



ESPE
UNIVERSIDAD DE LAS FUERZAS ARMADAS
INNOVACIÓN PARA LA EXCELENCIA

**Fabricación y caracterización de membranas “bilayer” para microfiltración de
agua**

Granda Valencia, Magaly Germania

Vicerrectorado de Investigación, Innovación y Transferencia de Tecnologías

Centro de Posgrados

Maestría en Sistemas de Gestión Ambiental

Trabajo de titulación, previo a la obtención del título de Magister en Sistemas de Gestión
Ambiental

Ing. Narvárez Muñoz, Christian Patricio, MPhil

29 de mayo del 2022



Tesis Magaly Granda Valencia para Copyleaks.pdf

Scanned on: 13:8 March 30, 2022 UTC



Overall Similarity Score



Results Found



Total Words in Text

Identical Words	228
Words with Minor Changes	68
Paraphrased Words	179
Omitted Words	0



Firmado electrónicamente por:
**CHRISTIAN
PATRICIO NARVAEZ
MUNOZ**



Vicerrectorado de Investigación, Innovación y Transferencia de Tecnología

Centro de Posgrados

Certificación

Certifico que el trabajo de titulación, **“Fabricación y caracterización de membranas “bilayer” para microfiltración de agua”** fue realizado por la señora **Granda Valencia, Magaly Germania**; el mismo que cumple con los requisitos legales, teóricos, científicos, técnicos y metodológicos establecidos por la Universidad de las Fuerzas Armadas ESPE, además fue revisado y analizado en su totalidad por la herramienta de prevención y/o verificación de similitud de contenidos; razón por la cual me permito acreditar y autorizar para que se lo sustente públicamente.

Sangolquí, 29 de mayo del 2022

Firma:

.....
Ing. Narvárez Muñoz, Christian Patricio

Director

C.C.: 172003716-5



Vicerrectorado de investigación, innovación y transferencia de tecnología

Centro de Posgrados

Responsabilidad de Autoría

Yo **Granda Valencia, Magaly Germania**, con cédula de ciudadanía n° 0705009827, declaro que el contenido, ideas y criterios del trabajo de titulación: **Fabricación y caracterización de membranas “bilayer” para microfiltración de agua** es de mí autoría y responsabilidad, cumpliendo con los requisitos legales, teóricos, científicos, técnicos y metodológicos establecidos por la Universidad de las Fuerzas Armadas ESPE, respetando los derechos intelectuales de terceros y referenciando las citas bibliográficas.

Sangolquí, 29 de mayo del 2022

Firma:

.....
Granda Valencia, Magaly Germania

C.C.: 070500982-7



Vicerrectorado de Investigación, Innovación y Transferencia de Tecnología

Centro de Posgrados

Autorización de Publicación

Yo **Granda Valencia, Magaly Germania**, con cédula N° 0705009827, autorizo a la Universidad de las Fuerzas Armadas ESPE publicar el trabajo de titulación **Fabricación y caracterización de membranas “bilayer” para microfiltración de agua** en el Repositorio Institucional, cuyo contenido, ideas y criterios son de mi responsabilidad.

Sangolquí, 29 de mayo del 2022

Firma:

.....
Granda Valencia, Magaly Germania

C.C. 070500982-7

Dedicatoria

Este trabajo lo dedico a mis hijos Luis y Jonathan quienes han sido mi mayor motivación y apoyo para nunca rendirme en mis estudios y ser un ejemplo para ellos.

A Luis Felipe allá en cielo, gracias por todo mi ángel, te llevo en mi corazón.

Agradecimiento

Agradezco a Dios por la vida y por guiar mi camino día tras día

A mis hijos por brindarme su apoyo incondicional para que pueda continuar con mis estudios.

Al Ing. Christian Narváez por su tiempo, apoyo y guía profesional para el desarrollo de esta tesis; por la oportunidad de realizar este proyecto y adquirir nuevos conocimientos.

Índice de Contenidos

Certificado de Copyleaks.....	¡Error! Marcador no definido.
Certificación.....	3
Responsabilidad de Autoría.....	4
Autorización de Publicación.....	5
Dedicatoria	6
Agradecimiento.....	7
Índice de Contenidos	8
Índice de Tablas	11
Índice de Figuras	12
Resumen.....	14
Abstract.....	15
Capítulo I: Introducción	16
Antecedentes	16
Planteamiento del Problema.....	18
Objetivos	21
Objetivo General.....	21
Objetivos Específicos.....	21
Alcance del Proyecto	22
Esquema de la Investigación.....	22
Capítulo II: Revisión bibliográfica.....	24
Tecnologías de remoción de metales pesados.....	24
Membranas de separación.....	27

Tipos de membranas	28
Membranas orgánicas o poliméricas.....	29
Membranas inorgánicas	29
Técnicas para la obtención de membranas	30
Drawing.....	30
Síntesis por moldeo	31
Separación de fases	32
Auto ensamblaje.....	33
Electrospinning.....	34
Técnica de electrospinning.....	34
Parámetros que influyen en la técnica de electrospinning.....	35
Membranas poliméricas electrohiladas para la microfiltración de agua	39
Remoción de Cr con membranas electrohiladas	45
Remoción de Cd con membranas bilayer.....	46
Capítulo III: Experimentación.....	47
Diseño de la membrana bilayer	48
Equipos utilizados para la preparación de las soluciones poliméricas	48
Preparación de las soluciones poliméricas.....	49
Parámetros para la fabricación de las membranas	52
Distribución de las capas de las membranas bilayer.....	58
Equipos utilizados para la fabricación de las membranas	60
Caracterización de las membranas.....	64
Análisis Morfológico.....	64
Resistencia Mecánica.....	65
Captación de muestras del agua del río Cutuchi para ensayos de adsorción	66
Zona de estudio.....	66
Captación y preservación de muestras de agua	67

Parámetros analizados in situ.....	70
Potencial Hidrógeno (pH) y Temperatura en las muestras de agua	70
Potencialidad de las membranas para remoción metales pesados	70
Preparación de muestras de agua residuales sintéticas (MRS).....	70
Preparación de muestras de agua residuales crudas (MRC).....	71
Ensayos de adsorción de metales pesados en aguas sintética y cruda	72
Determinación de metales cromo (Cr) y cadmio (Cd) en muestras de agua por Espectroscopía de Emisión Atómica con Plasma Inducido Acoplado – (ICP – OES).....	74
Capítulo IV: Análisis de los resultados y discusión.....	75
Caracterización de las membranas	75
Morfología	75
Diámetro	79
Comportamiento Mecánico.....	80
Características del Agua del río Cutuchi	83
Ensayos de adsorción de metales con las membranas electrohiladas en muestras de agua sintética y del río Cutuchi.....	89
Pruebas de remoción en muestras de agua sintética.....	89
Pruebas de remoción de metales empleando membranas electrohiladas en muestras de agua del río Cutuchi.	91
Capítulo V: Conclusiones y Recomendaciones.....	93
Conclusiones	93
Recomendaciones	94
Referencias bibliográficas	95

Índice de Tablas

Tabla 1:	Comparación de técnicas para obtención de membranas.....	30
Tabla 2:	Parámetros de la técnica de electrospinning.....	36
Tabla 3:	Membranas poliméricas para descontaminación de aguas.....	40
Tabla 4:	Ensayos a diferentes concentraciones de QS.....	53
Tabla 5:	Ensayos a diferentes concentraciones de PAN.....	55
Tabla 6:	Ensayos a diferentes concentraciones de N6.....	56
Tabla 7:	Parámetros ideales para la fabricación de las membranas bilayer.....	58
Tabla 8:	Diseño de membranas y combinaciones de sus componentes.....	59
Tabla 9:	Coordenadas UTM WGS -84 de los 5 puntos de muestreo.....	68
Tabla 10:	Valores obtenidos in situ de las muestras de agua del río Cutuchi.....	84
Tabla 11:	Parámetros de linealidad de Cr y Cr.....	86
Tabla 12:	Análisis de remoción de metales con aguas sintéticas.....	90
Tabla 13:	Análisis de remoción de metales en muestras de agua del río.....	92

Índice de Figuras

Figura 1:	Tecnologías de eliminación de metales pesados	25
Figura 2:	Separación por membranas de metales pesados	26
Figura 3:	Esquema del sistema de tratamiento de agua por membrana	28
Figura 4:	Técnica de drawing	31
Figura 5:	Técnica de síntesis por moldeo.....	32
Figura 6:	Técnica de Separación de fases	33
Figura 7:	a) Electrospinning horizontal b) Electrospinning vertical:	35
Figura 8:	Protocolo del trabajo	47
Figura 9:	Placa de calentamiento y agitación BIPEE	48
Figura 10:	Plancha de agitación Thermo scientific CIMARC	49
Figura 11:	Solución de Nylon al 22%.....	50
Figura 12:	Solución de QS al 2%	51
Figura 13:	Solución de PAN al 12%.....	52
Figura 14:	Distribución de las capas de las membranas bilayer	59
Figura 15:	Equipo de electrospinning	60
Figura 16:	Bomba de jeringa.....	61
Figura 17:	Fuente de Poder Genvolt.....	62
Figura 18:	Cámara Imaging Source.....	62
Figura 19:	Higrómetro.....	63
Figura 20:	Electrospinning de la membrana bilayer	63
Figura 21:	Microscopio electrónico de barrido.....	64
Figura 22:	Reómetro Discovery Hybrid Rheometer (HR-2)	65
Figura 23:	Área y puntos de muestreo del río Cutuchi.....	67
Figura 24:	Puntos de muestreo río Cutuchi.....	69

Figura 25:	Preparación de soluciones madre de Cd y Cr a una concentración de 10 ppm para las muestras de agua residuales sintéticas:	71
Figura 26:	Agitador de muestras New Brunswick Excella E24/ E24R.....	73
Figura 27:	Micrografía obtenida a partir de una concentración de 12wt.% de PAN	76
Figura 28:	Micrografía de las fibras de QS a diferentes concentraciones	77
Figura 29:	Micrografía de las fibras de QS al 2wt.%recolectadas sobre una gasa	78
Figura 30:	Micrografía de las fibras de N6	79
Figura 31:	Imágenes SEM de fibras electrohiladas con distribuciones de diámetro	80
Figura 32:	Curva Esfuerzo [MPa] vs. Deformación [%] de las capas de las membranas	81
Figura 33:	Curva Esfuerzo [MPa] vs. Deformación [%] de las membranas tipo bilayer	82
Figura 34:	Curva de calibración de Cd y Cr	85

Resumen

Este trabajo está dedicado al desarrollo de una técnica alternativa para la eliminación de metales pesados del agua utilizando membranas fabricadas por electrohilado de poliacrilonitrilo (PAN) al 12 % en peso, quitosano (QS) al 2 % en peso y nailon 6 (N6) al 22 % en peso. Cada polímero forma una capa de la nueva "membrana bicapa", se desarrollaron 6 configuraciones diferentes variando el material de la capa. El diámetro promedio de las fibras de la estera es QS $d_f=0.12 \pm 0.306$ [μm], PAN 0.245 ± 0.07 [μm] y N6 0.14 ± 0.03 [μm], respectivamente. La resistencia mecánica varió de 1.23 a 2.1 [MPa], mientras que la deformación varió de 18 a 48. Por otro lado, la capacidad de remoción de cada membrana se mide por la técnica de absorción. El cromo (Cr) y el cadmio (Cd) se analizan en muestras de agua sintética o en muestras de agua del río Cutuchi. En las muestras de agua sintética la remoción fue de 78.98% para Cd y 80.81% para Cr, mientras que en agua de río la remoción fue casi similar 77% Cd y 82.8% Cr. La adsorción de los iones de Cr y Cd puede atribuirse a diferentes factores, entre ellos al complejo mecanismo de intercambio iónico en la superficie de las fibras de QS que tiene electrones libres en los grupos NH_2 y $-\text{OH}$.

Palabras claves: membranas bilayer, electrospinning, agua, metales pesados.

Abstract

This work is devoted to the development an alternative technique for removal of heavy metals from water using membranes fabricated by electrospinning of polyacrylonitrile (PAN) at 12wt.%, chitosan (QS) at 2 wt.%, and nylon 6 (N6) 22wt.%. Each polymer forms a layer of the novel “bilayer membrane”, 6 different configurations were developed by varying the layer material. The average diameter of the fibers from the mat is xx, xx, and xx, respectively. The mechanical resistance varied from 1.23 to 2.1 [MPa], while the deformation varied from 18 to 48. On the other hand, the removal capacity of each membrane is measured by the absorption technique. Chromium (Cr) and Cadmium Cd are analyzed either in synthetic water samples or in water samples from the Cutuchi River. In the samples of synthetic water, the remotion was up 78.98% for Cd and 80.81% for Cr, while in river water removal was almost similar 77% Cd and 82.8% Cr. The adsorption of the ions from Cr and Cd may be attributed to different factors, including the complex ion exchange mechanism on the surface of the QS fibers, which has free electrons in the NH₂ and -OH groups.

Keywords: bilayer membranes, electrospinning, water, heavy metals

Capítulo I: Introducción

Antecedentes

La contaminación de las aguas continentales y marinas se ha tornado un problema de escala mundial, siendo el ser humano en su búsqueda de supervivencia y bienestar, el gran responsable de esta situación (Kumar et al., 2019). En las fuentes naturales de agua (superficiales y subterráneas) se puede encontrar contaminantes habituales (compuestos inorgánicos, orgánicos y biológicos), es por ello que existen varios tratamientos para generar un agua de calidad, como, por ejemplo: coagulación-floculación, flotación, filtración, intercambio iónico, tratamientos aeróbicos y anaerobios, entre otros (Boczka & Fernandes, 2017).

El tratamiento que se emplee depende de factores como la naturaleza del contaminante, el nivel de contaminación y el volumen de agua que se pretenda tratar (Mercado et al., 2018). El gran número de las tecnologías antes mencionadas, tienen algunas desventajas como costos de implementación altos, eliminación insuficiente de contaminantes, gran consumo de reactivos y de energía, y generación de lodos y desechos, estos últimos requieren nuevos procesos de eliminación, a fin de evitar una contaminación secundaria.

Por lo tanto, esta problemática ha llevado a científicos e investigadores a diseñar nuevas tecnologías que ayuden a eliminar los contaminantes presentes en el agua, de forma más amigable con el medio ambiente y de manera eficaz. Entre estos nuevos procesos, la tecnología de membranas ha despertado un gran interés y atención, debido a su efectividad para producir agua de alta calidad, Van der Bruggen & Vandecasteele (2002), demandando en la mayoría de los casos, menos energía para la depuración del agua contaminada (Fane et al., 2015). Por otra parte, Kim et al. (2014) mencionan que la filtración por membrana de baja presión se está empleando cada vez más para el tratamiento avanzado de aguas residuales, o

para el pretratamiento previo a la ósmosis inversa, esto se debe gracias a las bondades que presentan las membranas en comparación con otros procesos de tratamiento.

Dentro de las tecnologías utilizadas para la fabricación de membranas está la técnica de electrohidrodinámica o también conocida como electrospinning o electrohilado (Ray et al., 2019). Esta tecnología permite fabricar fibras a partir de soluciones poliméricas que están sometidas a un campo eléctrico, los diámetros de las fibras están en el rango de unas pocas decenas de nanómetros a unos pocos micrómetros en forma de alfombras no tejidas (Dou et al., 2020). En los últimos años la utilización de esta tecnología ha sido ampliamente utilizada en variedad de aplicaciones, entre ellas: ingeniería de tejidos, textiles, médicas, membranas especiales y membranas para filtración de agua y aire (Vásquez & Alvarado, 2022).

Dentro de las membranas que se han desarrollado para la filtración de agua, existe un gran número de trabajos científicos sobre el desarrollo de estas membranas con la utilización de una gran variedad de polímeros como el PAN, el QS, PVA, etc. Entre estos polímeros, Naragund & Panda (2018), asegura que el PAN es un polímero ideal para fabricar membranas electrohiladas debido a sus excelentes propiedades, entre ellas su resistencia mecánica, estabilidad térmica única, propiedades antimicrobianas que le permiten tener la capacidad de lograr la completa eliminación de bacterias y virus del agua. Por su parte, Wang et al. (2012) fabricaron membranas de alto flujo utilizando PAN, para retener bacterias del agua, las mismas que tuvieron un desempeño significativamente mejor que otras membranas comerciales, ya que mantuvo un alto nivel de rechazo en la prueba de retención de macropartículas y logró la completa eliminación de las bacterias, recomendando que se utilice este material para la purificación de agua potable o como prefiltro para la ultrafiltración, la nano filtración o la ósmosis inversa.

Por otro lado, Molina et al. (2012) fabricaron membranas poliméricas con QS, con la finalidad de remover iones de Cd, Cr y Cu en disoluciones acuosas, donde comprobó que las membranas tuvieron capacidad de retención de los iones metálicos, principalmente los iones de Cr fueron adsorbidos en mayor porcentaje que los otros dos metales. Asimismo, Yang et al (2019) fabricaron una membrana a base de QS para filtrar agua contaminada con iones Cr, Cu y Co, comprobando que la capacidad de la membrana para adsorber los iones metálicos objeto de estudio fue alta. Estas investigaciones indican que las membranas poliméricas fabricadas con la técnica de electrospinning, pueden utilizarse potencialmente para la filtración de agua contaminada con iones de metales pesados y/o material orgánico.

Planteamiento del Problema

El agua constituye más del 70% de la superficie terrestre, de este porcentaje, el 97% es agua marina, el 3% restante está atrapada en el subsuelo o en los glaciares y los casquetes polares, por lo que menos del 1% del agua está disponible para nosotros (Shirazi et al., 2012).

En el mundo más de mil millones de personas no tienen acceso al agua limpia y más de dos mil millones de personas viven en zonas de estrés hídrico (ONU, 2019). UNICEF, pronostica que para el año 2050 la escasez de agua afectará alrededor de 4.000 millones de personas. Actualmente, las autoridades de control sanitario reportaron que un estimado de 4000 niños mueren cada día en el planeta, debido a enfermedades transmitidas por el agua como resultado de la contaminación hídrica mundial (World Health Organization, 2015). La contaminación del agua no sólo es uno de los principales factores de riesgo de enfermedades, dolencias y muerte, sino que también contribuye a la continua reducción de agua de calidad disponible en todo el mundo (Bolisetty et al., 2019).

Esta reducción de agua de calidad también ha afectado a Ecuador, país que a pesar de contar con agua suficiente en términos nacionales y con cuatro veces más agua superficial que

el promedio per cápita mundial Acosta & Martínez (2010), presenta deterioro de la calidad del agua debido a factores como las actividades humanas, el crecimiento demográfico, la urbanización, la industrialización y los cambios progresivos en el uso de la tierra (Terneus & Yáñez, 2018).

En un estudio realizado por el INEC en el año 2013 señala que en el territorio ecuatoriano el 79.1 % de la población en zonas urbanas tiene agua segura para consumo, mientras que en el área rural esta cifra es apenas del 51.4%. Esto a pesar, que en nuestro país el acceso al agua de calidad es un derecho constitucional que tenemos los ecuatorianos, tal como reza el art 314 de la Constitución, el art 57 de la Ley de Recursos Hídricos, Usos y Aprovechamiento del Agua y el Art 96 de la Ley Orgánica de Salud, o el Sexto Objetivo de Desarrollo Sostenible del PNUD, y del cual es parte nuestro país, que plantea garantizar el acceso a agua limpia y de calidad para todos, pero esto en la práctica no es posible, ya que las cifras señalan que existe una gran brecha al acceso de agua de calidad entre las zonas urbanas y rurales de nuestro país.

Los tipos de contaminación que se encuentran en el agua de los ríos del país son de tipo físico, químico y biológico, debido a actividades de origen natural como la actividad volcánica, erosión de rocas e incendios forestales, y por actividades antropogénicas como la minería, industrias y actividades agrícolas que terminan contaminando los ríos, vertientes, acuíferos, etc. (Bora & Dutta, 2014; Reyes et al., 2016).

SENAGUA (2013) reveló que el 65% de los ríos de Ecuador, que están por debajo de los 2.000 metros sobre el nivel del mar, estarían contaminados. En el año 2014 el Ministerio del Ambiente presentó un informe referente a la situación de 30 ríos de la Provincia de Santo Domingo de los Tsáchilas en donde confirmaron que en esas aguas se encontró 19 contaminantes, como, aceites, grasas, hierro (Fe), amoníaco (NH₄), zinc (Zn), aluminio (Al),

arsénico (As), bario (Ba), cobre (Cu), cromo (Cd) entre otros, evidenciándose que no es apta para consumo humano.

Por otra parte, Oviedo et al. (2017) realizó una investigación de los ríos de los cantones Zaruma y Portovelo en la Provincia del Oro, se encontró altas concentraciones de algunos metales pesados como plomo (Pb), arsénico (As), cromo (Cr), zinc (Zn), cadmio (Cd). Los resultados revelaron la presencia de estos metales, los mismos que se encontraron desde el nacimiento de los ríos Calera, Amarillo y Pindo, a lo largo de la cuenca, hasta llegar al río Puyango.

En otro estudio realizado por biólogos de las Universidades Católica, Ikiam y San Francisco de Quito (UFSQ) en el año 2018 en ríos del oriente ecuatoriano, concluyeron que los niveles de metales pesados (Cd, Al, Fe, Cu, Zn, Pb) superaron 500 veces más de lo que permite la normativa ecuatoriana y la EPA en Estados Unidos, atribuyendo como causa principal a la minería de pequeña escala, la piscicultura no nativa y al uso indiscriminado de agroquímicos tóxicos. De igual manera, un informe publicado por la USFQ en el año 2018, revela datos de 18 ríos de la Provincia de Pichincha, llegando a concluir que el 89 % de los ríos objeto de ese estudio estaban contaminados con metales pesados como el Zn, el mismo que sobrepasó el límite permisible en el 94% de los sitios muestreados, las concentraciones de otros metales pesados, como el Cu, fueron altas en el 89% de los ríos, el Ni en el 61% y el Pb y Cd, en el 22%. Así mismo, detectaron la presencia de *Cryptosporidium* y *Giardia* en varios de estos ríos (Alarcón, 2020). Estos últimos, considerados como otro factor que contamina los cuerpos de agua, catalogados como contaminante de tipo biológico.

Otro río que, según estudios realizados anteriormente, presenta una situación alarmante es el río Cutuchi en la provincia de Cotopaxi, ya que alrededor de 213 industrias contaminan sus aguas (Garay, 2018). Aguiar & Castillo (2019) señalan que entre los elementos tóxicos que

sobrepasan la norma ambiental vigente en el río Cutuchi están Cr, Mn, Se, As, Cd. Estos contaminantes generan graves inconvenientes a la población aledaña debido a que el agua del río a pesar de no ser apta para ningún proceso productivo, es utilizada por los agricultores para el riego de los sembríos de aproximadamente 24000 ha que se encuentran en las provincias de Cotopaxi y Tungurahua (Reinoso, 2016). Luego las cosechas de estos sembríos son comercializadas a las ciudades de Latacunga, Ambato, Riobamba e incluso Quito y Guayaquil, ampliando el problema de la contaminación del río Cutuchi a otras regiones geográficas (Mafla, 2015).

De los metales encontrados en ríos del Ecuador y que son considerados peligrosos para la salud de las personas según la Agencia para la Protección Ambiental de los Estados Unidos (EPA) ya que afectan significativamente a la salud de las personas, está el Cd, Cr, Pb, Es, Cobre, Níquel, Zinc y Cobalto (Reyes et al., 2016). Por esta razón en este estudio se pretende fabricar membranas electro hiladas a base de polímeros que ayuden a remover metales pesados como el Cr y Cd.

Objetivos

Objetivo General

Fabricar y caracterizar membranas “bilayer” para microfiltración de agua contaminada mediante la técnica de electrospinning.

Objetivos Específicos

- Determinar los parámetros operativos que permitan la fabricación de las membranas electrohiladas a partir de disoluciones de QS, PAN y N6, con el fin de desarrollar las membranas bilayer para microfiltración de agua.

- Realizar la caracterización de las membranas obtenidas para conocer las propiedades mecánicas.
- Realizar el muestro y caracterización del agua del río Cutuchi mediante el empleo de técnicas que permitan la recolección y el traslado de las muestras de agua al laboratorio para detectar los metales pesados Cr y Cd.
- Validar la efectividad de la membrana mediante mecanismo de remoción estática pasiva de metales pesados Cr y Cd tanto en agua sintética como en agua cruda muestreada en el río Cutuchi.

Alcance del Proyecto

El alcance de este proyecto buscará analizar la remoción de metales pesados Cr y Cd del agua, mediante el uso de membranas bilayer electrohiladas a base de polímeros PAN, QS y N6; para ello se realizará ensayos de adsorción de metales pesados Cr y Cd utilizando muestras de agua sintética y agua de río.

Esquema de la Investigación

Este trabajo está dividido en 5 capítulos. En el capítulo 1 se abordará los antecedentes, la problemática y los objetivos. En el capítulo 2 realiza la revisión bibliográfica de los trabajos relacionados a los procesos convencionales para el tratamiento de agua, abordando temas relacionados a la purificación de agua mediante membranas electrohiladas. Además, se revisará los trabajos previos en los que se hayan desarrollado membranas a base de polímeros para remover metales pesados Cr y Cd. En el capítulo 3 se abordará la fase experimental de esta investigación, la misma que subdivide en dos partes: preparación de las soluciones poliméricas de QS, PAN, N6, electrohilado de las membranas y caracterización de estas. Una segunda parte será el muestro de agua en 5 puntos del río Cutuchi y caracterización del agua muestreada, asimismo la preparación de muestras sintéticas del agua con 10 ppm de Cr y Cd.

Luego se medirá la efectividad de las membranas, utilizando la técnica de adsorción de membrana, tanto en agua sintética como el agua muestreada en el río Cutuchi. En el capítulo 4 se realizará el análisis y discusión de los resultados. Finalmente, en el capítulo 5 se realizarán las conclusiones respectivas al trabajo desarrollado, así también las recomendaciones que puedan surgir en cuanto a desarrollo de investigaciones futuras tomando en consideración los resultados obtenidos.

Capítulo II: Revisión bibliográfica

Varias actividades producto de la urbanización, industrialización y prácticas agrícolas, generan grandes volúmenes de aguas residuales contaminadas (Gonçalves & Simões, 2017). Usualmente, las aguas residuales se las clasifica como aguas domésticas y aguas industriales, siendo estas últimas la principal fuente de contaminación del agua en los efluentes (Corbitt, 2017), ya que vienen altamente cargadas de contaminantes orgánicos e inorgánicos como metales pesados, generando una grave amenaza para todos los organismos vivos. Hajra et al. (2003) menciona que industrias como papelera, pesticidas, curtidos, revestimientos metálicos, minera, etc., vierten efluentes de metales pesados a los cuerpos de agua, resultando perjudiciales para la fisiología humana y otros sistemas, ya que no son degradables en la naturaleza, ni biológica ni químicamente (Baird et al., 2017).

Este problema de contaminación lo viven personas tanto en países industrializados como países en desarrollo. Un ejemplo latente son los ríos de Ecuador, donde metales pesados como el Cd, el Zn, el Pb, el Cr, Ni, y otros, son los que se pueden encontrar en ríos como el Monjas en Quito; Cutuchi en Cotopaxi; río Ambato en Ambato, ríos Machangara y Tomebamba en Cuenca; ríos Teaone y Esmeraldas en Esmeraldas, río Guayas en Guayaquil; y en los ríos del oriente ecuatoriano como el Napo, Coca; Aguarico, Cuyabeno, (Barros, 2004). Para lograr concentraciones de metales pesados en las aguas residuales muy por debajo de los límites establecidos, éstas deben ser sometidas a un proceso de tratamiento antes de verterlas al medio ambiente o reutilizarlas en la industria.

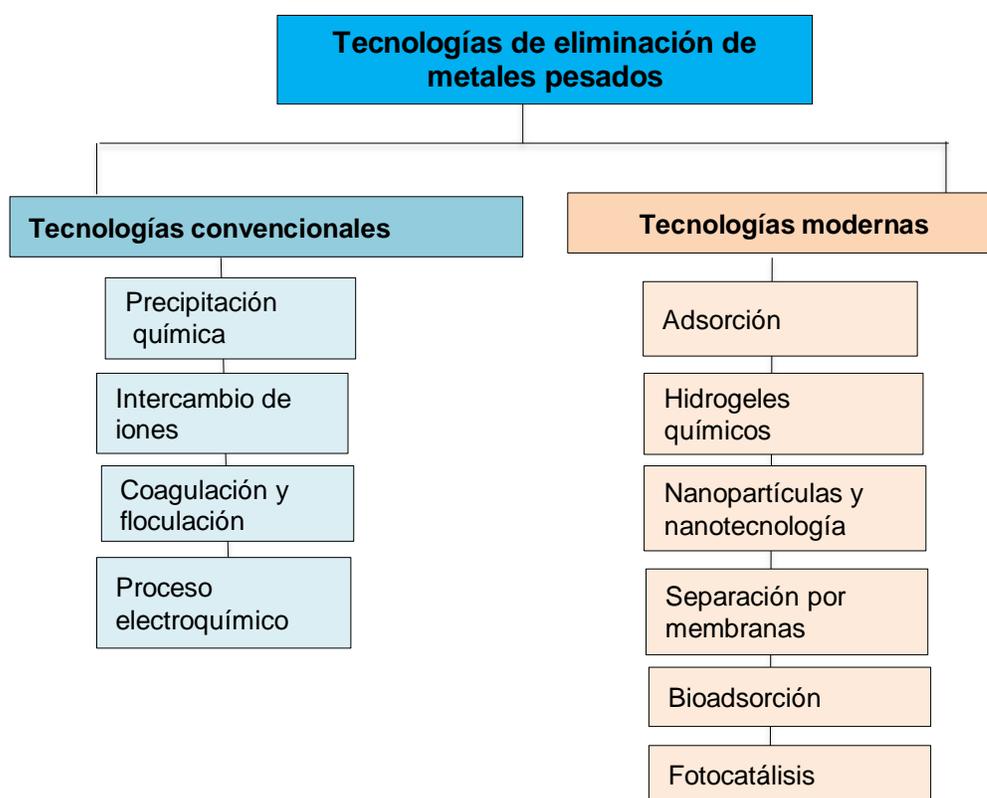
Tecnologías de remoción de metales pesados

Existen diversas tecnologías que se han creado con la finalidad de reducir la concentración de metales pesados del agua, existiendo tecnologías convencionales y modernas (Shrestha et al., 2021). Entre las convencionales están la precipitación química,

intercambio de iones, coagulación, floculación y proceso electroquímico y entre las tecnologías modernas está la adsorción, los hidrogeles químicos, las nanopartículas y nanotecnologías, la separación por membrana, la bioadsorción, la electrodiálisis, la fotocatalisis, tal como se muestra en la **Figura 1**.

Figura 1

Tecnologías de eliminación de metales pesados



Nota: Tomado de Technological trends in heavy metals removal from industrial wastewater: A review por, (Shrestha et al., 2021).

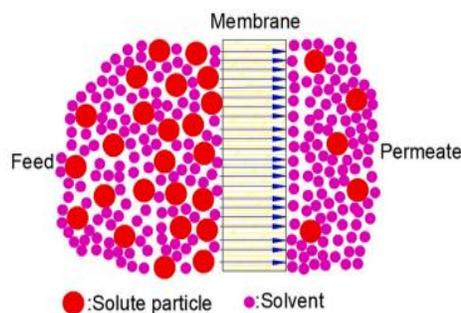
A pesar de que las tecnologías convencionales mencionadas en la **Figura 1**, son de fácil manejo y sencillas, no son del todo eficaces para remover contaminantes como los metales pesados, ya que generan gran cantidad de lodos tóxicos, necesitando realizar nuevos

tratamientos de estabilización química para su eliminación adecuada, generando algunas de estas tecnologías costes muy elevados. En ese sentido, Guizard et al. (2021) proponen tecnologías modernas, como la adsorción, separación de membranas, etc, que presenten mayor rendimiento, mayor eficacia y bajo costo.

La tecnología de separación de membranas consiste en que las moléculas o los iones pasan a través de la membrana por difusión, la misma que depende de la presión, la temperatura, la permeabilidad de la membrana, además de la concentración de moléculas o iones presentes en la solución, tal como se muestra en la **Figura 2**. Esta tecnología de separación por membrana se rige principalmente por tres principios básicos: la adsorción, el tamizado y el fenómeno electrostático. En este trabajo nos enfocaremos en la adsorción, mecanismo que se basa en las interacciones hidrofóbicas de la membrana y el soluto (analito), interacciones que conducen a un mayor rechazo porque provoca una disminución del tamaño de los poros de la membrana, (Nqombolo et al., 2018).

Figura 2

Separación por membranas de metales pesados



Nota: Tomado de Technological trends in heavy metals removal from industrial wastewater: A review por, Shrestha et al., 2021.

Membranas de separación

El uso de membranas como tecnología de separación ha cobrado especial relevancia y uso en los últimos 35 años (Sagle & Freeman, 2004), pasando de ser un material de laboratorio a tener una gran aplicación en el campo industrial, por ejemplo, tratamiento de agua potable, desalinización de agua salobre y marina, tratamiento y reutilización de aguas residuales (Yin & Deng, 2015). En este tipo de tecnología, la membrana actúa como una barrera física que impide el paso de materia contaminante, gracias a los poros microscópicos o nanoscópicos que posee.

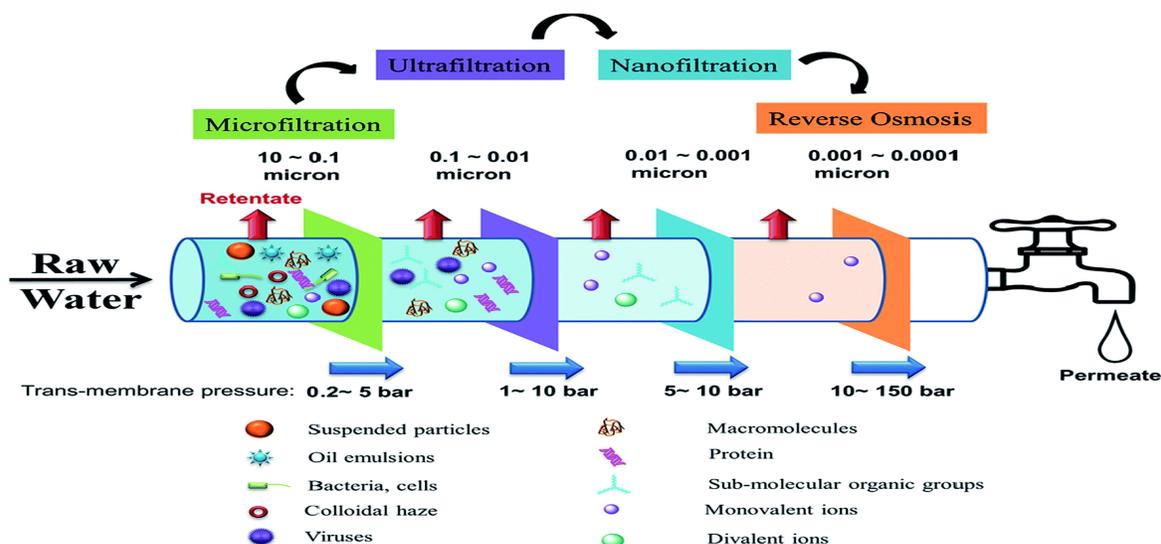
El interés creado en torno a las membranas electrohiladas se da debido a su flexibilidad y fiabilidad del rendimiento, competitividad y bajos costos operativos, Mohamad et al.(2013). Los requisitos que debe cumplir una membrana son, una alta permeabilidad y selectividad, resistencia mecánica adecuada, estabilidad química y térmica en las condiciones de trabajo, baja velocidad de obstrucción, un largo y fiable funcionamiento. Además, la versatilidad de este proceso radica en que puede implementarse a priori o a posteriori de otro proceso de separación, con el objetivo de incrementar la pureza y calidad del agua producida; es decir las membranas pueden utilizarse para mejorar la función de otros procesos de los tratamientos terciarios.

Los procesos de separación de membranas se clasifican en varios tipos: la microfiltración con membranas de poros entre 10 a 0.1 micrómetros, en cuya fase es posible retener partículas suspendidas, emulsiones de aceite, bacterias, células, coloides; en la fase de la ultrafiltración en la que se tiene membranas con poros entre 0.1 a 0.01 micrómetros, es posible retener virus, proteínas y macromoléculas; en la fase de la nanofiltración cuyas membranas tienen poros de 0.01 a 0.001 micrómetros, es posible retener iones divalentes y moléculas orgánicas. Finalmente, la fase de la ósmosis inversa cuyos poros de las membranas

son menores a 1nm, se puede retener iones monovalentes (Orgaz & Albella, 1993), tal como se muestra en la **Figura 3**.

Figura 3

Esquema del sistema de tratamiento de agua por membrana.



Nota: Tomado de Progress in electrospun polymeric nanofibrous membranes for water treatment: fabrication, modification and applications, por, Liao et al., 2018.

Los procesos de separación por membranas presentan una serie de ventajas como ahorro energético, selectividad y simplicidad de operación (Peng et al., 2012). Entre las desventajas que las membranas presentan: tasas de flujo pequeñas y tiempo de vida útil limitado. Por ello con la finalidad de aminorar estas desventajas, nuevos materiales y nuevas técnicas de síntesis de membranas están siendo investigados.

Tipos de membranas

Por su naturaleza química, las membranas pueden dividirse en:

Membranas orgánicas o poliméricas

Los polímeros son los materiales más comunes para fabricar membranas orgánicas (Ruiz, 2018). En general, las membranas de este tipo son más fáciles de procesar y por lo tanto más económicas (Guizard et al., 2011). Los procesos de purificación de agua a base de membranas orgánicas o poliméricas se encuentran entre las tecnologías más importantes y versátiles para la obtención convencional de agua potable, tratamiento de aguas residuales, producción de agua ultrapura, desalinización y reutilización de agua. Por esta razón en los procesos de microfiltración de agua se utilizan con gran frecuencia este tipo de membranas, ya que para una mayor eficiencia se requiere que sean altamente porosas.

Entre los polímeros más empleados para la fabricación de membranas pueden encontrarse aquellos de naturaleza hidrófila como por ejemplo la celulosa y sus derivados, PAN, polisulfona (PS), entre otros; mientras que las membranas poliméricas hidrofóbicas incluyen poli(tetrafluoroetileno) (PTFE), polietileno (PE) y fluoruro de polivinilideno (PVDF), entre otros (Sotto, 2008).

Membranas inorgánicas

Este tipo de membranas inorgánicas se emplean cuando se requiere realizar separaciones a altas temperaturas, en condiciones de trabajo donde se empleen grandes esfuerzos mecánicos, separaciones en medios agresivos, medios donde exista peligro de ataque de microorganismos, etc (Corbitt, 2017). Entre sus limitaciones presentan: fragilidad frente a esfuerzos de tracción (sobre todo en soportes), delaminación, no poseer la resistencia necesaria a la hora de realizar su mecanizado y sus altos costes de obtención. Entre estas se encuentran las membranas cerámicas, las preparadas a partir de vidrio, de carbón o de metales como el aluminio, zirconio o titanio. Sin embargo, la principal desventaja de este tipo de membranas es que son más frágiles y costosas que las orgánicas (Lin, 2001).

Técnicas para la obtención de membranas

Cuando se busca la obtención de membranas nanofibrosas, se puede emplear las técnicas de drawing, síntesis de moldeo, separación de fases, autoensamblaje y electrospinning. Las características de estos procesos se describen la **Tabla 1**.

Tabla 1

Comparación de técnicas para obtención de membranas. La simbología utilizada indica (A) Aplicable y (NA) No Aplicable).

Proceso	Avances tecnológicos	¿Puede el proceso ser escalado?	Repetitividad	Conveniente para el proceso	Control en la dimensión de la fibra
Drawing	Laboratorio	NA	A	A	NA
Síntesis por moldeo	Laboratorio	NA	A	A	A
Separación de fases	Laboratorio	NA	A	A	NA
Auto ensamblaje	Laboratorio	NA	A	NA	NA
Electrospinning	Laboratorio, con potencial para industria	A	A	A	A

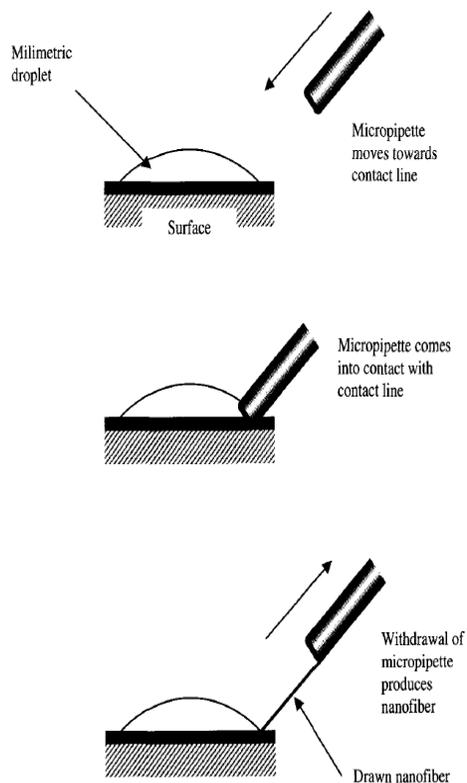
Nota: Tomado de An introduction to electrospinning and nanofibers, Ramakrishna, 2005.

Drawing

Esta técnica consiste en sumergir una micropipeta dentro de una gota y alejarla lentamente, con la ayuda de un micromanipulador, dando como resultado las nanofibras, tal como se muestra en la **Figura 4**.

Figura 4

Técnica de drawing



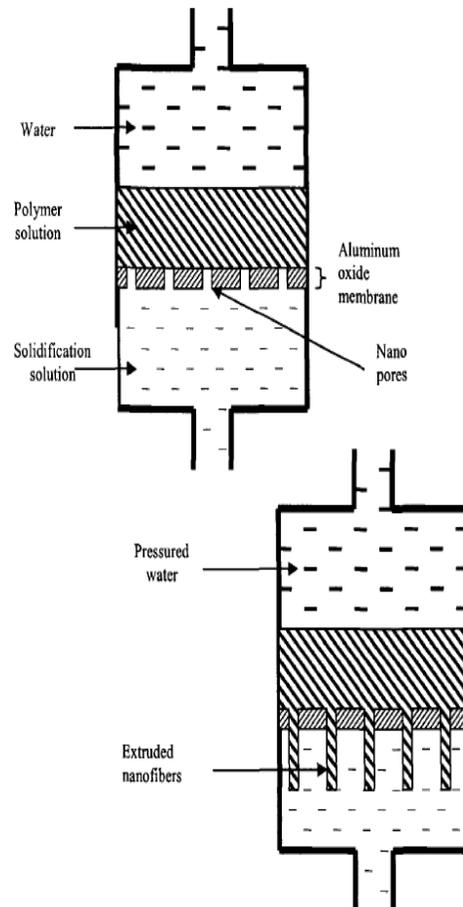
Nota: Tomado de An introduction to electrospinning and nanofibers, Ramakrishna, 2005.

Síntesis por moldeo

En esta técnica la solución polimérica es empujada por la presión del agua, la cual al pasar por la plantilla o molde se obtiene las nanofibras con el mismo diámetro del molde utilizado, tal como se muestra en la **Figura 5**.

Figura 5

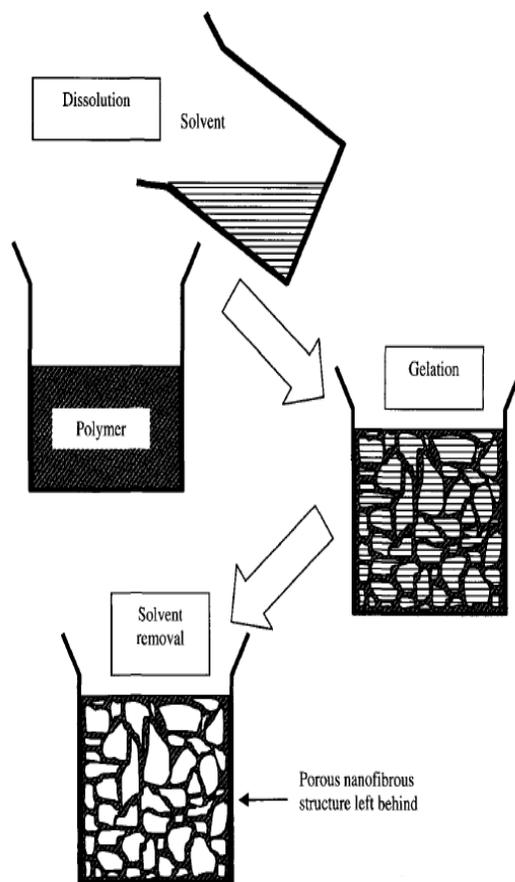
Técnica de síntesis por moldeo



Nota: Tomado de An introduction to electrospinning and nanofibers, Ramakrishna, 2005.

Separación de fases

En la **Figura 6**, se muestra esta técnica, en la que se mezcla un polímero con un disolvente y esta solución sufre el proceso de gelificación, aquí ocurre la separación de fases debido a la incompatibilidad física de sus componentes. Esta técnica consta de 5 pasos principales (i) disolución del polímero, (ii) gelificación, (iii) extracción con disolvente, (iv) congelación y (v) liofilización.

Figura 6*Técnica de Separación de fases*

Nota: Tomado de An introduction to electrospinning and nanofibers, Ramakrishna, 2005.

Auto ensamblaje

Con esta técnica se puede generar nanoestructuras de diferentes formas y tamaño a partir de la interacción de moléculas que son gobernadas generalmente por fuerzas electrostáticas, hidrofóbicas, fuerzas de Van der Waals, puentes de hidrógeno e interacciones aromáticas en los enlaces π - π (Cavalli et al., 2010).

(Juárez, 2015) señala que a pesar de que estas fuerzas individualmente no son muy fuertes, son capaces de lograr estructuras estables que podrán actuar de vehículo en aplicaciones biomédicas.

Electrospinning

El electrospinning o electrohilado es una técnica relativamente sencilla, fácil, fiable y rápida para la producción de nanofibras lisas con morfología controlable a partir de una variedad de polímeros (Subbiah et al., 2005; Cui et al., 2018; Ramakrishna, 2005) mencionan que la aplicación de esta técnica es ventajosa, comparada con las otras técnicas para obtener nanofibras, porque se puede funcionalizar las nanofibras con una gran gama de materiales, tiene gran proyección a nivel de industria, posee repetitividad, y se sobre todo se puede tener un control en la dimensión de las fibras, teniendo como única desventaja la inestabilidad del haz proyectado y la interferencia del mismo. De todas las técnicas analizadas para la producción de nanofibras, el electrospinning se utilizará en esta investigación, razón por la cual a continuación, se profundizará en el estudio y análisis de esta tecnología.

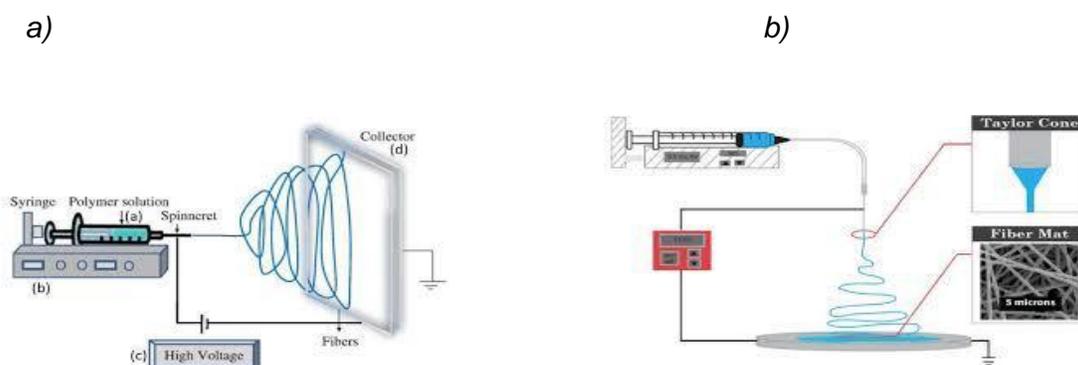
Técnica de electrospinning

La palabra electrospinning se deriva de spinning electrostático; este término se usó por primera vez en 1994, pero la idea científica es original de los años 30' (Qin & Wang, 2006). La patente por electrospinning se registró en el 1934 por Formhals, la cual describía un equipo experimental para la obtención de filamentos de polímero empleando un campo electrostático. La popularidad de la técnica de electrospinning es tan significativa que su aplicación no solo se da en la investigación académica, sino que tiene verdaderas aplicaciones industriales (Dou et al., 2020), desde la ingeniería de tejidos, la medicina regenerativa, la encapsulación de moléculas bioactivas, el almacenamiento de energía, hasta la filtración de aire y agua, entre otras (Xue et al, 2019). Para ejecutar la técnica de electrospinning, se requiere de un capilar a

través del cual debe ser expulsada la solución polimérica (aguja, cono, etc); una fuente de alto voltaje que posee dos electrodos los cuales deben conectarse uno al capilar otro directamente al plato colector (lámina de metal conductor, mandril rotativo, etc), donde se depositarán las fibras. Se puede trabajar tanto de forma horizontal o vertical, tal como se observa en la **Figura 7**.

Figura 7

a) Electrospinning horizontal b) Electrospinning vertical



Nota: Tomado de Electrospinning: La era de las nanofibras, por Duque et al., 2014.

Parámetros que influyen en la técnica de electrospinning

La morfología de las fibras obtenidas mediante la técnica de electrospinning, ya sea convencional o coaxial, depende de los parámetros que se detallan en la **Tabla 2**.

Tabla 2*Parámetros de la técnica de electrospinning*

Parámetros de la Solución	Parámetros del Proceso	Parámetros Ambientales
Concentración solución	Voltaje aplicado	Temperatura
Peso Molecular	Diámetro de la aguja	Humedad
Reología	Distancia aguja- colector	Presión
Tensión superficial		

Nota: Tomado de Electrospinning: La era de las nanofibras, por Duque et al., 2014.

Parámetros de la solución.

Concentración de la solución. La concentración de la solución determina el tamaño y la morfología de las fibras. En la solución, el porcentaje de polímero tiene influencia tanto en la tensión superficial como la viscosidad de las soluciones. Si la solución está muy diluida las fibras de polímero se rompen en gotas antes de llegar al plato colector debido al efecto de la tensión superficial, de igual forma si la solución está muy concentrada entonces las fibras no se podrán formar debido a la alta viscosidad, lo que dificulta el paso de la solución a través del capilar (Sill & Von Recum, 2008).

Peso Molecular. En el proceso de generación de fibras, usualmente se utilizan polímeros de altos pesos moleculares y que proveen la viscosidad necesaria para la formación de fibras. Las soluciones de polímeros con muy bajo peso molecular tienden a formar partículas o fibras no homogéneas. Mientras que soluciones con polímeros de muy alto peso molecular forman largas fibras de mayor diámetro en promedio. El peso molecular de un polímero, indica

el grado de entrecruzamiento de las cadenas poliméricas en una solución y, por tanto, la viscosidad de la solución.

Reología. Esta juega un papel primordial en la determinación del tamaño y la morfología de la fibra. Estudios anteriores han podido verificar que además de una adecuada viscosidad es necesario que la solución polimérica presente características viscoelásticas, es decir que pueda sufrir deformación considerable y que a su vez sea lo suficientemente cohesivo como para soportar las tensiones desarrolladas durante la tracción, siendo posible generar fibras mediante este método.

Tensión superficial. Para iniciar el proceso de electrospinning se requiere que la fuerza eléctrica supere la tensión superficial del fluido. No obstante, a medida que el chorro se desplaza hacia el colector, la tensión superficial puede provocar la formación de perlas o beads a lo largo del chorro. (Ramakrishna, 2005).

Parámetros del proceso.

Voltaje aplicado. El voltaje desempeña un rol importante en este proceso, únicamente con un voltaje superior al umbral –o crítico– se genera un cono de Taylor que es expulsado hacia el colector empleado (Li & Wang, 2013). El uso de altos voltajes facilita la formación de nanofibras de menor diámetro y hace que el producto obtenido tenga forma de telaraña (Pant et al., 2010).

Diámetro de la aguja. Casper et al.(2004) sostienen que el diámetro interno del capilar o aguja tiene un efecto importante dentro del proceso. Cuando se tiene una aguja con diámetro pequeño existe reducción del efecto de obstrucción, esto debido a una menor exposición de la solución con la atmosfera lo que conduce a la formación de fibras de menor diámetro. La

desventaja de los diámetros muy pequeños de las fibras es que pueden causar problemas al momento de excluir la gota de la solución.

Distancia aguja-colector. Para que haya una influencia en el diámetro de la fibra se considera la distancia entre el extremo del capilar y el colector. Si la distancia es muy pequeña, la formación de nanofibras se ve afectada debido a que el solvente no tiene suficiente tiempo para evaporarse; por el contrario, si la distancia es muy grande, las fibras tienden a formar gotas que afectan su uniformidad (Li & Wang, 2013). Según investigaciones, distancias cortas se traducen en fibras planas mientras que largas distancias daban lugar a fibras más redondas. En trabajos realizados se reporta que utilizan distancias que van desde 6 a 25 cm, siendo la distancia más empleada de 12 a 15 cm.

Parámetros ambientales.

Temperatura. Según, Megelski et al.(2002) la temperatura tiene una relación inversa con la viscosidad. Es decir, si existe un incremento en la temperatura, el diámetro de las fibras decae, lo cual se atribuye a su vez a una disminución de la viscosidad. También influye en la evaporación del solvente.

Humedad. Cuando existe alta humedad en el ambiente, existe la probabilidad que se condense agua en la superficie de la fibra, y se produzcan fibras de diámetro grande ya que la carga del jet puede ser neutralizado y la fuerza de estirado se torna pequeña, esto cuando, el proceso es llevado a cabo en condiciones atmosféricas normales, (Merchante, 2016). Por el contrario, cuando existe baja humedad en el ambiente, puede que se seque el solvente totalmente y aumente la velocidad de evaporación.

El tamaño de los poros circulares aumenta con el incremento de la humedad hasta que se fusionan para formar grandes estructuras de forma no uniforme. La profundidad del poro

también aumenta con el incremento de la humedad como se ha determinado mediante microscopía de fuerza atómica. Sin embargo, por encima de cierta humedad, la profundidad de los poros, su diámetro y su número empiezan a saturarse (Casper et al., 2004)

Presión. Ramakrishna (2005) señala que cuando la presión es inferior a la atmosférica, la solución de polímero en la jeringa tendrá una mayor tendencia a fluir fuera de la aguja y se produce una iniciación inestable del chorro. A medida que la presión disminuye se producirá un rápido burbujeo de la solución en la punta de la aguja. A una presión muy baja, no es posible electrospinning debido a la descarga directa de las cargas eléctricas.

Membranas poliméricas electrohiladas para la microfiltración de agua

En la **Tabla 3** se ha resumido algunos trabajos de membranas poliméricas electrohiladas de una y varias capas, las mismas que han sido desarrolladas con la finalidad de remover del agua metales pesados como el Cr, Cd, Fe, Pb, etc. Los estudios que han desarrollado membranas de una sola capa para remover iones de metales pesados como Cr, Cu, Zn, Ni, Cd, Fe, Pb entre otros, han utilizado el QS con alcohol polivinílico (PVA) y agentes funcionales como la Zeolita y el carbón activado, demostrando que a bajas concentraciones de iones de metales la capacidad de adsorción es mayor que a altas concentraciones, presentando mayor efectividad de adsorción para Cr (VI), Cu (II) y Co (II), (VI), Cu(II) y Co(II), con valores de 138,96, 69,27 y 68,31 mg g⁻¹ respectivamente.

Aprovechando las propiedades del QS y PAN, otros estudios fabricaron membranas bilayer con estos dos polímeros, con la finalidad de remover iones de Cr, Cd y Pb y bacterias como la E. coli y la Enterococcus faecalis, agregando además agentes funcionales con el ZnO y TiO₂, quedando demostrado que aumenta la eficiencia de la membrana en cuanto a remoción y adsorción de los contaminantes (Shariful et al., 2018).

Tabla3*Membranas poliméricas para descontaminación de aguas*

Tipo de membrana	Polímero	Polímero/agentes incorporados	Contaminante retenido	% de retención	Preparación de soluciones
Membrana simple	PAN	Dimetilformamida (DMF)	E. Coli	99%	10-16% (p/v) de PAN en 10 ml de DMF PARÁMETROS: Aguja: calibre 24, diámetro exterior de 0,55 mm. Distancia de la punta al colector (TCD): 14 cm; Tensión DC: 17 a 19 kV; Caudal 7 ml/h, Humedad: 75-85%.
Membrana simple	PAN	Polietileno tereftalato (PET)	E. Coli	96%	2-10% (p/v) PAN en DMF PARÁMETROS: Distancia: 6-24 cm; Tensión 17 a 19 kV; Caudal: 20-25L/min, Humedad: 40-50%, Temperatura: 22-24 °C, Voltaje: 14-30 Kv

Tipo de membrana	Polímero	Polímero/agentes incorporados	Contaminante retenido	% de retención	Preparación de soluciones
Membrana simple	QS	Alcohol polivinílico + Zeolita	Iones de Cr (VI), Fe (III) y Ni (II)	A baja concentración: alta adsorción. A altas concentraciones baja adsorción	<p>7 % en peso de QS disuelto en ácido acético concentrado. Se mezcló con una solución acuosa de PVA en una proporción de peso de 50:50, 60:40, 70:3, 80:20 y 90:10 + 1% de Zeolita.</p> <p>PARÁMETROS: Agujas de calibre 19, 10-cm de distancia entre la punta y el colector, Velocidad de alimentación de 0,1-0,4 mL h⁻¹, Tensión de 7,1-14 kV.</p>
Membrana simple	QS	Poli(óxido de etileno)-carbón activado	Iones Cr(VI), Fe(III), Cu(II), Zn(II) y Pb(II)	Máxima adsorción Cr=261% Zn= 186% Pb=186%	<p>1 % en peso de CA en una solución de PEO de 3 %. A continuación, se mezcló con solución de QS al 4 % en peso en una proporción de 40:60.</p> <p>PARAMETROS: Bomba de jeringa NE-300 (New Era</p>

Tipo de membrana	Polímero	Polímero/agentes incorporados	Contaminante retenido	% de retención	Preparación de soluciones
					<p>Pump Systems, NY). fuente de alta tensión de 25 kV (LD Didactic GmbH, Alemania), una jeringa de 10 mm, una aguja de 25 G</p>
Membrana simple	QS	PGMA y polietilemina	Iones Cr(VI), Cu(II) y Co(II))	<p>Máxima adsorción 138,96Cr69,27 Cu 68,31 Co g⁻¹</p>	<p>QS y el óxido de polietileno (PEO) proporción 1:1, luego se disolvieron en</p>
Membrana bilayer	QS, PAN	Óxido de zinc (1 wt%)	Iones de Cromo (III), E Coli	<p>Adsorción del 75% para el cromo (III)</p>	<p>PAN al 8 p/p, en 10 mL de DMSO al 99,6%. Además, se añadieron 5w/w% de ZnO a la solución de PAN= la solución de PAN/ZnO. Además, se añadieron por separado 3 g de polvo de quitosano y 3 g de polvo de PEO, Solución QS/PEO en una proporción de 70: 30 PARAMETROS: Distancia de la punta al colector: 15 cm. Caudal 1,4mL h¹, Voltaje: 17 a 18 kV.</p>

Tipo de membrana	Polímero	Polímero/agentes incorporados	Contaminante retenido	% de retención	Preparación de soluciones
Membrana bilayer	QS, PAN	Óxido de zinc +ZnO y Óxido de Titanio (TiO ₂)	Iones de plomo (Pb) y cadmio (Cd(II))	adsorción de Pb 102% y Cd 405%	(1) bicapa de PAN-CS, (2) una bicapa de PAN/TiO ₂ -CS, y (3) una bicapa de PAN/ZnO-CS y nanopartículas de ZnO.
Membrana bilayer	QS, fluoruro de polivinilideno (PVDF)	Ácido acético concentrado, PVA (8 %),	Iones Cr(VI) y Fe(III)	Tasa de adsorción alta a menor concentración de iones metálicos para Cr y Fe	SOLUCIÓN: 7,0 % de QS disuelto en ácido acético. La solución de quitosano se mezcló con una solución de PVA en una proporción de 50:50. Para la preparación de la solución de PVDF, se mezclaron 1,5 g de PVDF con 7 mL de DMF a 70°C durante 24 h, posteriormente 3 mL de acetona se añadieron a la solución y se agitaron a temperatura ambiente durante 24 horas.

Remoción de Cr con membranas electrohiladas

(Habiba et al., 2017) propuso un estudio para conocer la capacidad de adsorción de la membrana nanofibrosa sobre los iones Cr (VI) y otros metales pesados como el Fe (III) y Ni (II) mediante la isoterma de Langmuir, cuya ecuación matemática es:

$$q_e = \frac{q_m K_a C_e}{1 + K_a C_e}$$

Donde q_e (mmol/g) es la cantidad de iones de metales pesados adsorbidos por unidad de masa de adsorbente, C_e (mmol/L) es la concentración de los iones de metales pesados restantes en la solución en equilibrio, q_m es la cantidad máxima de iones de metales pesados adsorbidos por unidad de masa, de adsorbente, y K_a (L/mmol) es una constante relacionada con la afinidad de los sitios de unión, por ello fabricó una membrana a base de QS/PVA/Zeolita, la misma que mostró gran estabilidad en agua y capacidad de adsorción de los iones de Cr (VI), Fe (III) y Ni (II), pero la membrana tuvo menos capacidad de adsorción a alta concentración de metales y la capacidad de filtración fue exitosa hasta 5 ciclos, sin presentar danos en su estructura, lo que permitió que la membrana electrohilada pueda ser reutilizada.

Otro tipo de membranas para eliminar iones de Cr y otros metales pesados, es la fabricada por Yang et al. (2019), base de QS, polietilenimina y metacrilato de glicidilo (CS-PEI-PGMA), teniendo como resultado una membrana con una capacidad de adsorción en el siguiente orden $Cr > Cu > Co$, además la membrana demostró una buena reproducibilidad y estabilidad. En otro estudio, Dognani et al.(2019) fabricaron membranas nanofibrosas electrohiladas recubiertas de polianilidene fluoruro-co-hexafluoropropileno (PVDF-HFP), para la eliminación de Cr, donde la eficiencia se evaluó en función del valor de pH y del tiempo de adsorción, demostrando en las pruebas una capacidad de adsorción del 70% a un pH = 4, incluso después de 5 ciclos de uso.

Remoción de Cd con membranas bilayer

A partir de nanofibras de PAN modificadas la superficie con ácido polietilendiaminotetraacético (EDTA) utilizando etilendiamina (EDA) como reticulante, fabricaron un tipo de membrana electrohilada para la adsorción de metales pesados como el Cd y Cr de agua sintética. Las nanofibras EDTA-EDA-PAN mostraron una afinidad de adsorción eficaz tanto para el Cd como para el Cr, alcanzando capacidades de adsorción máximas de 32,68 y 66,24 mg g⁻¹, respectivamente, (Chaúque et al., 2016).

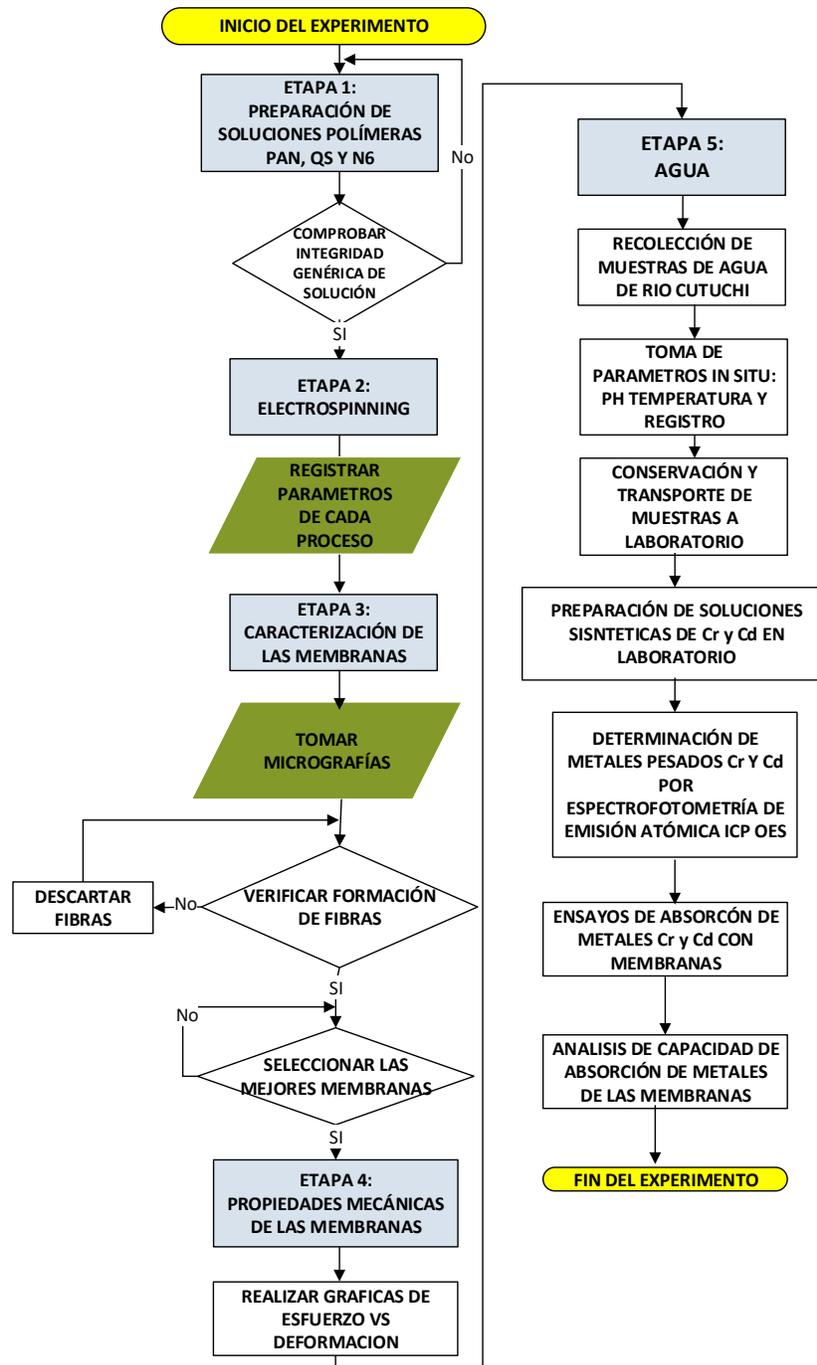
Por su parte (Dastbaz & Keshtkar, 2014) prepararon membranas de PAN, con nanopartículas de SiO₂ modificadas por 3-aminopropiltrietoxisilano (APTES), membranas que fueron empleadas para los experimentos de adsorción de metales pesados Cd, Th4, U y Ni con concentraciones iniciales en el rango de 30-500 mg L⁻¹, teniendo una afinidad del adsorbente por los iones metálicos fue del orden de Th4 > U > Cd > Ni. Además, pudieron conocer que el pH óptimo para la adsorción era diferente para cada metal. Se aplicaron algunos modelos isotérmicos y cinéticos para analizar los datos experimentales, entre los cuales los modelos de Langmuir y de pseudo-segundo orden fueron los mejores. Según el modelo de Langmuir, la capacidad máxima de adsorción de Th4, U, Cd y Ni a 45 °C fue de 249,4, 193,1, 69,5 y 138,7 mg g⁻¹, respectivamente.

Una vez analizados los trabajos previos a esta investigación, los problemas reportados son la baja resistencia mecánica, al utilizar uno o dos polímeros, recomendando en algunas investigaciones fabricar membranas multicapa para mejorar las propiedades de estos productos. Razón por la cual la propuesta de esta investigación será utilizar un polímero como el PAN que aporte a retener los contaminantes biológicos como virus y bacterias presentes en el agua, de igual forma, QS que permita retener metales pesados como el Cr, Cd, y finalmente el N6 que brinde mayor resistencia a la membrana bilayer.

Capítulo III: Experimentación

Figura 8

Protocolo del trabajo



En la **Figura 8** se detalla brevemente las 5 etapas de experimentación que tendrá la fase experimental de esta investigación, las mismas que están basadas en investigaciones que anteceden a este proyecto (Esfahani et al.) y las nuevas etapas que surgieron en este proyecto y que permiten entender de manera sistemática el proceso.

Diseño de la membrana bilayer

Equipos utilizados para la preparación de las soluciones poliméricas

Balanza. Para medir el peso de las soluciones a preparar, utilizamos una balanza electrónica Shimadzu (Unibloc) TW423L con apreciación de 1[mg], un rango entre 2[mg] y 420[g], un error aproximado de 1mg y la posibilidad de salida y entrada digital de datos.

Placa de calentamiento y agitación BIPEE. Para agitar las soluciones poliméricas se utilizó la placa de calentamiento y agitación BIPEE, con rango de agitación entre 0-2000[1/min], calentamiento entre 0-400°C, como sensor de temperatura con un error menor del 0,5%, tal como se indica en la **Figura 9**.

Figura 9

Placa de calentamiento y agitación BIPEE



Plancha de agitación Thermo scientific CIMARC. También se utilizó la plancha de agitación Thermo scientific CIMARC con rango de agitación entre 0-2000[1/min], como se muestra en la Figura 10.

Figura 10

Plancha de agitación Thermo scientific CIMARC



Agitadores. Con la finalidad de obtener una solución homogénea se utilizó un agitador en cada frasco de la solución polimérica, durante las 12 horas que duró el proceso de mezcla de la solución a temperatura ambiente hasta que esté totalmente homogeneizada.

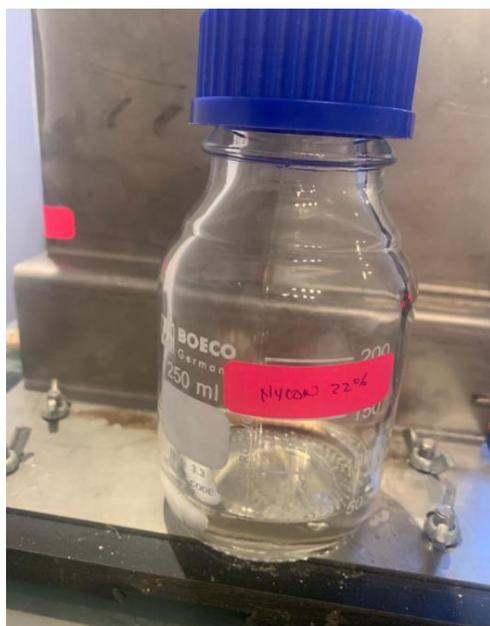
Preparación de las soluciones poliméricas

La fase experimental del diseño de las membranas bilayer se realizó en el Laboratorio de Reología y Fluidos Complejos de la Universidad de las Fuerzas Armadas ESPE y en los laboratorios de la empresa EHDTECHNOLOGY. Para la preparación de cada una de las soluciones para la fabricación de la membrana bilayer, se utilizó diferentes solutos y solventes. En base a la bibliografía y trabajos previos realizados con esta técnica, como los detallados en la tabla del capítulo II.

Solución de Nylon 6. Para la preparación de esta solución se utilizó N6 al 22 wt% de la marca Sigma Aldrich y ácido fórmico al 78% de la marca Fisher. Para preparar una solución de 30g, en una balanza de la marca Shimadzu, se colocó en un vaso de precipitación 6,6 g de N6 y se incorporó el 23 g de ácido fórmico. Luego se colocó en la nueva solución polimérica un agitador magnético a una velocidad de 125 rpm por el lapso de 6 horas, llegando a obtener una solución de color cristalino, como se muestra en la Figura 11.

Figura 11

Solución de Nylon al 22%

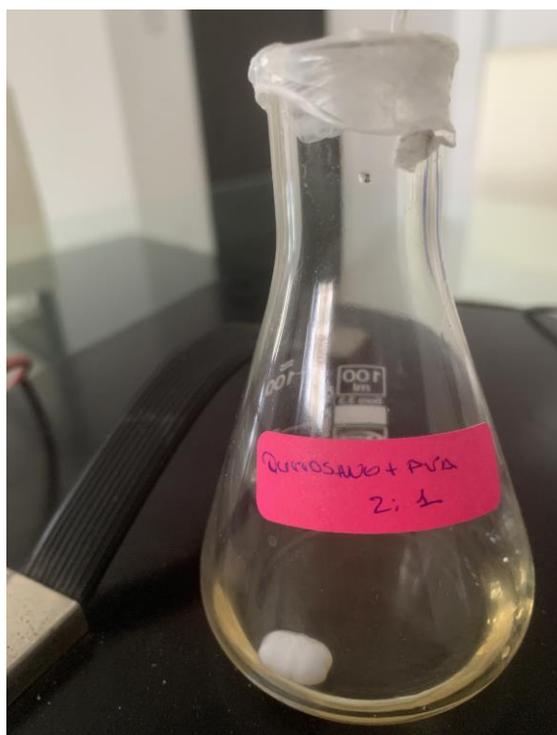


Solución de Quitosano. Para la solución polimérica de QS, se necesitó realizarla en dos partes diferentes, primero se fabricó una solución en base a PVA al 7% de la marca Sigma Aldrich diluido en agua destilada. Para preparar una solución de 30 g, en una balanza de la marca Shimadzu se colocó en un vaso de precipitación 2,1 g de PVA y se incorporó 27,9 g de agua destilada. Luego se colocó en la nueva solución polimérica un agitador magnético a una velocidad de 125 rpm por el lapso de 6 horas, llegando a obtener una solución homogénea.

Una vez homogeneizada la solución se realizó una nueva solución en una relación 2:1 de QS + PVA. Para preparar 30 g de la solución, en una balanza se colocó la solución de PVA y se incorporó el QS al 3%, se colocó nuevamente un agitador magnético y se llevó el vaso de precipitación al equipo de agitación mecánica por el lapso de 24 horas más hasta que la solución este totalmente homogénea y diluida, llegando a obtener una solución polimérica con una leve tonalidad café, como se muestra en la **Figura 12**.

Figura 12

Solución de QS al 2%



Solución de PAN. Para la preparación de esta solución, con la ayuda de una balanza de la marca Shimadzu y un vaso de precipitación se pesó PAN al 10% y se incorporó Dimetilformamida (DFM) al PAN hasta completar una solución de 30 g. Luego se colocó a la solución polimérica un agitador magnético y se llevó el vaso de precipitación al equipo de agitación magnética, a una velocidad de 100 rpm y se dejó que se mezcle la solución por el

lapso de 8 horas, llegando a obtener una solución polimérica homogénea en tonalidad café, como se muestra en la **Figura 13**.

Figura 13

Solución de PAN al 12%



Parámetros para la fabricación de las membranas

En base a los diversos trabajos realizados anteriormente en el Laboratorio de Reología y Fluidos Complejos y laboratorios de la empresa EHDTECHNOLOGY y a la bibliografía referenciada en este capítulo, se procedió a realizar varios ensayos de las soluciones poliméricas a fin de establecer los parámetros ideales que permitan obtener las fibras para la membrana. Se trabajó con cada una de las soluciones poliméricas de PAN, QS y N6 a diferentes distancias, diferentes voltajes, diferentes concentraciones, hasta encontrar los parámetros ideales que arrojaran la formación de fibras. En cada uno de los ensayos se pudo tener los siguientes resultados.

Tabla 4*Ensayos a diferentes concentraciones de QS*

Fecha	Polímero	Solvente	Concentración	Caudal	Voltaje KV	Distancia (cm)	Temperatura °C	Humedad %	Observación
20-jun	QS	A. Acético (70%)	2% p/p	0,5 ml/h	12,7+	15	20,4	54	No forma films
	PVA	Agua destilada	5 % p/p		0,99-				
20-jun	QS	A. Acético (70%)	3% p/p	0,5 ml/h	15,9+	14	20,2	60	No forma films
	PVA	Agua destilada	7,5 %p/p		1,00-				
26-jun	QS	A. Acético (70%)	3% p/p	0,5 ml/h	19,7+	15	19,7	56	Films particulados
	PVA	Agua destilada	7,5 %p/p		0,86				
28-jun	QS	A. Acético	3% p/p		20,6+	15	19,2	54	

Fecha	Polímero	Solvente	Concentración	Caudal	Voltaje KV	Distancia (cm)	Temperatura °C	Humedad %	Observación
		(90%)		0,5					No forma
	PVA	Agua destilada	7,5%p/p	ml/h	0,88-				films
04-jul	QS	A. Acético	2% p/p	0,5	20,9+	15	20,0	60	Forma films
		(90%)		ml/h					
	PVA	Agua destilada	7% p/p	0,5 ml/h	1,62-	14	19,4	56	

Tabla 5*Ensayos a diferentes concentraciones de PAN*

Fecha	Polímero	Solvente	Concentración	Caudal	Voltaje KV	Distancia (cm)	Temperatura °C	Humedad %	Observación
18-jun	PAN		5 % p/p	1 ml/h	12,7+	15	20,4	54	No forma films
		DMF	3 % p/p		0,99-				
20-jun	PAN		7% p/p	1 ml/h	15,7+	14	20,2	60	No forma films
		DMF	5%p/p		0,99-				
26-jun	PAN		7% p/p	1 ml/h	17,18	15	19,7	56	Films particulados
		DMF	4%p/p		0,86				
28-jun	PAN		7% p/p	1 ml/h	17,14+	14	19,2	54	No forma films
		DMF	2%p/p		0,88-				
28-jun	PAN		12% p/p	1 ml/h	10,01+	15	20,0	60	Forma films

Fecha	Polímero	Solvente	Concentración	Caudal	Voltaje KV	Distancia (cm)	Temperatura °C	Humedad %	Observación
		DMF	3% p/p		1,72-				

Tabla 6

Ensayos a diferentes concentraciones de N6

Fecha	Polímero	Solvente	Concentración	Caudal	Voltaje KV	Distancia (cm)	Temperatura °C	Humedad %	Observación
20-jun	N6		12 % p/p	10µl/ h	16,09	14	19,7	56	Films
		A. Fórmico	7% p/p		0,92				particulados
26-jun	N6		15% p/p	10µl/ h	17,10+	15	20,6	54	No forma films
		Á. Fórmico	5% p/p		0,89-				
27-jun	N6		17 % p/p	10µl/ h	14,05+	14	19,6	60	No forma films
		Á. Fórmico	7% p/p		1,00-				
28 – jun	N6		10 % p/p	10µl/ h	13,25+	15	20,4	58	No forma films
		A. Fórmico	5 % p/p		0,99-				

Fecha	Polímero	Solvente	Concentración	Caudal	Voltaje KV	Distancia (cm)	Temperatura °C	Humedad %	Observación
29-jun	N6		18% p/p	10µl/ h	15,7+	14	20,2	59	Films
		A. Fórmico	7,5% p/p		0,93-				particulados
29-jun	N6		22 % p/p	10µl/ h	14,21+	15	19,7	56	Forma films
		A.Fórmico	9% p/p		0,91-				

Una vez realizados los ensayos con cada una de las soluciones poliméricas, se definieron los parámetros ideales para fabricar las fibras para cada uno de los polímeros utilizados para esta investigación. Seguidamente, se procedió a fabricar la membrana bilayer con cada una de las soluciones de acuerdo con los parámetros detallados en la **Tabla 7**.

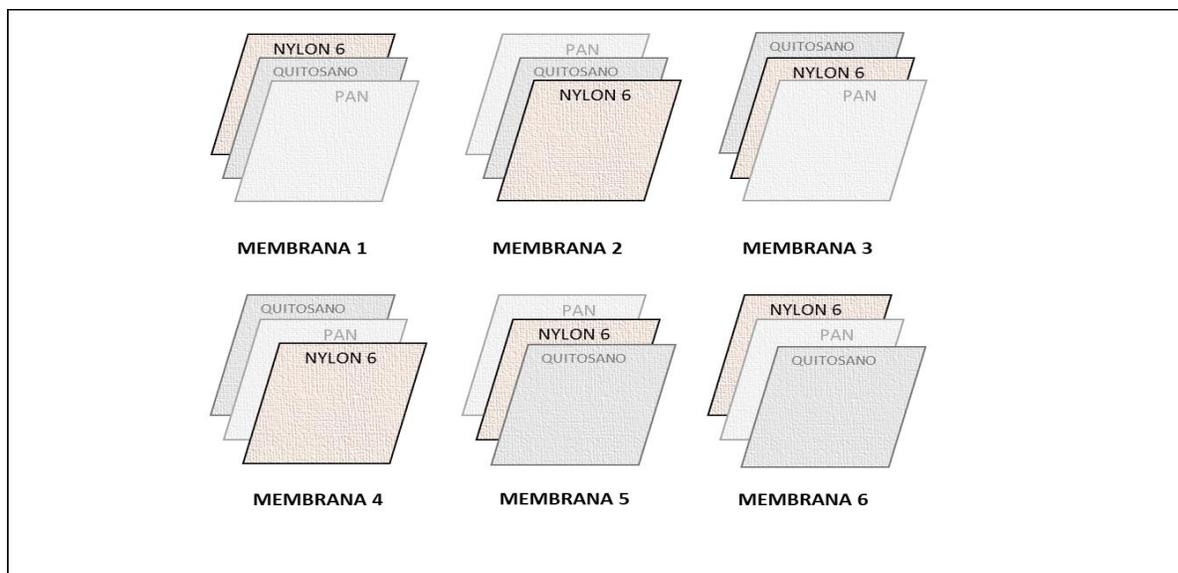
Tabla 7

Parámetros ideales para la fabricación de las membranas bilayer

POLÍMERO/ PARÁMETRO	CONCENT	DISTANCIA	CAUDAL	VOLTAJE	HUMEDAD	°C	T.
PAN	12% p/p	15 cm	1ml/h	10,01+ 1,72- KV	39-61%	19-20°C	30 min
	3% p/p						.
QS	2 % p/p	14 cm	0.5 ml/h	14,95+ 1,62- KV	39-61%	19-20°C	30 min.
	7 % p/p						
N6	22 % p/p	15 cm	10µl/ h	14,21+ 0,91-KV	39-61%	19-20°C	30 min.
	9 % p/p						

Distribución de las capas de las membranas bilayer

Con el propósito de conocer la mayor eficiencia de la membrana bilayer, se diseñó 6 modelos de membranas, en las que se alternó la ubicación de cada uno de los polímeros empleados en esta investigación: 1) PAN, 2) QS y 3) N6, tal como se muestra en la **Figura 14**,

Figura 14*Distribución de las capas de las membranas bilayer***Tabla 8***Diseño de membranas y combinaciones de sus componentes*

Membrana	Componentes y concentración	Abreviación
M1	PAN(12%)-QS(2%)-N6(22%)	PAN/QS/N6
M2	N6(22%)- QS(2%)- PAN(12%)	N6/QS/PAN
M3	N6(22%)- PAN(12%)- QS(2%)	N6/PAN/QS
M4	QS(2%)- PAN(12%)- N6(22%)	QS/PAN/N6
M5	QS(2%)- N6(22%)- PAN(12%)	QS/N6/PAN
M6	PAN(12%)-N6(22%) -QS(2%)	PAN/N6/QS

Equipos utilizados para la fabricación de las membranas

Equipo de electrospinning. El equipo de electrospinning utilizado para la fabricación de las membranas se compone principalmente de la fuente de alta tensión, la bomba de jeringa, el plato colector, la cámara y el termohigrómetro, tal como se muestra en la Figura 15. La configuración horizontal fue la empleada en el experimento, esto con la finalidad de evitar problemas con la configuración vertical, que haya salida de gotas de la solución hacia el plato colector y tenga una influencia negativa en la morfología de las fibras, lo que podría interrumpir el proceso.

Figura 15

Equipo de electrospinning



Nota: Tomado de Inovenso Technology, Innovative Engineering solution, 2018

Bomba de jeringa. Se utilizó la bomba de jeringa Cole Parmer, modelo 788110C tal como se muestran en la Figura 16, la misma que tiene una exactitud: $\pm 0,5$ %. Se pueden

utilizar Jeringas de diferentes medidas 0.5 (μL), 10 (mL), 60 (mL), permitiendo trabajar con caudales de 0,5 (μL), 10 (mL), 60 (mL).

Figura 16

Bomba de jeringa



Fuente de poder. Esta fuente de alto voltaje de la marca Genvolt, Modelo: 73030 , tienes una lectura de voltaje digital LED, rango de voltaje ajustable, tiene una Eficiencia: >75%, tal como se puede observar en la Figura 17. Tiene una polaridad positiva y negativa lo que permite aplicar el voltaje que se desee para lograr crear el campo eléctrico.

Figura 17

Fuente de Poder Genvolt



Cámara. La cámara integrada al equipo de electrospinning de la marca Imaging Source, Modelo DFK 22BUCO3, tenía una resolución de 744x480 (0.4MP), hasta 76 fps, tal como se muestra en la Figura 18.

Figura 18

Cámara Imaging Source



Higrómetro. En electrospinning, los factores ambientales como la temperatura y la humedad necesitan conocerse para saber las condiciones ambientales en las que se está

llevando a cabo el experimento. Por ello se utilizó un higrómetro, que permite realizar mediciones de la temperatura en grados Celsius así como la humedad relativa con una resolución de $\pm 0.1\%$, adicional a ello cuenta con un reloj que permite controlar los tiempos de electrohilado, tal como se indica en la **Figura 19**.

Figura 19

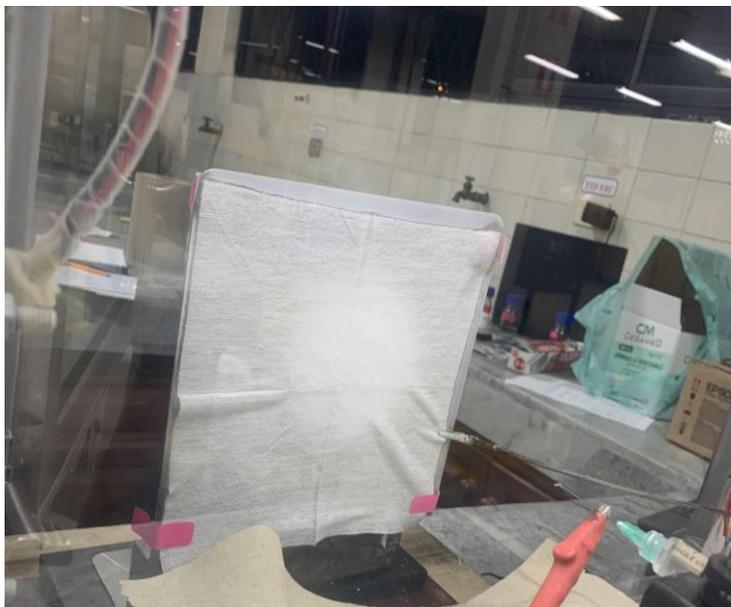
Higrómetro



Una vez listas las soluciones poliméricas empleadas para esta investigación, se procede a electrohilar las membranas, tal como se muestra en la **Figura 20**. Por un lapso de 30 minutos por cada solución, empleando los parámetros ideales para cada uno de los polímeros.

Figura 20

Electrospinning de la membrana bilayer



Caracterización de las membranas

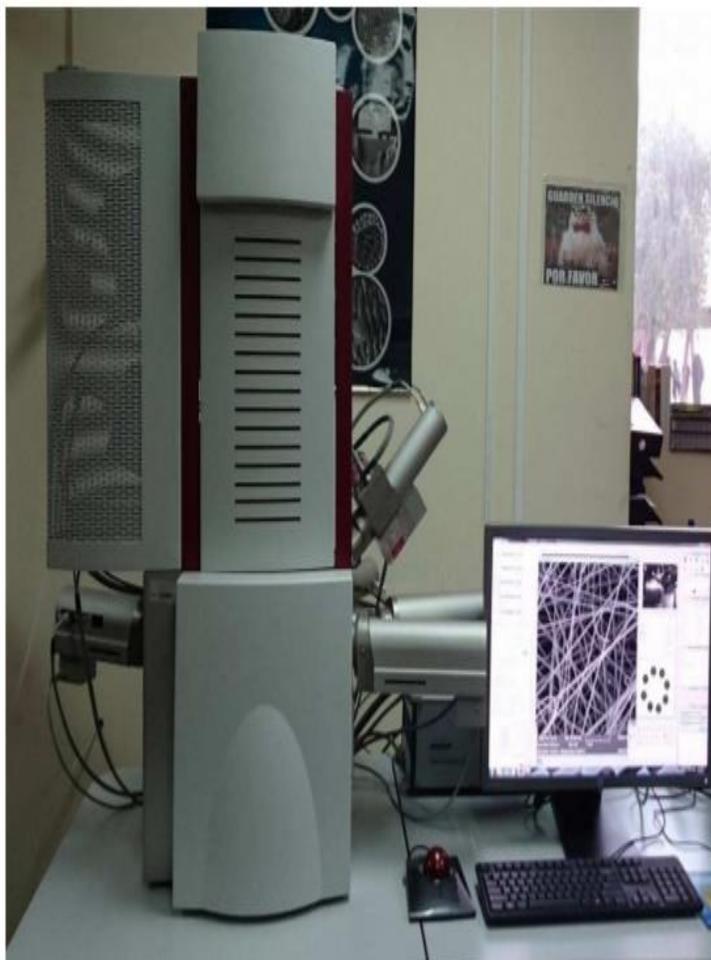
Para conocer la morfología y la resistencia mecánica de las membranas fabricadas, se realizó la caracterización en el Laboratorio de Microscopía del CENCINAT de la Universidad de las Fuerzas Armadas ESPE.

Análisis Morfológico

Microscopio electrónico de barrido. El microscopio electrónico de barrido (SEM), permite observar con gran precisión la forma y tamaño de las fibras, gracias al uso de las técnicas SEM y STEM. Esta interacción ofrece varios tipos de respuestas sobre el material, en función de la energía del haz de electrones que incide en la muestra y las características propias del material. Su diseño se muestra en la Figura 21.

Figura 21

Microscopio electrónico de barrido



Resistencia Mecánica

El análisis para conocer la resistencia mecánica de las fibras de las membranas bilayer, se realizó en un reómetro Discovery Hybrid Rheometer, (TA Instruments, 2020) (HR-2) CMT, tal como se muestra en la Figura 22. El instrumento ofrece deformación real, velocidad de deformación, control de tensión y exactitud de la fuerza normal.

Figura 22

Reómetro Discovery Hybrid Rheometer (HR-2)



Captación de muestras del agua del río Cutuchi para ensayos de adsorción

Zona de estudio

La zona de estudio para el muestro de agua, es la microcuenca del Río Cutuchi, en la Provincia de Cotopaxi, río que nace de los deshielos del volcán Cotopaxi, su trayecto es de 100.591 km. INAMHI, (2016). El tramo comprendido entre Lasso y Latacunga fue el seleccionado para el muestreo de agua en 5 puntos diferentes, debido a la presencia significativa de descargas puntuales de industrias, fábricas, curtiembres y domicilios.

Selección de zona de estudio realizada, teniendo como referencia estudios realizados por (Mafla, 2015; Reinoso, 2016; Quinaluisa 2019), que reportaron la presencia de Cu, Cd, Cr, Zn,

As, Ni, Al, Pb, Se, Hg. Existiendo en unos casos concentraciones aceptables y en otros casos concentraciones superiores al límite máximo permisible como por ejemplo el Cadmio, Arsénico, Plomo y Cromo. Indicando que la alta susceptibilidad del canal del río Cutuchi a la contaminación de estos metales y de plaguicidas y fertilizantes es evidente, debido a que el afluente que lo alimenta recibe las descargas directas de aguas residuales, especialmente de industrias curtiembres, florícolas, ganaderas que están cercas al río Cutuchi.

Figura 23

Área y puntos de muestreo del río Cutuchi



Captación y preservación de muestras de agua

Para realizar el muestreo en el cauce del río Cutuchi en la Provincia de Cotopaxi, Cantón Latacunga, se determinó factores importantes como los sitios de muestreo, descargas

de industrias y fábricas que se realizan al río, la accesibilidad, caudal y las medidas de seguridad adecuadas.

Se seleccionaron 5 puntos de muestreo de la **Figura 23**, en cada punto se recogió una submuestra de agua de 1L en envases de vidrio estériles con tapa hermética. Posteriormente, se homogeneizaron las 5 submuestras para generar 1 muestra compuesta de 5L. Se siguió la metodología que estipula el TULSMA. Los cálculos se realizaron a partir de lo establecido en el manual Standard Methods for the Examination of Water & Waste Water, (2017) y las Normas Técnicas Ecuatorianas NTE INEN 2169:98 y NTE INEN 2176:98.

En la **Tabla 9** se detallan las coordenadas de localización geográfica de los 5 puntos de muestreo establecidos, los mismos que fueron registrados con la ayuda del GPS Magellan Tritón 500. De igual manera se presenta un registro fotográfico del entorno ambiental donde fueron cogidas las muestras de agua, tal como se muestra en la **Figura 24**.

Tabla 9

Coordenadas UTM WGS -84 de los 5 puntos de muestreo

PUNTOS	LUGAR	COORDENADAS	
		NORTE	ESTE
Punto 1	Sector Lasso	9912311	765602
Punto 2	Sector Aláquez	9912346	765610
Punto 3	Latacunga Sector FAE	9912393	765628
Punto 4	Latacunga Puente Norte	9912418	765644
Punto 5	Latacunga Molinos Poltier	9912460	765751

Figura 24

Puntos de muestreo río Cutuchi



Punto 1: Sector Lasso



Punto 2: Sector Aláquez



Punto 3: Latacunga Sector FAE



Punto 4: Latacunga Sector Norte



Punto 5: Latacunga Molinos Poltier

Parámetros analizados in situ

Potencial Hidrógeno (pH) y Temperatura en las muestras de agua

Para medir el pH de la muestra se procede a calibrar el pH-metro - termómetro y se lo sumerge hasta cubrir el electrodo de vidrio. Luego se revuelve a una velocidad constante para proporcionar la homogeneidad y suspensión de los sólidos, y esperar hasta que la lectura se estabilice y se procede a registrar los valores por cada muestra tomada, según indica la metodología la Standard Methods (2017). De la misma manera, se registra *in situ* la temperatura arrojada en la pantalla del equipo por cada una de las muestras.

Potencialidad de las membranas para remoción metales pesados

Para verificar la potencialidad de las membranas fabricadas para remover cromo (Cr) y cadmio (Cd), se procedió a realizar ensayos preliminares con: a) muestras residuales sintéticas (MRS) preparadas en el laboratorio y b) muestras residuales crudas (MRC) provenientes del Río Cutuchi, Cantón Latacunga, Provincia Cotopaxi. La preparación de muestras agua, los ensayos de retención de metales y las determinaciones de metales al finalizar los ensayos fueron realizados en el Laboratorio de Análisis Químico y Biotecnológico de la Universidad Técnica de Manabí.

Preparación de muestras de agua residuales sintéticas (MRS)

Las muestras residuales sintéticas (MRS) se prepararon siguiendo la metodología de Esfahani, et al., 2020. Para ello, se emplearon compuestos químicos grado reactivo para ICP-OES. Se utilizó patrón de Cr grado reactivo 1000 $\mu\text{g mL}^{-1}$ (Inorganic Ventures USA), patrón de Cd grado reactivo 1000 $\mu\text{g L}^{-1}$ (Accustandard USA) y ácido nítrico grado reactivo (Merck). Para

preparar las soluciones madre y las diluciones se utilizó agua ultra pura de un equipo Brandstead EasyPure II marca Thermo Scientific (USA).

Se prepararon soluciones madre de Cd y Cr a una concentración de 10 ppm de cada metal, luego se realizaron diluciones seriadas de 5, 2, 1, 0,8, 0,5, 0,25, 0,05 $\mu\text{g mL}^{-1}$, como se muestra en la **Figura 25**, hasta obtener una solución inerte referencial con 2 mg L^{-1} de cromo y cadmio respectivamente.

Figura 25

Preparación de soluciones madre de Cd y Cr a una concentración de 10 ppm para las muestras de agua residuales sintéticas



Preparación de muestras de agua residuales crudas (MRC)

Las muestras de agua colectadas en el río Cutuchi mencionadas anteriormente, fueron mantenidas en refrigeración hasta su transporte al Laboratorio de Análisis Químico y

Biocientífico de la Universidad Técnica de Manabí, en Portoviejo. Una vez en el laboratorio se realizaron filtraciones con papel filtro whatman 42 para eliminar sólidos disueltos en las muestras de agua y así garantizar la operatividad del equipo de medición de metales. Luego se procedió a realizar mediciones preliminares de pH y conductividad eléctrica, así como un análisis de metales para verificar la presencia de dichos elementos. Una vez verificadas las características de las muestras de agua, las mismas fueron preservadas en refrigeración hasta su análisis.

Ensayos de adsorción de metales pesados en aguas sintética y cruda

Para evaluar la capacidad de adhesión - retención de Cr y Cd en las membranas, se desarrollaron ensayos estáticos-pasivos con muestras de agua (sintética y cruda), siguiendo la metodología de Esfahani, et al., (2020), con pequeños ajustes. Se pesaron 20 mg de las 6 membranas fabricadas por electrohilado (**Figura 14, Tabla 8**), seguido se colocaron en matraces de 250 ml que contienen 100 ml de solución multielemental de Cd (2 ppm) y Cr (2 ppm). Seguidamente, los matraces fueron colocados en un agitador orbital (New Brunswick Excella E24/ E24R) a 50 rpm, Ph 4 y 30°C durante 1h, como se muestra en la **Figura 26**, en el segundo ensayo se trabajó a 50 rpm, Ph 4 y 30°C durante 1h. Esta operación se repitió exactamente igual tanto para muestras de agua sintéticas como para muestras de agua cruda.

Para analizar la posible retención de metales en las membranas (adsorbentes), se realizaron mediciones de la concentración de Cr y Cd en las soluciones (agua sintética y cruda) antes y después de culminar 1h de exposición en el sistema estático previamente descrito.

Se realizaron 3 ensayos de adsorción con las muestras de agua sintética y las 6 membranas fabricadas por electrohilado. En el ensayo 1 se colocaron los 20 mg de cada tipo de membrana de manera aglutinada debido a la dificultad para manejar dichos materiales (mucho adhesión a superficies). El ensayo 2 se logró manipular mejor las membranas para

colocarlas de manera abierta (tipo sábana) lo cual permitió obtener mayor superficie de contacto entre el material de las membranas y la solución enriquecida con metales. El ensayo 3, las membranas se colocaron de manera abierta (tipo sábana) lo cual permitió obtener mayor superficie de contacto entre el material de las membranas y la solución enriquecida con metales.

El ensayo con muestras de agua cruda (río Cutuchi) se realizó bajo las mismas condiciones que el ensayo de adsorción de aguas inertes con la diferencia que sólo se usaron las 2 membranas que presentaron mejor porcentaje de remoción en el ensayo con muestras inertes, siendo las siguientes: a) QS/PAN/N6 y b) QS/N6/PAN.

Figura 26

Agitador de muestras New Brunswick Excella E24/ E24R



Determinación de metales cromo (Cr) y cadmio (Cd) en muestras de agua por Espectroscopía de Emisión Atómica con Plasma Inducido Acoplado – (ICP – OES)

Los metales (Cr y Cd) en las muestras de agua sintética (multielemental) y cruda (Río Cutuchi), fueron cuantificados por duplicado en el laboratorio, empleando la técnica de emisión atómica basados en la metodología propuesta por el (Baird & Bridgewater, 2017) en el Standard Methods for the Examination of Water & Waste Water, Edition 23, utilizando un espectrofotómetro de plasma inducido acoplado (ICP) ICAP 6000 de Thermo Scientific (USA).

Las condiciones de operación del equipo fueron las siguientes: longitud de onda para el Cd de 228,802 nm y para el Cr de 283,563 nm, con un tiempo de estabilización de muestra de 30 segundos. Se usó una visión de línea axial para el Cd y radial para el Cr, plasma de antorcha estándar, 1.2 KW de voltaje para el RF, gas de plasma de 10L min⁻¹, gas refrigerante de 10L min⁻¹ y un gas portador de 0,7L min⁻¹.

Se usó blanco de reactivos, calibración del equipo con estándares certificados de Cr y Cd. Los cálculos (ppm) de las unidades de absorbancia obtenidos se realizaron a través del programa Excel, utilizando la siguiente fórmula:

$$ppm = \frac{ppm \text{ en solución muestra} \times \text{volumen}}{\text{Masa}}$$

La metodología usada fue validada usando parámetros de linealidad (R²), límite de cuantificación (LQ), límite de detección (LD). De igual manera se realizaron curvas de calibración para verificar la calidad del dato y la eficiencia de operación del equipo.

Capítulo IV: Análisis de los resultados y discusión

A continuación, se presentan y analizan los resultados obtenidos a lo largo de la presente investigación. En primera instancia, se presentan los resultados obtenidos de la caracterización de las membranas bilayer fabricadas con la técnica de electrospinning, que incluye la determinación de la morfología, diámetro y comportamiento mecánico de las fibras. Posteriormente, se presenta la caracterización del agua y desempeño de las membranas en las pruebas de adsorción (remoción), tanto con muestras de agua sintética como de muestras de agua de río.

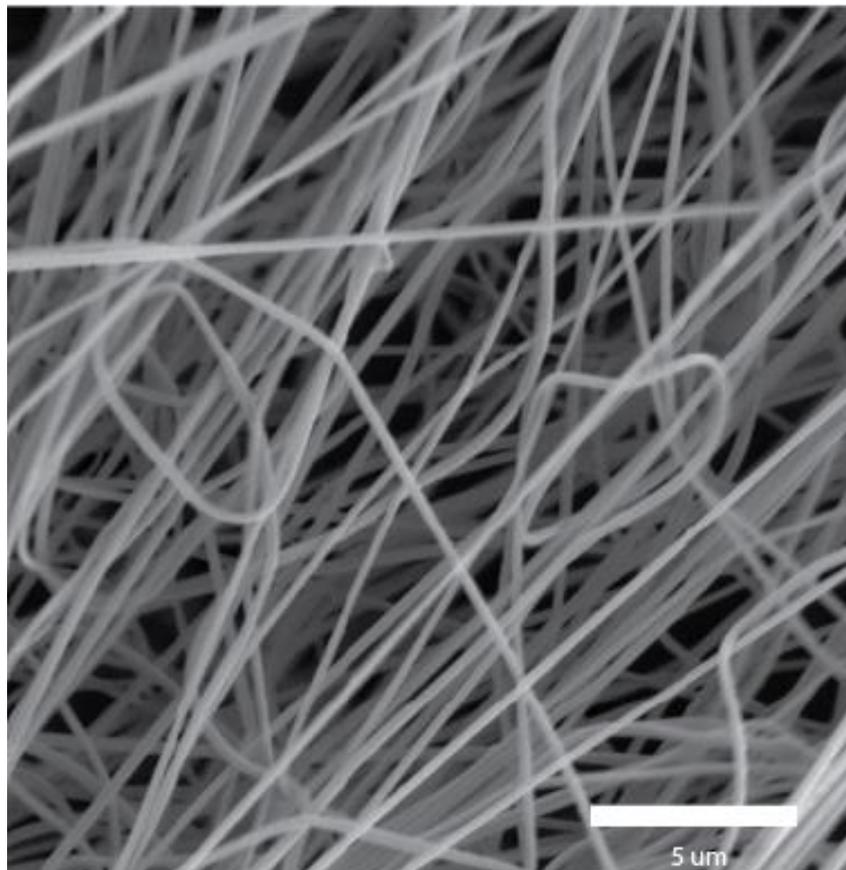
Caracterización de las membranas

Morfología

Las fibras se fabricaron a partir de soluciones poliméricas con diferentes contenidos de PAN, QS y N6, respectivamente. La concentración ideal para la fabricación de fibras homogéneas tanto de PAN, QS, ha sido estudiados a detalle en investigaciones que preceden a este trabajo (Mena & Navarrete , 2020). Donde se recomienda las siguientes concentraciones, para el PAN 12 wt% y para el QS 2 wt%. Por otra parte, las fibras de N6 se fabricaron a partir de una concentración de 22 wt.%, recomendada en Bazbouz, & Stylios (2008).

Figura 27

Micrografía obtenida a partir de una concentración de 12wt.% de PAN



La morfología de las fibras fabricadas a partir de PAN, QS y N6, fueron analizadas a partir de fotografías obtenidas mediante SEM. Los resultados mostraron que la concentración sugerida de PAN, permitió fabricar fibras homogéneas, como se muestra en la **Figura 27**. Los parámetros operacionales empleados fueron los siguientes: caudal (Q) = 1 ml/h, voltaje (V) = 10,01+ 1,72- kV y distancia (d) = 15 cm.

Por otra parte, la concentración sugerida de QS no tuvo el mismo éxito. Inicialmente se obtuvieron fibras llenas de beads, debido a la baja concentración de polímero (**Figura 28 [a]**). Razón por la cual se utilizó una concentración de 2 wt.%, logrando mejorar la morfología de las fibras, pero aún se tiene presencia de beads (**Figura 28 [b]**). Estas fibras formaron membranas

muy frágiles que no se pueden desprender fácilmente del colector, por lo cual se siguió la recomendación de Melo et al.(2018), recolectar las membranas sobre una gasa. Esta ingeniosa forma de coleccionar fibras permitió eliminar los beads como se puede observar en la **Figura 29**. Para la fabricación de fibras de QS se utilizó los siguientes parámetros: caudal (Q) = 0,5 ml/h, voltaje (V) =14,95+ 1,62- KV y distancia (d) = 14 cm.

Figura 28

Micrografía de las fibras de QS a diferentes concentraciones

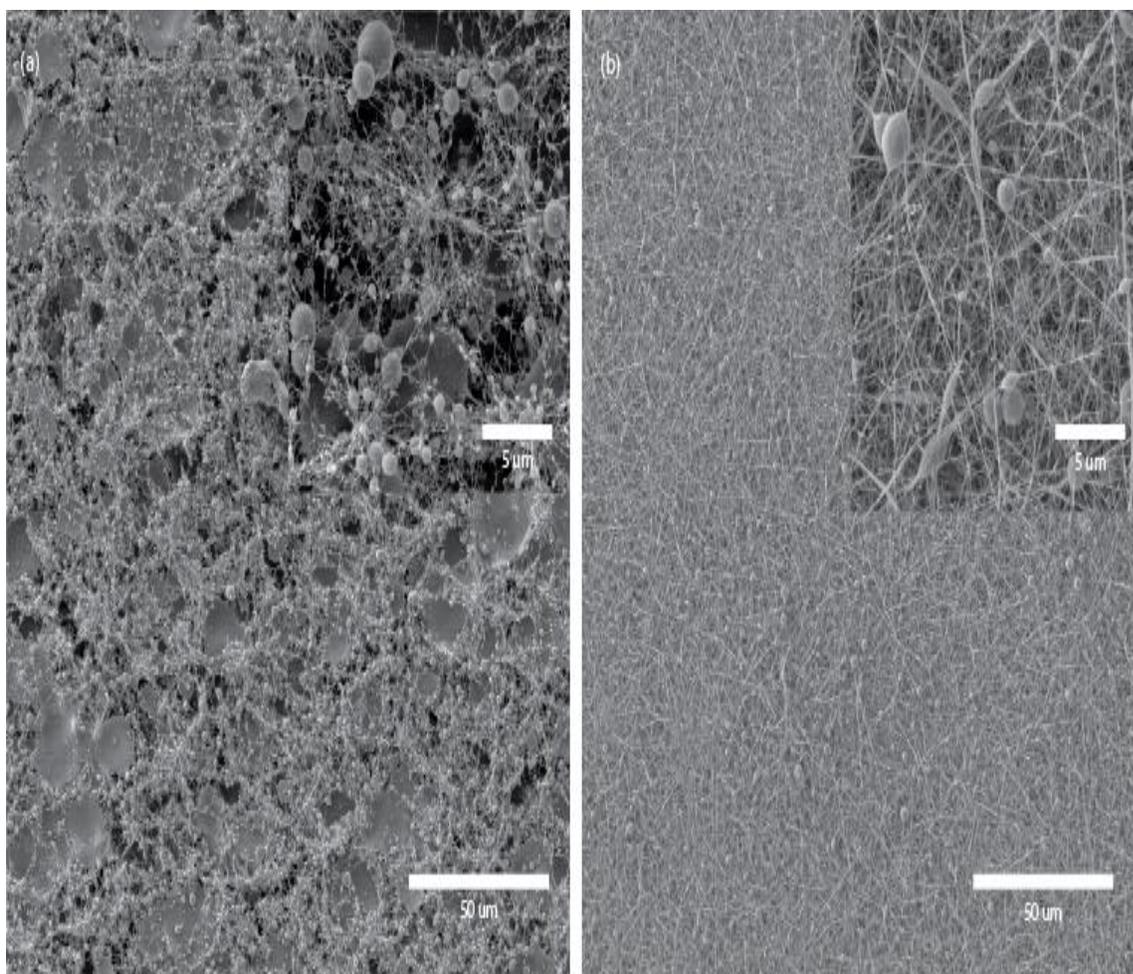
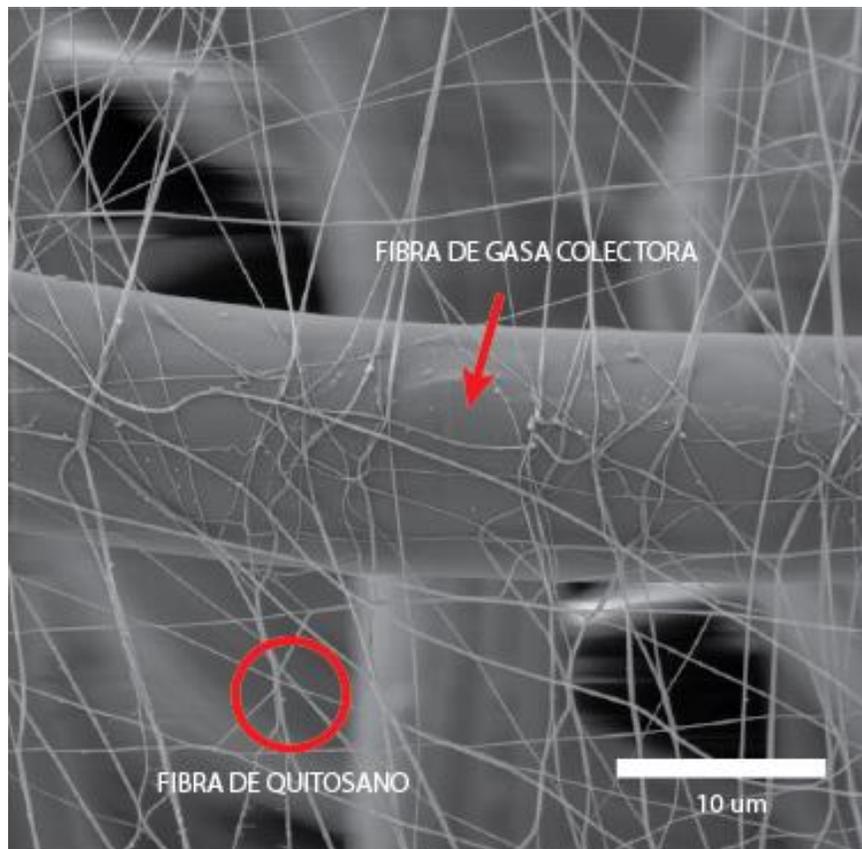


Figura 29

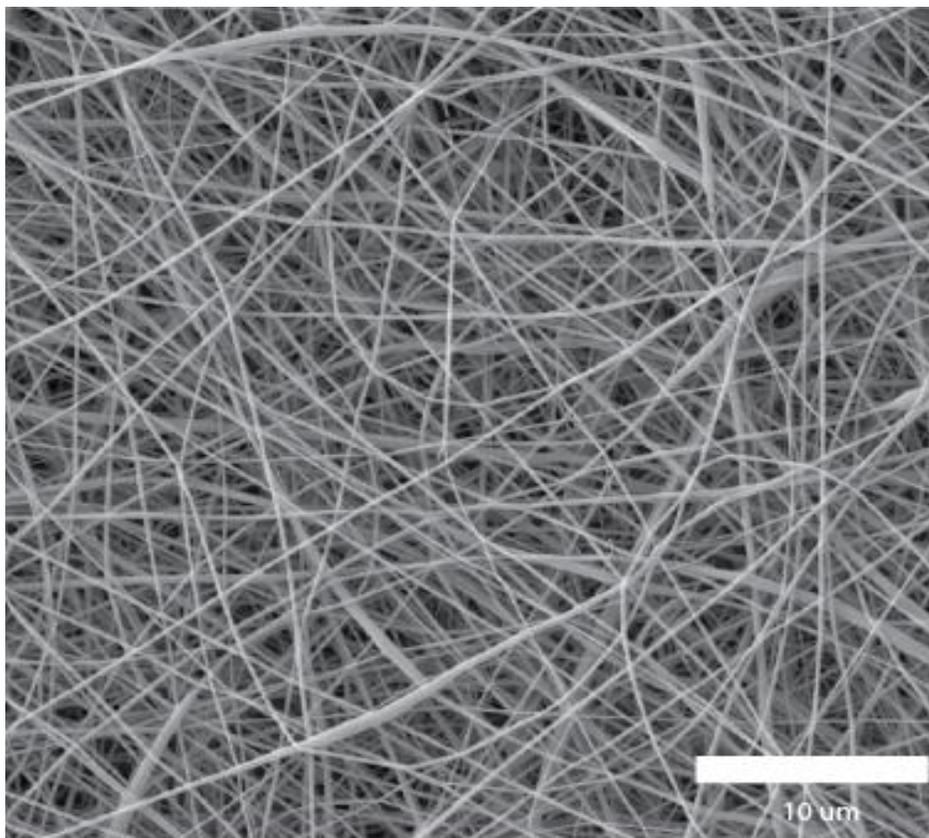
Micrografía de las fibras de QS al 2wt.% recolectadas sobre una gasa



Finalmente, en la **Figura 30** se puede observar que la concentración de $10\mu\text{l/h}$ de N6, sugerida en el artículo científico de Bazbouz & Stylios (2008), permite formar fibras homogéneas. Durante los experimentos de electrospinning pudimos observar que el jet formado de este polímero resultó más estable durante la fabricación de fibras. Los parámetros operacionales empleados fueron los siguientes: caudal (Q) = $10\mu\text{l/h}$, voltaje (V) = $14,21 \pm 0,91$ KV y distancia (d) = 15 cm.

Figura 30

Micrografía de las fibras de N6

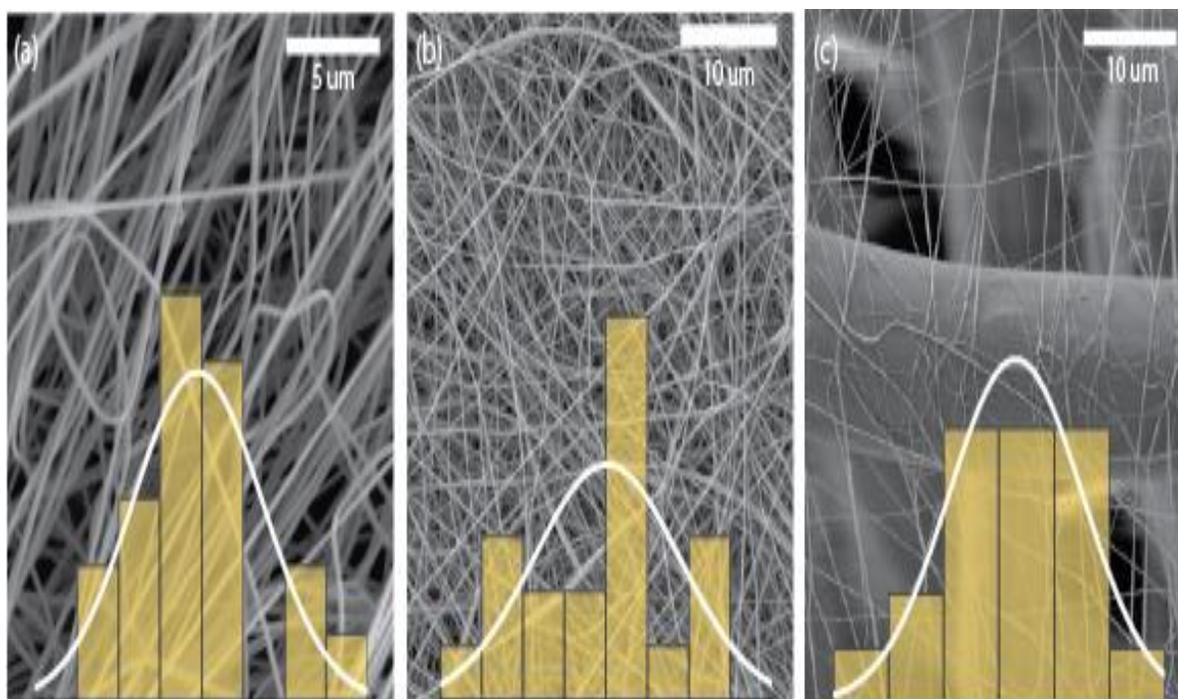
***Diámetro***

La **Figura 31**, muestra la microscopía y el valor de la media del diámetro de las fibras (d_f) que se utilizaran en esta investigación. El hallazgo más importante que se observó fue el cambio significativo en el diámetro de las fibras de QS, las fibras recolectadas en una gasa tienen un diámetro mucho mayor que las recolectadas en papel aluminio, $d_f = 0.31 \pm 0.06 [\mu m]$ y $d_f = 0.12 \pm 0.306 [\mu m]$, respectivamente. Por otra parte, las fibras de PAN tienen un diámetro promedio de $0.245 \pm 0.07 [\mu m]$. Las fibras de N6 son las fibras más pequeñas con un $d_f = 0.14 \pm 0.03 [\mu m]$. Como se sugiere en la literatura el cambio en el diámetro se debe a muchos

factores, entre los más importantes podríamos mencionar: reología de la solución, constante dieléctrica y conductividad de la solución polimérica (Narváez et al, 2021). Estos factores permiten aumentar la fuerza eléctrica y las inestabilidades axi-simétricas en el jet. Fenómeno que se traduce en un estrechamiento del diámetro de fibra (Narváez et al.,2021).

Figura 31

Imágenes SEM de fibras electrohiladas con distribuciones de diámetro



Comportamiento Mecánico

Las propiedades mecánicas se midieron en los ejemplares de las fibras fabricadas en membranas (QS, PAN y N6) de un solo material y en membranas tipo bilayer en todas las combinaciones fabricadas. Conocer la respuesta a los ensayos de tensión es fundamental para evaluar la aplicación de filtración. En esta serie de ensayos se analizó la resistencia mecánica y la deformación unitaria. La elasticidad del material no fue analizada, debido que las membranas

van a trabajar en la zona plástica. La **Figura 32** muestra la curva típica esfuerzo vs deformación de las membranas de un solo material, se puede observar que el QS tiene un régimen de deformación muy bajo, mientras que el PAN y N6 (N6) tiene un régimen de deformación mucho más grande. Es decir, las membranas de QS aproximadamente tienen una deformación máxima del 6% de su longitud. Se podría considerar que el QS tiende a comportarse como un material frágil. Por lo contrario, las membranas de N6 tienen una deformación máxima del 30% y la deformación de las membranas de PAN supera el 40% de su longitud. Estos valores nos indican que estas membranas tienen un comportamiento dúctil. Igualmente, los valores del esfuerzo de fluencia van de la mano con los valores de la deformación, QS, PAN, N6 tienen los siguientes valores, 0.12 ± 0.019 [MPa], 1.89 ± 0.039 [MPa], y 2.1 ± 0.024 [MPa], respectivamente.

Figura 32

Curva Esfuerzo [MPa] vs. Deformación [%] de las capas de las membranas

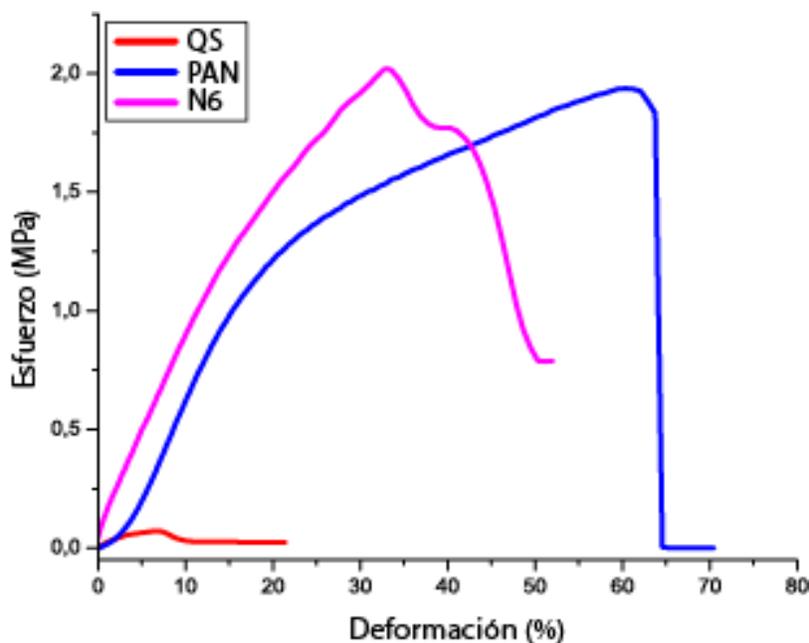
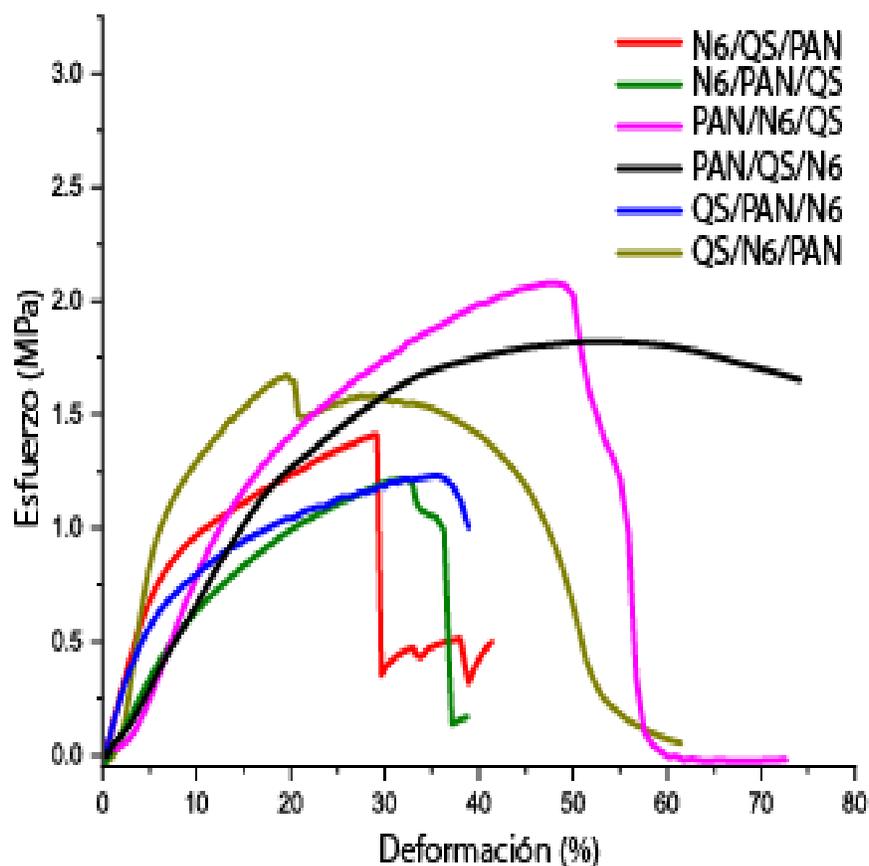


Figura 33

Curva Esfuerzo [MPa] vs. Deformación [%] de las membranas tipo bilayer



Para analizar las propiedades mecánicas de las membranas tipo bilayer se utilizaron las 6 combinaciones mencionadas en el capítulo anterior. Sin embargo, para efectos de este ensayo mecánico se considerará como un solo material este tipo de membranas, debido a que las propiedades mecánicas no dependen de la ubicación del material dentro de la membrana tipo bilayer. Las propiedades dependen del tipo de material, y para efectos de este ensayo se utilizó el material de mismo lote en cada una de las combinaciones. Además, el tiempo de recolección fue el mismo para cada capa. La Figura 31, que las pruebas de tensión de las 6

membranas. La resistencia mecánica varía desde 1.23 hasta 2.1 [MPa], mientras que la deformación varía desde 18 hasta el 48 %. Los valores más altos de resistencia y deformación se obtuvieron de la combinación PAN/N6/QS, 2.1 ± 0.014 [MPa] y 48%, respectivamente. Por otra parte, la combinación N6/PAN/QS presento la menor resistencia mecánica (1.23 ± 0.011 [MPa]), pero no la menor deformación. La combinación QS/N6/PAN fue la presentó una deformación del 18 %. Como era de esperarse existe mucha variación entre las membranas, sin embargo, todas las combinaciones tienen la misma tendencia. Estas variaciones se podrían deber a varios factores, por ejemplo, variación en la humedad durante la fabricación de las fibras. Esto generaría que el diámetro de las fibras se modifique ligeramente Eda & Shivkumar (2006). También se podría considerar la afinidad entre los materiales, debido a que las fibras permanecen cargadas después del proceso de electrohilado, este fenómeno podría generar que las fibras se entrelacen, Eda & Shivkumar (2007).

Características del Agua del río Cutuchi

Tal como se describió en la metodología del capítulo III, se midieron los parámetros *in situ* de pH y temperatura en campo. Luego, en el Laboratorio se realizó la determinación de los metales pesados Cr y Cd en ambos grupos de muestras de agua mencionados anteriormente. Para el parámetro de pH el TULSMA, establece como criterio de calidad admisible, el rango de 6,5 a 9. En el muestreo los valores del pH estuvieron en el rango de 7,3 y 7,7, como se muestra en la **Tabla 10**, lo que supone que se encuentran dentro del rango admisible.

Tabla 10

Valores obtenidos in situ de las muestras de agua del río Cutuchi

Puntos	Locación	pH	Temperatura °C
Punto 1	Río Cutuchi	7,4	15,3
Punto 2	Río Cutuchi	7,4	17,3
Punto 3	Río Cutuchi	7,6	16,2
Punto 4	Río Cutuchi	7,7	17,5
Punto 5	Río Cutuchi	7,3	16,5

Asimismo, en cada uno de los puntos muestreados en el río Cutuchi se tomó la temperatura del agua, obteniendo los valores que se expresan en la Tabla 10, los mismos que tienen un rango de 15,3 a 17,5; el valor que el TULSMA establece como criterio de calidad admisible es <20°C, por lo tanto, las muestras cumplen con lo que establece la Norma y además evidencian un patrón de temperatura estable poco variable que demuestra que no existen perturbaciones térmicas en la dinámica del cuerpo de agua.

Determinación de metales Cr y Cd por ICP-OES

El método empleado para la detección y cuantificación de los metales pesados Cr y Cd fue por emisión atómica, utilizando un espectrofotómetro de plasma inducido acoplado (ICP) ICAP 6000 de Thermo Scientific (Estados Unidos).

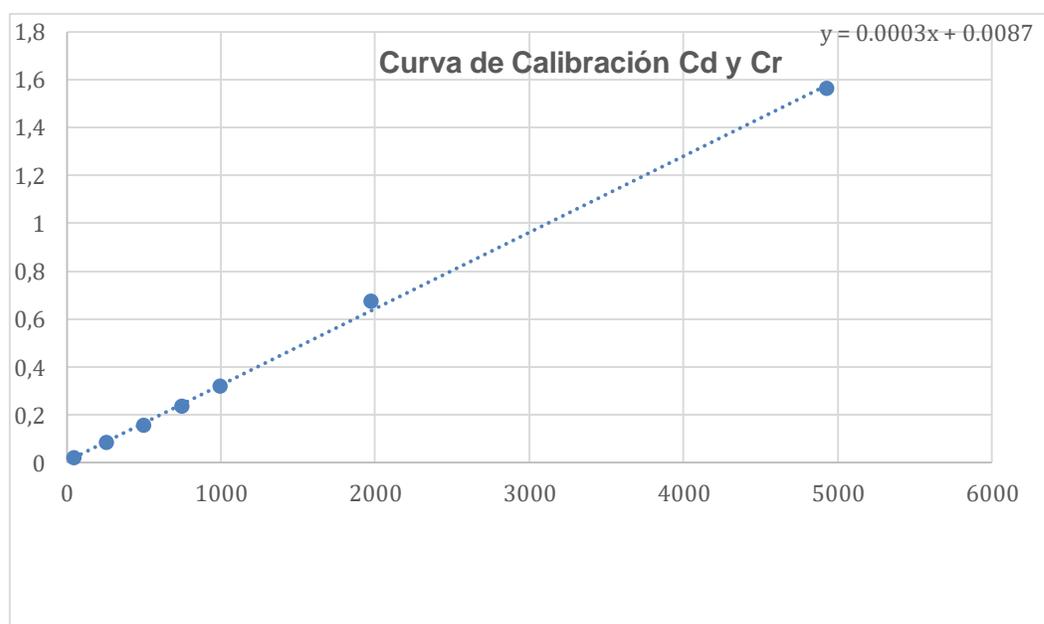
La detección fue realizada a una longitud de onda para el Cd de 228.802 nm y para el Cr de 283.563 nm, con un tiempo de estabilización de muestra de 30 segundos, se usó una visión de línea axial para el Cd y radial para el Cr, plasma de antorcha estándar, 1.2 KW de

voltaje para el RF, gas de plasma de 10 L.min⁻¹, gas refrigerante de 10 L.min⁻¹ y un gas portador de 0.7 L.min⁻¹,

El TULSMA (2015), establece como criterio máximo admisible para Cr 0.05 mg/l y Cd 0.003 mg/l.

Figura 34

Curva de calibración de Cd y Cr



La metodología usada fue validada usando parámetros de linealidad (R²), límite de cuantificación (LQ), límite de detección (LD).

Tabla 11*Parámetros de linealidad de Cr y Cr*

Parámetros de linealidad Cd y	
	Cr
R2	0.999347
LD	2.30424
LQ	7.680799

Ensayos de adsorción de metales con las membranas electrohiladas en muestras de agua sintética y del río Cutuchi

Pruebas de remoción en muestras de agua sintética

Para analizar la posible acción de las membranas como agentes adsorbentes de Cr y Cd, se realizaron mediciones de la concentración de dichos metales en las soluciones con las diferentes membranas antes y después del proceso de exposición, en agitación a 50 rpm por 1h (sistema cerrado estático), para medir la capacidad de remoción de los metales solubilizados o suspendidos en el agua,

Tabla 12*Análisis de remoción de metales con aguas sintéticas*

Membrana empleada	Concentración inicial metales (mg L-1)		Solución patrón		Remoción Ensayo 1 (%)		Remoción Ensayo 2 (%)		Remoción Ensayo 3 (%)	
	Cd	Cr	Cd	Cr	Cd	Cr	Cd	Cr	Cd	Cr
M1 (N6/QS/PAN)	2.37	1.61	0.00	0.00	1.19	1.65	64.20	45.13	61.15	55.23
M2 (N6/PAN/QS)	2.35	1.56	0.00	0.00	2.15	3.28	71.43	57.67	71.43	67.57
M3 (PAN/N6/QS)	2.36	1.58	0.00	0.00	1.83	1.79	71.55	46.89	71.55	49.81
M4 (PAN/QS/N6)	2.32	1.57	0.00	0.00	3.40	2.54	74.22	60.07	74.22	65.17
M5 (QS/PAN/N6)	2.32	1.55	0.00	0.00	3.48	3.65	75.33	56.89	75.43	65.93
M6 (QS/N6/PAN)	2.288	1.56	0.00	0.00	5.06	3.28	77.64	75.72	78.98	80.81

Nota: Estos valores corresponden a los porcentajes de remoción de Cr y Cd de las membranas bilayer, en los ensayos de adsorción

Se puede observar que en el ensayo 1, las pruebas de adsorción de las 6 membranas en diferentes configuraciones, en general todas presentaron resultados muy bajos. Sin embargo, la que mejor porcentaje de retención presentó fue la M6 cuya configuración era (QS/N6/PAN) removiendo hasta un 5% para el cadmio y 3.65% para el cromo, esto se dio debido a que al momento de realizar la agitación las membranas, estas colapsaron, sufriendo una modificación en su sección transversal, impidiendo tener suficiente espacio entre las fibras de las membranas. Por otra parte, en los ensayos 2 y 3, la manipulación de las membranas fue más óptima y se logró disponerlas en forma de sábanas en cada uno de los matraces, logrando mantener la sección transversal original, aumentando la capacidad de remoción; una vez más la membrana M6 logró remover hasta un 77.64% para Cd y 75.72 % para Cr en el ensayo 2. En el ensayo 3, la M6 logró remover hasta un 78.98 %para Cd y un 80.81 para Cr. Este comportamiento puede deberse al contacto directo que el agua tiene con la capa de QS, polímero que como se ha explicado anteriormente tiene grandes capacidades de retención de metales pesados.

Pruebas de remoción en muestras de agua del río Cutuchi.

Una vez obtenidos los resultados de remoción de metales con las 6 membranas en presencia de agua sintética enriquecida con Cr y Cd, se procedió a identificar cuales membranas evidenciaron mayor eficiencia de remoción para realizar el siguiente ensayo de remoción con muestras de agua del río Cutuchi. Las membranas que tuvieron un mejor desempeño en las pruebas de adsorción con el agua sintética fueron las membranas M5 y M6, cuya configuración era QS-PAN-N6 y QS-N6-PAN, respectivamente. Por ello únicamente se emplearon estas dos membranas en el proceso de evaluación de remoción de metales en agua.

Tabla 13

Análisis de remoción de metales en muestras de agua del río

Membranas	Concentración inicial de metales (mg L ⁻¹)		Remoción Ensayo 1 (%)	
	Cd	Cr	Cd	Cr
M5 (QS-PAN-N6)	2.330	1.570	74,3	75,2
M6 (QS-N6-PAN)	2.251	1.551	77,1	82,8

Por su parte, en los ensayos de adsorción de metales pesados, con agua muestreada en el río Cutuchi, la membrana alcanzó un porcentaje de adsorción de hasta el 77% para Cd y de 82,8% para Cr, demostrando una vez más mayor capacidad de adsorción la membrana M6. Los resultados eficaces de las membranas 5 y 6 pueden deberse al mecanismo de intercambio iónico en la superficie de las fibras de QS que tiene electrones libres en los grupos NH₂ y -OH.

Capítulo V: Conclusiones y Recomendaciones

Conclusiones

Se utilizó varias soluciones poliméricas de PAN, QS, N6 a diferentes concentraciones para fabricar membranas electrohiladas mediante la técnica de electrospinning, determinando las concentraciones ideales que permitieron la formación de fibras homogéneas: PAN 12 wt%, QS 2 wt% y N6 22 wt.%.

Las membranas de QS tuvieron un diámetro promedio de, $d_f = 0.12 \pm 0.306 [\mu m]$ y una resistencia de $0.12 [MPa]$, las fibras de PAN y N6 tuvieron un diámetro promedio de $0.245 \pm 0.07 [\mu m]$ y $d_f = 0.14 \pm 0.03 [\mu m]$ con una resistencia de $1.89 [MPa]$ $2.1 [MPa]$, respectivamente. Estas últimas mejoraron significativamente la estabilidad y rendimiento mecánico de las membranas tipo bilayer.

La evaluación de la efectividad de las membranas bilayer electrohiladas se la realizó mediante la técnica de adsorción de metales, tanto en muestras sintéticas de agua con concentraciones de 2 ppm de Cr y Cd, y agua con presencia de material orgánico muestreada en el río Cutuchi. Se realizó 3 ensayos con las muestras sintéticas, empleando los 6 tipos de membranas fabricadas, las mismas que lograron retener hasta el 78.98 % para Cd y un 80.81 para Cr.

Para los ensayos con agua con material orgánico del río Cutuchi se empleó 2 tipos de membranas que mejores resultados tuvieron en los ensayos con las muestras sintéticas, estas son las membranas M5 y M6, cuya configuración era QS-PAN-N6 y QS-N6-PAN, respectivamente. En el ensayo con las muestras de agua del río alcanzó un porcentaje de adsorción de hasta el 77% para Cd y de 82,8% para Cr, demostrando una vez más mayor capacidad de adsorción la membrana M6. La adsorción de los iones metálicos puede atribuirse

a varios factores entre ellos al complejo mecanismo de intercambio iónico en la superficie de las fibras de QS que tiene electrones libres en los grupos NH₂ y -OH. Como era de esperarse estas características destacaron la adsorción de las membranas M5 y M6 que tenían en una de sus caras QS.

Recomendaciones

Se recomienda que este nuevo material pueda ser empleado en pruebas de microfiltración, donde haya fluidez y presión de agua, probando con otros contaminantes de interés como el Pb y As, y de esta manera profundizar en las cualidades de las membranas en el tratamiento de aguas.

Se recomienda añadir nanopartículas de plata y sílice para mejorar las propiedades de retención de las membranas bilayer, material funcional que según la literatura ha demostrado mejores capacidades de la membrana al momento de adsorber metales pesados como Cr, Cd, As, Pb, etc.

Referencias bibliográficas

- Acosta, A. & Martínez, E. (2010). Agua. Un derecho humano fundamental. 1ª ed. Quito: *Ediciones Abya-Yala*.
- Aguiar, P. & Castillo, L. (2019). Islas flotantes artificiales con la especie achira (*canna indica*) como alternativa para la remoción de cromo y coliformes fecales en agua procedente del río Cutuchi.
- Alarcón, F. (2020). Ríos de Pichincha tienen metales y contaminantes. *El Comercio*, pp 09-10.
- Baird, R., Eaton, A. & Rice, E. (2017). *Standard Methods for Examination of Water and Wastewater (23rd ed.)*.
- Barros, J. (2004). Cambio climático global. Libros del zorzal.
- Boczkaj, G., & Fernandes, A. (2017). Wastewater treatment by means of advanced oxidation processes at basic pH conditions: a review. *Chemical Engineering Journal*, 320, 608-633.
- Bolisetty, S., Peydayesh, M., & Mezzenga, R. (2019). *Chemical Society Reviews*, 48(2), 463-487.
- Bora, T., & Dutta, J. (2014). Applications of nanotechnology in wastewater treatment—a review. *Journal of nanoscience and nanotechnology*, 14(1), 613-626.
- Casper, C.L., Stephens, J.S., Tassi, N.G, Chase, D.B & Rabolt, J.F. (2004). Casper, C. L., Stephens, J. S., Controlling surface morphology of electrospun polystyrene fibers: effect of humidity and molecular weight in the electrospinning process. *Macromolecules*, 37(2), 573-578.
- Cavalli, S., Albericio, F., & Kros, A. (2010). Amphiphilic peptides and their cross-disciplinary role as building blocks for nanoscience. *Chemical Society Reviews*, 39(1), 241-263.

- Chaúque, E. F., Dlamini, L. N., Adelodun, A. A., Greyling, C. J., & Ngila, J. C. et al. (2016). Modification of electrospun polyacrylonitrile nanofibers with EDTA for the removal of Cd and Cr ions from water effluents. *Applied Surface Science*, 369, 19-28.
- Corbitt, N. (2017). Inorganic membranes: markets, technologies, players. *Business Communications Company*.
- Cui, F., Han, W., Ge, J., Wu, X., Kim, H., & Ding, B. (2018). Electrospinning: A versatile strategy for mimicking natural creatures. *Composites Communications*, 10, 175-185.
- Dastbaz, A., & Keshtkar, A.R. (2014). Adsorption of Th⁴⁺, U⁶⁺, Cd²⁺, and Ni²⁺ from aqueous solution by a novel modified polyacrylonitrile composite nanofiber adsorbent prepared by electrospinning. *Applied Surface Science*, 293, 336-344.
- Dognani, G., Hadi, P., Ma, H., Cabrera, F. C., Job, A. E., Agostini, D. L., & Hsiao, B. S. (2019). Effective chromium removal from water by polyaniline-coated electrospun adsorbent membrane. *Chemical Engineering Journal*, 372, 341-351.
- Dou, Y., Zhang, W., & Kaiser, A. (2020). Electrospinning of Metal–Organic Frameworks for Energy and Environmental Applications. *Advanced Science*, 7(3), 1902590.
- Esfahani, A., Zhang, Z., Sip, Y., & Zhai, L. (2020). Removal of heavy metals from water using electrospun polyelectrolyte complex fiber mats. *Journal of Water Process Engineering*, 37, 101438. En 2020.
- Fane, A. G., Wang, R., & Hu, M. X. (2015). Synthetic membranes for water purification: status and future. *Angewandte Chemie International Edition*, 54(11), 3368-3386.
- Garay, L. (2018). *Situación aguas del río Cutuchi en la Provincia de Cotopaxi*.
- Gonçalves, A. L., Pires, J. C., & Simões, M. (2017). A review on the use of microalgal consortia for wastewater treatment. *Algal Research*, 24, 403-415.
- Guizard, C., Bac, A., Barboiu, M., & Hovnanian, N. (2011). Hybrid organic-inorganic membranes with specific transport properties: Applications in separation and sensors technologies. *Separation and purification technology*, 25(1-3), 167-180.

- Habiba, U., Afifi, A. M., Salleh, A., & Ang, B. C. (2017). Chitosan/(polyvinyl alcohol)/zeolite electrospun composite nanofibrous membrane for adsorption of Cr⁶⁺, Fe³⁺ and Ni²⁺. *Journal of hazardous materials*, 322, 182-194.
- Hajra, M. G., Mehta, K., & Chase, G. G. (2003). Effects of humidity, temperature, and nanofibers on drop coalescence in glass fiber media. *Separation and purification technology*, 30(1), 79-88.
- Juárez, C. (2015). Materiales nanoestructurados por autoensamblaje de dipéptidos y tetrapéptidos de fenilalanina.
- Kim, H. C., Choi, B. G., Noh, J., Song, K. G., Lee, S. H., & Maeng, S. K. (2014). Electrospun nanofibrous PVDF–PMMA MF membrane in laboratory and pilot-scale study treating wastewater from Seoul Zoo. *Desalination*, 346, 107-114.
- Kumar, V., Parihar, R. D., Sharma, A., Bakshi, P., Sidhu, G. P. S., Bali, A. S., ... & Rodrigo Comino, J. (2019). Global evaluation of heavy metal content in surface water bodies: A meta-analysis using heavy metal pollution indices and multivariate statis.
- Li, Z., & Wang, C. (2013). One-dimensional nanostructures: electrospinning technique and unique nanofibers (pp. 15-29). *Springer Berlin Heidelberg*.
- Liao ,Y., Loh, C. H., Tian, M., Wang, R., & Fane, A. G. (2018). Progress in electrospun polymeric nanofibrous membranes for water treatment: fabrication, modification and applications. *Prog. Polym. Sci*, 77, 69-94.
- Lin, Y. (2001). Microporous and dense inorganic membranes: current status and prospective. *Separation and Purification Technology*, 25(1-3), 39-55.
- Mafla, E. (2015). *Determinación de cromo, plomo y arsénico en aguas del canal de riego Latacunga–Salcedo-Ambato y evaluación de la transferencia de dichos metales a hortalizas cultivadas en la zona; mediante espectrofotometría de absorción atómica* .
- Megelski, S., Stephens, J. S., Chase, D. B., & Rabolt, J. F. (2002). Micro-and nanostructured surface morphology on electrospun polymer fibers. *Macromolecules*, 35(22), 8456-8466.

- Melo, G., Núñez, C. N. V., Vizúete, K., Arroyo, C., & Narváez, C. (2018). Electrospinning de fibras submicrométricas de Fibroína de seda con Sangre de drago (Croton Lechleri Müll) para la producción de apósitos. *In Congreso de Ciencia y Tecnología E.*
- Melo, G., Núñez, C. N. V., Vizúete, K., Arroyo, C., & Narváez, C. & Navarrete F. (2020). Estudio de las propiedades mecánicas de un material compuesto híbrido desarrollado con fibras convencionales reforzado mediante fibras electrohiladas.
- Mercado, , B., González-Chávez, J. L., Ramírez-Zamora, R. M., & Schouwenaars, R. (2018). Valorization of metallurgical slag for the treatment of water pollution: an emerging technology for resource conservation and re-utilization. *Journal of Sust.*
- Merchante, O. (2016). Análisis y optimización de parámetros de proceso para la obtención de fibras poliméricas tipo core-shell mediante electrospinning coaxial.
- 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. *In Advanced Materials Research (Vol. 795, pp. 318-323). Trans Tech Publ.*
- Molina, J. M., Barquero, L. C., Marchena, M. A., & Pérez, R. S., (2012). Desarrollo de membranas de quitosano y diseño de un equipo para la eliminación de metales pesados del agua. *Tecnología en Marcha, 25(3), 3.*
- Naragund, V S., & Panda, P.K . (2018). *Electrospinning of Polyacrylonitrile Nanofiber Membrane .*
- Narváez-Muñoz, C., Diaz-Suntaxi, D. F., Carrión-Matamoros, L. M., Guerrero, V. H., AlmeidaNaranjo, C. E., Morales-Flórez, V., ... & Zamora-Ledezma, C. (2021). Impact of the solvent composition on the structural and mechanical properties of customizable.
- Narváez-Muñoz, C., Ryzhakov, P., & Pons-Prats, J. (2021). Determination of the Operational Parameters for the Manufacturing of Spherical PVP Particles via Electrospray. *Polymers, 13(4), 529.*for Bacteria Removal. *J. Mater. Sci. Appl, 4, 68-74.*

- Norma Técnica Ecuatoriana INEN 2169. Calidad de agua. Muestreo, Manejo y Conservación de muestras.
- Nqombolo, A., Mpupa, A., Moutloali, R. M., & Nomngongo, P. N. et al. (2018). Wastewater treatment using membrane technology. *Wastewater and water quality*, 29.
- Organización de las Naciones Unidas. (2019). Informe Mundial de las Naciones Unidas sobre el Desarrollo de los Recursos Hídricos 2019. *No dejar a nadie atrás. Paris-Francia*.
- Orgaz, F. & Albella, J. (1993). Membranas cerámicas en procesos industriales de separación. *Química e industria: Qel*, (3), 17-23.
- Oviedo - Anchundia, R., Moina-Quimí, E., Naranjo-Morán, J., & Barcos-Arias, M. (2017). Contaminación por metales pesados en el sur del Ecuador asociada a la actividad minera. *Bionatura*, 437.
- Pant, H. R., Bajgai, M. P., Yi, C., Nirmala, R., Nam, K. T., Baek, W. I., & Kim, H. Y (2010). Effect of successive electrospinning and the strength of hydrogen bond on the morphology of electrospun nylon-6 nanofibers. *Colloids and Surfaces A: Physicochem.*
- Peng , N., Widjojo, N., Sukitpaneenit, P., Teoh, M. M., Lipscomb, G. G., Chung, T. S., & Lai, J. Y. (2012). Evolution of polymeric hollow fibers as sustainable technologies: Past, present, and future. *Progress in Polymer Science*, 37(10), 1401-1424.
- Qin , X. H., & Wang, S. Y. (2006). Filtration properties of electrospinning nanofibers. *Journal of applied polymer science*, 102(2), 1285-1290.
- Quinaluisa, N. E. (2019). Análisis de la resistencia a estrés por metales pesados de levaduras aisladas del canal de riego Latacunga-Salcedo-Ambato (Bachelor's thesis, Universidad Técnica de Ambato. Facultad de Ciencia e Ingeniería en Alimentos. Carrera de Ingeniería Bioquímica.
- Ramakrishna, S. (2005). An introduction to electrospinning and nanofibers. *World Scientific*.
- Ray, , S. S., Chen, S. S., Nguyen, N. C., & Nguyen, H. T. (2019). *Ray, S. S., Chen, S. S., Nguyen, N. C., & Nguyen, H. T. (2019). Electrospinning: A versatile fabrication technique*

- for nanofibrous membranes for use in desalination. *In Nanoscale Materials in Water Purification* (pp. 247-273). Elsevier.
- Reinoso, D.P. (2016). Evaluación de cepas bacterianas resistentes a metales pesados en la zona del canal de riego Latacunga-Salcedo- Ambato con potencial biorremediador.
- Reyes, Y., Vergara, I., Torres, O., Lagos, M. D., & Jiménez, E. E. G., (2016). Contaminación por metales pesados: Implicaciones en salud, ambiente y seguridad alimentaria. *Ingeniería Investigación y Desarrollo: I2+ D*, 16(2), 66-77.
- Ruiz, A.A. (2018). Electrohilado coaxial para el desarrollo de membranas a base de poli (acrilonitrilo-butadieno-estireno) y nanopartículas de óxido de zinc: Evaluación de su capacidad para reducción fotocatalítica a Cromo (VI) en agua.
- Sagle, A. & Freeman, B. (2004). *Fundamentals of membranes for water treatment. The future of desalination in Texas*, 2(363), 137.
- Shariful, M., Sepehr, T., Mehrali, M., Ang, B. C., & Amalina, M. A. (2018). Adsorption capability of heavy metals by chitosan/poly (ethylene oxide)/activated carbon electrospun nanofibrous membrane. *Journal of Applied Polymer Science*, 135(7), 45851.
- Shirazi, M.M.A , Kargari, A., & Shirazi, M.J.A. ((2012). Direct contact membrane distillation for seawater desalination. *Desalination and Water Treatment*, 49(1-3), 368-375.
- Shrestha, R., Ban, S., Devkota, S., Sharma, S., Joshi, R., Tiwari, A. P., ... & Joshi, M. K. (2021). Technological trends in heavy metals removal from industrial wastewater: A review. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9(4), 105688.
- Sill, T. J., & Von Recum, H. A. (2008). *Electrospinning: applications in drug delivery and tissue engineering*. *Biomaterials*, 29(13), 1989-2006.
- Sotto, A. (2008). *Aplicación de la tecnología de membranas de nanofiltración y ósmosis inversa para el tratamiento de disoluciones acuosas de compuestos fenólicos y ácidos carboxílicos*.

- Subbiah, T., Bhat, G. S., Tock, R. W., Parameswaran, S., & Ramkumar, S. S. (2005).
Electrospinning of nanofibers. *Journal of applied polymer science*, 96(2), 557-569.
- Terneus -Jácome E. & Yánez, P. (2018). Principios fundamentales en torno a la calidad del agua, el uso de bioindicadores acuáticos y la restauración ecológica fluvial en Ecuador. LA GRANJA. *Revista de Ciencias de la Vida*, 27(1), 36-50T 7YDF e:
<https://www.ambiente.gob.ec/wp-content/uploads/downloads/2018/05/Acuerdo-097.pdf>
- UNICEF, W. (2012). Progress on Drinking Water and Sanitation: 2014 Update (Joint Monitoring Programme for Water Supply and Sanitation). Geneva, Switzerland: WHO..
- Van der Bruggen, B. & Vandecasteele, C. (2002). Distillation vs. membrane filtration: overview of process evolutions in seawater desalination. *Desalination*, 143(3), 207-218.
- Vásquez, C.S, Vázquez, V. S., & Alvarado, A. B. M.(2022). Vázquez, C. S., Vázquez, V. S., & Alvarado, A. B. M. (2022). *Electrospinning. RD-ICUAP*, 8(22), 127-141.
- Wang, R., Liu, Y., Li, B., Hsiao, B. S., & Chu, B.. (2012). Electrospun nanofibrous membranes for high flux microfiltration. *Journal of Membrane Science*, 392, 167-174.
- World Health Organization. (2015). Progress on sanitation and drinking water–2015 update and MDG assessment.
- Xue, J.,Wu, T., Dai, Y., & Xia, Y.. (2019). Xue, J., Wu, T., Dai, Y., & Xia, Y.et al. (2019). . Electrospinning and electrospun nanofibers: methods, materials, and applications. *Chemical reviews*, 119(8), 5298-5415.
- Yang, D., Li, L., Chen, B., Shi, S., Nie, J., & Ma, G., (2019). *Functionalized chitosan electrospun nanofiber membranes for heavy-metal removal. Polymer*, 163, 74-85.
- Yin,J. & Deng, B. (2015). Yin, J., & Deng, B. & Deng. (2015). Yin, J., & Deng, B. (2015). Polymer-matrix nanocomposite membranes for water treatment. *Journal of membrane science*, 479, 256-275.