS), etanol y agua. El TEOS tenía una pureza de 98.0% y fue suministrado por Empresa Minerales y Reactivos (Cuautitlán Izcalli, México). Se usó ácido nítrico de grado reactivo de Baker como catalizador para la sílice. El catalizador se preparó utilizando nitrato de níquel hexahidratado, de Sigma Aldrich. A la suspensión de nanopartículas de sílice se le añadió la cantidad necesaria de nitrato de níquel hexahidratado para obtener la relación sílice/óxido de níquel de 50/50 por ciento en peso. La suspensión se colocó en un horno rotatorio de laboratorio con calentamiento externo por un tiempo de 3 h y una temperatura de 350 °C para evaporar el solvente. El reactor giró a una velocidad de 100 rpm y se introdujo una varilla de una pulgada de diámetro para que sirviera como medio de molienda. Una vez obtenido el catalizador en polvo, se calcina en atmósfera oxidante en un horno mufla de laboratorio a 650 °C. Todas las soluciones se prepararon utilizando agua desionizada con una resistividad de 18 M $\Omega$  (obtenida mediante un sistema de purificación Millipore) (Brinker y Scherer, 1990).



### 9.1.2 Síntesis de NEC:

Las nanoesferas de carbono se sintetizaron mediante el proceso DQV. El proceso se llevó a cabo utilizando un reactor de acero inoxidable de 316 L, de 2" de diámetro exterior y 1,6 m de largo, con calentamiento externo. El calentamiento se realizó mediante resistencias eléctricas. Las nanopartículas de NiO soportadas sobre sílice se colocaron en el interior del reactor. Posteriormente, utilizando un vacío de 200 mm Hg, se evacuó el oxígeno presente durante 1 min. Para asegurar la eliminación del oxígeno, se introdujo un caudal de nitrógeno de 1 L/min de forma continua durante 30 min. En el interior del reactor, las partículas de NiO se redujeron a níquel metálico utilizando una mezcla de hidrógeno/nitrógeno de 90:10 v/va un flujo de 1 L/min durante 30 min. Para iniciar el crecimiento del NEC se introdujo un flujo de acetileno de 0.5 L/min de forma continua durante un tiempo de 30 min. Posteriormente, el reactor se enfrió a temperatura ambiente y, posteriormente, los SNC se retiraron del reactor. Finalmente, y para eliminar el carbono amorfo presente en la superficie del NEC, estos fueron tratados en atmósfera oxidante en un horno de mufla a una temperatura de 500 °C durante una hora.

Se pesaron 0,1 g de NEC, a los que se añadió 1 ml de glicerina. Se realizaron mezclas de epoxi-NEC con variaciones de isopropanol utilizando volúmenes de 0, 3 y 6 ml por cada 10 g de mezcla de resina epoxi y nanomaterial de carbono. Estas mezclas se sometieron a agitación magnética durante 10 min y agitación ultrasónica durante 10 min a temperatura ambiente. Una vez finalizado el período de agitación, se añadieron 4.26 g de catalizador de resina epoxi (dietilentriamina (DETA)) y 5.7 g de resina epoxi (bisfenol A, Resinas - DEGBA) obtenida de Recubrimientos y Resinas de Querétaro. La mezcla resultante se sometió a agitación mecánica de 5 min y 10 min de agitación ultrasónica.

### 9.1.3 Preparación de la mezcla epoxi-NEC

Se pesaron 0.1 g de NEC, a los que se añadió 1 ml de glicerina. Se realizaron mezclas de epoxi-NEC con variaciones de isopropanol utilizando volúmenes de 0, 3 y 6 ml por cada 10 g de mezcla de resina epoxi y nanomaterial de carbono. Estas mezclas se sometieron a agitación magnética durante 10 min y agitación ultrasónica durante 10 min a temperatura ambiente. Una vez finalizado el período de agitación, se añadieron 4.26 g de catalizador de

resina epoxi (dietilentriamina (DETA)) y 5.7 g de resina epoxi (bisfenol A, Resinas - DEGBA) obtenida de Recubrimientos y Resinas de Querétaro. La mezcla resultante se sometió a agitación mecánica de 5 min y 10 min de agitación ultrasónica.

## 9.2 Apéndice B. Caracterización fisio-química de los recubrimientos compósitos Epoxi-NEC.

Se utilizó el equipo de ángulo de contacto, OCA50, Marca: Dataphysics para determinar el carácter hidrofóbico/hidrofílico de la superficie, lo que es importante para la interacción de la membrana con el agua.

Se utilizó el método de la gota sésil mediante un equipo de ángulo de contacto (Drop Shape Analysis WYKO NT1100 – Veeco. Se obtienen pastillas a través de un molde que contiene NEC solos y funcionalizados para realizar análisis de mojabilidad en la membrana de filtración de NEC y para establecer el ángulo de contacto. Con esta técnica de la gota sésil se medirá el  $\gamma_{LG}$  y  $\theta$  de manera simultánea. La medición se realiza sobre una gota que permanece sésil y en equilibrio sobre la membrana de NEC horizontal. La gota se deja caer y en un periodo de no más de 30 segundos, se obtienen imágenes de la gota y se determinan las principales dimensiones de su perfil mediante técnicas fotográficas. La gota puede ser producida *in situ* o a través de un capilar (gota que cae sobre el sustrato). La posterior evaluación matemática de las dimensiones de la gota proporciona  $\theta$  y, conociendo la densidad del líquido,  $\gamma_{LG}$ . Mediante la estimación del ángulo de contacto se obtendrá el comportamiento interfacial de la membrana de filtración de NEC (Santana-Méndez et al., 2013).

### 9.2.1 Determinación del ángulo de contacto de los recubrimientos Epoxi-NEC y Epoxi VC.

En la Tabla 11 se muestran los ángulos de contacto obtenidos para los recubrimientos Epoxi-VC y Epoxi-NEC. En los recubrimientos Epoxi-VC se observó un aumento en la hidrofiliidad, al presentarse un mayor ángulo de contacto al aplicar isopropanol en la mezcla Epoxi-VC, siendo de 83.11° a 94.5°, para VC0 y VC3 respectivamente. Sin embargo,

al aumentar el volumen de isopropanol, no se observó un aumento de hidrofiliidad, ya que el valor de ángulo de contacto obtenido para VC6 fue de 94.3°.

Para el caso de los recubrimientos Epoxi-NEC, el valor de ángulo de contacto y por lo tanto de hidrofiliidad fue disminuyendo al aumentar el volumen de isopropanol, obteniendo ángulos de contacto de 89.12°, 86.42° y 84.7°; para NEC0, NEC3 y NEC6, respectivamente.

Como se observó, la diferencia del efecto del volumen de isopropanol añadido sobre la hidrofiliidad de los recubrimientos para los recubrimientos Epoxi-VC y Epoxi-NEC. Esto puede explicarse debido a que la viscosidad de la mezcla epóxica con los nanomateriales disminuye al añadir más isopropanol. Ya que ambos nanomateriales muestran tamaños y morfologías distintas, se espera que la mezcla epóxica con isopropanol recubra los materiales de distinta manera. En el caso de las mezclas Epoxi-VC, al ser partículas más pequeñas y con menos área superficial, es probable que la mezcla forme una capa delgada de mezcla epóxica sobre las estructuras de carbono vulcan XC-72, y que la variación de volumen de 3 a 9 ml sobre 10 g de mezcla epóxica no sea lo suficiente como para causar una diferencia en la manera en que se cubre el nanomaterial.

En el caso de los recubrimientos Epoxi-NEC, al tener área superficial mayores, el aumentar el volumen de isopropanol se facilita el recubrimiento total de las estructuras de NEC, ya que la viscosidad disminuye y por lo tanto entra dentro de las nanoestructuras con más facilidad, lo que provoca el aumento de la hidrofiliidad al aumentar el volumen de isopropanol.

**Tabla 11. Ángulos de contacto de los recubrimientos Epoxi-VC y Epoxi-NEC observado por microscopía electrónica de barrido.**

<b>Ángulo de Contacto</b>		
<b>VC0</b>	<b>VC3</b>	<b>VC6</b>
83.11 ± 2.2	94.5 ± 2.4	94.3 ± 0.89
<b>NEC0</b>	<b>NEC3</b>	<b>NEC6</b>
89.12 ± 2.39	86.42 ± 0.62	84.7 ± 1.95

### 9.3 Apéndice C. Caracterización de la morfología de los recubrimientos compósitos Epoxi-NEC.

El análisis morfológico y tamaño de partícula de las NEC se determinaron utilizando el microscopio electrónico de barrido marca JEOL JSM -7610F. La estructura de los materiales se determinó mediante la utilización del equipo de difracción de Rayos X, marca Rigaku, modelo Dmax2100, usando Cu K $\alpha$ 1,2 ( $\lambda = 1.5406/1.5442 \text{ \AA}$ ).

#### 9.3.1 Caracterización fisicoquímica de las nanoesferas de carbono (NEC).

El material sintetizado de carbono presentaba una apariencia esponjosa, la cual consistía en aglomerados de nanoperlas de carbono. En la Figura 4, se muestra una micrografía del MEB (microscopio electrónico de barrido), obtenidas a 25,000 aumentos con una energía de 3kV utilizando electrones secundarios. Con estas condiciones se logró obtener detalles de alta resolución de la morfología de las nanoesferas. Se aprecia una estructura arredondada de las nanoperlas de carbono, con un diámetro individual promedio de 216 nm. Este tipo de geometría permite tener una mayor área de superficie cuyo se mezcla con la matriz polimérica.

La Figura 33g, a) muestra el difractograma de la nanoesferas tal como se obtuvieron del reactor DQV y que fueron tomadas de la charola en donde se colocó el catalizador de NiO, donde se aprecian la difracción de los planos cristalinos característicos de los materiales de carbono en este caso de las nanoesferas (NEC) en  $2\theta$  a  $26.126^\circ$  y  $43.58^\circ$ ; de níquel en  $2\theta$   $44.46^\circ$ ,  $51.75^\circ$  y  $76.36^\circ$ , que provienen del catalizador para obtener las nanoesferas (Tian y

He 2010; Hoyos-Palacio et al. 2014; Gonzalez-Reyna et al. 2020, 2021). Por otra parte, en la Figura 5 b) se muestra el difractograma de las nanoesferas con un tratamiento térmico a 500°C que fueron tomadas lejos de la charola que contenía el catalizador, por lo cual no se presentó residuo del catalizador de níquel precursor de la nanoesferas. En esta figura se aprecian solamente los planos cristalinos del grafito característico de las nanoesferas en  $2\theta$  a 26.126° y 43.58° (Luhrs et al., 2014; Popova, 2017).

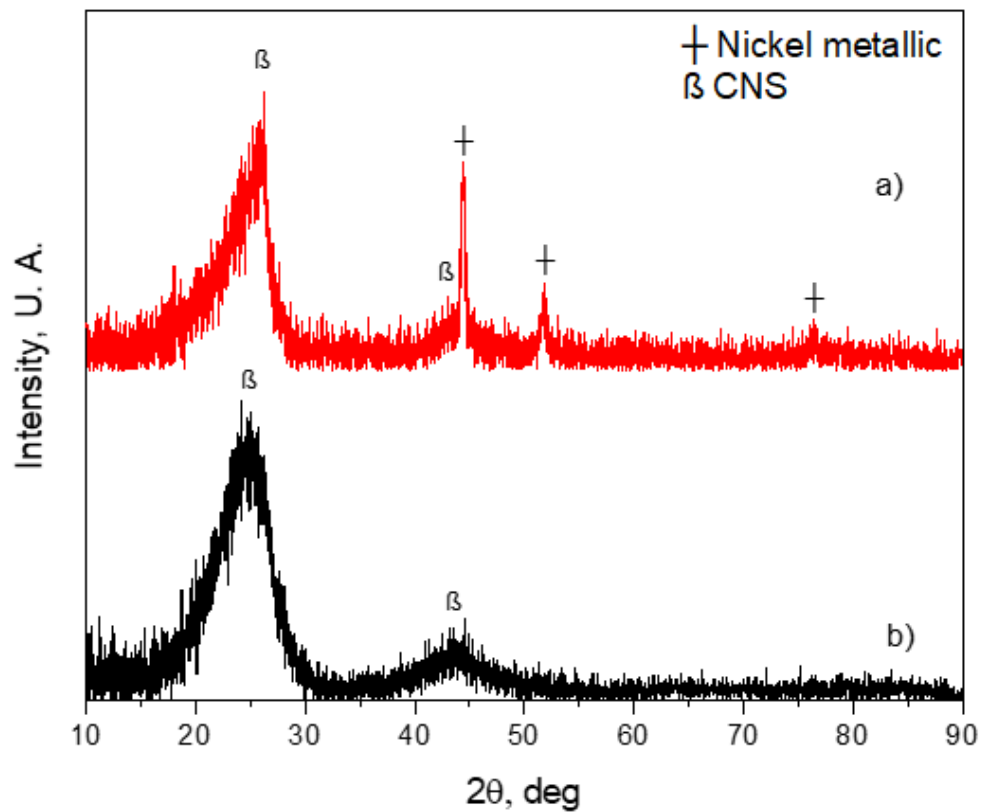


Figura 33. XRD de las nanoesferas de carbono (NEC).

9.4 Apéndice D. Cálculo de las capacitancias de los datos obtenidos por el software de simulación Zview.

**Tabla 12. Componentes eléctricos obtenidos del ajuste a un circuito equivalente mediante el software ZView.**

<b>Componentes eléctricos obtenidos del Circuito Equivalente</b>						
	<b>Rs+c</b>	<b>Rads1</b>	<b>Q1</b>	<b>α1</b>	<b>Q2</b>	<b>α2</b>
Malla	220.1	1421	0.00018062	0.80494	0.00060272	0.69747
Malla.Inc	274.26	2178	0.00012972	0.85	0.00028076	0.70605
Malla.Inc.500mV	274.5	345.33	0.0002372	0.8733	0.0007883	0.49669
NEC6.Inc	252	3290.33	0.00011229	0.784	0.0001873	0.72317
NEC6.Inc.500mV	262.2	646.33	0.0001907	0.751313	0.00025563	0.28591

Los valores de Q1 y Q2 se convirtieron a valores de capacitancia con unidades en Faradios (F) mediante la siguiente Ecuación 8 (Orazem & Tribollet, 2008):

$$C = \left[ Q \left( \frac{1}{R_{S+c}} + \frac{1}{R_{ads1}} \right)^{(\alpha-1)} \right]^{1/\alpha} \quad (8)$$