



MEMBRANAS DE NANOFILTRACIÓN, PREPARADAS VÍA POLIMERIZACIÓN EN INTERFASE, DOPADAS CON NANOPARTÍCULAS DE ZnO: EFECTO EN SU DESEMPEÑO

NANOFILTRATION MEMBRANES, PREPARED VIA INTERFACIAL POLYMERIZATION, DOPED WITH ZnO NANOPARTICLES: EFFECT ON PERFORMANCE

S. Pérez-Sicairos^{1*}, S.A. Miranda-Ibarra¹, S.W. Lin-Ho¹, J. Álvarez-Sánchez², J.C. Pérez-Reyes¹, K.A. Corrales-López¹, J.B. Morales-Cuevas¹

¹Instituto Tecnológico de Tijuana. Blvd. Alberto Limón Padilla y Av. ITR de Tijuana, s/n Mesa de Otay, C.P. 22500, Tijuana, B.C.

²Departamento de Ciencias del Agua y Medio Ambiente, Instituto Tecnológico de Sonora, Ciudad Obregón, Sonora, 85000, México.

Recibido 9 de diciembre de 2015; Aceptado 23 de junio de 2016

Resumen

En este trabajo se prepararon membranas de nanofiltración (NF), vía polimerización en interfase (PI), dopadas con nanopartículas de ZnO (NP's). Para la reacción de PI, las NP's se añadieron de diferentes maneras; en la solución orgánica, en la solución acuosa y en ambas. La PI se verificó mediante análisis por FT-IR y las membranas se caracterizaron mediante la medición de la permeabilidad, ángulo de contacto, peso molecular límite, análisis termogravimétrico, microscopía electrónica de barrido, potencial Z y con la remoción de Na₂SO₄, NaCl y MgSO₄ (1000, 3000 y 5000 mg L⁻¹). De acuerdo con los resultados, el dopado de las membranas favorece la remoción de sales, logrando hasta un 97.8%. El orden de remoción de sales fue Na₂SO₄ >MgSO₄ >NaCl. La incorporación de las NP's en la película polimérica depende de la forma en que se adicionan, logrando un mayor dopado cuando se adicionan en ambos monómeros. De acuerdo con las micrografías de SEM, las membranas preparadas con las NP's en la fase orgánica, muestran una superficie con NP's expuestas, lo cual afecta su desempeño.

Palabras clave: membranas, nanofiltración, nanopartículas, ZnO, polimerización en interfase.

Abstract

In this work, nanofiltration (NF) membranes doped with ZnO nanoparticles (NP's) were prepared via interfacial polymerization reaction (PI). ZnO nanoparticles were added during PI reaction in different ways: by adding in organic solution, in aqueous solution and in both solutions. PI reaction was determined by FT-IR analysis and the NF membranes prepared by these methodology were characterized by measuring the permeability, water angle contact, molecular weight cut-off, thermogravimetric analysis, scanning electronic microscopy and zeta potential, so for removal of Na₂SO₄, NaCl and MgSO₄, (at 1000, 3000 and 5000 mg L⁻¹). According to the results, the doping of membranes increases the removal of salts, reaching up to 97.8%. The salt removal order was Na₂SO₄ >MgSO₄ >NaCl. NP's incorporating in the polymer film depends on the way they are added, getting a higher dopant when added in both monomers. According to the SEM micrographs of the membranes prepared with NP's in the organic phase, show a NP's exposed surface, which affects their performance.

Keywords: membranes, nanofiltration, nanoparticles, ZnO, interfacial polymerization.

1 Introducción

El tratamiento de agua, sea residual o para su potabilización, depende intrínsecamente de su calidad. En México generalmente se utilizan

tratamientos convencionales que implican etapas como: sedimentación, floculación-coagulación, precipitación, tratamiento biológico, así como cloración y en algunos casos, esterilización con radiación UV. Otras tecnologías utilizadas con éxito

* Autor para la correspondencia. E-mail: sperez@tectijuana.mx

para el tratamiento de agua incluyen los procesos con membranas, en los cuales las películas porosas de capas poliméricas se encargan de separar sustancias químicas disueltas, coloides y microorganismos de diferentes tamaños y naturaleza. La capacidad de separación de una membrana depende de las propiedades de transporte de los diferentes componentes del flujo a tratar. La fuerza motriz aplicada, generalmente una diferencia de presión y su permeabilidad, determinan la velocidad de transporte de los componentes a través de la membrana.

La tecnología de membranas se ha desarrollado de manera acelerada en las últimas décadas, logrando aumentar los niveles de rechazo con un menor gasto energético, Ozaki y Li, (2002). Este hecho ha favorecido la variedad de aplicaciones de las mismas, por ejemplo en procesos de separación biotecnológicos, en los campos médico y farmacéutico, en la remoción de colorantes textiles, remoción de sales, tratamiento de desechos de electroplatinado, reducción de la demanda química de oxígeno, por citar algunos. (Cadotte y col. (1988), Raman y col. (1994), Frank y col. (2001)).

Dentro de la variedad de la tecnología de membranas se encuentra la nanofiltración, la cual se encuentra en una etapa de desarrollo importante, dirigida a desarrollar materiales eficientes y económicos. Los procesos de separación con membranas de nanofiltración, también llamados de ósmosis inversa a baja presión o de desendurecimiento por membranas, relacionan la ósmosis inversa y la ultrafiltración en términos de selectividad de la membrana (tamaño de poro y permeabilidad). Además, es posible que este tipo de membranas tengan una carga superficial (positiva o negativa), lo que permite el rechazo eficiente de iones multivalentes.

Recientemente un aspecto relevante y objeto de estudio, en el campo de tecnología de membranas, es el uso de nanopartículas de distintos óxidos metálicos en matrices poliméricas. El gran interés se debe a los cambios en las propiedades que le confieren a las mismas. En ocasiones, dependiendo del óxido del metal que se esté utilizando, puede proporcionar a la membrana una propiedad bactericida.

El dopado de membranas con nanopartículas (NP's) de ZnO para remediación de efluentes contaminados, ha mostrado ser una buena vía para aquellos procesos en donde la membrana presenta bioensuciamiento o baja permeabilidad de flujo, ya que se han hecho estudios en donde este material nanocompuesto produce una mayor permeabilidad en la membrana debido al área superficial de las nanopartículas y la morfología porosa que estas

presentan, Leo y col. (2012).

Las propiedades de una membrana polimérica dependen fundamentalmente de dos factores: la naturaleza físico-química del polímero, que establece las posibles interacciones con los compuestos a separar, y el método de síntesis de la misma, que determina su estructura. Con respecto a los polímeros que se han utilizado en la fabricación de membranas, se tienen los siguientes: acetato de celulosa, *m*-fenilenoisofalamida, poliéteramida, poliacrilonitrilo, polisulfona, poliétersulfona, teflón, polifluoruro de vinilideno, polietileno, policarbonato, polipropileno, piperazina, poliamidas, óxido de polipropileno sulfonado, (Chowdhury y col. (1994), Hamza y col. (1995), Kim y col. (2000)) entre otros.

1.1 Membranas de nanofiltración

Las membranas de nanofiltración suelen fabricarse mediante el método de PI, (Jeong y col. (2007), Liu y col. (2008)), el cual permite la deposición de una capa polimérica delgada sobre un soporte poroso de ultrafiltración. La polimerización tiene lugar a través de una reacción de dos monómeros reactivos en la interfase entre dos disolventes inmiscibles. En la Fig. 1 se muestra la reacción entre los monómeros tricloruro de mesoilo con *m*-fenilendiamina, (Wei y col. (2011), Jimenez y col. (2012)).

Durante la preparación, la capa que funciona de soporte (generalmente una membrana de ultrafiltración) se impregna con una solución acuosa que contiene a uno de los monómeros reactivos (frecuentemente del tipo di-amina). Posteriormente se adiciona un volumen determinado de solución que contiene el otro monómero en un solvente inmiscible en agua. La reacción tiene lugar en la interfase y forma una capa densa sobre la superficie de la membrana de soporte. Una de las ventajas de esta técnica es que las primeras capas polimerizadas ofrecen gran resistencia a la difusión de los reactantes, resultando así una película con un espesor de alrededor de los 50 nm.

Comúnmente, las membranas de NF tienen una carga superficial negativa, lo que permite el rechazo eficiente de aniones multivalentes, tales como sulfatos y fosfatos, por lo que se usa en el ablandamiento de aguas, así como en la separación y recuperación de sustancias (industriales o farmacéuticos) entre otras aplicaciones, (Gotoh y col. (2004), Lee y col. (2013)). La carga superficial en las membranas depende de los polímeros orgánicos con que se fabrican, ya que tienen

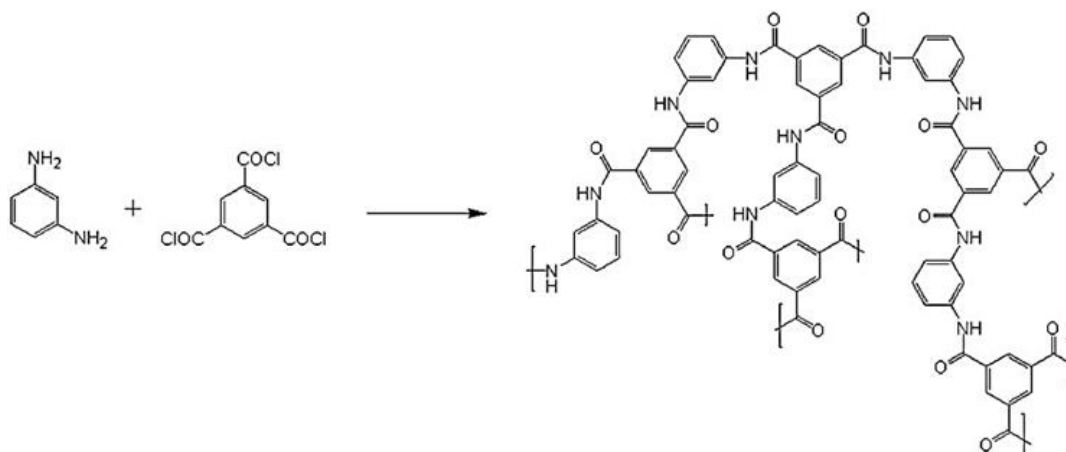


Fig. 1: Reacción de polimerización en interfase entre un cloruro ácido (1,3,5 tricloruro tricarbonyl benceno) y una amina (1,3-diaminobenceno).

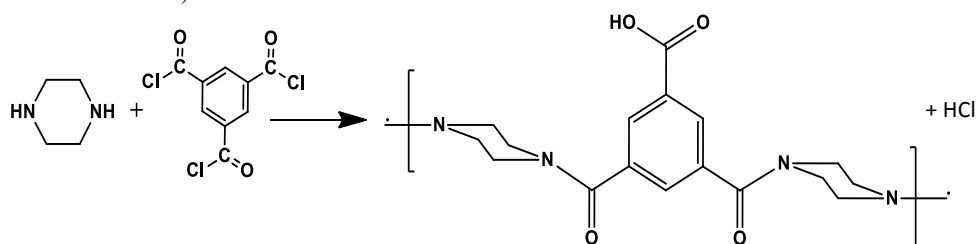


Fig. 2: Reacción entre la piperazina y el 1,3,5 tricloruro tricarbonyl benceno.

diferentes grupos funcionales, lo cual confiere a la superficie activa una cierta naturaleza eléctrica, que suele medirse determinando su potencial Z.

Una de las reacciones de PI más estudiada en la preparación de membranas de nanofiltración, es la que se lleva a cabo entre la piperazina y el tricloruro de mesoilo, la reacción de polimerización presenta una parte lineal y una entrecruzada. Dependiendo de las condiciones de reacción, es posible que algunos grupos carboxílicos no reaccionen con los grupos amino, con esto se puede dotar a la superficie de la película con una carga negativa. En la Fig. 2 se muestra un esquema de la reacción entre dichos monómeros (Mansourpanah y col. (2009)).

Con lo anteriormente mencionado, se puede decir que el transporte iónico y la selectividad de las membranas de NF dependen principalmente de tres efectos: la repulsión de cargas, el efecto estérico/hidrodinámica y los efectos dieléctricos. Uno que resulta de interés en las membranas de NF es el

principio de exclusión de Donnan, el cual tiene un efecto pronunciado sobre el mecanismo de transporte de iones cuando la superficie de la membrana está cargada (membranas de intercambio iónico, electrodiálisis, membranas con carga superficial, principalmente).

1.2 Dopado de membranas con nanomateriales (ZnO)

Los materiales híbridos de polímero orgánico-inorgánicos (Novak, (1993), Judeinstein y Sanchez, (1996)) constituyen un campo de investigación emergente que ha abierto la posibilidad de adaptar los nuevos materiales que combinan propiedades de materiales poliméricos y cerámicos. La incorporación de materiales nanoparticulados que presentan una actividad bactericida y fungicida ayuda a evitar la formación de la biopelícula provocada por microorganismos patógenos presentes en el agua, y de

esta manera reduce el costo en el proceso de ósmosis inversa y nanofiltración. Se han estudiado muchos tipos de nanopartículas para mejorar las propiedades de membranas; SiO₂, nanotubos de carbono, Al₂O₃, Ag, ZrO₂, Au, Fe, Pd y, la mayoría de los estudios se centran en las nanopartículas de TiO₂ (Kim y Van der Bruggen, (2010)).

En este trabajo se exploró la incorporación de NP's en estructuras de membrana, mediante el uso de nanopartículas de óxido de zinc (ZnO). El ZnO es uno de los materiales multifuncionales semiconductores más importantes y es excepcionalmente importante su aplicación en materiales fotocatalíticos y antibacterianos, debido a sus excelentes propiedades ópticas, eléctricas, mecánicas y químicas (Hu y col. (2010)). Además las membranas de NF dopadas con nanopartículas de ZnO se caracterizaron mediante ángulo de contacto, permeabilidad, peso molecular límite, análisis termogravimétrico, microscopia electrónica de barrido, infrarrojo y potencial Z para establecer el efecto de las NP's en las propiedades y morfología de las mismas, asimismo se evaluaron en la remoción de diferentes sales (Na₂SO₄, NaCl y MgSO₄) en diferentes concentraciones (1000, 3000 y 5000 mg L⁻¹) para determinar el efecto del dopado sobre su capacidad de rechazo y permeabilidad.

2 Materiales y métodos

2.1 Materiales

Las sustancias N-metil-pirrolidona (NMP), piperazina, 1, 3, 5 tricloruro tricarbonyl benceno (tricloruro de mesoilo, TMC), ácido propiónico (PA), hidróxido de sodio y sulfato de sodio fueron adquiridos de Sigma Aldrich, la polisulfona (PS) P-3500 se adquirió de Monsanto y el polivinilalcohol (PVA) de Celanese Chemicals. Las sales cloruro de sodio y cloruro de calcio se adquirieron de Fermont, así como el hexano. El sulfato de magnesio fue adquirido de Productos Químicos Monterrey y el ácido clorhídrico concentrado de Golden Bell. Los sacáridos sucrosa, dextrosa y xilosa (de peso molecular promedio 150.13, 180.20 y 342.30 Da, respectivamente) fueron de Spectrum. Las nanopartículas de ZnO (tamaño ≤ 50 nm) fueron adquiridos de Sigma Aldrich. Todas las sustancias se

utilizaron sin tratamiento de purificación posteriores.

2.2 Preparación de las membranas para NF

Para la fabricación de las membranas para NF, primero se preparó una membrana porosa de PS mediante el método de inversión de fases, de acuerdo como lo reportó Lin y col. (2007). La membrana para NF se preparó mediante el método de polimerización en interfase, sobre la membrana porosa de PS, para esto se prepararon dos soluciones químicas; una solución acuosa conteniendo la piperazina (solución A) y otra solución orgánica conteniendo el 1,3,5 tricloruro tricarbonyl benceno (TMC, por su siglas en inglés) (solución B). Las fórmulas se muestran en la Fig. 3.

La composición de la solución acuosa (solución A) fue: piperazina (0.25 % peso/peso), alcohol polivinílico (0.25 % peso/peso), hidróxido de sodio (0.5 % peso/peso). Esta solución se preparó de la siguiente forma: por cada 250 g de solución A, se pesó 1.25 g de NaOH y se depositó en un matraz de 250 mL, se agregó alrededor de 100 mL de agua y se agitó. Posteriormente se adicionó 0.63 g de PVA, agitando hasta su disolución, se agregó 0.63 g de piperazina y se aforó a 250 mL.

La composición de la solución orgánica (solución B) fue: TMC (1.0 % peso/peso) y hexano. Para prepararla se hizo lo siguiente: por cada 250 mL de solución B se pesó 1.5 g de TMC y se aforó a 250 mL con hexano. La primera de las membranas, denominada Control, se preparó a partir de la solución A y la solución B. En la Fig. 4 se muestra un esquema de la secuencia de la reacción de polimerización en interfase.

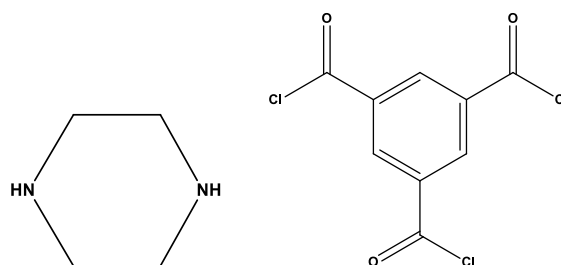


Fig. 3: Estructura de las sustancias utilizadas para la preparación de las membranas para NF: a) piperazina y b) 1,3,5 tricloruro tricarbonyl benceno (TMC).

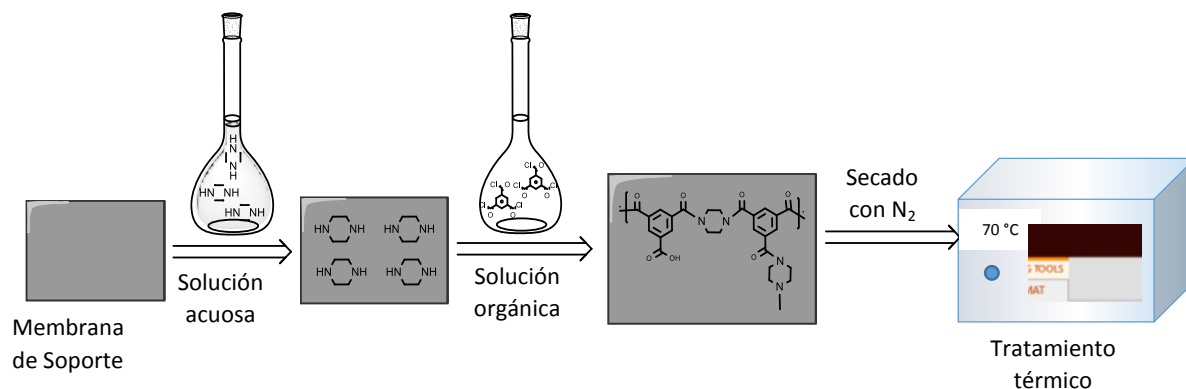


Fig. 4: Proceso de polimerización en interfase.

2.2.1 Membranas dopadas con NP's de ZnO

Para la preparación de las membranas dopadas se procedió de la manera siguiente: una membrana (NF2) se preparó con la solución A y una solución C (solución B + 5 mg de ZnO/100 mL); otra membrana (NF3) se preparó con la solución B y una solución D (solución A + 5 mg de ZnO/100 mL) y la otra membrana (NF4), se preparó con la solución D y solución C. (Puyam y Vinod, 2008). En todos los casos, se utilizó ultrasonido para dispersar las nanopartículas de ZnO.

2.3 Caracterización de las membranas

La formación de la película mediante PI se determinó con espectroscopía de IR (Espectrómetro FT-IR Spectrum 400, PerkinElmer) con dispositivo de reflexión total atenuada (ATR, por sus siglas en inglés). Para determinar el efecto del dopado de las membranas con NP's de ZnO, se realizaron diferentes mediciones, así como diferentes experimentos de remoción de sales disueltas, lo cual puede considerarse una característica particular de la membrana, así como

otras mediciones generales como a continuación se describe:

2.3.1 Permeabilidad

En esta prueba se tomó una sección de la membrana (con un área de filtración de 22.12 cm²) y se colocó en la unidad de caracterización (Fig. 5), la cual está provista de un tanque de almacenamiento al cual está conectada una bomba, misma que alimenta la celda de prueba donde se coloca la membrana a evaluar. Se tienen 2 válvulas para regular la presión y el gasto volumétrico a través de la celda prueba, así como un manómetro para medir dicha presión de operación. Para la membrana de PS, la presión en la celda del sistema se fijó en 275.6 KPa y para las membranas de NF, la presión se fijó en 689 KPa; en ambos casos, se fijó un gasto volumétrico de 3.785 L/min y la muestra (agua desionizada) se recolectó después de 60 s de operación (Pérez-Sicairos, 2007). A partir del volumen recolectado, se calculó el flujo (en mL/min) y se multiplicó por un factor de corrección presión-área de 9.9684 L/m².h.atm, para la membrana de PS, y de 3.9859 L/m².h.atm, para la membrana de NF.

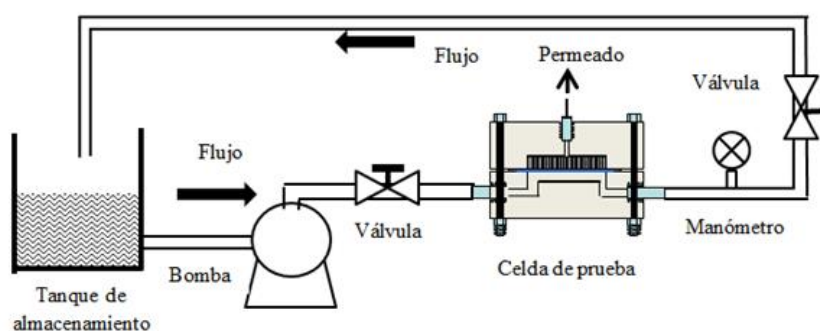


Fig. 5. Diagrama del sistema utilizado para caracterización de membranas.

2.3.2 Determinación del peso molecular límite (MWCO)

Para determinar el MWCO se cortó la membrana en secciones (con un área de filtración de 22.12 cm²). Se colocó una pieza de membrana en la celda de prueba y se filtró a través de esta una solución al 1.0 % en peso de sacáridos (xilosa, dextrosa, sucrosa) a 25 °C, presión de 689 KPa y gasto de 3.785 L/min, recolectando muestras de 1.0 mL y midiendo con un refractómetro el contenido de sacáridos (Pérez-Sicairos, 2007). Para la determinación del peso molecular límite se utilizó el sistema que se muestra en la Fig. 5.

2.3.3 Ángulo de contacto

La determinación de la hidrofiliidad de las superficies de las membranas se realizó a través del ángulo de contacto, el cual se midió en un equipo Dataphysics Instruments GmbH, OCA 15 SEC, a una temperatura de 25 ± 0.5 °C. A cada muestra de membrana se le midió en 5 puntos diferentes. Un ángulo entre 0 a 90° indica que el material tiene cierta afinidad con el agua, para valores menores de 90° mayor es el carácter hidrofílico del material. Para ángulos mayores a 90° el material es más hidrofóbico. (Yuan y Lee, 2013).

2.3.4 Análisis Termogravimétrico (TGA)

La determinación de la estabilidad térmica y contenido de ZnO se realizó mediante un análisis termogravimétrico, en un equipo TGA Q500. Para esta prueba se tomó una muestra de 2 mg de membrana y se colocó dentro en un portamuestra de platino. Las mediciones se realizaron mediante el cambio de peso de la muestra a medida que aumentaba la temperatura, a una velocidad de calentamiento constante de 20 °C/min, en un intervalo de 30 °C hasta 840 °C y bajo atmósfera de nitrógeno.

2.3.5 Densidad de carga en la superficie de la membrana

La determinación de la carga superficial (Veríssimo y col. (2006)), se realizó por el método de potencial Z (con un equipo Anton Paar, SurPASS), ya que este parámetro determina de manera indirecta la carga superficial de diferentes materiales, entre estos la superficie de membranas tanto positiva como negativa, además que ayuda a establecer el punto isoeléctrico y comportamiento a diferentes valores de pH.

Para la determinación de la carga superficial se utiliza 2 secciones de membrana de 2 cm x 1 cm,

que se colocan sobre el soporte de muestra con una cinta doble cara. Posteriormente, se colocan dentro del dispositivo por el cual se hace pasar una solución acuosa de KCl 0.01 M, a la cual se le hace variar el pH (de 3 hasta 10). Para controlar el pH se utilizó una solución de HCl (0.5 N) y una de NaOH (0.5 N). Antes de iniciar la medición, la separación entre las dos muestras fue ajustada a 0.1 mm (conocida como *gap*).

2.3.6 Microscopia electrónica de barrido (SEM)

El análisis de SEM proporciona información de la superficie de la membrana y si se analiza la sección transversal de la membrana, se puede determinar la morfología.

Se colocaron muestras de las membranas (4.0 mm x 4.0 mm) empleando cinta conductora de grafito. Después se depositó una capa delgada de oro en la superficie de la membrana. El recubrimiento con la capa de oro se realizó con un equipo SPI-MODULE Sputter Coater, SPI Supplies, Inc.

Para el análisis de la sección transversal de la membrana, se cortó en secciones de 0.5 cm x 0.5 cm, las cuales se sumergieron en nitrógeno líquido (2 min) y se fracturaron. Posteriormente, se le aplicó una capa de oro. Los datos de SEM se obtuvieron con un microscopio electrónico de barrido TESCAN VEGA3, aplicando 20.0 KV.

2.3.7 Experimentos con membranas de nanofiltración

Una vez caracterizadas las membranas, se procedió a la remoción de diferentes sales. Para esto, se realizaron una serie de experimentos bajo diferentes condiciones que fueron:

2.3.7.1 Efecto de la naturaleza de las sales (MgSO₄, NaCl, Na₂SO₄) y su concentración sobre el porcentaje de su remoción

En estos experimentos se aplicó una presión de 689 KPa, un gasto volumétrico de 3.785 L/min y una temperatura de 25 °C, condiciones que fueron iguales para todos los experimentos. El diagrama del sistema utilizado se muestra en la Fig. 6. Se evaluó la remoción de 3 sales; MgSO₄, NaCl, Na₂SO₄, cada una de ellas en concentraciones de 1000 mg/L, 3000 mg/L y 5000 mg/L. En todos los casos el volumen de la soluciones fue de 10 L. Una vez encendido el equipo de bombeo, se ajustaba el valor deseado

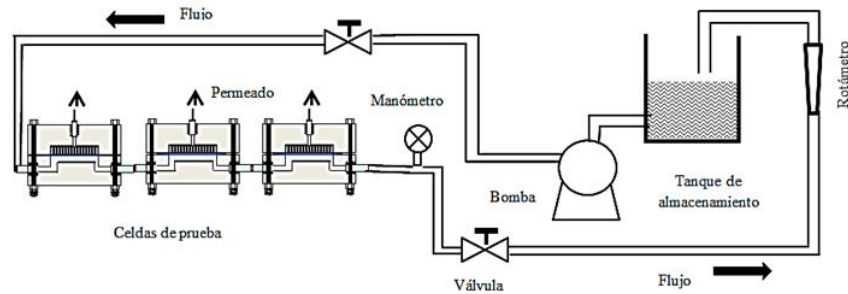


Fig. 6: Diagrama del sistema de 3 celdas utilizado para pruebas de remoción de sales.

de la presión de trabajo y se iniciaba el proceso de filtración. La recolección de muestra se hizo después de 1.5 h de filtración, para permitir el acondicionamiento y estabilización de la membrana. El volumen de muestreo fue de 5 mL tomado cada celda, se determinaba sus conductividades y se regresaban al tanque, para mantener la concentración de sal constante en cada experimento. Una vez medida la conductividad de la muestra, la cual correspondía a una concentración determinada, se procedía a incrementar la concentración de la sal. Este procedimiento se repitió para cada concentración. Posteriormente, una vez concluido el experimento para una sal en particular, se procedía a cambiar de sal; para esto, el sistema se enjuagaba en tres ocasiones para eliminar los rastros de la sal anterior. Acto seguido, se adicionaron los 10 L de solución de la sal determinada, a 1000 mg/L, y se procedió del modo descrito anteriormente. El porcentaje de remoción para cada sal se determinó a partir de la conductividad inicial de la solución y de la conductividad de la muestra permeada, mediante la expresión:

$$\%R = \frac{C_i - C_p}{C_i} \times 100 \quad (1)$$

Donde: %R= porcentaje de rechazo C_i , C_p = conductividad inicial y del permeado, respectivamente.

3 Resultados y discusión

Se prepararon 4 membranas de nanofiltración mediante polimerización en interfase; 1 de control (sin dopar) y 3 dopadas con nanopartículas de ZnO, las cuales se denominaron NF2, NF3 y NF4. Las membranas de NF se prepararon sobre una membrana porosa de polisulfona, de la cual solo se determinó su permeabilidad.

Tabla 1. Señales de infrarrojo de la membrana de NF Control.

Señales	Grupo característico
1620 cm^{-1}	Estiramiento del grupo -C=O de la amida disustituida
3058 cm^{-1}	Grupo amida disustituida -CO-N=
3420 cm^{-1}	Señal del -OH del grupo carboxílico de aquellos que no polimerizaron en amida

La formación de la película de poliamida se determinó mediante análisis de FT-IR de la membrana Control, los resultados de las señales más importantes se muestran en la Tabla 1, correspondiendo a la señal del grupo amida (en 3058 cm^{-1}), así como a la señal del carbonilo de la amida (en 1620 cm^{-1}).

La caracterización de las membranas de NF se discute a continuación.

En la Tabla 2 se pueden observar los resultados obtenidos de flujo de permeabilidad, así como los resultados del peso molecular límite. Todas las membranas de NF presentan una permeabilidad menor que el de la membrana de soporte, lo cual indica un cambio en la superficie debido a la película de poliamida. La membrana de control presenta un valor de permeabilidad ligeramente mayor a las membranas dopadas, lo cual se relaciona con dos aspectos; por un lado, al dopar las membranas se generan menos poros en la película debido a la presencia de las NP's, las cuales ocupan espacios en la superficie y en los propios poros, y por otra parte, la porosidad de las NP's de ZnO, lo cual puede reducir la velocidad de transporte de agua a través de la película dopada. De acuerdo con los resultados del MWCO, estos sugieren que la membrana de control presenta una distribución de tamaño de poro mayor, lo cual favorece tasas de permeado mayores.

Tabla 2. Valores de permeabilidad y del peso molecular límite de las membranas de NF.

Membranas	Espesores (mm)		Permeabilidad (L/m ² .h.atm)	MWCO (Da)
	Total	Película		
Soporte (PS)	—	—	1072.800	—
Control	0.174	0.095	2.045	≥342.3
NF2	0.186	0.112	1.764	150.13 - 180.20
NF3	0.182	0.111	1.839	180.20 - 342.29
NF4	0.189	0.120	1.760	150.13 - 180.20

Tabla 3. Mediciones de los ángulos de contacto de las distintas membranas.

Membrana	Punto					Promedio	Desv. Estándar
	1	2	3	4	5		
Control	31.2	36.0	37.6	30.0	28.2	32.60	4.00
NF2	17.4	24.8	17.3	18.3	23.9	20.34	3.69
NF3	21.4	21.8	25.1	18.6	22.1	21.80	2.07
NF4	13.8	9.2	9.8	9.8	10.5	10.62	1.84

Los valores de MWCO para la membrana NF2 y NF4 son congruentes con sus valores de permeabilidad, siendo prácticamente iguales. Respecto a los espesores, la tendencia esperada es que a menor espesor mayor permeabilidad, lo cual es congruente para la membrana de control, siendo la más delgada. Sin embargo, con las películas dopadas esta tendencia no es del todo congruente, particularmente para la membrana NF4, la cual es la más gruesa y presenta una permeabilidad prácticamente igual al de la membrana NF2. Este incremento en el espesor se atribuye a que esta membrana NF4 es la que tiene más NP's de ZnO en la estructura, debido al método de preparación, mismas que contribuyen en el espesor y, por lo tanto, en la disminución de la permeabilidad y del MWCO.

Las membranas de NF dopadas con nanopartículas de ZnO presentan una disminución de su ángulo de contacto (Tabla 3). La membrana control presenta el mayor ángulo de contacto y la adición de nanopartículas de ZnO favorece la disminución del ángulo de contacto, debido al carácter hidrofílico de las NP's que promueve una mayor atracción sobre la gota de agua utilizada durante la medición del ángulo de contacto, este resultado es congruente con los reportado por Leo y col. (2012). Por otra parte, el menor ángulo de contacto se observa para la membrana NF4, que es la que contiene mayor cantidad de nanopartículas en su preparación, lo cual favorece la atracción sobre la gota de agua, además se considera que la mayor cantidad de NP's en la película de poliamida provee de mayor rugosidad, afectando la tensión superficial de la gota de agua, haciendo

que esta tienda a adherirse sobre la superficie, disminuyendo su ángulo de contacto.

La membrana control presenta el mayor ángulo de contacto, lo que indica un carácter más hidrofóbico en comparación con las membranas que presentan las nanopartículas de ZnO. Al adicionar las nanopartículas se favorece la disminución del ángulo de contacto de la superficie de las membranas, es decir, se vuelven más hidrofílicas, esto debido al carácter hidrofílico de las NP's que promueve una mayor atracción sobre la gota de agua utilizada durante la medición del ángulo de contacto, este resultado es congruente con los reportado por Leo y col. (2012), además se considera que la presencia de NP's en la película de poliamida provee de mayor rugosidad, afectando la tensión superficial de la gota de agua utilizada en la técnica analítica, haciendo que esta tienda a adherirse sobre la superficie, disminuyendo de esta manera el ángulo de contacto. Por otra parte, la membrana que presentó el menor ángulo de contacto fue la membrana NF4, la cual contiene mayor cantidad de nanopartículas en su preparación, el orden del contenido de NP's fueron NF4 > NF2 > NF3, este orden es inverso al ángulo de contacto obtenido, por lo que se puede decir que el contenido de las NP's afecta directamente el ángulo de contacto.

Se realizó un análisis termogravimétrico para determinar la estabilidad térmica de las membranas y evidenciar la presencia de las nanopartículas en las mismas. Los resultados de TGA (Fig. 7) muestran tendencias similares en las curvas de descomposición de las membranas de NF. Se tuvo un mayor porcentaje

de residuos en las membranas dopadas respecto a la Control, lo cual se debe a la presencia de las NP's y a la secuencia de preparación mediante PI.

En los termogramas de la Fig. 7 se puede apreciar 3 pérdidas en peso, la primera que corresponde a la pérdida de humedad en las membranas, la cual inicia alrededor de los 80 °C y concluye a los 150 °C, está perdida no es mayor del 1 % en peso, para todos los casos. Por otra parte, la descomposición de la membrana polimérica inicia en 440 °C, con una curva que indica que la descomposición en múltiples etapas, sin embargo los productos intermedios no son estables, la mayor pérdida en peso de esta etapa se debe al material soporte (polisulfona), las pequeñas pérdidas en peso que se ven por encima de los 650 °C y que termina a los 740 °C, se deben a la descomposición de la capa de poliamida, siendo desplazada hasta los 780 °C para la membrana 4. Se puede apreciar un porcentaje mayor de pérdida de peso de la membrana Control, en tanto que la NF4 presenta el porcentaje menor de todas las membranas.

Se realizó el análisis DTA de las curvas de TGA para establecer los parámetros como temperatura máxima de descomposición, así como los porcentajes de pérdida en peso por etapa (Fig. 8). Las curvas DTA muestran dos picos de temperatura máxima de descomposición, uno hacia los 530 °C y el otro en 600 °C, los cuales varían ligeramente en las membranas dopadas (Tabla 4). Las membranas NF2 y NF4 presentan un pico muy pequeño hacia los 692 °C, aquí se sugiere que al agregar las NP's en la fase orgánica estas pueden impregnarse mejor con la solución del TMC en hexano, y que después de la PI, algo del polímero pueda quedar ocluido dentro de las NP's y esto implica una mayor temperatura para degradarse térmicamente. Además, se observó una ligera variación en las

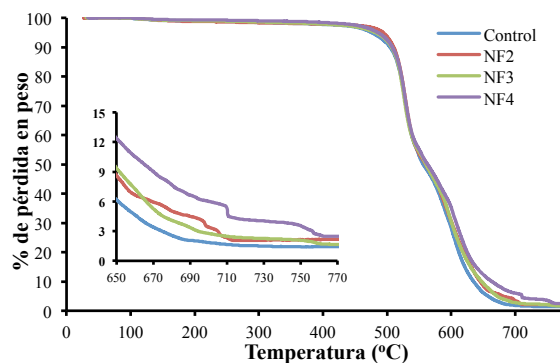


Fig. 7: Diagramas de TGA de las membranas para NF.

temperaturas máximas del segundo pico de las membranas dopadas, sugiriendo que la presencia de NP's tiende a interrumpir la extensión de la polimerización, aunque no es aspecto concluyente.

Se observan diferencias en el porcentaje residual, siendo el valor menor para la membrana Control con 1.710% y porcentajes mayores para todas las membranas dopadas; 2.293%, 1.929% y 2.605%, para NF2, NF3 y NF4, respectivamente. No obstante, no todo el porcentaje se atribuye a la presencia de las NP's, puesto que en la membrana Control se tiene un porcentaje de residuos de alrededor del 1.71%, lo cual se puede relacionar, entre otras cosas, con residuos del NaOH que se utilizó en la preparación de las soluciones acuosas y posiblemente la adsorción de gases de descomposición (por ejemplo compuestos con S de la membrana de PS) sobre el crisol de Pt. Por otra parte, de las membranas dopadas, la NF2 y NF4 presentaron mayores porcentajes de residuos, esto puede estar relacionado con el método de síntesis, pues ambas membranas coinciden con la aplicación de las NP's en fase orgánica como etapa final, lo cual puede favorecer mayor contenido de NP's después del escurrimiento de las soluciones para detener la reacción de PI. Los resultados de los porcentajes de pérdida, así como el porcentaje remanente se muestran en la Tabla 4.

La carga superficial de las membranas se determinó mediante análisis de potencial Z (PZ), en la Fig. 9 se muestran los resultados obtenidos. Además del PZ, la Fig. 9 muestra el punto isoeléctrico para 2 de las membranas. La membrana control (sin dopar) presentó el PZ más negativo, en tanto que la membrana NF4 presenta el PZ menos negativo. Para un pH~6 (valor de pH correspondiente a los experimentos de remoción de sales), los valores de PZ fueron -44, -34, -39 y -29 mV, para las membranas de NF control, NF2, NF3 y NF4, respectivamente. Por otra parte, la membrana Control presentó su punto isoeléctrico a un pH de 3.2, en tanto que la membrana NF2 a un pH de 3.8, aproximadamente. Las membranas NF3 y NF4 no presentaron su punto isoeléctrico en el intervalo de pH evaluado, no obstante, extrapolando la curva de la línea de PZ, podría estimarse que el valor de pH sería aproximadamente de 3 para ambos casos. De acuerdo con este parámetro, que aporta información sobre la carga eléctrica en la superficie debido al comportamiento químico bajo diferentes condiciones de pH, la membrana control presenta un PZ más negativo, debido a una mayor cantidad de grupos carboxílicos formados durante la reacción de polimerización.

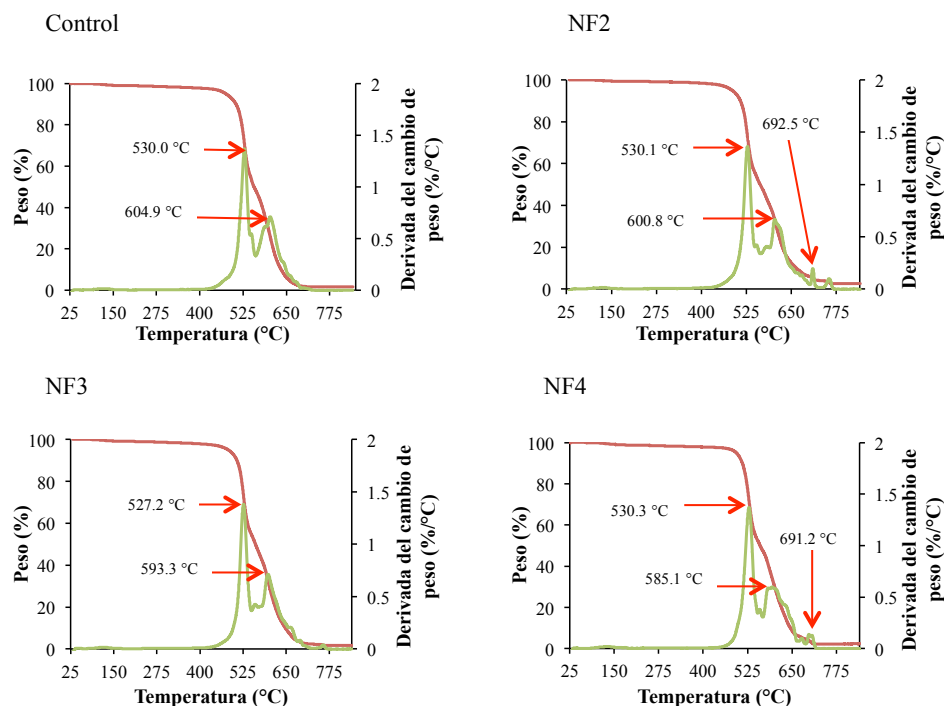


Fig. 8. Diagramas de DTA de las membranas para NF.

Tabla 4. Resultados de TGA de membranas compuestas.

Muestra (mg)	T_i (°C)	T_f (°C)	T_{max} (°C)	Pérdida de masa (%)	Residuo (%)
Control (2.063)	430	725	530 - 605	97.52	1.710
NF2 (2.042)	430	775	530 - 601	97.49	2.293
NF3 (2.096)	430	735	527 - 593	96.77	1.929
NF4 (2.103)	430	780	530 - 586	96.81	2.605

Estos grupos carboxílicos dotan a las membranas de mayor capacidad para remover iones, ya que además de la remoción por tamaño de poro, son capaces de remover por fuerzas de repulsión electrostática (efecto Donnan). No obstante, las membranas NF2 y NF4 presentan el PZ menos negativo, lo cual se debe a la presencia de las NP's de ZnO sobre la superficie.

La estructura de las membranas se analizó mediante Microscopía Electrónica de Barrido (Fig. 10 y Fig. 11). Se analizó la superficie y la sección transversal, donde las micrografías revelan una superficie con muchas imperfecciones (Fig. 10) y, en algunos casos, es posible ver la formación de agregados de nanopartículas de ZnO. Se observa cómo cambia el aspecto de la superficie a medida que cambia el método de dopado. Por ejemplo en la figs. 10b y 10d, es posible apreciar las nanopartículas de ZnO

expuestas en la superficie, en tanto que en las figs. 10a y 10c no se aprecian, esto es congruente con el método de preparación, donde en las membranas NF2 y NF4 se empleó el dopado en la solución orgánica, siendo esta la última que se aplica al final durante la polimerización en interfase. Por otra parte, es posible apreciar que en la membrana NF4 hay mayor cantidad de NP's expuestas, lo cual es congruente con los valores de ángulo de contacto y del PZ determinados.

Por otra parte, la Fig. 11 revela la sección transversal de las membranas, donde es posible observar, en todos los casos, una estructura muy porosa con una delgada película densa en la superficie. Esta última corresponde a la capa selectiva de poliamida, de acuerdo con los resultados del IR. También se puede observar cómo cambia el aspecto de la superficie debido a la presencia de las NP's, aparentemente se torna más rugosa.

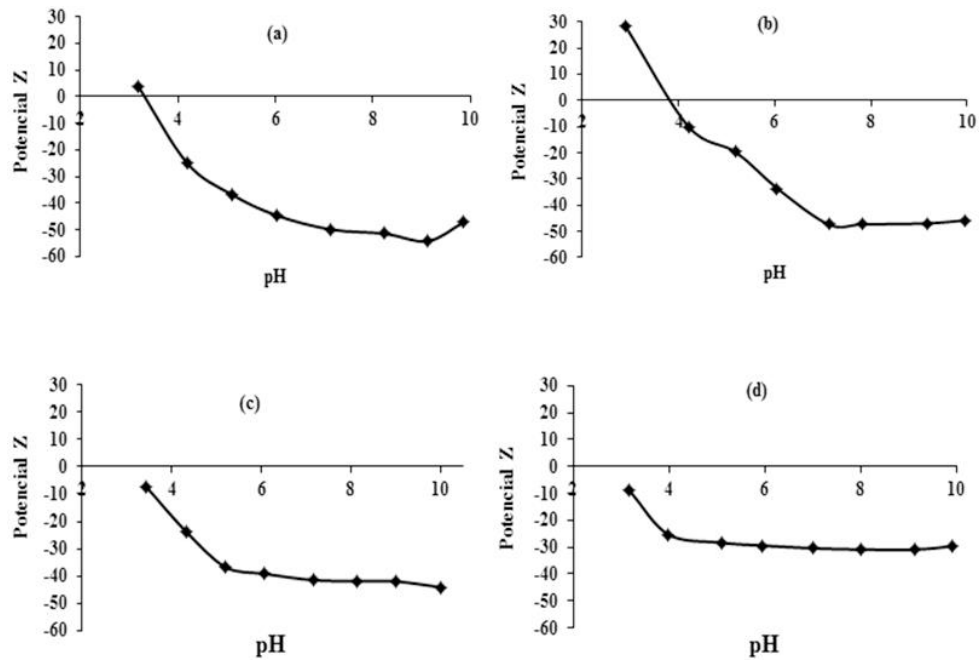


Fig. 9. Potencial Z de las membranas de nanofiltración: (a) Control, (b) NF2, (c) NF3 y (d) NF4.

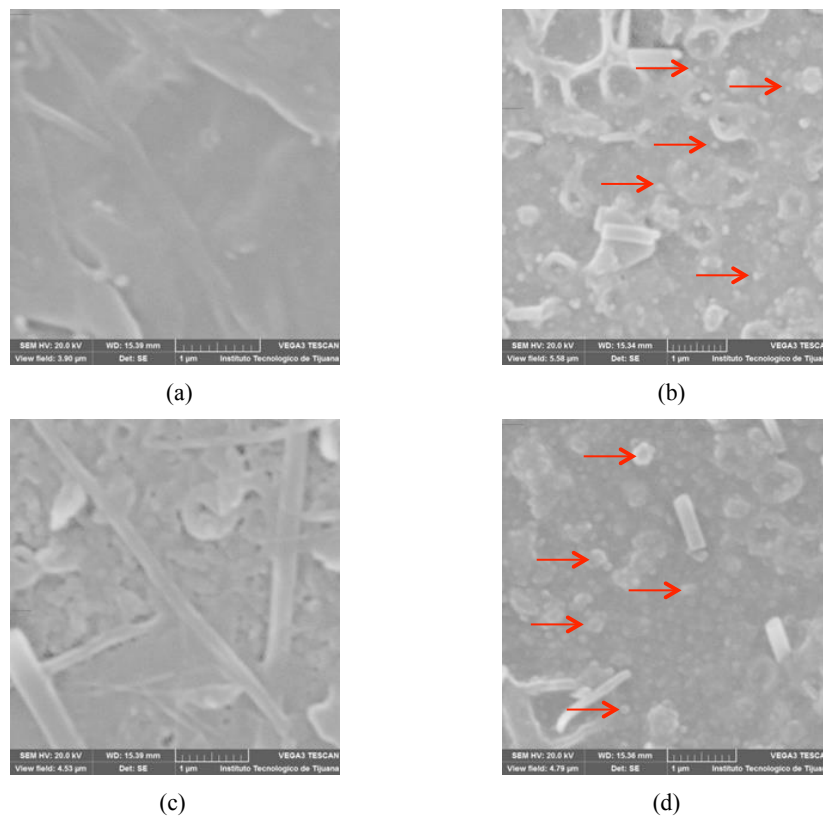


Fig. 10. Micrografías de la superficie de membranas: (a) Control, (b) NF2, (c) NF3 y (d) NF4. Escala 1 micra, 20 KV y 43,000x.

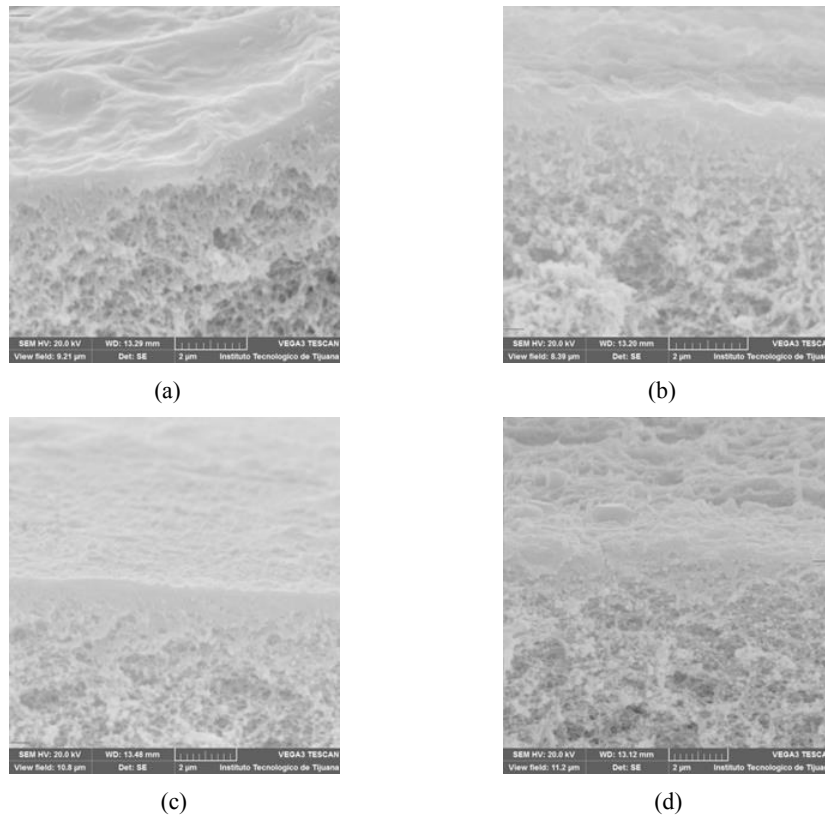


Fig. 11. Micrografías del corte transversal de membranas: (a) Control, (b) NF2, (c) NF3 y (d) NF4. Escala 2 micras, 20 KV y 25,000x.

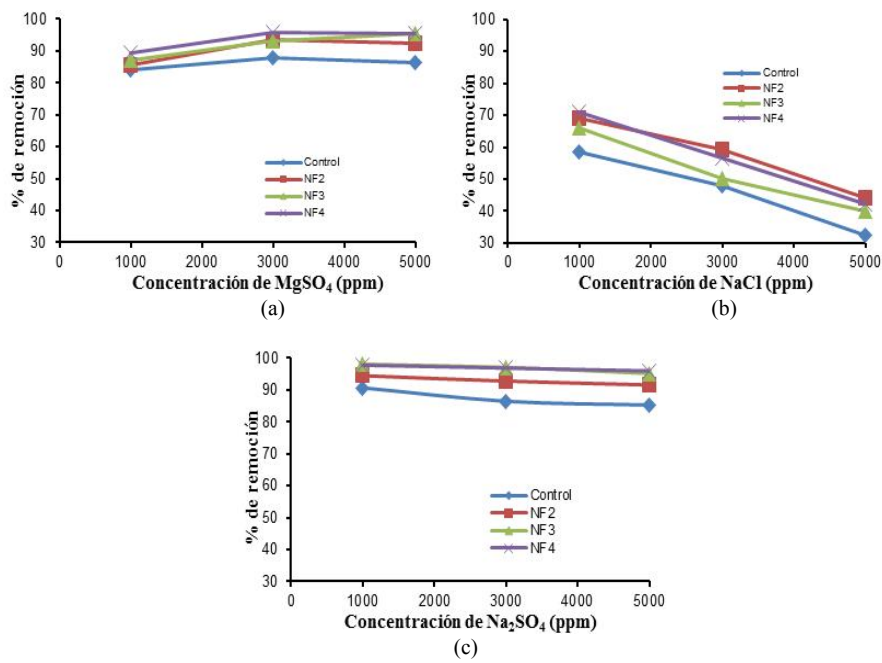


Fig. 12. Porcentajes de remoción de sales en diferentes concentraciones: a) MgSO₄, b) NaCl y c) Na₂SO₄.

En la Fig. 12 se presentan los porcentajes de remoción de sales ($MgSO_4$, $NaCl$ y Na_2SO_4) en diferentes concentraciones (1000, 3000 y 5000 ppm). De acuerdo con los resultados, se puede generalizar que la presencia de nanopartículas de ZnO en la estructura de las membranas favorece la remoción de sales, en todos los casos, las membranas dopadas presentaron porcentajes mayores de remoción respecto a la membrana control. En la Fig. 12a se puede observar que las membranas dopadas lograron remover sulfato de magnesio en mayor porcentaje que la membrana control, con un intervalo del 84 al 97 % de remoción de $MgSO_4$, la membrana NF4 (dopada con NP's de ZnO en ambas soluciones de monómeros) mostró los mayores porcentajes de remoción. En la Fig. 12b se muestran los resultados de la remoción de cloruro de sodio. Como se esperaba, los porcentajes de remoción para esta sal son menores que para las otras sales debido a los radios iónicos en solución del Na^+ y el Cl^- , siendo más pequeños que el de los iones de las otras sales, así como la carga eléctrica (siendo iones monovalentes), para los cuales las membranas de NF son menos eficientes en remover. En este caso, las membranas NF2 y NF4 fueron las que presentaron mayores porcentajes de remoción. Este resultado es congruente con el permeabilidad y el MWCO, ya que son las membranas con distribución de menor tamaño de poro, por lo que para el $NaCl$ juega un papel más importante la remoción mediante el impedimento estérico de la película de poliamida. Desde la perspectiva del valor de PZ, la membrana control debería presentar los mayores porcentajes de remoción para las distintas sales, no obstante, para esta membrana tiene un efecto más importante la distribución de tamaño de poro, siendo esta membrana la que tiene mayor tamaño de poro, lo cual disminuye la capacidad de remoción por exclusión de Donnan debido al PZ. En la Fig. 12c se pueden observar los resultados de la remoción de sulfato de sodio, donde las membranas dopadas lograron remover mayor porcentaje que la membrana control, con un intervalo del 85 al 98 %, al igual que con el sulfato de magnesio, la membrana NF4 mostró los mayores porcentajes de remoción. Para el caso de las sales con iones sulfato, las membranas 3 y 4 alcanzaron los mayores porcentajes de remoción, aunque se esperaría que la membrana 2 removiera en mayor porcentaje que la NF3, puesto que presenta menor permeabilidad y menor MWCO, no obstante los resultados no lo indican así. Una posible explicación es que la membrana NF3 tiene un PZ más negativo que la NF2, por lo que el efecto de repulsión electrostática

es mayor hacia los iones sulfato, lo cual explica los resultados.

Conclusiones

Se prepararon cuatro membranas de nanofiltración diferentes (Control, NF2, NF3 y NF4), 3 de estas dopadas con nanopartículas de ZnO (NF2, NF3 y NF4), variando la composición de las soluciones de monómeros durante el proceso de fabricación.

La presencia de las NP's de ZnO modificó las propiedades y características de las membranas. La membrana Control es más delgada, tiene una permeabilidad mayor y, de acuerdo con el MWCO, tiene un tamaño de poro mayor. Por otra parte, la membrana NF4 fabricada con NP's de ZnO en ambas soluciones monoméricas, es la más gruesa, con el valor de flujo de permeado menor y con el tamaño de poro menor.

La presencia de las NP's de ZnO en la superficie de las membranas NF2 y NF4, en las cuales se adicionó las NP's de ZnO en la solución orgánica, afectó los ángulos de contacto de las superficies debido al carácter hidrofílico de las NP's, estos resultados son congruentes con los reportados por Balta y col. (2012). Estas dos membranas presentan valores de ángulos de contacto menores, lo cual sugiere son más hidrofílicas; no obstante, en el caso de la membrana NF4, además se considera que la presencia de las NP's incrementa la rugosidad de la superficie, aunque no fue medida, lo cual podría afectar el ángulo de la gota de agua durante la medición del ángulo de contacto, con una tendencia a disminuirlo.

Los resultados de TGA muestran tendencias similares en las curvas de descomposición de las membranas de NF. Las membranas dopadas presentaron mayores porcentajes de residuo, debido a las NP's, oscilando de 1.9% a 2.6%. De estas, la NF4 presentó el mayor porcentaje (2.605 %), lo cual es consistente con las condiciones de síntesis en cuanto al contenido de NP's.

La secuencia de dopado afecta el contenido de sólidos residuales, donde las membranas en las que se aplicó las NP's en fase orgánica como etapa final, presentaron mayor contenido de NP's debido a una mayor cantidad de NP's después de detener la PI.

Las curvas DTA muestran un pico pequeño hacia los 692 °C para las membranas NF2 y NF4, posiblemente se forme polímero dentro de las NP's, lo cual requiera una mayor temperatura para descomponerse.

El potencial Z de las superficies de las membranas varió respecto al contenido de NP's en las películas de poliamida. Las membranas Control y NF3 presentaron los valores de PZ más negativos, lo cual es congruente con la composición de la superficie de la película polimérica, siendo las que no presentaron nanopartículas expuestas, sino una película más uniforme, con más grupos carboxílicos disponibles, lo que explica su valor de PZ más negativo.

Las micrografías SEM revelan una sección transversal porosa y una capa densa en la superficie. Es posible apreciar la formación de agregados de nanopartículas en algunas zonas de la película de poliamida. Asimismo, la superficie muestra cambios a medida que se adicionan las NP's en la soluciones de reacción. El método de preparación determina la distribución de la NP's, quedando expuestas cuando la adición se realiza en la solución orgánica. Todos estos factores contribuyen al comportamiento de las membranas durante el proceso de nanofiltración.

La presencia de las nanopartículas de ZnO en las películas de NF incrementó, en todos los casos, la capacidad de rechazo de diferentes sales, presentando mayor capacidad para sales con iones divalentes que para los monovalentes, lo cual es congruente con lo reportado para estos materiales. Se logró remover hasta un 97.8% para Na₂SO₄, un 95.3% para MgSO₄ y un 71.1% para NaCl. Por lo que este método de dopado es adecuado para la preparación de membranas con mejores propiedades considerando aplicaciones en remoción de sales.

Referencias

- Balta, S., Sotto, A., Luis, P., Benea, L., Van der Bruggen, B., Kim, J. (2012). A new outlook on membrane enhancement with nanoparticles: The alternative of ZnO. *Journal of Membrane Science* 389, 155-161.
- Cadotte, J., Forester, E. F., Kim, M., R. Petersen, J. y Stocker, T. (1988). Nanofiltration membranes broaden the use of membrane separation technology. *Desalination* 70, 77-88.
- Chowdhury, G., Mutsuura, T. y Sourirajan, S. (1994). A study of reverse osmosis separation and permeation rate for sulfonated poly(2,6-dimethyl⁻¹,4-phenylene oxide) membranes in different cationic forms. *Journal of Applied Polymer Science* 51, 1071-1075.
- Frank, M., Bargeman, G., Zwijnenburg, A. y Wessling, M. (2001). Capillary hollow fiber nanofiltration membranes. *Separation and Purification Technology* 22-23, 499-506.
- Gotoh, T., Iguchi, H. y Kikuchi, K. I. (2004). Separation of glutathione and its related amino acids by nanofiltration. *Biochemical Engineering Journal* 19, 165-170.
- Hamza, A., Chowdhury, G., Mutsuura, T. y Sourirajan, S. (1995). Study of reverse osmosis separation and permeation rate for sulfonated poly(2,6-dimethyl⁻¹,4-phenylene oxide) membranes of different ion exchange capacities. *Journal of Applied Polymer Science* 58, 613-620.
- Hu, W., Chen, S., Zhou, B. y Wang, H. (2010). Facile synthesis of ZnO nanoparticles based on bacterial cellulose. *Materials Science and Engineering B* 170, 88-92.
- Jeong, B. H., Hoek, E. M. V., Yan, Y., Subramani, A., Huang, X., Hurwitz, G., Ghosh, A. K. y Jawor, A. (2007). Interfacial polymerization of thin film nanocomposites: A new concept for reverse osmosis membranes. *Journal of Membrane Science* 294, 1-7.
- Jiménez-Solomon, M. F., Bhole, Y., y Livingston, A. G. (2012). High flux membranes for organic solvent nanofiltration (OSN)-Interfacial polymerization with solvent activation. *Journal of Membrane Science* 423-424, 371-382.
- Judeinstein, P., Sanchez, C. (1996). Hybrid organic-inorganic materials: a land of multidisciplinary. *Journal of Materials Chemistry* 6, 511-525.
- Kim, K., Chowdhury, G. y Matsuura, T. (2000). Low pressure reverse osmosis performances of sulfonated poly(2,6-dimethyl⁻¹,4-phenylene oxide) thin film composite membranes: effect of coating conditions and molecular weight of polymer. *Journal of Membrane Science* 179, 43-52.
- Kim, J., y Van der Bruggen, B. (2010). The use of nanoparticles in polymeric and ceramic membrane structures: review of manufacturing procedures and performance improvement for water treatment. *Environmental Pollution* 158, 2335-2349.

- Lee, Y. K., Won, Y. J., Yoo, J. H., Ahn, K. H. y Lee C. H. (2013). Flow analysis and fouling on the patterned membrane surface. *Journal of Membrane Science* 427, 320-325.
- Leo, C. P., Cathie Lee, W. P. y Mohammad, A. W., (2012). Polysulfone membranes blended with ZnO nanoparticles for reducing fouling by oleic acid. *Separation and Purification Technology* 89, 51-56.
- Lin, S. W., Pérez-Sicairos, S. y Félix-Navarro, R. M. (2007). Preparation, Characterization and Salt Rejection of Negatively Charged Polyamide Nanofiltration Membranes. *Journal of the Mexican Chemical Society* 51, 129-135.
- Liu, Y. L., Yu, C. H. y Lai, J. Y. (2008). Poly(tetrafluoroethylene)/polyamide thin-film composite membranes via interfacial polymerization for pervaporation dehydration on an isopropanol aqueous solution. *Journal of Membrane Science* 315, 106-115.
- Mansourpanah, Y., Madaeni, S. S., Rahimpour, A. (2009). Fabrication and development of interfacial polymerized thin-film composite nanofiltration membrane using different surfactants in organic phase; study of morphology and performance. *Journal of Membrane Science* 343, 219-228.
- Novak, B. M. (1993) Hybrid Nanocomposite Materials-between inorganic glasses and organic polymers. *Advanced Materials* 5, 422-433.
- Ozaki, H. y Li, H. (2002). Rejection of organic compounds by ultra-lowpressure reverse osmosis membrane. *Water Research* 36, 123-130.
- Pérez Sicairos, S. (2007). Remoción de arsénico de agua pobre en oxígeno disuelto, contaminada con As (III), vía un sistema de electro-flujo cruzado de membranas de nanofiltración. Tesis de Doctorado en Ciencias en Química, Instituto Tecnológico de Tijuana, Centro de Graduados e Investigación en Química, Tijuana, B. C., México.
- Puyam S. S. y Vinod K. A. (2008). Characterization of physical structure of silica nanoparticles encapsulated in polymeric structure of polyamide films. *Journal of Colloid and Interface Science* 326, 176-185.
- Raman, L. P., Cheryan, M. y Rajagopalan, N. (1994). Consider nanofiltration for membrane separations. *Chemical Engineering Progress* 90, 68-74.
- Veríssimo, S.; Peinemann, V. K.; Bordado, J. (2006). Influence of the diamine structure on the nanofiltration performance, surface morphology and surface charge of the composite polyamide membranes. *Journal of Membrane Science* 279, 266-275.
- Wei, J., Liu, X., Qiu, C., Wang, R. y Tang, C. Y. (2011). Influence of monomer concentrations on the performance of polyamide-based thin film composite forward osmosis membranes. *Journal of Membrane Science* 381, 110-117.
- Yuan, Y., Lee, T.R. (2013). Contact Angle and Wetting Properties. En: *Surface Science Techniques*, (G. Bracco, B. Holst, eds.), Pp.3-4. Springer, Berlin.