Naturaleza y TECNOLOGÍA
Número Especial "Verano de la Investigación DCNE 2026"
ISSN 2007-672X
Universidad de Guanajuato

EFECTO DE ÁCIDOS CARBOXÍLICOS POLIFUNCIONALES E INORGÁNICOS EN LA MODIFICACIÓN QUÍMICA DE MEMBRANAS POLIMÉRICAS PARA LA ESTABILIZACIÓN DE TiO_2

Selene Desire Maldonado Aldaco [a], Teresa Alejandra Razo Lazcano [a], Fabiola Valeria Arias Ruiz [a,*]

[a]Universidad de Guanajuato, Departamento de Química, Cerro de la Venada S/N, Pueblito de Rocha, C.P.36040. Guanajuato, Gto., México. fv.arias@ugto.mx

Resumen

En este trabajo se desarrolló una metodología para modificar químicamente membranas de PVDF (fluoruro de polivinilideno) mediante tratamientos base-ácido, con el fin de anclar partículas de dióxido de titanio (TiO_2) de forma estable. La incorporación del TiO_2 busca incrementar la hidrofilicidad de la membrana y potenciar su actividad fotocatalítica para la degradación de contaminantes en agua. La inmovilización del fotocatalizador se realizó mediante una reacción de hidrólisis controlada, obteniendo una superficie con mayor estabilidad química y potencial aplicación en procesos de tratamiento de aguas.

***Palabras clave**: PVDF; TiO_2; fotocatálisis; modificación superficial; tratamiento de aguas*

EFFECT OF POLYFUNCTIONAL CARBOXYLIC AND INORGANIC ACIDS ON THE CHEMICAL MODIFICATION OF POLYMERIC MEMBRANES FOR THE STABILIZATION OF TiO_2

Abstract

This study presents a methodology for the chemical modification of poly (vinylidene fluoride) (PVDF) membranes through base-acid treatments to achieve the stable immobilization of titanium dioxide (TiO_2) nanoparticles. The incorporation of TiO_2 increases the membrane's hydrophilicity and photocatalytic activity, promoting the degradation of water contaminants. The photocatalyst was immobilized using a controlled hydrolysis process, resulting in a chemically stable surface with potential applications in advanced water treatment technologies.

Keywords: PVDF; titanium dioxide (TiO_2); photocatalysis; surface modification; water treatment

1. Introducción

La presencia de contaminantes orgánicos e inorgánicos en el agua constituye una de las principales problemáticas ambientales en la actualidad, debido a los efectos adversos que ocasionan en los ecosistemas como en la salud humana. Ante esta problemática, ha surgido un creciente interés en el desarrollo de tecnologías eficientes y sostenibles para el tratamiento de aguas residuales. Entre estos se encuentran los procesos de separación por membranas, los cuales ofrecen ventajas como alta eficiencia de separación, facilidad de operación, bajo consumo energético y mínima generación de productos secundarios (Baker, 2012; Mulder, 2012). Sin embargo, una de las principales limitaciones de esta tecnología es el ensuciamiento de las membranas**,** fenómeno que disminuye el flujo de permeado y reduce significativamente su vida útil. Para mitigar este problema, una de las estrategias consiste en modificar las propiedades superficiales de las membranas poliméricas con el propósito de incrementar su hidrofilicidad y así mejorar su resistencia al ensuciamiento.

La modificación de las membranas puede llevarse a cabo mediante métodos físicos o químicos. La modificación física consiste en el recubrimiento o adsorción de materiales sobre la superficie de la membrana, aunque es un procedimiento sencillo, las partículas depositadas pueden desprenderse durante la operación, reduciendo la estabilidad del sistema. Por otro lado, la modificación química implica la incorporación de nuevos grupos funcionales mediante reacciones controladas sobre la superficie del polímero, lo que permite establecer enlaces más fuertes y estables entre la membrana y los materiales funcionales, incrementando la estabilidad química del sistema, mejora la resistencia al desprendimiento de los modificadores y prolonga la vida útil de la membrana (Lalia y col., 2013; Ulbricht, 2006).

Entre los materiales utilizados para modificar membranas destaca el dióxido de titanio (TiO_2), considerado uno de los fotocatalizadores más importantes debido a su elevada estabilidad química, baja toxicidad, disponibilidad comercial y alta eficiencia para la degradación de contaminantes orgánicos mediante procesos de fotocatálisis heterogénea (Carp y col.,

2004; Fujishima y Honda, 1972). Bajo irradiación ultravioleta, el TiO_2 genera especies reactivas de oxígeno, principalmente radicales hidroxilos, capaces de oxidar y mineralizar diversos contaminantes presentes en el agua.

Sin embargo, el uso convencional del TiO_2 en suspensión presenta un inconveniente importante, la recuperación de las partículas al finalizar el proceso fotocatalítico resulta compleja, lo que dificulta su reutilización e incrementa los costos de operación. Para superar esta desventaja, se ha propuesto inmovilizar el TiO_2 sobre membranas poliméricas, permitiendo combinar en un mismo material la separación por membranas y la degradación fotocatalítica de contaminantes. Además de facilitar la recuperación del fotocatalizador, esta estrategia disminuye el riesgo de contaminación secundaria por partículas y mejora la estabilidad del sistema durante su operación.

Las membranas de Poli (fluoruro de vinilideno) (PVDF) son uno de los soportes más utilizados debido a su excelente resistencia química, estabilidad térmica y propiedades mecánicas. Sin embargo, su naturaleza hidrofóbica limita su interacción en el tratamiento de aguas. Diversos estudios han demostrado que un tratamiento alcalino, seguido de un tratamiento ácido, permite modificar químicamente la superficie de la membrana mediante procesos de deshidrofluoración y la incorporación de nuevos grupos funcionales oxigenados, los cuales nos servirán como sitios de anclaje estable para el TiO_2 sin alterar la estructura principal del polímero (Arias-Ruiz y col., 2023).

El empleo de ácidos carboxílicos polifuncionales, como el ácido cítrico, favorece la incorporación de grupos carboxilo ricos en oxigeno que pueden coordinarse con las especies de Titanio y promover una unión más estable del fotocatalizador a la superficie de la membrana, mientras que los ácidos inorgánicos generan una superficie oxidada que facilita la inserción del fotocatalizador. Esto proporciona una unión más estable que la obtenida con solo recubrimientos físicos.

A partir de estos antecedentes, el presente trabajo tiene como objetivo evaluar el efecto de ácidos carboxílicos polifuncionales y ácidos inorgánicos en la modificación química de las membranas de PVDF, con la finalidad de favorecer la inserción estable de partículas de TiO_2 sobre la membrana. Para

Número Especial "Verano de la Investigación DCNE 2026"
ISSN 2007-672X
Universidad de Guanajuato

ello las membranas fueron sometidas en un tratamiento básico de hidróxido de sodio al 5% seguido de un tratamiento ácido empleando ácido sulfúrico, ácido acético y ácido cítrico, con la finalidad de generar nuevos grupos funcionales que actúen como sitios de anclaje para el fotocatalizador. Posteriormente, el TiO_2 se incorporó a través de una reacción de hidrolisis controlada, método que permite obtener la fase catalítica anatasa a temperatura ambiente, evitando la etapa de calcinación. Finalmente se caracterizaron las modificaciones químicas y estructurales de las membranas obtenidas y se evaluó su desempeño fotocatalítico mediante la degradación del colorante Azul ácido 129 (AA129).

2. Materiales y Métodos

2.1. Reactivos

Las membranas de microfiltración utilizadas para el desarrollo de este trabajo son membranas comerciales poliméricas de PVDF, hidrófilas y asimétricas con un tamaño de poro de 0.22 µm, marca Millipore. El isopropóxido de titanio con una pureza del 99.999 %, empleado para la preparación de las partículas de TiO_2, se adquirió a SIGMA ALDRICH. Las soluciones de alimentación se prepararon a partir del colorante azul ácido 129 (SIGMA-ALDRICH). Se utilizó agua destilada. El resto de los reactivos empleados fueron de grado analítico.

2.2. Modificación química de membranas

Se realizó la modificación química mediante un tratamiento básico poniendo en contacto la membrana en una solución de NaOH al 5% por 24 horas. Una vez concluido el tratamiento alcalino, las membranas se enjuagaron y se sometieron a un tratamiento ácido, manteniéndolas en contacto durante 24 horas con soluciones al 10% de los diferentes ácidos evaluados: ácido sulfúrico (H_2SO_4), ácido acético (CH_3COOH) y ácido cítrico ($C_6H_8O_7$).

Una vez realizada la modificación química de las membranas, se procedió con la inserción de óxido de titanio, el cual fue preparado mediante el método sol-gel directamente sobre la membrana, de acuerdo con el siguiente procedimiento: sobre la membrana polimérica se mezcló una solución de isopropóxido de titanio (IV) en etanol, en una proporción 1:50. Posteriormente, se añadieron gota a gota 5 mL de una solución acuosa de HNO_3 1 mol/L. La membrana se mantuvo en contacto con la suspensión bajo

agitación durante 24 horas. En este tiempo, la membrana se secó a temperatura ambiente, y después se sometió a un proceso de secado en autoclave durante 1 hora, a 19 psi y una temperatura de 120ºC.

2.3. Caracterización de las membranas

La caracterización se llevó a cabo para las diferentes membranas estudiadas: membrana prístina (sin modificar), membranas modificadas y membranas con partículas de TiO_2 ensambladas. Para ello, se emplearon diversas técnicas de caracterización, entre ellas Espectroscopia Raman, utilizando un microscopio Raman DXR (Thermo Fisher Scientific), y Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier con reflectancia total atenuada (ATR-FTIR), mediante un espectrómetro PerkinElmer Spectrum One FTIR.

Para los análisis mediante ATR-FTIR y Espectroscopia Raman, cada membrana se dividió en cuatro cuadrantes. De cada cuadrante se obtuvo una muestra de aproximadamente 1 × 1 cm, las cuales fueron utilizadas posteriormente para los análisis espectroscópicos.

El análisis mediante ATR-FTIR se realizó empleando una punta de diamante. Los espectros se registraron en el intervalo de número de onda de 4000 a 650 cm^{-1}.

Por su parte, la caracterización mediante Espectroscopia Raman se realizó colocando las muestras de membrana sobre un portaobjetos. Para la adquisición de los espectros se empleó un láser con una longitud de onda de excitación de 780 nm, y los espectros Raman se registraron en el intervalo de número de onda de 3500 a 50 cm^{-1}.

2.4. Degradación Fotocatalítica

Se evaluó la eficiencia de las membranas con partículas de TiO_2 ensambladas en la degradación del colorante azul ácido 129, empleado en procesos de teñido textil.

Para el seguimiento de la degradación de colorante, se empleó una solución inicial con una concentración 30 mg/L a un pH de trabajo de 2. Para llevar a cabo el proceso de degradación, un área de 8.66 cm^2 de la membrana a evaluar se introduce en 50 mL de la solución de colorante y se mantuvo en contacto bajo agitación magnética por 2 horas, irradiando luz ultravioleta con una longitud de onda de 254 nm. La cuantificación del colorante en las diferentes soluciones se realizó mediante espectrofotometría UV-Vis (VARIAN, Cary

Número Especial "Verano de la Investigación DCNE 2026"
ISSN 2007-672X
Universidad de Guanajuato

50), a una longitud de onda de 593 nm, correspondiente a la longitud de onda de máxima absorción bajo estas condiciones.

El porcentaje de degradación fue obtenido mediante la siguiente ecuación:

$$\%D = \frac{[Abs]_{inicial} - [Abs]_{final}}{[Abs]_{inicial}} \times 100$$

Donde:

%D = porcentaje de degradación

$[Abs]_{inicial}$ = Absorbancia inicial de la solución antes de la degradación

$[Abs]_{final}$ = Absorbancia final de la solución después de la degradación

3. Discusión de Resultados

3.1. Espectroscopia infrarroja

La modificación química de la membrana se llevó a cabo con la finalidad de generar sitios activos que permitieran un anclaje estable de las partículas de TiO_2. Se realizó un análisis mediante espectroscopia infrarroja para verificar los cambios producidos en la superficie de la membrana tras la modificación básica, básica/ácida y la inserción de TiO_2.

La Figura 1 muestra que, para la membrana prístina y membranas con tratamiento básico, básico-ácido los picos observados desde 750 a 981 cm^{-1} se asocian a las fases α y β del PVDF (Wang y col., 2014), mientras que la banda ubicada a 1070 cm^{-1} corresponde a la vibración del enlace C-F. La fase α de PVDF se distingue en espectroscopia infrarroja por las bandas de vibración en 1427, 1070, 875 y 765 cm^{-1}, mientras que la fase β presenta picos a 1400, 1273, 1171 y 840 cm^{-1} (González-Benito y col., 2017). Así mismo los espectros infrarrojos muestran otras bandas que corresponden a los grupos funcionales de las fases α o β que interactúan con las cadenas poliméricas, como las ubicadas en 796, 855, 975 y 1214 cm^{-1} para la fase α y en 812, 1231 y 1455 cm^{-1} a la fase β. Las señales a 1382 y 1453 cm^{-1} se atribuyen a defectos en las cadenas de polímero producidas por el enlace cabeza a cabeza y cola a cola (Awanis Hashim y col., 2011). Los espectros tanto de la membrana prístina como de las membranas tratadas no presentan diferencias en un rango de 650 a 1500cm^{-1}, indicando que estos tratamientos no provocan una modificación en el esqueleto de la membrana. La banda a 1720 cm^{-1} presente en la membrana prístina, se atribuye al aditivo responsable de la hidrofilicidad de la

membrana (Martins y col., 2014), el cual desaparece al realizar los diferentes tratamientos, a excepción del tratamiento con hidróxido/ácido cítrico esta banda es atribuida al estiramiento ν(C=O) de grupos carboxilo del ácido cítrico retenido a la superficie.

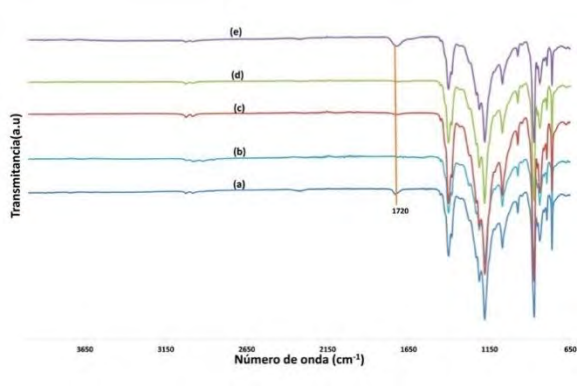


Figura 1. Espectro infrarrojo de (a) PVDF, (b) PVDF/OH, (c) PVDF/OH/H_2SO_4, (d) PVDF/OH/CH_3COOH, (e) PVDF/OH/$C_6H_8O_7$.

Una vez realizada la modificación química, se procedío con la inserción de TiO_2 sobre las diferentes membranas (Figura 2), los espectros no muestran cambios considerables en la región entre 650 y 1500 cm^{-1}, comprobando que este tipo de modificaciones no altera el esqueleto de la membrana.

Las vibraciones correspondientes al TiO_2 no se observan debido a que las señales de la fase polimérica predominan en el espectro infrarrojo. Solamente para la membrana PVDF/OH/Cítrico/TiO_2 se aprecian picos en el rango de 1645 cm^{-1} correspondientes a δOH los cuales se asocian a grupos Ti-OH, así como al agua adsorbida. Mediante espectroscopia infrarrojo no se observan cambios significativos en la estructura de las membranas por lo que se recurrió a espectroscopia Raman para su análisis.

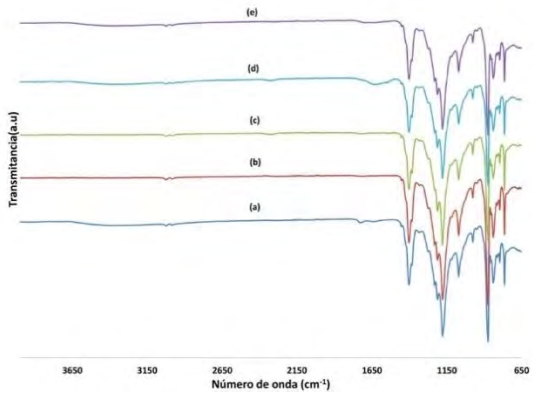


Figura 2. Espectro infrarrojo de (a) PVDF/TiO_2, (b) PVDF/OH/TiO_2, (c) PVDF/OH/H_2SO_4/TiO_2, (d) PVDF/OH/CH_3COOH/TiO_2, (e) PVDF/OH/$C_6H_8O_7$/TiO_2.

3.2. Espectroscopia Raman

La Figura 3 muestra los espectros Raman de la membrana prístina, así como de las membranas tratadas con base y base/ácido. En la Figura 3(a) el espectro muestra una señal de flexión a 1430 cm^{-1} atribuida al grupo CH_2, esta banda se reporta característica para todas las formas cristalinas de PVDF (Boccaccio y col., 2002), se observan dos señales débiles a 841 y 813 cm^{-1} asociadas a la fase β y γ de PVDF

respectivamente, sin embargo en el espectro se aprecian las señales a 676 cm^{-1} y 796 cm^{-1} y una señal de alta intensidad a 879 cm^{-1}, estas son características de la fase α (Wang y col., 2017), lo que indica que la membrana presenta una mezcla de fases, predominando la fase α. Una vez realizada la modificación básica de la membrana, el espectro Raman (Figura 3(b)) presenta nuevas señales alrededor de 1050, 1120 y 1520 cm^{-1}. La banda ubicada en 1050 cm^{-1} se atribuye al estiramiento del enlace C–O, indicando la incorporación de grupos oxigenados sobre la superficie de la membrana. La señal alrededor de 1120 cm^{-1} corresponde al enlace C–C, mientras que la banda en 1520 cm^{-1} se asigna al enlace C=C, evidenciando el proceso de deshidrofluoración inducido por el tratamiento alcalino.

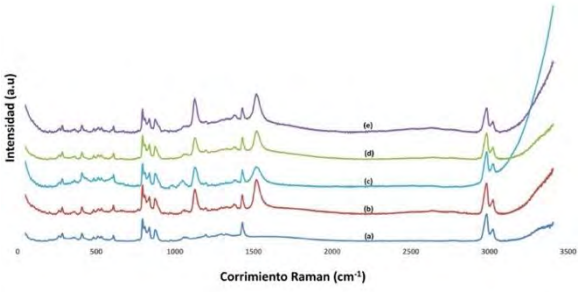


Figura 3. Espectro Raman de (a) PVDF, (b) PVDF/OH, (c) PVDF/OH/H_2SO_4, (d) PVDF/OH/CH_3COOH, (e) PVDF/OH/$C_6H_8O_7$.

Para las membranas con TiO_2 insertado (Figura 4), presentan espectros similares, se puede observar que la estructura del polímero de la membrana no se ve alterado pues las bandas del PVDF señaladas anteriormente siguen observándose, una vez insertado el TiO_2 los picos a 1520 y 1130 correspondientes a la formación del doble enlace CH=CF indicando que las especies de titanio ocuparon este tipo de sitios para anclarse a la estructura de la membrana, comprobándolo por la presencia de las bandas características de la fase anatasa con máximos a 657, 522, 410 y 149 cm^{-1}, presentando más intensidad para la membrana PVDF/OH/Acético/TiO_2, para la membrana PVDF/OH/Cítrico/TiO_2 estos picos son muy débiles y no tienen una buena definición lo que indica que no se tiene una fase anatasa completamente formada.

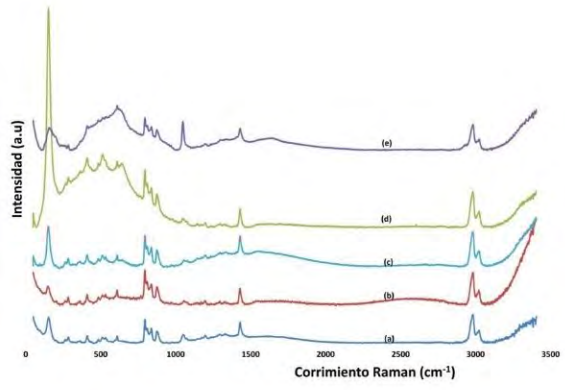


Figura 4. Espectro Raman de (a) PVDF/TiO_2, (b) PVDF/OH/TiO_2, (c) PVDF/OH/H_2SO_4/TiO_2,

Número Especial "Verano de la Investigación DCNE 2026"
ISSN 2007-672X
Universidad de Guanajuato

(d) PVDF/OH/CH_3COOH/TiO_2, (e) PVDF/OH/$C_6H_8O_7$/TiO_2.

3.3. Degradaciones

La Figura 5, muestra el % de degradación del AA129 por las diferentes membranas.

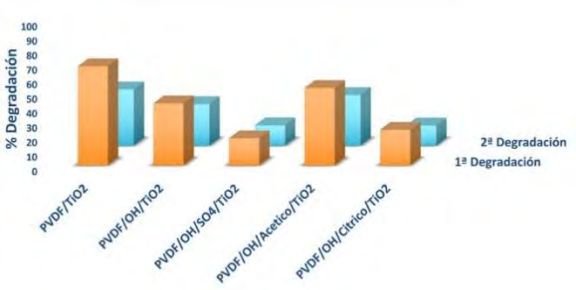


Figura 5. Porcentaje de degradación del colorante AA129 por membranas con TiO_2 insertado, 30 mg/L AA129, pH de trabajo 2, tiempo de reacción 120 minutos, área de membrana 8.66 cm^2

La membrana PVDF/TiO_2 y PVDF/OH/Acético/TiO_2 mostraron un mejor desempeño fotocatalítico con una degradación del 68.3% y 53.3% respectivamente. En contraste, las membranas PVDF/OH/TiO_2, PVDF/OH/H_2SO4/TiO_2 y PVDF/OH/Cítrico/TiO_2 mostraron degradaciones del 42.7%, 18.6% y 24.5% respectivamente. Estos resultados se atribuyen a la distribución del TiO_2 en la membrana y a la fase catalítica presente en ella, pues como se aprecia en el espectro Raman los picos de la fase anatasa se ven bien definidos, si bien, aunque para la membrana PVDF/OH/Cítrico/TiO_2 la fase anatasa no se define considerablemente aun así presenta un buen desempeño fotocatalítico.

A partir de estos resultados pareciera que el tratamiento básico, básico/ácido no mejora la inserción de las partículas sobre la membrana, sin embargo, al evaluar la reutilización de los materiales se observó una disminución de la actividad en todas las membranas, siendo la pérdida significativamente mayor en la membrana sin tratamiento previo. Este comportamiento indica que la cantidad de TiO_2 depositada sobre la superficie no es el único factor determinante del desempeño fotocatalítico, sino también la fuerza con la que las partículas permanecen adheridas a la membrana. Como se evidenció en los espectros Raman, el tratamiento básico con NaOH induce una deshidrofluoración parcial del PVDF, promoviendo la formación de enlaces C=C. Posteriormente, el tratamiento ácido favorece la incorporación de grupos funcionales oxigenados, como hidroxilo (-OH) y carboxilato ($-COO^-$), capaces de establecer enlaces de coordinación con el TiO_2, lo que mejora el anclaje de las partículas sobre la superficie de la membrana. Entre las membranas modificadas químicamente, la funcionalización con ácido acético produjo el mejor desempeño fotocatalítico. En contraste,

Número Especial "Verano de la Investigación DCNE 2026"
ISSN 2007-672X
Universidad de Guanajuato

aunque el ácido cítrico también contiene grupos carboxilo con capacidad para coordinarse con la superficie del TiO_2, su eficiencia fue inferior. Una posible explicación es que el ácido cítrico, al poseer tres grupos carboxilo y un grupo hidroxilo, favorece la formación de una capa orgánica más compleja sobre la superficie del polímero. Si bien esta estructura incrementa el número potencial de sitios de anclaje, también puede cubrir parcialmente las partículas de TiO_2 o promover su agregación, disminuyendo la disponibilidad de sitios activos y, en consecuencia, la eficiencia fotocatalítica global.

Por otra parte, la membrana tratada con ácido sulfúrico presentó la menor actividad fotocatalítica. A diferencia de los ácidos carboxílicos, el ácido sulfúrico no aporta grupos funcionales su principal efecto consiste en promover una oxidación superficial.

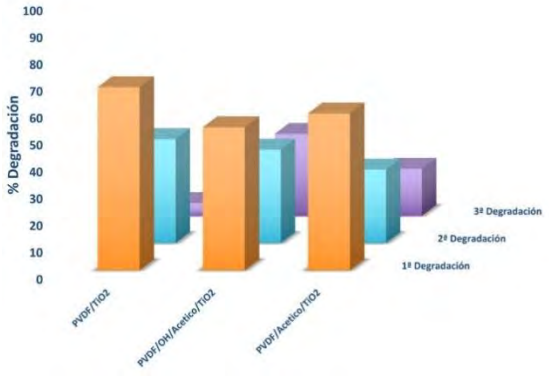


Figura 6. Porcentaje de degradación del colorante AA129 por membranas con TiO_2 insertado y tratadas con ácido acético, 30 mg/L AA129, pH de trabajo 2, tiempo de reacción 120 minutos, área de membrana 8.66 cm^2.

A partir de estos resultados, las membranas PVDF/TiO_2 y PVDF/OH/Acético/TiO_2 fueron evaluadas en un tercer ciclo de degradación. Los resultados, mostrados en la Figura 6, evidencian que la membrana PVDF/TiO_2 continúa perdiendo actividad fotocatalítica con cada ciclo de reutilización, alcanzando una degradación de únicamente 4.74 %. Este comportamiento sugiere el desprendimiento progresivo de las partículas de TiO_2 debido a su débil interacción con la superficie de la membrana. En contraste, la membrana PVDF/OH/Acético/TiO_2 mantuvo una actividad mucho más estable, con una degradación de 31 %, valor cercano al obtenido en el segundo ciclo (34.8 %), lo que indica una mayor estabilidad del TiO_2 inmovilizado.

Con el fin de corroborar el efecto de la modificación química, también se evaluó una membrana sometida únicamente al tratamiento con ácido acético. Aunque esta membrana presentó una elevada eficiencia fotocatalítica en el primer ciclo, se observó una disminución significativa de su actividad en los ciclos posteriores, lo que sugiere una pérdida considerable de partículas durante la reutilización.

Este comportamiento puede explicarse a partir de los resultados obtenidos mediante Espectroscopia Raman (Figura 7) en la membrana tratada únicamente con ácido no se observaron cambios significativos en la estructura del PVDF, lo que indica que el tratamiento ácido, por sí solo, no genera modificaciones suficientes para favorecer una inserción estable del TiO_2. En consecuencia, aunque las partículas conservan la fase cristalina adecuada para la fotocatálisis, su interacción con la superficie del polímero es débil, facilitando su desprendimiento durante los ciclos de uso. Por el contrario, el tratamiento alcalino previo induce la deshidrofluoración parcial del PVDF y genera sitios reactivos que, tras la funcionalización con ácido acético, permiten la incorporación de grupos oxigenados capaces de coordinarse con el TiO_2. Esta modificación favorece una inserción más estable de las partículas, lo que explica la mayor conservación de la actividad fotocatalítica durante la reutilización.

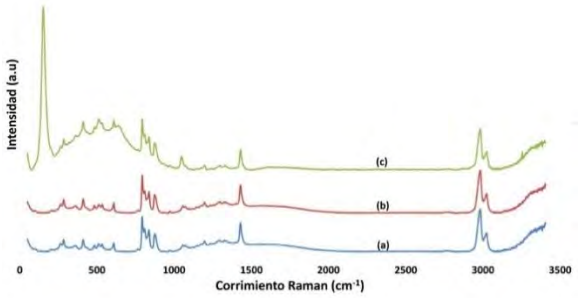


Figura 7. Espectro Raman de (a) PVDF, (b) PVDF/CH_3COOH, (c) PVDF/CH_3COOH/TiO_2.

4. Conclusiones

Los resultados obtenidos demuestran que la modificación química de la membrana de PVDF desempeña un papel fundamental en la estabilidad del TiO_2. La modificación básica con NaOH seguida del tratamiento con ácido acético permitió generar grupos funcionales capaces de favorecer la interacción entre la membrana y las partículas de TiO_2, promoviendo un anclaje más estable. Esto se reflejó en una menor pérdida de actividad fotocatalítica durante los ciclos consecutivos, donde la membrana PVDF/OH/Acético/TiO_2 mantuvo una degradación de 31 % en el tercer ciclo, cercana al valor obtenido en el segundo

ciclo (34.8 %). Por el contrario, el tratamiento únicamente con ácido acético no produjo modificaciones estructurales suficientes en el PVDF para mejorar la inserción del TiO_2, provocando una pérdida progresiva de actividad durante la reutilización. Estos resultados sugieren que las membranas comerciales de microfiltración de PVDF modificadas mediante un tratamiento básico/ácido acético pueden actuar como soporte estable para las partículas de TiO_2.

Referencias bibliográficas

Arias-Ruiz, F., Rangel-Porras, G., Falcón-Millán, G., Razo-Lazcano, T., y González-Muñoz, P. (2023). Effect of basic and basic/acid modifications on the surface of PVDF membranes for the insertion of TiO_2 and its use in environmental applications. *Environmental Science and Pollution Research*, 30(60), 126009-126028. https://doi.org/10.1007/s11356-023-31052-z

Awanis Hashim, N., Liu, Y., y Li, K. (2011). Stability of PVDF hollow fibre membranes in sodium hydroxide aqueous solution. *Chemical Engineering Science*, 66(8), 1565-1575. https://doi.org/10.1016/j.ces.2010.12.019

Baker, R. W. (2012). *Membrane technology and applications* (3a ed.). Wiley.

Boccaccio, T., Bottino, A., Capannelli, G., y Piaggio, P. (2002). Characterization of PVDF membranes by vibrational spectroscopy. *Journal of Membrane Science*, 210(2), 315-329. https://doi.org/10.1016/S0376-7388(02)00407-6

Carp, O., Huisman, C. L., y Reller, A. (2004). Photoinduced reactivity of titanium dioxide. *Progress in Solid State Chemistry*, 32(1-2), 33-177. https://doi.org/10.1016/j.progsolidstchem.2004.08.001

Fujishima, A., y Honda, K. (1972). Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. *Nature*, 238(5358), 37-38. https://doi.org/10.1038/238037a0

González-Benito, J., Teno, J., González-Gaitano, G., Xu, S., y Chiang, M. Y. (2017). PVDF/TiO_2 nanocomposites prepared by solution blow spinning: Surface properties and their relation with *S. mutans* adhesion. *Polymer Testing*, 58, 21-30. https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2016.12.005

Lalia, B. S., Kochkodan, V., Hashaikeh, R., y Hilal, N. (2013). A review on membrane fabrication: Structure, properties and performance relationship. *Desalination*, 326, 77-95. https://doi.org/10.1016/j.desal.2013.06.016

Martins, P., Lopes, A. C., y Lanceros-Mendez, S. (2014). Electroactive phases of poly(vinylidene fluoride): Determination, processing and applications. *Progress in Polymer Science*, 39(4), 683-706. https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2013.07.006

Mulder, M. (2012). *Basic principles of membrane technology*. Springer Science & Business Media.

Ulbricht, M. (2006). Advanced functional polymer membranes. *Polymer*, 47(7), 2217-2262. https://doi.org/10.1016/j.polymer.2006.01.084

Wang, H., Tay, S. W., Hong, R. S., Pallathadka, P. K., y Hong, L. (2014). From the solvothermally treated poly(vinylidenefluoride) colloidal suspension to sticky hydrophobic coating. *Colloid and Polymer Science*, 292(4), 807-815. https://doi.org/10.1007/s00396-013-3126-3

Wang, H., Yang, X., Yan, C., Wang, S., Yang, H., Wang, X., y Schultz, J. M. (2017). Preparation of gamma-PVDF with controlled orientation and insight into phase transformation. *Polymer*, 123, 282-289. https://doi.org/10.1016/j.polymer.2017.07.004