

# XI CONGRESO ANUAL

MEMORIAS DEL CONGRESO DE LA  
SOCIEDAD MEXICANA DE CIENCIA Y  
TECNOLOGÍA DE MEMBRANAS

ISSN:2395-8650



CONSEJO ZACATECANO DE  
CIENCIA, TECNOLOGÍA  
E INNOVACIÓN  
ESTADO DE ZACATECAS



## DIRECTORIO

### UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE ZACATECAS

Dr. Rubén de Jesús Ibarra Reyes

***Rector***

Dr. Angel Román Gutierrez

***Secretario General***

Dr. Carlos Francisco Bautista Capetillo

***Coordinador de la Investigación y Posgrado***

Dra. María Argelia López Luna

***Directora de la Unidad Académica de Ciencias Químicas***

Dr. Hammurabi Gamboa Rosales

***Director General de Consejo Zacatecano de Ciencia y Tecnología***

Dr. Sergio Miguel Durón Torres

M.en C. Beatriz Ivone Rojas de Soto

M. en C. Jairo Daniel Lozano López

M en C. Arturo Salomón Quiñonez Carrillo

***Editores***

Karina Salas Muñoz

***Diseño de la portada***

## Comité Directivo SMCyTM

- ▶ Dra. Janet Ledesma García (UAQ). *Presidente*
- ▶ Dr. Walter Noé Velázquez Arjona (CIDETEQ). *Vicepresidente*
- ▶ Dra. Minerva Guerra Balcázar (UAQ). *Tesorera*
- ▶ Dr. Sergio Miguel Durón Torres (UAZ). *Secretario de Eventos*
- ▶ Dra. Sandra V. Rivas Gándara (UQA). *Secretario de Difusión*
- ▶ Dra. María Ortencia González Díaz (CICY). *Secretario de Difusión*

## Comité Organizador UAZ

- ▶ Dr. Sergio Miguel Durón Torres, *Presidente*
- ▶ Dra. Araceli Sánchez Martínez. *Secretaria*
- ▶ Dra. Marisol Galván Valencia. *Tesorera*
- ▶ Dra. Ismailia Leilani Escalante García. *Coordinación Científica*
- ▶ M. en C. Beariz Ivone Rojas de Soto. *Eventos Sociales*
- ▶ M. en C. Jairo Daniel Lozano. *Logística*
- ▶ M en C. Arturo Salomón Quiñonez Carrillo. *Logística*
- ▶ I.Q. Gerardo Vega Amaya. *Logística*

## Comité Organizador SMCyTM

- ▶ Dr. Walter Noé Velázquez Arjona (CIDETEQ). *Presidente*
- ▶ Dra. Minerva Guerra Balcázar (UAQ). *Vicepresidenta*
- ▶ Dra. Alejandra Álvarez López (UAQ). *Secretaria General*
- ▶ Dr. Luis Gerardo Arriaga (CIDETEQ). *Coordinador de Conferencias Plenarias*
- ▶ Dra. Janet Ledesma García (UAQ). *Coordinadora del Comité Científico y Temáticas Científicas*
- ▶ Dra. Mayra Polett Gurrola (IT Chetumal). *Coordinadora de Protocolo*
- ▶ Dra. Sandra Rivas Gándara (UAQ). *Coordinadora Financiera*
- ▶ Dr. Eduardo Arturo Elizalde Peña (UAQ). *Coordinador de Actos Sociales*

## Comité Científico

- ▶ Araceli Sánchez Martínez (*Universidad Autónoma de Zacatecas*)
- ▶ Ismailia Leilani Escalante García (*Universidad Autónoma de Zacatecas*)
- ▶ Janet Ledesma García (*Universidad Autónoma de Querétaro*)
- ▶ Juan Manuel García González (*Universidad Autónoma de Zacatecas*)
- ▶ Marisol Galván Valencia (*Universidad Autónoma de Zacatecas*)
- ▶ Mayra Polett Gurrola (*Instituto Tecnológico de Chetumal*)
- ▶ Nicté Julieta Pérez Viramontes (*Instituto Politécnico Nacional, León Gto.*)
- ▶ Ricardo Escalona Villalpando (*Universidad Autónoma de Querétaro*)
- ▶ Salvador Jaime Ferrer (*CLATEC*)
- ▶ Sergio M. Durón Torres (*Universidad Autónoma de Zacatecas*)
- ▶ Verónica Ávila Vázquez (*Instituto Politécnico Nacional, Zacatecas*)
- ▶ Walter Noé Velázquez Arjona (*CIDETEQ*)



## El XI Congreso Nacional de la Sociedad Mexicana de Ciencia y Tecnología de Membranas fue auspiciado por las Instituciones:



Laboratorio  
Nacional de  
Micro y Nano  
Fluídica





## MENSAJE COMITÉ ORGANIZADOR

El XI Congreso Anual de la Sociedad Mexicana de Ciencia y Tecnología de Membranas se desarrolla en un escenario local y mundial de intenso cambio y conflicto. Inmerso en un ambiente de modificaciones sociales, económicas y políticas, el par ciencia-tecnología se adecua actualmente después de una pandemia que sacudió fuertemente al planeta, que aunado al severo impacto climático y poblacional que la misma humanidad ha propiciado, requiere de nuevos paradigmas para satisfacer las necesidades mundiales.

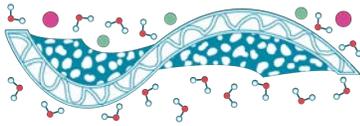
La ciencia y tecnología de membranas, no escapa de esa influencia y se está renovando en sus temáticas de estudio y aplicación para adaptarse a la dinámica actual y cumplir con sus funciones científica y social, aportando así elementos de transformación. Basta con explorar brevemente las publicaciones recientes del área para reconocer la gran diversidad de tendencias en investigación y desarrollo que están relacionadas con soluciones a la problemática actual. Así, los estudios relacionados con: eliminación de contaminantes, separación de gases y extracción de compuestos químicos de interés, aislamiento y eliminación de patógenos, desarrollo de celdas electroquímicas de Li, celdas de combustible y aprovechamiento de fuentes alternas, purificación de agua y membranas quirúrgicas biocompatibles; son sólo una muestra del extenso campo de aplicación de las membranas.

En nuestro país, la investigación sobre membranas no se queda atrás y los trabajos que se presentan en el XI Congreso Anual dan cuenta de la contribución científica y tecnológica nacional a esta importante área de estudio.

La Universidad Autónoma de Zacatecas, el Consejo Zacatecano de Ciencia Tecnología y la Sociedad Mexicana de Membranas han reunido esfuerzos para realizar de manera conjunta la onceava versión de este importante evento que se lleva a cabo en la icónica Ciudad de Zacatecas. Cursos cortos, conferencias Magistrales, trabajos libres, discusión e intercambio de opiniones; serán las vías de participación para conocer los últimos avances mexicanos e internacionales sobre membranas y estamos seguros que académicos, investigadores, estudiantes y entusiastas compartiremos del 17 al 19 de octubre, nuestras experiencias que servirán como generadores de nuevas ideas de investigación y ampliarán las perspectivas de aplicación de las membranas en la tecnología y en las ciencias de la vida.

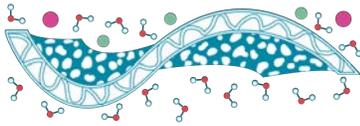
Sean bienvenidos al XI Congreso de la Sociedad Mexicana de Membranas, disfruten participativamente de este ya tradicional evento académico-científico, gocen de la convivencia y deseamos se vean cumplidas todas sus expectativas.

**Dr. Sergio Miguel Durón Torres**  
**Presidente del Comité Organizador**



## Índice

<b>Membranas estímulo sensibles para liberación controlada de fármacos .....</b>	<b>4</b>
C.Alvarez-Lorenzo <sup>1</sup> , Angel Concheiro <sup>1</sup> , E. Bucio <sup>2,*</sup>	
<b>Películas antimicrobianas de polietilenteraftalato mediante injerto de cadenas poliméricas de quitosano y nanopartículas de plata .....</b>	<b>6</b>
G.G. Flores-Rojas <sup>1</sup> , F. Lopez-Saucedo <sup>2</sup> , R. Vera-Graziano <sup>3</sup> , E. Mendizabal <sup>1</sup> , E. Bucio <sup>2</sup>	
<b>Polypropylene modified films for pH-controlled vancomycin delivery .....</b>	<b>15</b>
F.López-Saucedo*, G. G. Flores-Rojas, E. Bucio*	
<b>Andamios de poli (ácido láctico) / gelatina electrohilados en colector rotatorio no plano, con soporte elaborado en impresión 3D. ....</b>	<b>25</b>
E. Miranda Buendía <sup>1*</sup> , R. Vera Graziano <sup>1</sup> , J. G. Silva Escobedo <sup>2</sup> , A. E. Castell Rodríguez <sup>3</sup> , G. Rebollar Pérez <sup>4</sup> , O. A.Moo Huerta <sup>5</sup> , A. Maciel Cerda <sup>1</sup>	
<b>Nanotubos de carbón dopados con nitrógeno en cátodo al aire para celdas de combustible microbianas. ....</b>	<b>30</b>
M.A. López Pastrana <sup>1</sup> , S. Gutiérrez Vargas <sup>1</sup> , C. González Nava <sup>1,*</sup>	
<b>Formación de membranas poliméricas híbridas por la técnica de Evaporación-Condensación-Emulsión (ECE) .....</b>	<b>34</b>
D.V López Vega <sup>1,*</sup> , F. Pérez Rodríguez <sup>2</sup> , C. Nieto Delgado <sup>1</sup>	
<b>Evaluación de la conductividad eléctrica de películas de PCL electrohiladas en presencia de nanopartículas y nanofibras de carbono .....</b>	<b>46</b>
D.V. Estrada-Osorio <sup>1</sup> , J. Ledesma-García*, R.A. Escalona-Villalpando, L.J. Villarreal-Gómez <sup>2</sup>	
<b>Desarrollo de un apósito hidrocoloide electrohilado para su potencial aplicación en ingeniería de tejidos .....</b>	<b>59</b>
J.M. Garcidueñas Torres <sup>1</sup> , F. Sanabria Romero <sup>1</sup> , E. A. Elizalde Peña <sup>1,*</sup>	
<b>Fabricación de membranas ensambladas con microesferas de polimetilmetacrilato para potabilización de agua de mar y salobre, emulando la raíz de <i>Rhizophora stylosa</i> .....</b>	<b>65</b>
J.A. Tirado Rodríguez <sup>1</sup> , A. López Beltrán <sup>1</sup> , R. Mayen Mondragón <sup>2</sup> , M.F. Soto Jiménez <sup>3</sup> , J.M. Herrera Ramírez <sup>4</sup>	
<b>Evaluación de Membrana Modificada en la Remoción de Iones Fluoruro .....</b>	<b>75</b>
M.Molina Jacinto <sup>1*</sup> , R. María Gómez Espinosa <sup>2</sup> , F. Cortés Guzmán <sup>3</sup>	
<b>Membranas de polipropileno funcionalizadas con ácido acrílico para eliminar contaminantes de un cuerpo de agua.....</b>	<b>86</b>
M.Victoria Montiel, R.M. Gómez Espinosa, G. Roa Morales	
<b>“OBTENCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE MEMBRANAS ELECTROHILADAS A PARTIR DE PCL-Chi/MWCNT/AgNPs PARA LA ADSORCIÓN DE GLIFOSATO EN EL AGUA” .....</b>	<b>90</b>
J. N. Salgado Delgado <sup>1,*</sup> , A. Olarte Paredes <sup>1</sup> , A. M. Salgado Delgado <sup>1</sup> , R. Salgado Delgado <sup>1</sup> , E. García Hernández <sup>1</sup> , I. P. Hernández Rosales <sup>1</sup>	



**Efecto de la celulosa nanocrystalina como refuerzo en membranas electrohiladas de PES para su aplicación en tratamiento de aguas residuales ..... 99**

P.Salazar Bravo<sup>1</sup>, A.M. Torres Huerta <sup>2,\*</sup>, M.A. Domínguez Crespo<sup>2,\*</sup>, S.B. Brachetti Sibaja<sup>3</sup>

**Elaboración de membranas de poli (éter sulfona) con incrustación de óxido de grafeno modificado para el tratamiento de aguas residuales de la industria textil..... 104**

R. Castellanos Espinoza<sup>1\*</sup>, B. L. España Sánchez<sup>1</sup>, L.V. González Gutiérrez<sup>1</sup>, W.N. Velázquez Arjona<sup>1</sup>, J.A. Ávila Niño<sup>1</sup>, A. de J. Montes Luna<sup>2</sup>, M. Aguilar-Vega<sup>2</sup>, L.A. Baldenegro-Pérez<sup>3</sup>

**Incorporación fisicoquímica de nanoestructuras de carbono en la preparación de membranas de nanofiltración ..... 109**

S. M. Mercado-Hernández<sup>1</sup>, S. Pérez-Sicairos<sup>2</sup>, L. J. Salazar-Gastélum<sup>2</sup>, M. Beltrán-Gastélum<sup>2</sup>, M. I. Salazar-Gastélum<sup>1,2\*</sup>

**Evaluación electroquímica en sistema acoplado batería Zn-aire de membranas PVA/PAA electrohiladas ..... 118**

M.V. Contreras-Martínez<sup>1</sup>, B.L. España-Sánchez<sup>1</sup>, L. Álvarez-Contreras<sup>2</sup>, M. Guerra-Balcázar<sup>3</sup>, A. Álvarez-López<sup>3</sup>, L.G. Arriaga, N. Arjona<sup>1\*</sup>

**Evaluación De Ionómeros En Las Reacciones Anódica Y Catódica De Electrolizadores ..... 120**

K.Y. German Nuñez<sup>1</sup>, A.Z. Rubio Roldán<sup>2</sup>, L.J. Salazar-Gastélum<sup>2</sup>, S. Pérez-Sicairos<sup>2</sup>, M.I. Salazar-Gastélum<sup>1,2,\*</sup>

**Membrana catiónica PAMPS-co-PGMA síntesis y caracterización..... 129**

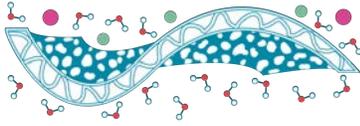
M.S. Correa Durán<sup>1</sup>, R.R. Sulub Sulub<sup>1</sup>, M.O. González Díaz<sup>1</sup>, M.J. Aguilar Vega<sup>1,\*</sup>

**Hallazgos del efecto de grupos polares en membranas a partir de 6FDA para la separación de gases ..... 134**

M.López-Badillo<sup>1</sup>, J. A. Galicia-Aguilar<sup>1</sup>, M. A. García-Castro<sup>1</sup>, J. L.Varela-Caselis<sup>1</sup>

**Evaluación de membranas S-PEEK modificadas con ZrO<sub>2</sub>-PWA en celda PEMFC..... 143**

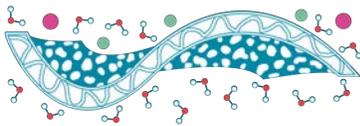
J.L. Pineda<sup>1</sup>, P. Hernández-Muñoz<sup>3</sup>, A. U. Chávez.Ramírez<sup>2</sup>, L. G. Arriaga<sup>2</sup>, J. Ledesma-García<sup>3</sup>, S. Rivas<sup>3\*</sup>  
Síntesis de ZrO<sub>2</sub> y ZrO<sub>2</sub>-PWA



# TEMA 1.

## APLICACIONES BIOMÉDICAS



**R1****Membranas estímulo sensibles para liberación controlada de fármacos****C. Alvarez-Lorenzo<sup>1</sup>, Angel Concheiro<sup>1</sup>, E. Bucio<sup>2,\*</sup>**

<sup>1</sup> Departamento de Farmacología, Farmacia y Tecnología Farmacéutica, I+D Farma (GI-1645), Facultad de Farmacia and Health Research Institute of Santiago de Compostela (IDIS), Universidade de Santiago de Compostela, 15782 Santiago de Compostela, Spain.

<sup>2</sup> Departamento de Química de Radiaciones y Radioquímica, Instituto de Ciencias Nucleares, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito Exterior, Ciudad Universitaria, CDMX 04510, Mexico.

\* E-mail:ebucio@nucleares.unam.mx

**Palabras clave:** Polímeros estímulo sensibles; Liberación controlada de fármacos; Membranas antimicrobianas

**Introducción**

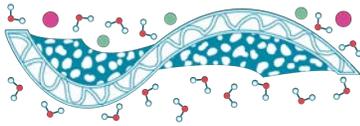
Las membranas poliméricas que responden a estímulos externos son biomateriales que experimentan cambios reversibles, ya sean físicos o químicos, en sus propiedades como consecuencia de pequeñas variaciones en el medio. Pueden responder a uno o múltiples estímulos como la temperatura o el pH, induciendo, de esta forma, respuestas macroscópicas en el material, como el hinchamiento / colapso, dependiendo del estado físico de las cadenas poliméricas. Los polímeros sensibles al pH se pueden definir como polielectrolitos que incluyen en su estructura grupos ácidos o básicos que aceptan o liberan protones en respuesta a un cambio en el pH del medio, adquiriendo modificaciones en sus propiedades físicas, tales como la conformación de la cadena, solubilidad y volumen (Pino-Ramos & Bucio, 2018).

Uno de los procedimientos desarrollados para el diseño de biopolímeros estímulo- sensibles es la copolimerización por injerto de monómeros y uno de los métodos de síntesis de estos es mediante el uso de radiación ionizante, como la radiación gamma que a diferencia de otros métodos, ofrece la posibilidad de modificar matrices con una baja reactividad química. (Alvarez-Lorenzo et al., 2010).

El objetivo del presente trabajo es sintetizar diferentes biomateriales poliméricos con sensibilidad a temperatura y pH, que presenten una alta biocompatibilidad, para su aplicación como sistemas implantables de liberación local de diferentes fármacos, con la capacidad de prevenir infecciones provocadas por la colonización bacteriana de dispositivos médicos. Se empleará radiación gamma para la síntesis de nuevas membranas estímulo sensibles, mediante la técnica de injerto por los métodos de preirradiación oxidativa e irradiación simultánea.

**Materiales y Métodos**

Se emplearon diferentes membranas poliméricas de silicona, teflón, y polipropileno de la marca Goodfellow, las cuales fueron purificadas con etanol previo a su uso. Todos los monómeros líquidos fueron purificados mediante destilación a presión reducida y los monómeros sólidos fueron purificados mediante recristalización, en ambos casos para eliminar inhibidos e impurezas. Se estudió la carga y liberación de fármacos realizando diferentes ensayos en base al tiempo de hinchamiento límite que presente la membrana polimérica para la inmovilización, la cual se cuantificó por espectroscopia de UV, así como también su liberación se estudió a diferentes



condiciones de pH y temperatura. Se realizaron estudios de carga y cesión de diferentes fármacos como diclofenaco, cloruro de benzalconio, vancomicina, ciprofloxacino.

## Resultados y Discusiones

Se obtuvieron materiales con actividad antimicrobiana los cuales tienen una amplia variedad de aplicaciones principalmente en el área médica y alimenticia donde la inhibición del crecimiento, así como de la adhesión de microorganismos es indispensable. El en caso del área médica la inhibición de microorganismos es de suma importancia ya que estos pueden provocar complicaciones médicas que incluso pueden causar la muerte. En el caso del área alimenticia estos materiales son utilizados en el diseño de contenedores capaces de inhibir el crecimiento de microorganismos que pueden afectar la calidad o la vida útil de los alimentos. Diseñar materiales con actividad antimicrobiana es un reto ya que muchos de los materiales usados como matrices no cuentan con las características adecuadas, necesitando así modificaciones ya sea de manera superficial o en masa para proveerlos. La polimerización de injerto ofrece una gran ventaja ya que esta es posible de llevarla a cabo de manera superficial o interna la membrana polimérica a modo de obtener el material con las características deseadas. Lamentablemente esta solo se limita a matrices que cuentan con cierta reactividad química la cual permite realizar dicha polimerización de injerto.

## Conclusiones

Se llevó a cabo con éxito la obtención de diferentes membranas poliméricas estímulo sensibles, las cuales cargaron y cedieron diferentes fármacos con potenciales aplicaciones en medicina, el sistema que presentó los mejores resultados fue la membrana de silicona modificada con diferentes polímeros, así como la carga de diferentes fármacos en dicha membrana.

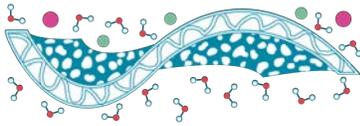
## Referencias

Pino-Ramos V.H., Bucio E. (2018). Synthesis of a thermo- and pH-sensitive comb-type graft copolymer by ionizing radiation. *MRS Commun.* 8, 1335- 1342.

Alvarez-Lorenzo C., Bucio E., Burillo G., Concheiro A. (2010). Medical devices modified at the surface by  $\gamma$ -ray grafting for drug loading and delivery. *Expert Opin Drug Del* 7, 173-185.

## Agradecimientos

El presente trabajo fue financiado por DGAPA-UNAM Proyecto IN202320 (Mexico), MCIN [PID2020-113881RB-I00/AEI/10.13039/501100011033] Spain, Xunta de Galicia [ED431C 2020/17] and FEDER.



## Películas antimicrobianas de polietilenteraftalato mediante injerto de cadenas poliméricas de quitosano y nanopartículas de plata

G.G. Flores-Rojas<sup>1</sup>, F. Lopez-Saucedo<sup>2</sup>, R. Vera-Graziano<sup>3</sup>, E. Mendizabal<sup>1</sup>, E. Bucio<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Departamentos de Química e Ingeniería Química, Universidad de Guadalajara. Centro Universitario de Ciencias Exactas e Ingenierías, Blvd. M. García Barragán # 1451, Guadalajara, Jalisco, México 44430

<sup>2</sup> Departamento de Química de Radiaciones y Radioquímica, Instituto de Ciencias Nucleares, Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad de México, México

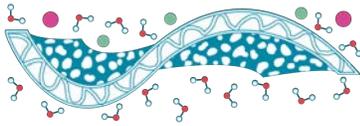
<sup>3</sup> Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad de México, México

**Palabras clave:** Quitosano; Plata; Nanopartículas; PET; Polietilenteraftalato, Injerto.

### Introducción

La presencia y proliferación de microorganismos en materiales poliméricos de uso médico y contenedores alimenticios, pueden causar efectos negativos para la salud de quien los usa así como de los alimentos almacenados (F. López-Saucedo, G. G. Flores-Rojas et al., 2020). Por lo tanto, los materiales poliméricos capaces de inhibir la proliferación de microorganismos han cobrado una gran relevancia en estas áreas, necesitando el desarrollo de nuevos materiales más duraderos, eficientes y capaces de inhibir la proliferación no solo de bacterias sino también de hongos e incluso virus, que pueden provocar infecciones en heridas abiertas, complicando el proceso de recuperación del paciente o alterar las propiedades organolépticas de los alimentos, afectando directamente la calidad del producto al producir compuestos secundarios que pueden ser nocivos para su consumo (Ana et al., 2018; López-Saucedo, et al., 2020; Sanchez-Garcia et al., 2007).

Uno de los materiales más utilizados en la elaboración de contenedores de alimentos y dispositivo medico es el polietilenteraftalato (PET), debido a que presenta una excelente estabilidad química a diversas condiciones y propiedades mecánicas, además de abundante disponibilidad y bajo costo, haciéndolo un candidato ideal en el diseño de materiales con un valor agregado como la actividad antimicrobiana (Jo et al., 2008; Ngo et al., 2016). Los enfoques para proporcionar actividad antimicrobiana se pueden clasificar en dos tipos. El primero se puede realizar mediante la incorporación a manera de mezclas e inmovilización de agentes antimicrobianos al polímero matriz y los otros mediante la modificación superficial y el recubrimiento. Siendo este último enfoque uno de los más utilizados ya que permite mantener las propiedades originales del polímero matriz y este puede ser llevado a cabo a través de distintas metodologías como por ejemplo a través de recubrimientos covalentes los cuales llegan a ser más estables a diferentes ambientes físico-químicos debido a los enlaces covalentes que lo unen a la matriz. Algunos de los recubrimientos son proporcionados mediante polímeros de origen natural o sintético los cuales proporcionan nuevas propiedades al material original como estímulo-respuesta, efectos bacteriostáticos, biocompatibilidad o permitir la carga y estabilización de nanomateriales. En este contexto, el quitosano, el cual es un polímero de origen natural ha mostrado en diversos estudios actividad antimicrobiana frente a diferentes microorganismos patógenos con una alta tasa de mortalidad con una baja toxicidad al ser humano, haciendo a este polímero idóneo para diferentes aplicaciones en el área alimentaria, biomédica y química.



En muchas de estas aplicaciones el quitosano es utilizado como un recubrimiento en distintos materiales como el PET el cual es un material poco polar y que carece de grupos funcionales activos lo que dificulta la adhesión, revestimiento o injerto covalente de cadenas poliméricas de quitosano. Por lo tanto, en este trabajo de investigación y de acuerdo con estas limitaciones, se modificó de la superficie de las películas de PET para llevar a cabo el injerto covalente de cadenas poliméricas de quitosano en la superficie de la matriz, proporcionando una superficie adecuada para la carga de nanopartículas de plata. Adicionalmente, las cadenas de injertadas de quitosano posiblemente proporcionarían un efecto bacteriostático y una liberación sostenible de iones de plata capaz de inhibir la proliferación de microorganismos, y aumentando la citocompatibilidad del material final.

## **Materiales y Métodos**

### ***Materiales***

Películas de PET de un espesor de 200  $\mu\text{m}$  y un tamaño de 1.2x5 cm, quitosano, ácido itacónico, etilendiamina, nitrato de plata.

### ***Métodos***

#### ***Reacción de aminólisis superficial de la película de PET (PETN)***

Se colocó 3 películas de PET previamente pesadas en 10 ml de etilendiamina a una temperatura de 40  $^{\circ}\text{C}$ , un tiempo de 1 h. Posteriormente las películas fueron sonicadas por 20 minutos y posteriormente lavadas exhaustivamente con agua destilada eliminando la superficie de desgaste de la película y residuos provenientes de la reacción. El porcentaje de pérdida fue calculado de acuerdo con la siguiente ecuación (Ec. 1):

$$\text{Pérdida de peso} = \frac{(\text{PET} - \text{PETN})}{\text{PET}} \times 100 \quad \text{Ec. 1}$$

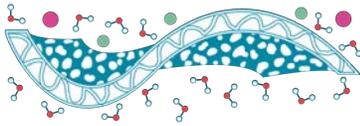
donde PET es el peso de la película sin modificar y PETN es el peso de la película una vez sometida a la reacción de aminólisis.

La cuantificación de los grupos amino presentes en la superficie de la película fueron calculados mediante titulación ácido-base. Se colocaron 3 películas de PETN en 10 ml de una solución de ácido clorhídrico [0.02 M] manteniéndolas en constante agitación por 24 h, después fue titulado el exceso de ácido clorhídrico con una solución de carbonato de sodio [0.001 M]. La cantidad de grupos amino fue calculada lo muestra la siguiente ecuación (Ec. 2):

$$\text{mmoles de grupos amino} = [(V_{\text{HCl}}C_{\text{HCl}} - V_{\text{T}}C_{\text{NaC}})]A \quad \text{Ec. 2}$$

donde  $V_{\text{HCl}}$  y  $C_{\text{HCl}}$  son el volumen y la concentración de la solución de ácido clorhídrico,  $V_{\text{T}}$  son el volumen de gasto de la titulación y  $C_{\text{NaC}}$  la concentración de la solución de carbonato de sodio y A es el área total de las películas de PETN

#### ***Reacción de adición de Michael de ácido itacónico y la película de PETN (PETI)***



Se colocó 3 películas de PETN previamente pesadas en 10 ml de etanol y 200 mg de ácido itacónico a una temperatura de 70 °C y un tiempo de 48 h. Posteriormente las películas obtenidas fueron lavadas exhaustivamente con agua destilada. El porcentaje de modificación con ácido itacónico fue calculado de acuerdo con la siguiente ecuación (Ec. 3):

$$\% \text{ de pérdida de peso} = [(PETN-PETI)/PETN]100 \quad \text{Ec. 3}$$

donde PETN es el peso de la película con grupos amino y PETI es el peso de la película una vez sometida a la reacción de adición de Michael.

#### ***Reacción de injerto de las cadenas poliméricas de quitosano sobre la película de PETI (PETC)***

Se colocó 3 películas de PETI previamente pesadas en 10 ml de una solución acuosa de quitosano 1 % (w/v) y 5 % (v/v) ácido acético por un tiempo de 48 h a 25 °C, después de este tiempo las películas fueron removidas de la solución y colocadas a vacío a una temperatura de 90 °C por 6 h. Finalmente la película obtenidas (PETC) fueron lavadas con agua destilada y secadas.

El porcentaje de injerto quitosano sobre la superficie de la película fue calculado de acuerdo con la siguiente ecuación (Ec. 4):

$$\% \text{ de injerto de quitosano} = [(PETI-PETC)/PETI]100 \quad \text{Ec. 4}$$

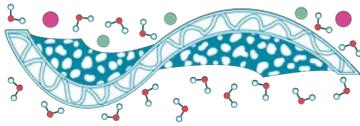
donde PETI es el peso de la película con grupos carboxilo y PETC es el peso de la película una vez sometida a la reacción de injerto de cadenas de quitosano.

#### ***Carga de nanopartículas de plata sobre la película PETC (PETAg)***

Se colocó 3 películas de PETC previamente pesadas en 10 ml de una solución acuosa de nitrato de plata con una concentración de 5000 ppm por un tiempo de 72 h a 25 °C en presencia de luz, después de este tiempo las películas fueron removidas de la solución y lavadas exhaustivamente con agua destilada y secadas. La cantidad de nanopartículas cargadas en la película PETAg fue determinada mediante calcinación con análisis termogravimétrico mediante la diferencia de peso de las cenizas a 800 °C (Ec. 5)

$$\% \text{ de plata cargada} = [(C_{PETAg}-C_{PETC})/PETC]100 \quad \text{Ec. 5}$$

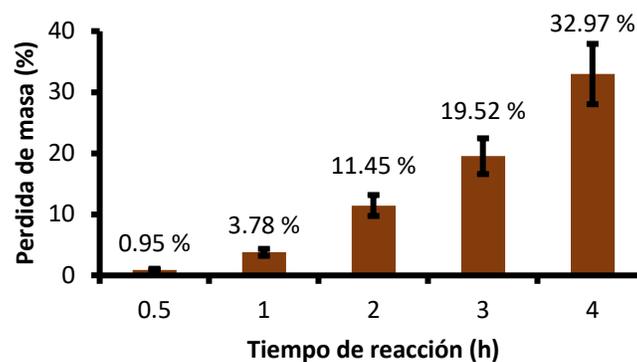
donde  $C_{PETAg}$  es el peso de las cenizas de la película PETAg y  $C_{PETC}$  el peso de las cenizas de la película PETC y finalmente PETC el peso inicial de la película.



## Resultados y Discusión

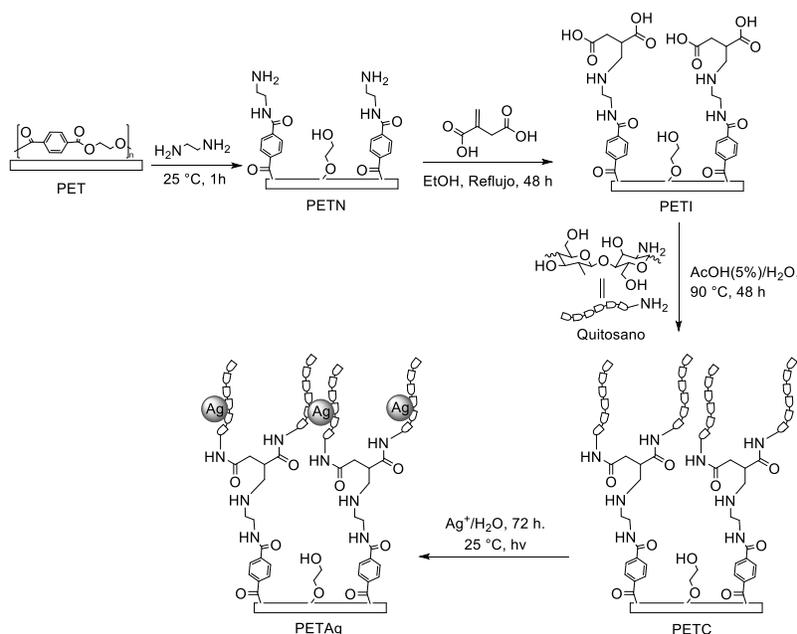
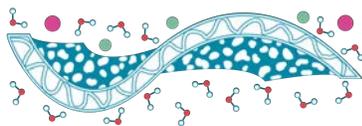
### *Injerto de las cadenas de quitosano en la película de PET*

Las películas de PET fueron adecuadamente funcionalizadas mediante la reacción de aminólisis usando etilendiamina como reactivo y disolvente. Esta reacción fue estudiada a diferentes tiempos de reacción a una temperatura de 40 °C, mostrando como resultado una pérdida de masa de la película de PET en el proceso de funcionalización con grupos amino (**Fig. 1**). La pérdida de masa mostró un aumento en función del tiempo de reacción sin aumentar de manera considerable la cantidad de grupos amino presentes en la superficie de la película y solo llegando a dañar de manera significativa a la película a un tiempo de reacción superior a 4 h, provocando la desintegración de la película en el proceso de lavado.



**Figura 1.** Esquema de injerto de cadenas polimerizas de quitosano sobre las películas de PET.

De acuerdo con los resultados obtenidos a diferentes tiempos de reacción y estudios de IR-ATR, las películas modificadas con un tiempo de reacción de 1 h fueron seleccionadas para continuar con el siguiente paso de activación de la película de PET, la cuales presentaron una cantidad promedio de grupos amino primarios en la superficie de 0.0079 mmoles•cm<sup>-2</sup>, siendo un porcentaje de modificación de la película con etilendiamina en peso del 6.25 %. El siguiente paso de la activación fue llevado a cabo mediante la reacción de Adición de Michael, entre los grupos amino presentes en la película y el ácido itacónico, esta reacción se llevó a cabo en metanol y carbonato de sodio a reflujo por 48 h, las películas resultantes fueron lavadas con metanol y agua de manera exhaustiva, dando una modificación superficial promedio en peso del 13.54 %. Posteriormente colocadas en 10 ml agua al 0.5 % ácido acético con 1 % de quitosano por 48 a 25 °C. Finalmente las películas fueron removidas de la solución de quitosano e incubadas a 90 °C por 8 h a vacío, mostrando un injerto en peso de quitosano del 2-8 % en peso de quitosano. Una vez obtenidas las películas estas fueron colocadas en una solución de nitrato de plata (5000 ppm) en presencia de luz para promover la nucleación de las nanopartículas de plata (**Fig. 2**), y dando como resultado una carga promedio de 8.9 % en peso de nanopartículas de plata con respecto a la matriz.



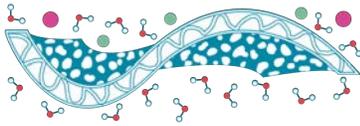
**Figura 2.** Esquema de injerto de cadenas polimerizadas de quitosano sobre las películas de PET.

### *Estudio de ángulo de contacto*

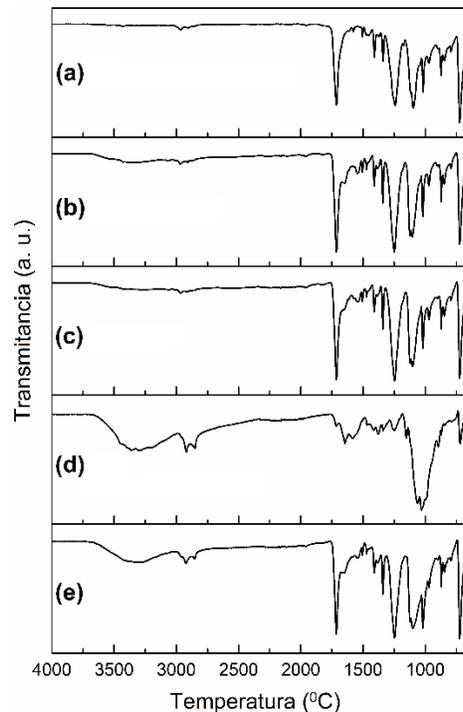
Los estudios de ángulo de contacto mostraron cambios en su hidrofiliicidad conforme al proceso de injerto de cadenas de quitosano. Inicialmente, las películas de PET mostraron un ángulo de contacto de 90 ° el cual disminuyó en la modificación con etilendiamina y ácido itacónico con un ángulo de 78 y 88 ° respectivamente. Sin embargo, el injerto de las cadenas de quitosano ocasionó un aumento del ángulo de contacto a 110 °, por otra parte, la carga de las nanopartículas de plata causó un ligero incremento en la hidrofiliicidad.

### *FTIR-ATR análisis*

Se registraron los espectros TIR-ATR de las películas (**Fig. 3**) para obtener información sobre los nuevos grupos químicos incorporados en las películas de PET injertadas. Las bandas más importantes que proporcionaron evidencia de la incorporación del grupo amino en la superficie de la película de PET se encontraron en 3356  $\text{cm}^{-1}$  (**Fig. 3b**), que se asignaron a la vibración de estiramiento del enlace simple  $\text{-NH}_2$  y grupos de enlace simple  $\text{-OH}$ , y también las bandas correspondientes de los grupos carbonilos del grupo éster en 1713  $\text{cm}^{-1}$  y el carbonilo de amida en 1676  $\text{cm}^{-1}$ . Por otra parte, el espectro de la película PETI no mostró la presencia de dobles enlaces debido a que este no presentó bandas correspondientes a las vibraciones a los hidrógenos  $\text{C=C-H}$ , y mostrando una disminución de la banda correspondiente a los grupos carbonilo de amida en 1646  $\text{cm}^{-1}$ , además de mostrar una mayor amplitud de la banda ubicada a 3356  $\text{cm}^{-1}$  correspondiente a los grupos carboxílicos de provenientes de la adición del ácido itacónico y de los grupos amino secundarios formados al llevar a cabo la reacción de Adición de Michael (**Fig. 3c**). El espectro de la película PETC indicó un adecuado injerto de las cadenas de poliméricas de quitosano sobre la película de PET, mostrando una disminución de las bandas correspondientes a los grupos carbonilos provenientes de la matriz y mostrando un incremento de las bandas correspondientes a los grupos  $\text{-OH}$  y



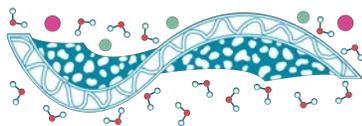
-NH<sub>2</sub> provenientes de las cadenas de quitosano injertadas en 3368 y 3299 cm<sup>-1</sup> y carbonilo de amida en 1645 cm<sup>-1</sup>, así como las vibraciones de los enlaces C-H en 2850-2920 cm<sup>-1</sup> y C-O-C de 1098-1121 cm<sup>-1</sup> (**Fig. 3d**). Finalmente, la carga de las nanopartículas de plata provocó que solo se mostrara una banda ancha en 3300 cm<sup>-1</sup> probablemente a las interacciones de los grupos -OH y -NH<sub>2</sub> con las nanopartículas de plata, además de un incremento de la banda correspondiente a grupos oxigenados como carboxílicos en 1715 cm<sup>-1</sup> y cetonas en 1250 cm<sup>-1</sup>, provocado por la oxidación de las cadenas poliméricas de quitosano en la formación de las nanopartículas de plata (**Fig. 3e**).



**Figura 3.** Espectros FTIR-ATR de las películas de PET en el proceso de injerto de cadenas de quitosano, a) PET, b) PETN, c) PETI, d) PETC y e) PETAg.

### *Análisis térmico*

Los resultados obtenidos del análisis termogravimétrico (**Tabla 1**) mostraron que las películas de PET y PET modificadas tuvieron un solo paso de descomposición en un rango de temperatura de 436.42-437.19 °C, no mostrando mayores cambios e indicando que las cadenas se injertaron sobre la película aumentando su temperatura de descomposición de 296.83 °C a 437.19 °C descomponiendo de manera simultánea con la matriz de PET. Sin embargo, en las temperaturas al 10 % en pérdida, las películas PETN fueron las que presentaron la menor temperatura a 398.77 °C, de manera similar también mostro el menor residuo. Por otro lado los estudios de DSC mostraron que la temperatura de fusión casi constante mostrando un aumento de temperatura de entre 0.82-



2.16 °C para las películas PETC y PETAg. Adicionalmente, la transición de las películas PET en 78.66 °C mostro un incremento en el proceso de injerto de las cadenas poliméricas de quitosano teniendo un máxima temperatura de 110.78 °C para las películas cargadas con nanopartículas de plata (PETAg) probablemente debido a las fuertes interacciones de las cadenas poliméricas con las nanopartículas de plata.

**Tabla 1.** Temperaturas de descomposición de las películas PET en el proceso de injerto de las cadenas poliméricas de quitosano

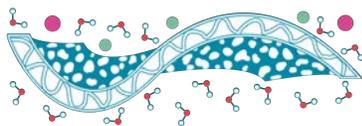
Muestra	Temperatura de descomposición al 10 % de pérdida en masa (°C)	Temperatura de descomposición (°C)	Cenizas (w. %)
PET	410.76	437.11	24.33
PETN	398.77	436.46	2.03
PETI	406.10	436.42	15.41
PETC	404.94	437.19	7.95
PETAg	422.40	457.75	18.9

### *Estudio de propiedades mecánicas*

Las propiedades mecánicas de las películas no fueron afectadas de manera significativa para los parámetros de módulo de elástico, limite elástico y ruptura de esfuerzo al realizar el injerto de las cadenas poliméricas de quitosano, indicando que éstas solo fueron injertadas sobre la superficie del material, hallazgos que fueron confirmados por los estudios de SEM y siendo posiblemente atribuidas las diferencias al desgaste del material en el proceso de modificación superficial, incrementando la deformación par las películas PETN y PETI, disminuyendo nuevamente y llegando a ser muy similar a la matriz original para las películas de PETC, siendo este hallazgo atribuido al injerto de las cadenas poliméricas de quitosano (**Tabla 2**).

**Tabla 2.** Propiedades mecánicas de las películas de PET en el proceso de modificación superficial

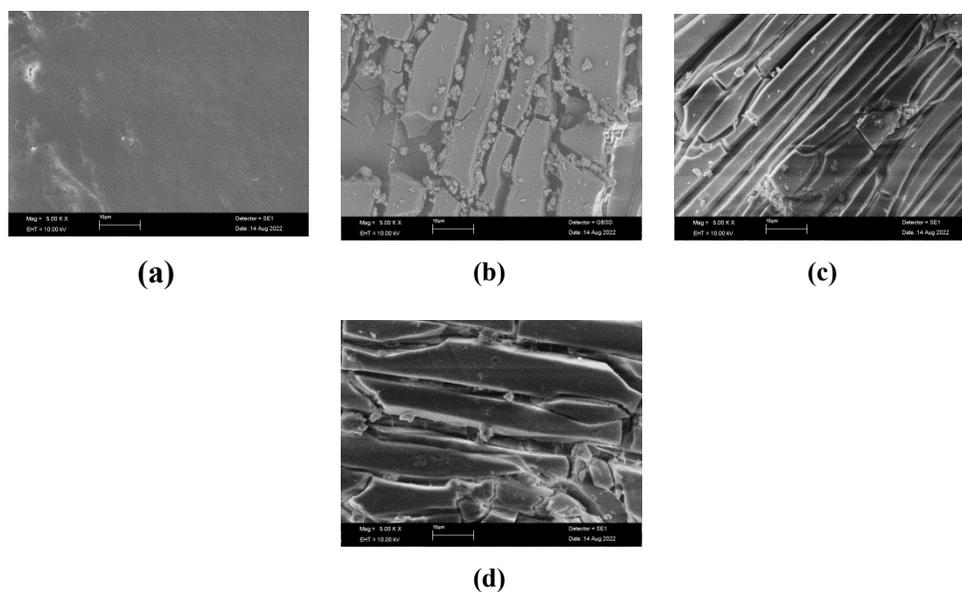
Muestra	Modulo elástico (MPa)	Limite elástico (N)	Ruptura al esfuerzo (MPa)
PET	1144.762+ 216.627	182.11+ 65.6112	122.163+ 20.3536
PETN	990.817+ 104.047	232.09+ 6.20613	136.780+ 7.45101
PETI	1247.815+ 188.311	158.06+ 53.7140	140.172+ 13.7654



PETC	1188.304+ 122.115	119.96+ 4.52290	103.506+ 17.6539
------	-------------------	-----------------	------------------

### Estudio de SEM

Los estudios de SEM de las películas modificadas mostraron cambios relevantes con respecto a las películas de PET (**Fig. 4**). Los aumentos evidenciaron que el proceso de modificación de las películas provocó la formación de estructuras alargadas en forma de capas a través de la superficie. La formación de las capas y su espesor aumentó a medida que avanzaba proceso de injerto de las cadenas de quitosano. Finalmente, las imágenes de SEM también mostraron la presencia de nanopartículas de plata en la capa de quitosano formada con un tamaño medio de  $130 \pm 37$  nm.



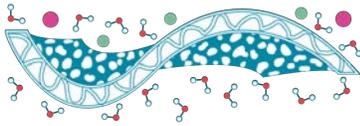
**Figura 4.** Imágenes de SEM de las películas de PET en diferentes etapas del proceso de injerto de cadenas poliméricas de quitosano y de carga de las nanopartículas de plata. a) PET, b) PETN, c) PETI y d) PETC.

### Conclusiones

El injerto de las cadenas poliméricas de quitosano fue llevada a cabo de manera exitosa mediante la adecuada funcionalización de la superficie de las películas de PET. Las cadenas poliméricas de quitosano permitieron nucleación y carga de las nanopartículas de plata, sin uso de agentes reductores.

### Agradecimientos

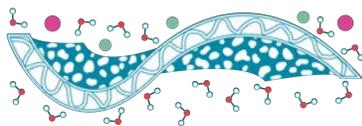
Este trabajo fue apoyado por la Universidad de Guadalajara bajo PROSNI 2021, Dirección General de Asuntos del Personal Académico, Universidad Nacional Autónoma de México bajo Beca IN202320 (México), Programa de Apoyo a Proyectos de Investigación e Innovación Tecnológica bajo PAPIIT IG100220 y Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología bajo CONACyT CF-19 No 140617. Agradecimiento a CONACyT por la beca posdoctoral otorgada a G.



G. Flores-Rojas (CVU 407270). Además, los autores agradecen a M. C. E. Hernández-Mecinas del Instituto de Investigación de Materiales de la UNAM por su asistencia técnica.

## Referencias

- Ana, P., Bortoleto, J., Cruz, N., Rangel, E.C., Durrant, S.F., 2018. Surface Properties of PET Polymer Treated by Plasma Immersion Techniques for Food Packaging. *Int. J. Nano Res.* 1, 33–41.
- López-Saucedo, F., Flores-Rojas, G. G., Oliveira, J.P.R.O., Varca, G.H.C.V., Bucio, E., 2020. Antimicrobial Materials and Devices for Biomedical Applications. doi:10.2174/9789811425745120060005
- Flores-Rojas, G.G., López-Saucedo, F., Bucio, E., Isoshima, T., 2017. Covalent immobilization of lysozyme in silicone rubber modified by easy chemical grafting. *MRS Commun.* 7, 904–912. doi:10.1557/mrc.2017.115
- Jo, B.W., Park, S.K., Park, J.C., 2008. Mechanical properties of polymer concrete made with recycled PET and recycled concrete aggregates. *Constr. Build. Mater.* 22, 2281–2291. doi:10.1016/j.conbuildmat.2007.10.009
- López-Saucedo, F., Flores-Rojas, G.G., López-Saucedo, J., Magariños, B., Alvarez-Lorenzo, C., Concheiro, A., Bucio, E., 2018. Antimicrobial silver-loaded polypropylene sutures modified by radiation-grafting. *Eur. Polym. J.* 100, 290–297. doi:10.1016/j.eurpolymj.2018.02.005
- Ngo, I.L., Jeon, S., Byon, C., 2016. Thermal conductivity of transparent and flexible polymers containing fillers: A literature review. *Int. J. Heat Mass Transf.* 98, 219–226. doi:10.1016/j.ijheatmasstransfer.2016.02.082
- Sanchez-Garcia, M.D., Gimenez, E., Lagaron, J.M., 2007. Novel PET nanocomposites of interest in food packaging applications and comparative barrier performance with biopolyester nanocomposites. *J. Plast. Film Sheeting* 23, 133–148. doi:10.1177/8756087907083590



## Polypropylene modified films for pH-controlled vancomycin delivery

**F. López-Saucedo\***, **G. G. Flores-Rojas**, **E. Bucio\***

Departamento de Química de Radiaciones y Radioquímica, Instituto de Ciencias Nucleares, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito Exterior, Ciudad Universitaria, CDMX 04510, México

\* E-mail: felipe.lopez@correo.nucleares.unam.mx; ebucio@nucleares.unam.mx

**Keywords:** Grafting; Gamma-irradiation; pH-responsiveness; Vancomycin; Drug-release

### Introduction

#### *Abstract*

Modification of polypropylene (PP) films is attained using gamma-irradiation-induced grafting to endow antimicrobial capacity. The modified PP film was obtained through a two-step route where the pristine PP is exposed to gamma rays and grafted with methyl methacrylate (MMA), and after with *N*-vinylimidazole (NVI) in PP-*g*-MMA by simultaneous irradiation to form (PP-*g*-MMA)-*g*-NVI. Characterization included Infrared Spectroscopy (IR), Scanning Electron Microscope (SEM), Thermogravimetric Analysis (TGA), X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS), and physicochemical analysis of swelling and contact angle. The films were loaded with vancomycin and quantified using UV-vis spectrophotometry at different pH. The surface of (PP-*g*-MMA)-*g*-NVI had pH-responsiveness which was adequate for controlled vancomycin release.

#### *Background*

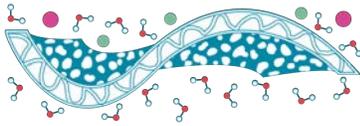
Modification of polypropylene (PP) is difficult using conventional techniques because this polymer is quite stable and lacks functional reactive groups. Nonetheless, the modification is possible whether in bulk or in a specific part, the point is to provide new characteristics to improve their functionality (Zhang et al., 2020).

Finding grafting polymerization as a good option to modify PP since it has been tried to graft vinyl monomers such as *N*-vinylimidazole (NVI) (Naguib et al., 2003), methyl methacrylate (MMA) (Chung et al., 1993), *N*-vinylcaprolactam (NVCL) (Kudryavtsev et al., 2003), or glycidyl methacrylate (GMA) (Xu et al., 2015), among others. Gamma-irradiation induced is a better option to graft PP, especially, high energy gamma rays from  $^{60}\text{Co}$  (Strohmaier et al., 2011) are appropriate to generate the radical chain reaction through the known process named “pre-irradiation oxidative method” where the surface of PP can be easily modified (Minko, 2008).

In this work, MMA will be used to facilitate the grafting of NVI, which is essential for functionality (Fink, 2011). Therefore, as results confirm, a surface with carbonyl and imidazole groups can be employed in drug delivery systems, thanks to electrostatic interactions between drug and polymer.

#### *Objectives*

In this work, the first goal is the modification of PP films through a grafting polymerization with MMA and NVI. The final aims are to achieve the vancomycin loading for subsequent release, to



study the pH-responsiveness from PNVI chains (Zavala-Lagunes et al., 2016), and establish the conditions for a suitable performance of the system.

## Materials and Methods

### Materials

High-density polypropylene films (0.18 cm thickness) were from Goodfellow. Vancomycin hydrochloride, MMA (99%), and NVI (99%) from Aldrich Chemical Co. (St. Louis MO, USA).

### Grafting method

MMA was grafted by oxidative pre-irradiation method, and NVI was grafted by direct method (López-Saucedo et al., 2017), in both cases using a gamma-rays source of  $^{60}\text{Co}$  Gammabeam 651-PT (UNAM, Mexico) at a dose rate of  $8.4 \text{ kGy h}^{-1}$ , the methods are described in detail in the next sections 4.2.1 and 4.2.2.

#### *Grafting polymerization of MMA using the oxidative pre-irradiation method*

PP films of  $3 \times 2 \times 0.18 \text{ cm}$  (wide, length, and thickness) were weighed (around 250 mg) and placed into open glass ampoules and exposed to gamma irradiation in the presence of air. Afterward, the solutions of MMA in methanol are added (5 mL) into the glass ampoules containing the pre-irradiated PP film. The ampoules were degassed by freezing and thawing cycles with liquid nitrogen followed by a purged in the vacuum line; the polymerization was initiated by heating in a water bath at different time and temperature. Once completed the reaction time, the ampoules were opened, and the films were rinsed in a water/ethanol mixture. Finally, the samples were dried in a vacuum oven at  $60 \text{ }^\circ\text{C}$ . The grafting percentage was calculated according to Equation (1), using the weight of pristine ( $W_0$ ) and grafted ( $W_g$ ) film.

$$\text{Grafting (\%)} = 100[(W_g - W_0)/W_0] \quad (1)$$

#### *Grafting of NVI on PP-g-MMA by direct method*

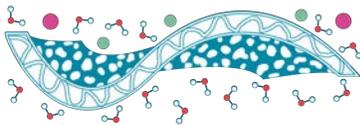
PP-g-MMA films were weighed and placed into glass ampoules containing 6 mL of NVI in toluene (50 vol%).  $\text{O}_2$  from the air was removed using the method of freezing and thawing cycles, and then, the ampoules were sealed just before irradiation at 15 kGy at room temperature. The ampoules were opened, and films rinsed with methanol. The films were dried in a vacuum oven at  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  for 24 h. Grafting degree was calculated according to Equation (1).

### Swelling experiments

The samples were placed in solvent until they reached the limit swelling. Experiments were carried out at room temperature (around  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Excess solvent was removed with an absorbent paper. The swelling percentage (%) was calculated according to Equation (2):

$$\text{Swelling (\%)} = 100[(W_s - W_d)/W_d] \quad (2)$$

where  $W_s$  and  $W_d$  are the weights of swollen and dried films, respectively.



The film (PP-g-MMA)-g-NVI (23/5.5%) was employed to determine the critical pH. The sample was put inside different phosphate buffers (pH 4-9) for 24 h to record the weight, afterward the sample was rinsed with distilled water and submerged in the next buffer. Equation (2) was also applied to calculate the swelling at different pH.

### ***Load and release of vancomycin***

Vancomycin was loaded in the film (PP-g-MMA)-g-NVI (23/5.5%). A fresh dissolution of vancomycin hydrochloride [ $2 \text{ mg mL}^{-1}$ ] was prepared with double distilled water and poured into a vial containing the grafted film. The vial was stored in refrigeration at  $4 \text{ }^{\circ}\text{C}$  for 48 h; then, the film was extracted, dried, and stored at room temperature (around  $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ). The amount of vancomycin loaded was calculated by measuring the vancomycin released under sonication and replacing the solvent until reaching absorbances close to 0, these absorbances represent the total vancomycin concentration, which was  $132.2 \pm 0.76 \text{ } \mu\text{g cm}^{-2}$ .

Release experiments were performed using the same film that is (PP-g-MMA)-g-NVI (23/5.5%) in 4 mL of sodium phosphate buffer (pH 4-9), 0.1 M, and at  $37 \text{ }^{\circ}\text{C}$ . The releasing was monitored at different times, recording absorbances by spectrophotometry at 280 nm.

### ***Instrumental***

Infrared spectroscopy attenuated total reflection (FTIR-ATR) spectra were directly analyzed using a Perkin-Elmer Spectrum 100 spectrometer (Perkin Elmer Cetus Instruments, Norwalk, CT).

X-ray photoelectron spectroscopy was performed in an ultra-high vacuum system Scanning XPS microprobe PHI 5000 Versa Probe II, with source of Al  $K\alpha$  monochromatic, energy 1486.6 eV,  $100 \text{ } \mu\text{m}$  beam diameter, and with a Multi-Channel Detector.

Kruss DSA 100 drop shape analyzer (Matthews NC, USA) was employed to measure water droplet contact angle.

Scanning electron microscope (SEM) images were acquired in the Zeiss Evo LS15 instrument.

Thermogravimetric analysis (TGA) of films (around 10 mg) were run at a heating rate of  $10 \text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$  from 20 to  $800 \text{ }^{\circ}\text{C}$  in a TGA instrument Q50 TA Instruments (New Castle, DE).

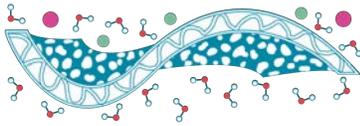
Ultraviolet-visible (UV-vis) spectrophotometer Agilent 8453 (Germany) recording at 280 nm.

## **Results and discussion**

### ***Grafting of PP films***

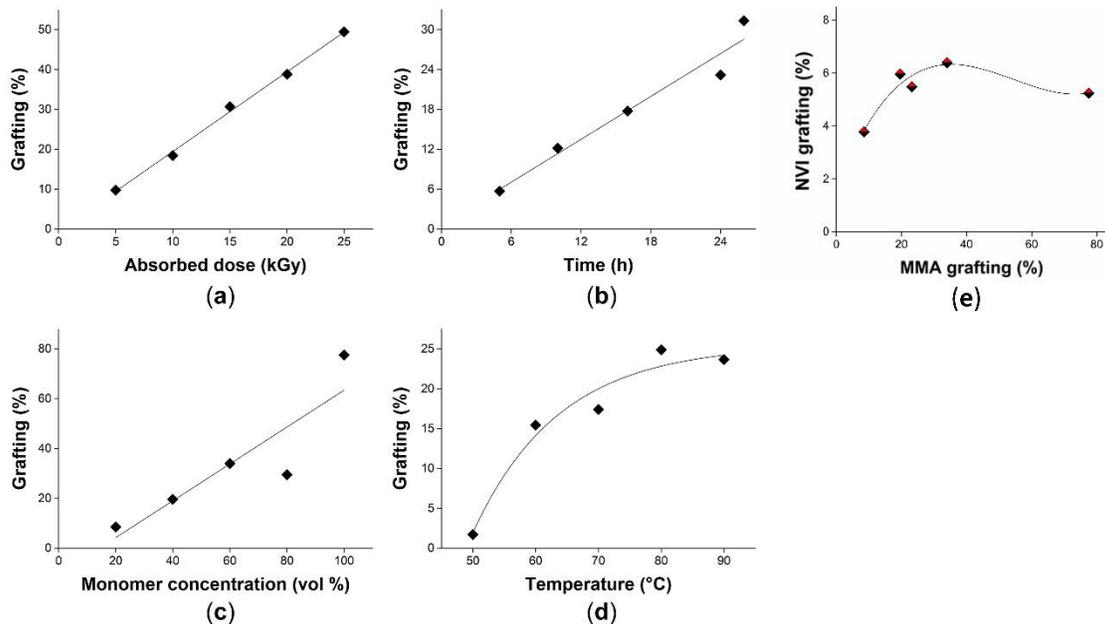
Films were modified successfully with MMA by grafting polymerization using the pre-irradiation oxidative method. The grafting degree showed a dependence on the absorbed dose (Figure 1a), reaction time (Figure 1b), monomer concentration (Figure 1c), and temperature (Figure 1d), therefore it was possible to obtain a tailored grafted PP film. The direct graft of NVI on pristine PP did not yield any considerable grafting, differently, NVI graft on PP-g-MMA allowed a quantitative graft.

Grafting of MMA exhibited a linear slope in the absorbed dose experiment (5 to 25 kGy) and in the time reaction experiment (5 to 26 h) reaching a maximum grafting of 49.5% (25 kGy) and 31% (26 h), respectively (Figure 1a and b). However, the absorbed dose of 25 kGy could cause the detriment or deterioration on the PP matrix caused by polymer chain rupture, cross-linking, and increment of oxygenated groups (Kawamura, 2004); so a low dose of 5 kGy is the absorbed dose preferred. Regarding monomer concentration, there was a maximum graft of 77.5% with a linear



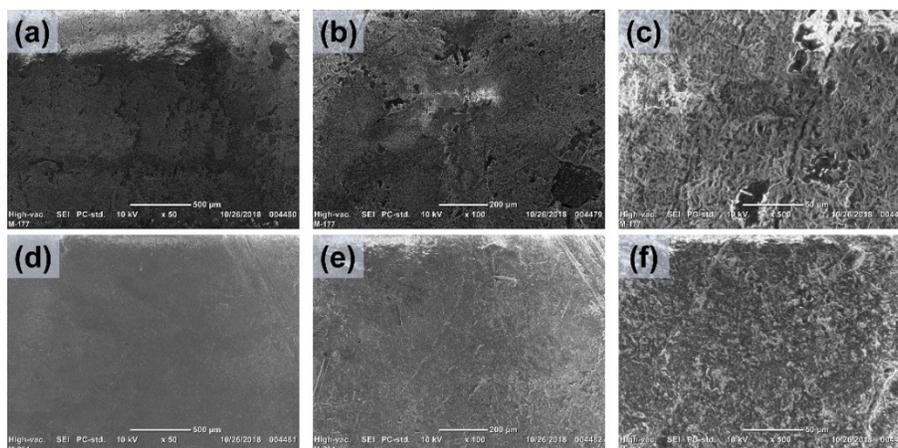
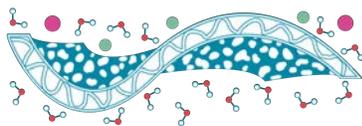
slope (Figure 1c). Experiments suggest that a temperature above 50 °C is enough to activate peroxides. The grafting degree increased progressively up to 80 °C (Figure 1d). Therefore, the control on the MMA grafting rate is possible in a short time, with a low dose, moderate heating, and low concentration.

On other hand, the grafting of NVI on PP-g-MMA yielded low grafting degrees ranging in 4-6.5% (Figure 1e), which was enough for subsequent characterization and application. The NVI grafting degree was lower compared to the results obtained in the MMA grafting, due to the lower graft rate of NVI.



**Figure 1.** Grafting of MMA onto pristine PP: (a) effect of absorbed dose (16 h, 65 °C, MMA 20 vol%); (b) reaction time (5 kGy, 65 °C, MMA 30 vol%); (c) monomer concentration (15 kGy, 16 h, 70 °C); (d) reaction temperature (5 kGy, 16 h, MMA 30 vol%); and (e) NVI grafted on PP-g-MMA (50%); reaction conditions, absorbed dose 15 kGy, and room temperature (around 25 °C).

SEM microscopy was performed to analyze the surface morphology of PP-g-MMA (17%) and (PP-g-MMA)-g-NVI (19.5/6%). Morphological changes due to the polymerizations indicated that copolymer has an amorphous appearance, which is suitable for the adsorption of solids (Figure 2).



**Figure 2.** SEM images of (a-c) PP-g-MMA (17%) and (d-f) (PP-g-MMA)-g-NVI (19.5/6%), augmented from left to right x50, x100, and x500.

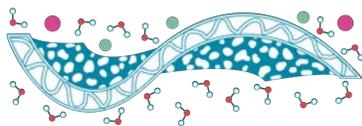
### *Spectroscopic characterization*

Pristine PP displayed in IR strong bands corresponding to different modes of C-H vibration, these are stretching in the region of  $2949\text{--}2838\text{ cm}^{-1}$  and bending of methyl ( $-\text{CH}_3$ ) and methylene ( $-\text{CH}_2$ ) groups at  $1456$  and  $1375\text{ cm}^{-1}$  respectively. Once achieved the first copolymer, the spectrum of PP-g-MMA, besides the aliphatic bands, shows the characteristic carbonyl band around  $1724\text{ cm}^{-1}$ , which appears as a strong signal accompanied by the C-O stretching in  $1145$  and  $1063\text{ cm}^{-1}$ . After the second graft with NVI, in addition the mentioned bands, there is an aromatic C-H stretching band in  $3112\text{ cm}^{-1}$  and the characteristic bands of aromatic compounds in the fingerprint region between  $900$  and  $650\text{ cm}^{-1}$ .

XPS study determined the surface atomic compositions of PP (Lannon et al., 1999) and grafted PP, where it was confirmed PMMA and PNVI chains in the surface. The peaks of carbon (C 1s at  $285.0\text{ eV}$ ), oxygen (O 1s at  $531.0\text{ eV}$ ), and nitrogen (N 1s at  $399.4\text{ eV}$ ) were detected in the scanning, and the atomic level relationship was obtained from core level peak C 1s, O 1s, and N 1s, results are in Table 1.

**Table 1.** XPS results of pristine PP, PP-g-MMA (17%), and (PP-g-MMA)-g-NVI (77.5/5%): elemental composition used atomic sensitivity factor of C 1s: 0.314, O 1s: 0.733 and N 1s: 0.499.

Film	Atomic (%)		
	C	O	N
PP	100	-	-
PP-g-MMA (17%)	75.28	24.51	-
(PP-g-MMA)-g-NVI (77.5/5%)	72.59	22.90	3.76



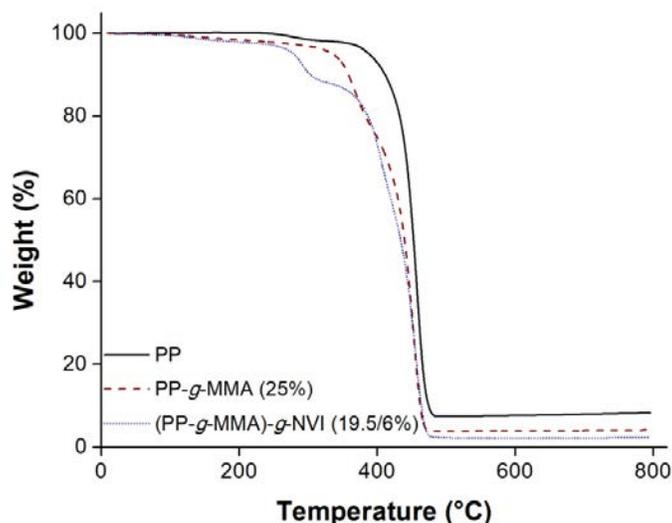
### Thermal gravimetry analysis

Thermograms of grafted films displayed a faster weight loss comparing the TGA curve observed in the non-irradiated PP film, as the 10% weight loss indicates (Figure 3). Decomposition temperature (Td) of pristine PP was higher than in the PP-g-MMA (25%) and (PP-g-MMA)-g-NVI (19.5/6%). The grafted films exhibited a multi-step decomposition (Table 2).

**Table 2.** Results of TGA (weight loss, decomposition temperature, residue) analyses of non-irradiated PP film and films after the single and binary graft.

Film	10 wt% loss (°C)	Td (°C)	Char 800 °C (%)
PP	411.66	458.47	8.30
PP-g-MMA (25%)	358.52	370.28, 453.63	4.11
(PP-g-MMA)-g-NVI (19.5/6%)	303.43	291.32, 406.89, 455.90	2.33

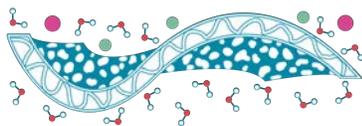
Multiple decomposition stages in the grafted films suggest a localized polymer composition forming a multilayer material. These zones are core, internal layer, and surface; nonetheless, the PP zone is in the nucleus and preserves its inherent thermal properties, which is characteristic of a grafting polymer (Abudonia et al., 2018).



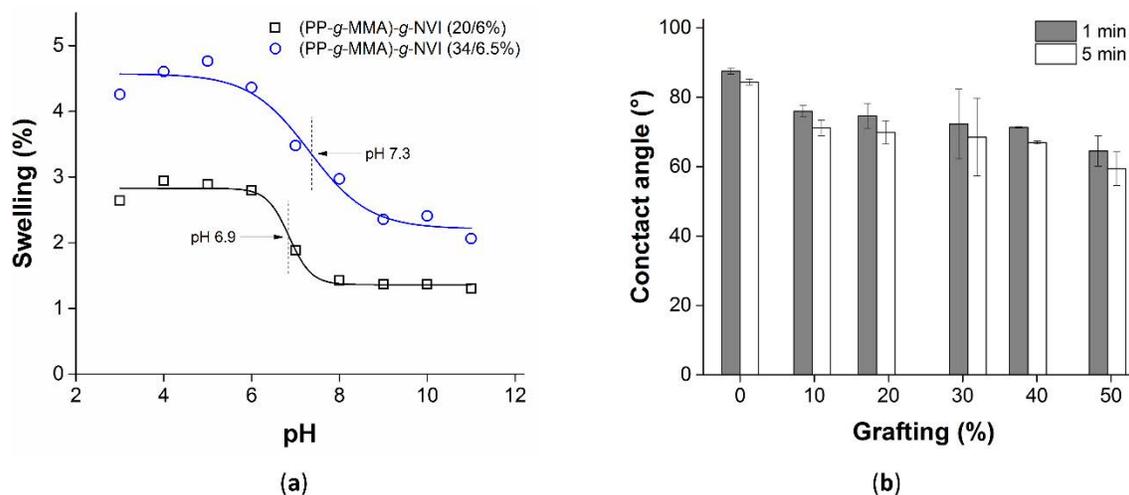
**Figure 3.** Thermogram runs under nitrogen atmosphere at 800 °C and heating rate 10 °C min<sup>-1</sup>.

### Swelling critical pH and contact angle

The unmodified and grafted PP films were put to swelling tests by immersion in different solvents for 24 h to determine their behavior and swelling in liquid mediums. One of the characteristics of NVI-containing polymers is their pH response. Since PNVI is an electron donor polyelectrolyte (i.e., a Lewis base) that shrinks or expands by varying pH, as was verified with the study of swelling in pH range of 3-11. In this case, two films of (PP-g-MMA)-g-NVI with different compositions were analyzed, as shown in Figure 4a. Both grafted samples had hydrophilic features at acid pH and hydrophobic at alkaline pH, with critical pH 6.9 for (PP-g-MMA)-g-NVI (20/6%) and pH 7.3 for (PP-g-MMA)-g-NVI (34/6.5%), respectively.



Wettability is an important parameter once MMA is grafted onto the surface because the acrylic chains are moderately hydrophilic. Thereby, the contact angle before and after graft unveils an increase in surface energy because grafted films are more hydrophilic than the pristine PP films, as seen in Figure 4b. The change from hydrophobic to hydrophilic occurred from the first sample with the lowest graft of PP-g-MMA (10%), with angles of 76° at 1 min and 71.2° at 5 min, and decreasing consecutively up to the last sample, PP-g-MMA (50%), which exhibited a contact angle of 64.5° at 1 min and 59.4° at 5 min, being the lowest angle and therefore the most hydrophilic.



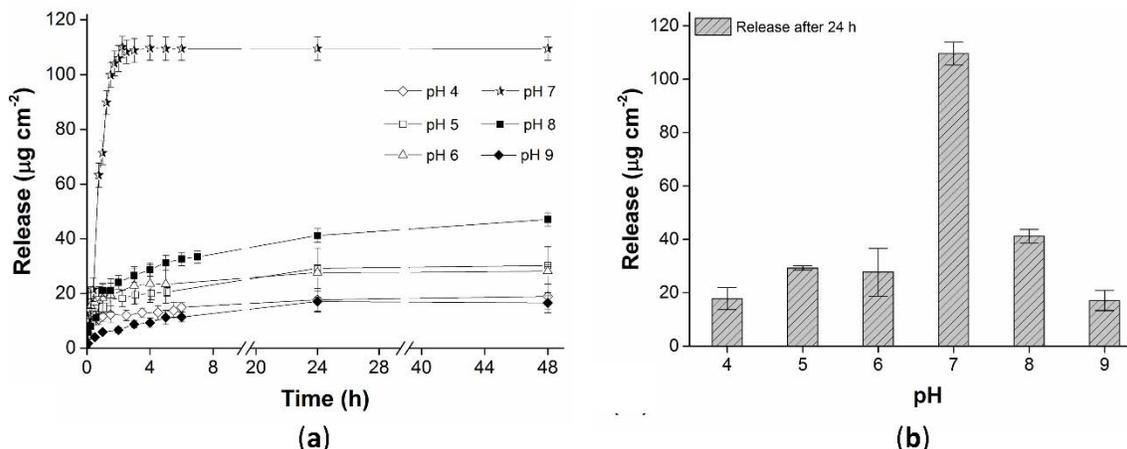
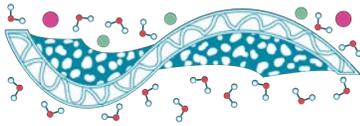
**Figure 4.** (a) Critical pH, swelling in phosphate buffers and (b) Contact angle of PP-g-MMA films, showed a change from hydrophobic to hydrophilic.

### Load and release of vancomycin

Drug loading was performed using the sample (PP-g-MMA)-g-NVI (23/5.5%) in an aqueous solution of vancomycin hydrochloride [2 mg mL<sup>-1</sup>]. The main reasons to choose water as solvent were its capability to dissolve the drug and its innocuousness.

Once the vancomycin was loaded, the release was in a controlled pH, in both acid (pH 4-6) and alkaline (pH 8-9) buffer medium to determine the release rate in simulated physiological conditions (Figure 5a), considering the pH-responsiveness of PNVI grafted (Obando-Mora et al., 2015), particularly at a pH close to that of the skin (Wagner, 2003; Hendi et al., 2020).

At neutral pH, the release rate was the highest, with the maximum release reached within the first 2 h, that is 109.5 ± 4.25 μg cm<sup>-2</sup> (Figure 5b), which is around 83% of total vancomycin loaded. While in alkaline and acid pH, the release rate and the amount of vancomycin released decreased considerably. In all buffers, but neutral pH, release rates were slower, and the maximum concentration was not reached at 48 h. Then, at neutral pH takes place an expedited diffusion at pH 7.



**Figure 5.** (PP-g-MMA)-g-NVI (23/5.5%): (a) release of vancomycin in phosphate buffers 0.1 M at different pH and (b) release reached at 24 h.

### Discussion

The surface of PP grafted films changed from hydrophobic to hydrophilic, which was relevant for vancomycin load and release. These grafted material even though is not limited to vancomycin and can be evaluated for other bioactive principles (Siepmann et al., 2012).

SEM analysis indicated that the graft of both copolymers is onto the surface of PP-g-MMA and (PP-g-MMA)-g-NVI films, which is supported by observing amorphous layers without significant change in the film's size. This information is consistent with infrared, where it was possible to observe the expected bands. While in XPS, elemental analysis detected the presence of O and N from the graft. Finally, in TGA was confirmed that grafted PP is thermally stable (Quinelato et al., 2020).

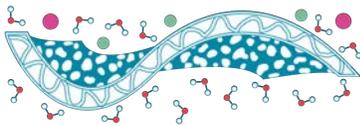
The release rate of vancomycin on (PP-g-MMA)-g-NVI (23/5.5%) showed strong H interactions with the grafted chains. At acid and alkaline conditions, the release could be conducted by a simultaneous equilibrium, with an interchange of ions from the system and medium (Zhuo et al., 2020). Differently, at neutral pH, there is no excess of H<sup>+</sup> or OH<sup>-</sup> ions, which eased the release due to the stronger interactions among medium and grafted chains (Shan et al., 1996), yielding 83% of the total drug released in the first hours.

### Conclusions

Radiation-grafting was successfully used to modify the surface of PP films with vinyl monomers. First, PP-g-MMA was obtained by the pre-irradiation oxidative method, and in the next step, the (PP-g-MMA)-g-NVI films were obtained by simultaneous irradiation. PNVI chains endowed the surface with pH-responsiveness, which allows the load of vancomycin. The release of vancomycin was higher at pH 7 and lower at non-neutral pH; the maximum amount of drug released at buffer pH 7 was [109.5 ± 4.25 µg cm<sup>-2</sup>] after 48 h. These results indicate a dynamic interaction between PNVI chains and vancomycin during release. This modification onto PP is an alternative to functionalizing materials used in biomedical devices.

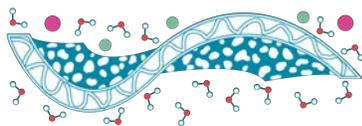
**Funding:** This research was funded by DGAPA-UNAM, grant number IN202320 (Mexico).

**Acknowledgments:** FLS CVU 409872 thanks CONACyT.



## References

- Abudonia, K. S.; Saad, G. R.; Naguib, H. F.; Eweis, M.; Zahran, D.; Elsabee, M. Z., (2018). *Surface modification of polypropylene film by grafting with vinyl monomers for the attachment of chitosan*, Journal of Polymer Research **25**, 125.
- Chung, T. C.; Rhubright, D.; Jiang, G. J., (1993). *Synthesis of polypropylene-graft-poly(methyl methacrylate) copolymers by the borane approach*, Macromolecules **26**, 3467–3471.
- Fink, J. K., (2011). Poly(vinylimidazole). In: Fink, J. K. (ed.), *Handbook of Engineering and Specialty Thermoplastics*. John Wiley & Sons, Hoboken, NJ, USA, pp. 251–291.
- Hendi, A.; Umair Hassan, M.; Elsherif, M.; Alqattan, B.; Park, S.; Yetisen, A. K.; Butt, H., (2020). *Healthcare applications of pH-sensitive hydrogel-based devices: a review*, International Journal of Nanomedicine **15**, 3887–3901.
- Kawamura, Y., (2004). Effects of gamma irradiation on polyethylene, polypropylene, and polystyrene. In: Komolprasert, V. & K. M. Morehouse (eds.), *Irradiation of food and packaging*., ACS Symposium Series. American Chemical Society, Washington DC, Vol. 875pp. 262–276.
- Kudryavtsev, V. N.; Kabanov, V. Y.; Yanul', N. A.; Kedik, S. A., (2003). *Polypropylene modification by the radiation graft polymerization of N-vinylcaprolactam*, High Energy Chemistry **37**, 382–388.
- Lannon, J. M.; Meng, Q., (1999). *Analysis of a poly(propylene)(PP) Homopolymer by XPS*, Surface Science Spectra **6**, 79–82.
- López-Saucedo, F.; Alvarez-Lorenzo, C.; Concheiro, A.; Bucio, E., (2017). *Radiation-grafting of vinyl monomers separately onto polypropylene monofilament sutures*, Radiation Physics and Chemistry **132**, 1–7.
- Minko, S., (2008). Grafting on solid surfaces: “grafting to” and “grafting from” methods. In: Stamm, M. (ed.), *Polymer Surfaces and Interfaces: Characterization, Modification and Applications*. Springer, Berlin, Heidelberg, pp. 215–234.
- Naguib, H. F.; Aly, R. O.; Sabaa, M. W.; Mokhtar, S. M., (2003). *Gamma radiation induced graft copolymerization of vinylimidazole-acrylic acid onto polypropylene films*, Polymer Testing **22**, 825–830.
- Obando-Mora, Á.; Acevedo-Gutiérrez, C.; Pérez-Cinencio, J.; Sánchez-Garzón, F.; Bucio, E., (2015). *Synthesis of a pH- and thermo- responsive binary copolymer poly(N-vinylimidazole-co-N-vinylcaprolactam) grafted onto silicone films*, Coatings **5**, 758–770.



Quinelato, R. R.; Albitres, G. A.; Mariano, D. M.; Freitas, D. F.; Mendes, L. C.; Rodrigues, D. C.; Filho, M. F., (2020). *Influence of polycaprolactone and titanium phosphate in the composites based upon recycled polypropylene*, Journal of Thermoplastic Composite Materials 1–21.

Shan, S.; Herschlag, D., (1996). *The change in hydrogen bond strength accompanying charge rearrangement: Implications for enzymatic catalysis*, Proceedings of the National Academy of Sciences **93**, 14474–14479.

Siepmann, J.; Siepmann, F., (2012). Swelling controlled drug delivery systems. In: Siepmann, J., R. Siegel & M. Rathbone (eds.), *Fundamentals and Applications of Controlled Release Drug Delivery*, Springer US, Boston, MA, pp. 153–170.

Strohmaier, S.; Zwierzchowski, G., (2011). *Comparison of  $^{60}\text{Co}$  and  $^{192}\text{Ir}$  sources in HDR brachytherapy*, Journal of Contemporary Brachytherapy **3**, 199–208.

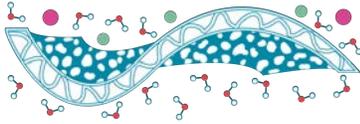
Wagner, H., (2003). *pH profiles in human skin: influence of two in vitro test systems for drug delivery testing*, European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics **55**, 57–65.

Xu, X.; Zhang, L.; Zhou, J.; Wang, J.; Yin, J.; Qiao, J., (2015). *Thermal behavior of polypropylene-g-glycidyl methacrylate prepared by melt grafting*, Journal of Macromolecular Science, Part B **54**, 32–44.

Zavala-Lagunes, E.; Ruiz, J. C.; Varca, G. H. C.; Bucio, E., (2016). *Synthesis and characterization of stimuli-responsive polypropylene containing N-vinylcaprolactam and N-vinylimidazole obtained by ionizing radiation*, Materials Science & Engineering C **67**, 353–361.

Zhang, S.; Yu, P.; Zhang, Y.; Ma, Z.; Teng, K.; Hu, X.; Lu, L.; Zhang, Y.; Zhao, Y.; An, Q., (2020): *Remarkably boosted molecular delivery triggered by combined thermal and flexoelectrical field dual stimuli*, Chemistry Select **5**, 6715–6722.

Zhuo, S.; Zhang, F.; Yu, J.; Zhang, X.; Yang, G.; Liu, X., (2020). *pH-Sensitive biomaterials for drug delivery*, Molecules **25**, 5649.

**R17**

## Andamios de poli (ácido láctico) / gelatina electrohilados en colector rotatorio no plano, con soporte elaborado en impresión 3D.

E. Miranda Buendía<sup>1\*</sup>, R. Vera Graziano<sup>1</sup>, J. G. Silva Escobedo<sup>2</sup>, A. E. Castell Rodríguez<sup>3</sup>, G. Rebollar Pérez<sup>4</sup>, O. A. Moo Huerta<sup>5</sup>, A. Maciel Cerda<sup>1</sup>.

<sup>1</sup>Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM

<sup>2</sup>Colegio Militar de Graduados de Sanidad

<sup>3</sup>Facultad de medicina, UNAM.

<sup>4</sup>Benémérita Universidad Autónoma de Puebla

<sup>5</sup>Universidad de la Chontalpa

emirandabuendia@outlook.es

**Palabras clave:** Electrohilado, poli (ácido láctico), colector no plano.

### Introducción

En ingeniería de tejidos, los andamios son usados como estructuras para soportar las actividades celulares y guiar la formación del tejido en 3D [1]. Se han desarrollado diferentes variaciones a la técnica de electrohilado y modificaciones a los andamios con objeto de incrementar el tamaño de poro [2]. Las técnicas que se han explorado van desde variaciones simples en los parámetros del electrohilado, como son el voltaje aplicado, la velocidad de flujo del líquido en la aguja de la jeringa, el tipo de colector y la distancia aguja-colector, hasta metodologías complejas que requieren de un equipo más sofisticado [2]. En el presente trabajo con el objetivo de obtener andamios de poli (ácido láctico) y gelatina que posean una distancia entre fibras de entre 5 y 20  $\mu\text{m}^2$  se utilizó un colector rotatorio con superficie no plana (Fig. 1) y se evaluó la viabilidad, proliferación y adhesión de las células en función de las condiciones de electrohilado y la concentración de la gelatina.

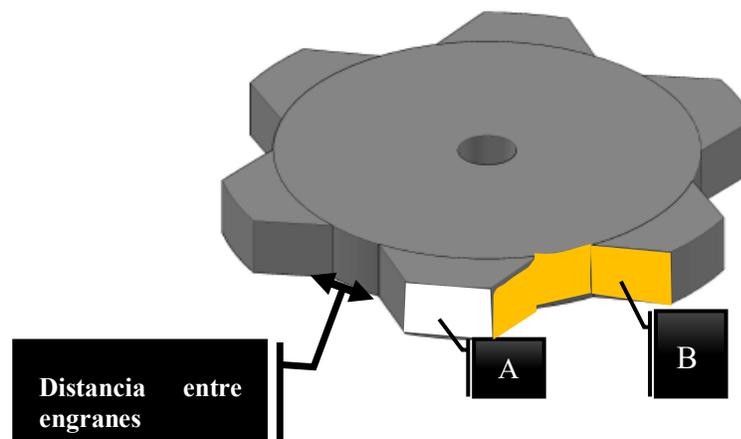
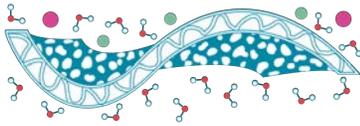


Fig. 1 Modelo que se utilizó como soporte, (A) Parte plana (B) Fibras que se depositan entre engranes.



## Materiales y Métodos

Los andamios se caracterizaron utilizando microscopía electrónica de barrido (SEM) con el fin de determinar el diámetro y calidad de las fibras que favorezca una adecuada proliferación, adhesión y filtración de las células, espectroscopia infrarroja con transformadas de Fourier (ATR-FTIR) para determinar las propiedades químicas de los componentes del andamio y ángulo de contacto para conocer el carácter hidrofóbico o hidrofílico de los andamios fabricados.

Se midió la porosidad del andamio que se depositaba en la parte plana del colector rotatorio por dos métodos: intrusión de un líquido orgánico y gravimetría, de igual forma se varió la velocidad angular y la distancia entre engranes para ver si estos factores influían en la porosidad, se utilizó un experimento factorial con dos factores (velocidad angular y distancia entre los engranes) y dos niveles (7.33 rad/s, 3.14 rad/s, 1.5 cm y 4.5 cm). La citotoxicidad y la sobrevida en los andamios se probó con células troncales mesenquimales de cordón umbilical.

## Resultados y Discusiones

El ATR-FTIR de los andamios del PLA, PLA/GEL 20% y de la gelatina en polvo se muestran en , se puede observar una vibración a  $1753\text{ cm}^{-1}$  que corresponde al grupo carbonilo( $\text{-C=O}$ ) el cual

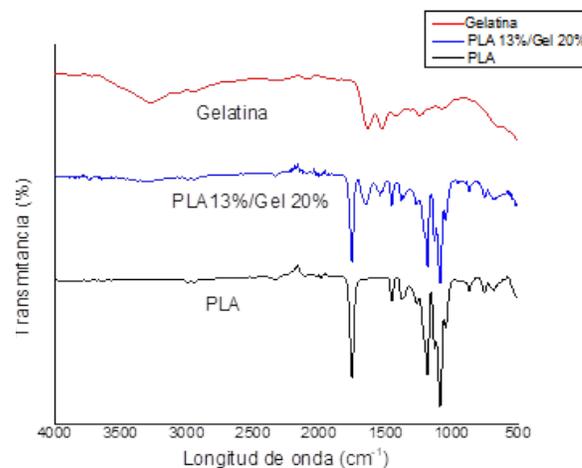


Fig. 2. Espectros ATR-FTIR de PLA, Gelatina, PLA 13%/Gelatina 20%

está presente en el andamio de PLA y PLA/GEL 20%, los picos a  $1532\text{ cm}^{-1}$  y  $1635\text{ cm}^{-1}$  son característicos de los grupos amida tipo I y II presentes en la gelatina, así como en el PLA/GEL 20% [3,4].

En el PLA la deficiencia de grupos hidrofílicos en su superficie disminuye la afinidad celular, así como la ausencia de grupos funcionales necesarios para enlazarse químicamente con moléculas bioactivas [5]. Es por ello que la adición de gelatina, que es una proteína, contribuirá a la disminución de la hidrofobicidad en el andamio y, por ende, un crecimiento en la proliferación de las células[6]. En la Tabla 1 se muestra claramente la disminución del ángulo de contacto conforme aumenta la cantidad de gelatina.

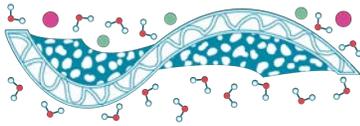


Tabla 1. Ángulo de contacto a diferentes concentraciones de gelatina.

Concentración	Promedio de $\theta$	Desviación estándar
PLA 13%/ sin gelatina	132.1	1.648
PLA 13%/ 10% gelatina	124.8	2.096
PLA 13%/ 15% gelatina	111.4	5.636
PLA 13%/ 20% gelatina	33.8	3.559

Se analizaron los parámetros críticos implicados en el proceso de electrohilado, como concentración del polímero, diferencia de potencial, distancia de la aguja al colector y la rapidez de flujo. Por medio de un diseño factorial  $4^2$ , se fijaron las mejores condiciones de electrohilado: concentración del PLA en solución 13% m/v, diferencia de potencial de voltaje 10 kV, distancia de aguja a colector 8 cm y rapidez de flujo 0.5 mL/h. Los métodos que se utilizaron para la medición de la porosidad fue por gravimetría e intrusión de un líquido se puede notar que dieron porosidades menores en el método por gravimetría que por el líquido de intrusión (Fig. 3). Es probable que se deba al hecho de que, en el método por intrusión de un líquido, el haber utilizado etanol, que es un líquido de baja tensión superficial, (22.3 din/cm) le permitiera introducirse hasta los huecos más diminutos del andamio, dando con ello porosidades más altas.

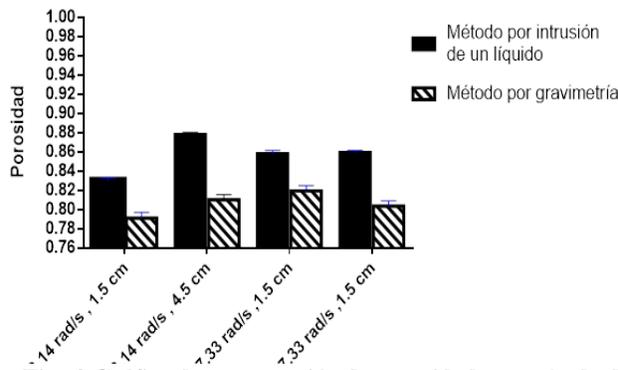


Fig. 3 Gráfico de comparación de porosidad por método de intrusión de un líquido y método de gravimetría, con los dos diferentes factores: velocidad angular y distancia entre engranes.

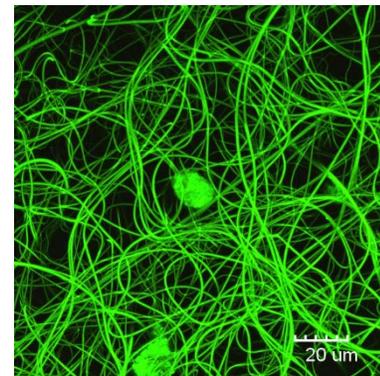
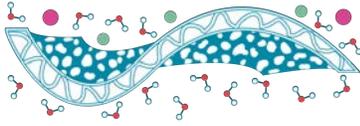


Fig. 4 Fotomicrografía de célula madre mesenquimal obtenida de la orina.

Se procedió a observar un andamio con una concentración del 20% de gelatina a través de un microscopio de escaneo láser de fotones múltiples marca OLYMPUS y únicamente se logró captar una célula. Como se puede observar en la Fig. 4, a pesar de que la célula es más grande que el área que hay entre fibras, ésta sí logró compenetrar entre las fibras.

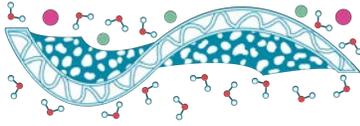


## Conclusiones

Se pudo concluir por medio del diseño factorial  $2^2$ , que la distancia entre engranes y la velocidad angular no influían en la porosidad del andamio que se depositaba en la parte superior plana. Mediante microscopía electrónica se observó que hubo una mayor área entre fibras del andamio que se depositaba entre los engranes. El ángulo de contacto de los diferentes andamios indica que la mezcla con gelatina contribuyó a lograr un comportamiento hidrofílico, puesto que su ángulo de contacto fue menor a  $90^\circ$ .

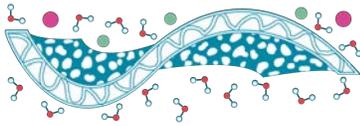
## Referencias

- [1] M.F. Leong, W.Y. Chan, K.S. Chian, M.Z. Rasheed, J.M. Anderson, Fabrication and in vitro and in vivo cell infiltration study of a bilayered cryogenic electrospun poly(D,L-lactide) scaffold, *J. Biomed. Mater. Res. - Part A*. 94 (2010) 1141–1149. <https://doi.org/10.1002/jbm.a.32795>.
- [2] J. Rnjak-Kovacina, A.S. Weiss, Increasing the Pore Size of Electrospun Scaffolds, *Tissue Eng. Part B Rev.* 17 (2011) 365–372. <https://doi.org/10.1089/ten.teb.2011.0235>.
- [3] R.S.G. Silva, S.F. Bandeira, L.A.A. Pinto, Characteristics and chemical composition of skins gelatin from cobia (*Rachycentron canadum*), *LWT - Food Sci. Technol.* 57 (2014) 580–585. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2014.02.026>.
- [4] L. Jia, M.P. Prabhakaran, X. Qin, S. Ramakrishna, Stem cell differentiation on electrospun nanofibrous substrates for vascular tissue engineering, *Mater. Sci. Eng. C*. 33 (2013) 4640–4650. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2013.07.021>.
- [5] J. Ren, Modification of PLA, in: Springer (Ed.), *Biodegrad. Poly (Lactic Acid) Synth. Modif. Process. Appl.*, Shanghai, China, 2010: pp. 38–141. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-17596-1>.
- [6] F. Saporito, G. Sandri, M. Cristina Bonferoni, S. Rossi, L. Malavasi, C. Del Fante, B. Vigani, L. Black, F. Ferrari, Electrospun Gelatin–Chondroitin Sulfate Scaffolds Loaded with Platelet Lysate Promote Immature Cardiomyocyte Proliferation, (n.d.). <https://doi.org/10.3390/polym10020208>.



## TEMA 2. NANOTECNOLOGÍA Y MEMBRANAS





## Nanotubos de carbón dopados con nitrógeno en cátodo al aire para celdas de combustible microbianas.

M. A. López Pastrana<sup>1</sup>, S. Gutiérrez Vargas<sup>1</sup>, C. González Nava<sup>1,\*</sup>

<sup>1</sup> Universidad Politécnica de Guanajuato, Ingeniería en Energía, Cortazar, México.

\* cgonzalezn@upgto.edu.mx

**Palabras clave:** Heteroátomos de nitrógeno; Cátodo al aire; Celdas de combustible microbianas.

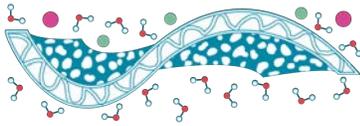
### Introducción

Las celdas de combustible microbianas, son dispositivos electroquímicos para producir bioenergía a partir de sustancias orgánicas o residuos (Yazdi *et al.*, 2019), existen diferentes configuraciones para su operación, de dos cámaras y de una cámara, donde en esta última el cátodo se encuentra expuesto al oxígeno del aire del ambiente. La energía que se genera se atribuye entre otros factores a la velocidad de transferencia de electrones a los electrodos, estos electrones generados por bacterias adheridas en forma de biopelícula sobre la superficie del ánodo tienen que ser colectados y transportados al cátodo donde se realizan las reacciones de reducción con el aceptor de electrones como el oxígeno del aire (Slate *et al.*, 2019). Los materiales más utilizados como electrodos, es el carbón por la biocompatibilidad, estabilidad, baja resistencia a la transferencia de electrones, costo y disponibilidad (Guan, *et al.*, 2019; Zang *et al.*, 2018) y para incrementar la potencia de las celdas de combustible microbianas, se ha desarrollado el uso de catalizadores, incremento de área superficial, forma, tamaño, incluso modificaciones electrónicas del material que contribuyen en el proceso de la transferencia de cargas (Du *et al.*, 2019; Zang *et al.*, 2018). Las investigaciones han reportado materiales dopados con Carbono-N, Ftalocianina-Fe, Carbono-Fe-N como alternativa al costoso Carbono-Pt para las reacciones de reducción del oxígeno (Duarte *et al.*, 2019). El objetivo de este trabajo es analizar el incremento en la generación de bioenergía utilizando nanotubos de carbón dopados con heteroátomos de nitrógeno (N-CNT) y el uso de lixiviados de biodigestor.

### Materiales y Métodos

#### *Síntesis y caracterización de N-CNT*

N-CNT fueron obtenidos por métodos químicos (Aguilar-Elguézabal *et al.*, 2017). Las imágenes HR-TEM del material se obtuvieron con un microscopio electrónico de transmisión de alta resolución (HR-TEM, high-resolution transmission electron microscope) JEOL JEM 2200. Para la reacción de reducción de oxígeno (ORR) se utilizó una celda electroquímica de tres electrodos con un Potenciostato BioLogic VSP, electrodo de trabajo rotatorio de oro (Basi®, 3.0 mm  $\Phi$ ), electrodo de referencia Hg/HgO en KOH 1M y una barra de grafito como contraelectrodo. La tinta catalítica fue preparada mezclando 1 mg de carbón dopado con nitrógeno, 15  $\mu$ L Nafion (5 wt% ElectroChem ®) y 70  $\mu$ L Isopropanol, posteriormente se colocó 6  $\mu$ L de la tinta sobre el electrodo de disco rotatorio, la carga catalítica se estimó de 99.86 mg/cm<sup>2</sup>. La activación del material se realizó en KOH (0.1 M) con N<sub>2</sub> y 30 ciclos a 100 mV/s. La voltametría lineal (LSV) se realizó a 10 mV/s en presencia de O<sub>2</sub>, con velocidades de disco rotatorio de 400 a 2000 RPM. El potencial Versus Hg/HgO fueron convertidas a el electrodo de referencia de hidrógeno (RHE) usando la ecuación de Nerts.



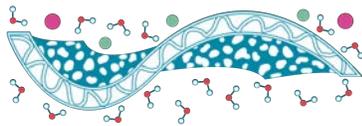
### **Configuración y operación de las CCM.**

Se trabajó con una celda de una cámara con cátodo al aire, con un volumen de operación de 200 mL. El ánodo y el cátodo fueron separados con membrana Nafión 117 (Dupont Inc., USA), la membrana fue activada por 1 hora en H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> al 3% a 40°C, seguido de 1 hora en H<sub>2</sub>O a 80°C, posteriormente las membranas se colocaron en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1 M a 80° y finalmente las membranas fueron colocadas en agua a 80°C por 1 hora (González-Nava *et al.*, 2016). Como inóculo se utilizó 100 mL de sedimento de agua residual, 6 g de nutrientes en polvo y 100 mL de lixiviados de biodigestor. Como cátodos, en una celda se probó nanotubos de carbón dopados con nitrógeno (NCNT) depositados sobre tela de carbón (TC), en otra celda se utilizó solamente TC como control. Todas las telas de carbón fueron activadas con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1 M por 1 hora. El área aparente de los electrodos fue de 15.21 cm<sup>2</sup> y todos los experimentos se realizaron a temperatura ambiente. La celda se alimentó de forma semicontinua al disminuir el volumen de operación. Las curvas de polarización fueron realizadas con un potenciostato/galvanostato/ZRA (Gamry instruments reference 3000), se utilizó un electrodo de referencia de Ag/AgCl (4M KCl), se inició desde el potencial a circuito abierto de las celdas hasta 0 V versus Ag/AgCl a una velocidad de barrido de 1 mV/s. La densidad de potencia fue calculada considerando el área aparente del ánodo (Birjandi *et al.*, 2016; González-Nava *et al.*, 2016).

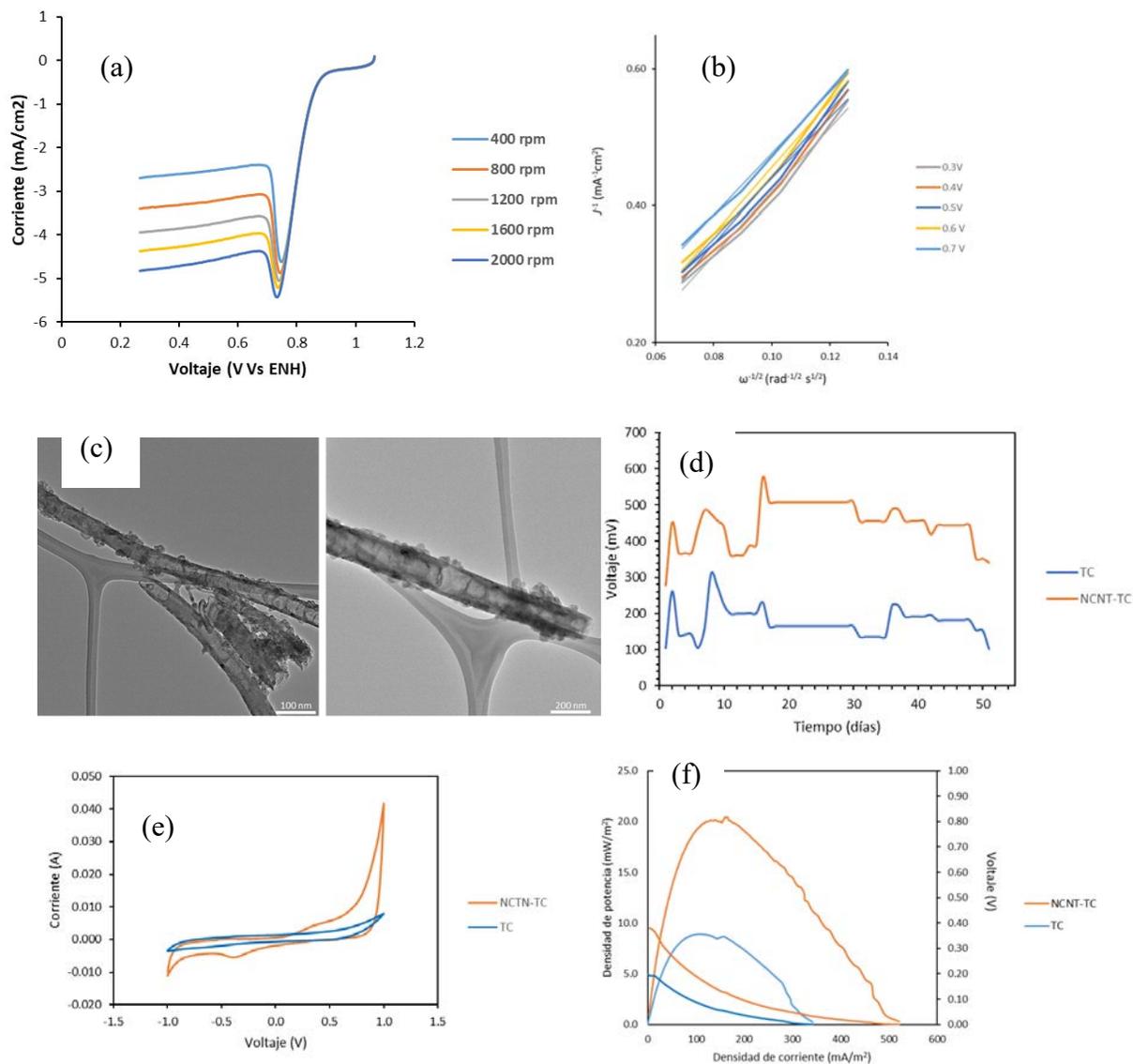
### **Resultados y Discusiones**

En Figura 1a se observa la mejora en el transporte de masa con el incremento en la velocidad de rotación y una densidad de corriente limitante del material sintetizado de 4.80 mA/cm<sup>2</sup> a 2000 rpm con un potencial de media onda de 0.735 mV Vs ENH. La Figura 1b muestra la cinética relacionada a la concentración de oxígeno disuelto, el proceso de transferencia de electrones que muestra la tendencia de las líneas, indican mecanismos idénticos en la transferencia de carga para la reducción del oxígeno a diferentes potenciales confirmando la reducción de oxígeno sobre el material dopado. Las imágenes TEM en Figura 1c presentan los huecos característicos de los nanotubos de carbón, mostrándose las cavidades y nanopartículas de N en las paredes, la presencia de los nanotubos contribuye en el valor de densidad de potencia obtenida debido al incremento del área activa del electrodo y las partículas presentes de N mejoran la electrocatálisis para la reducción del oxígeno por el incremento de sitios activos que promueve el dopaje con nitrógeno.

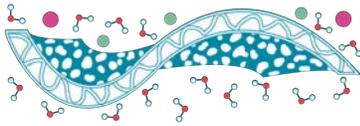
Durante el monitoreo de voltaje, en las celdas se observó valores superiores a 300 mV con N-CNT comparado con la TC como control (Figura 1d), el voltaje obtenido durante los 50 días de operación se logró debido a la actividad microbiana con el suministro constante de lixiviados, sedimento de agua residual y los nutrientes, así como la buena estabilidad del material dopado en el cátodo, como también se puede observar en las Voltametrías cíclicas (Figura 1e) con una mayor actividad electroactiva con el material dopado. En Figura 1f las curvas de polarización con N-CNT presentaron una mayor densidad de potencia 20.4 mW/m<sup>2</sup>, 2.31 veces mayor comparado con TC (8.82 mW/m<sup>2</sup>). La exploración de diversas fuentes para la obtención de bioenergía es importante para aplicaciones prácticas y acoplar el uso de nanomateriales de carbón dopados con nitrógeno que mejoran la transferencia de electrones y la actividad catalítica de la ORR permite incrementar



la potencia de las celdas y presentar una alternativa para sustituir al costoso platino (Du *et al.*, 2019).



**Figura 1.** Caracterización de N-CNT y evaluación del desempeño de la celda de combustible microbiana. (a) Curvas LSV de N-CNT a diferentes velocidades de rotación; (b) Curvas Koutecky-Levich; (c) Generación de voltaje Vs tiempo; (d) Imágenes TEM; (e) CV de las celdas; (f) Curvas de polarización.

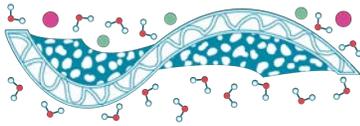


## Conclusiones

Se observó la factibilidad de emplear lixiviados de biodigestor como fuente para la obtención de energía, lo que representa una alternativa al uso de combustibles fósiles y el aprovechamiento de efluentes del proceso de biodigestión de residuos orgánicos. El uso de N-CNT en el cátodo mostró una mejora en la reducción del oxígeno y en la transferencia de electrones, obteniendo un incremento en la densidad de potencia máxima a 20.4 mW/m<sup>2</sup> comparado con el control donde se obtuvo 8.8 mW/m<sup>2</sup>. Los resultados obtenidos permitirán ser un referente para el estudio de aplicación de otros materiales dopados con metales y óxidos metálicos para la mejora en el aprovechamiento de lixiviados y el desempeño de estos dispositivos.

## Referencias

- Aguilar-Elguézabal A., Román-Aguirre M., De la Torre L., Zaragoza E. A. (2017). *Acrylonitrile, an advantageous precursor to synthesize nitrogen doped carbon nanotubes*, Journal of Physics and Chemistry of Solids **104**, 52-55.
- Birjandi N., Younesi H., Asghar Ghoreyshi A. Rahimnejad M. (2016). *Electricity generation through degradation of organic matters in medicinal herbs wastewater using bio-electro-fenton system*, Journal of Environmental Management **180**, 390-400.
- Du Y., Fei-Xiang M., Cheng-Yan X., Yuc J., Lia D., Feng Y., Zhen L. (2019). *Nitrogen-doped carbon nanotubes/reduced graphene oxide nanosheet hybrids towards enhanced cathodic oxygen reduction and power generation of microbial fuel cells*. Nano Energy **61**, 533–539.
- Duarte K.D.Z., Frattini D., Kwon Y. (2019). *High performance yeast-based microbial fuel cells by surfactant-mediated gold nanoparticles grown atop a carbon felt anode*. Applied Energy **256**, 113912.
- González-Nava C., Godínez L. A., Chávez A. U., Cercado B., Arriaga L. G., Rodríguez Valadez F. J. (2016). *Study of different carbon materials for their use as bioanodes in microbial fuel cells*, Water Science & Technology **73.12**, 2849-2856.
- Guan Y. F., Feng Z., Bao-Cheng H., Han-Qing Y. (2019). *Enhancing electricity generation of microbial fuel cell for wastewater treatment using nitrogen-doped carbon dots-supported carbon paper anode*. Journal of Cleaner Production **229**, 412-419.
- Slate A. J., Whitehead K. A., Dale A. C., Brownson C., Craig E. (2019). *Microbial fuel cells: An overview of current technology*. Banksa Renewable and Sustainable Energy Reviews **101**, 60–81.
- Yazdi A. A., D'Angelo L., Omer N., Windiasti G., Lu X., Xu J. (2016). *Carbon nanotube modification of microbial fuelcell electrodes*. Biosensors and Bioelectronics **85**, 536–552.
- Zhang P., Liua J., Qu Y., Li D., He W., Feng Y. (2018). *Nanomaterials for facilitating microbial extracellular electron transfer: Recent progress and challenges*. Bioelectrochemistry **123**, 190–200.



# Formación de membranas poliméricas híbridas por la técnica de Evaporación-Condensación-Emulsión (ECE)

D.V López Vega<sup>1,\*</sup>, F. Pérez Rodríguez<sup>2</sup>, C. Nieto Delgado<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica A.C. División de Ciencias Ambientales. San Luis Potosí, México

<sup>2</sup>NANOQEM Nanomateriales Químicos Avanzados SA de CV. Apodaca, Nuevo León, México

\* E-mail: valeria.lopez@ipicyt.edu.mx

**Palabras clave:** Membrana polimérica; evaporación-condensación-emulsión ; nanopartículas funcionalizadas

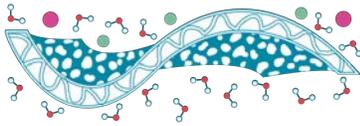
## Introducción

En los últimos años el interés por el sector industrial y laboratorios nacionales en el desarrollo y estudio de nuevos materiales para la formación de nanocompuestos (específicamente para la formación de membranas) ha incrementado (Dong et al., 2012; Olvera et al., 2017), por ser considerados con gran potencial para la remoción de contaminantes en agua y evitar el ensuciamiento en la superficie de las membranas, generando nuevos métodos de tratamiento con un mayor rendimiento y funciones adicionales (Ying et al., 2017).

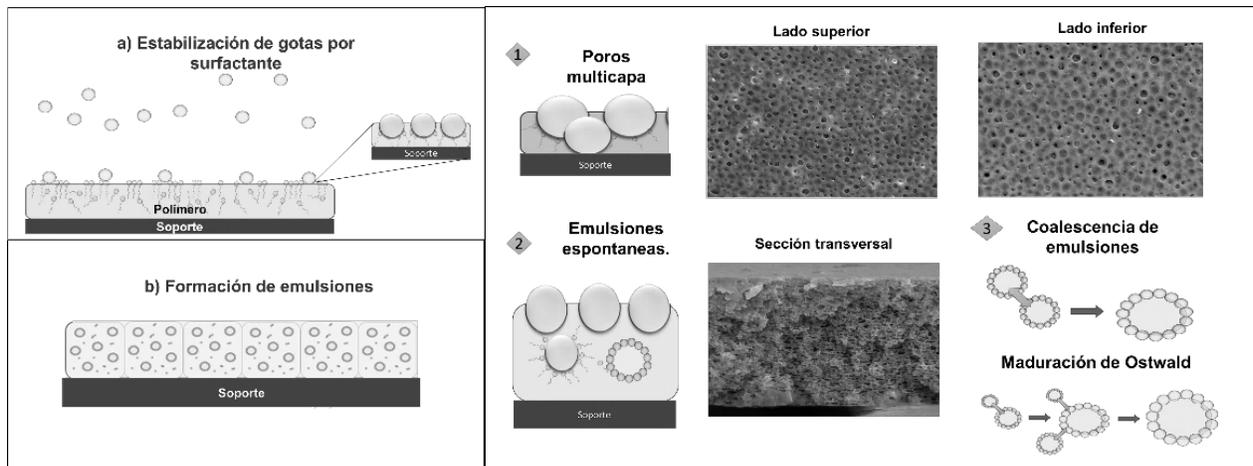
Entre las técnicas que se han estudiado, se encuentra el uso de membranas híbridas. Las membranas híbridas unen en un solo sistema los procesos de filtración por membrana y la fotocatalisis heterogénea (Adán et al., 2017; Jacangelo et al., 1996; Shi et al., 2019; Zakeritabar et al., 2018). En esta estrategia se utilizan nanopartículas (NPs) con propiedades fotocatalíticas, como de dióxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ) y óxido de zinc ( $\text{ZnO}$ ), las cuales generan radicales altamente oxidantes al ser irradiados con luz ultravioleta (Trandafilović et al., 2017; Zhao et al., 2011). Éstos radicales pueden reaccionar directamente con contaminantes disueltos en agua para así reducir su concentración. Además, los radicales generados por las NPs integradas en la membrana pueden ayudar a degradar incrustaciones orgánicas que se forman comúnmente durante el filtrado de agua. (Alvarado et al., 2016; Koe et al., 2020; Yang et al., 2007). Para que lo anterior se desarrolle de manera efectiva, es necesario formar una membrana con partículas dispersas en toda la membrana, por lo que se ha empleado la modificación superficial o funcionalización de NPs (Jalili et al., 2016) con la finalidad de disminuir la interacción entre ellas e incrementar la interacción partícula- matriz polimérica (Alvarado et al., 2016).

Las membranas híbridas pueden actuar como barrera selectiva ante diversos contaminantes o moléculas (en función del tamaño de los poros y el contaminante) para mantenerlos en un ambiente de reacción y como soporte para fijar las NPs, pudiendo formarse con polímeros en donde el fotocatalizador se recubre sobre la membrana o se mezcla con el polímero a granel (Berger et al., 2020). De manera reciente, en nuestro grupo de investigación, se ha evaluado la técnica de Evaporación-Condensación-Emulsión (ECE) como una estrategia para generar películas porosas con características aptas para su posible uso como membranas híbridas. La metodología de formación de membranas ECE combina dos técnicas de formación de poros en la membrana: evaporación-condensación y emulsiones inversas (Lopez et al., 2022, en revisión).

El mecanismo de formación de poros por la técnica ECE (Figura 1) involucra dos procesos: el primero (ver Figura 1a) en donde la cabeza hidrofílica del surfactante que se encuentra en la superficie de la película delgada permite la estabilización de las gotas de agua formadas durante



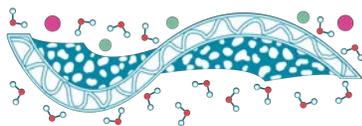
el proceso de condensación dentro de una cámara de humedad controlada, permitiendo la formación de poros multicapa y monocapa; el segundo proceso involucrado se esquematiza en la Figura 1b, con las moléculas de surfactante dispersas en el interior de la solución polimérica, las cuales forman micelas con una fase interna de agua. Asimismo, la sinergia de ambas técnicas permite la generación de un mayor número de poros al involucrarse la formación de emulsiones espontáneas con las gotas que penetran la película polimérica y las moléculas de surfactante remanente que no formo micelas.



**Figura 1.** Mecanismo de formación de poros por técnica ECE.

Por otro lado, cuando las NPs se mezclan en una solución polimérica, su distribución depende de interacciones fisicoquímicas entre todos los componentes de la mezcla (surfactantes, agentes estabilizantes de NPs, polímero, solvente, agua). De manera particular, se ha reportado la formación de emulsiones por partículas (emulsiones Pickering), que consiste en el acomodo de las NPs en el contorno de las micelas. Este fenómeno estabiliza a la emulsión evitando su coalescencia (Jiang et al., 2016). Cabe mencionar que, en el mecanismo de formación de porosidad mediante el mecanismo de emulsiones, la coalescencia de micelas es fundamental para generar poros conectados a lo largo de la membrana polimérica. La formación de estas emulsiones, también conocidas como “libres de surfactante” se desarrolla a partir de procesos como la emulsificación ultrasónica, que genera efectos físicos como turbulencia, ondas de choque o alta cizalladura en el medio por lo que son capaces de formar emulsiones (Pang et al., 2021). Asimismo, se ha reportado que la estabilidad de emulsiones están relacionados con parámetros como la humectabilidad, concentración, tamaño, forma y relación entre la fase oleosa y la fase acuosa de las partículas que la forman (Chevalier & Bolzinger, 2013; Pang et al., 2021). De esta manera, el mecanismo de incorporación de las NPs en la solución precursora de la membrana puede influir en las características (porosidad) de la membrana, en función del acomodo de las NPs con los componentes del medio.

Por lo anterior, en el presente proyecto se estudia el efecto que tiene la incorporación de NPs en membranas poliméricas sintetizadas por la técnica ECE evaluando dos metodologías de incorporación: 1) con movimiento mecánico seguido de tratamiento ultrasónico y 2) con solo movimiento mecánico. Se trabaja bajo el supuesto de que el tratamiento por ultrasonido genera las emulsiones Pickering, y que el movimiento mecánico no las genera. A las membranas obtenidas se les determina el porcentaje de porosidad, flux, tamaño promedio de poro, concentración de NPs y morfología mediante microscopia electrónica. Se evalúa la incorporación de dos tipos de



nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  y  $\text{ZnO}$  funcionalizadas con aceite de coco para promover su interacción con el polímero, y sin funcionalizar, en una concentración de 1%, 2% y 5% (p/p).

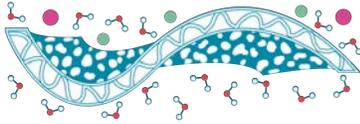
## Materiales y Métodos

La formación de membranas híbridas se llevó a cabo a partir de la técnica de ECE, se utilizó como matriz polimérica al polimetilmetacrilato (PMMA Sigma-Aldrich,  $M_w \sim 350,000$ ), acetona como disolvente y Tween 20 como surfactante. Las nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  y  $\text{ZnO}$  fueron funcionalizadas a partir de una reacción de esterificación al 5% (p/p) utilizando como agente funcionalizante el aceite de coco.

De manera general, los poros en la membrana por la técnica ECE se generan a partir de la formación de emulsiones inversas y la técnica de evaporación condensación. La metodología consistió en disolver el PMMA en acetona (5% p/v), para posteriormente agregar Tween 20 en una relación 1:0.5 (%p/p). Una vez alcanzada la homogeneidad en la solución se agregaron 0.1 g de agua desionizada gota a gota con agitación constante hasta que no se observó una separación de las fases. Posteriormente se agregaron las NPs en concentraciones de 1%, 2% y 5% (p/p) respecto al polímero en dos sistemas diferentes para evaluar su comportamiento 1) con agitación mecánica (30 min) y baño ultrasónico (45 min) y 2) solo con agitación mecánica. Una vez transcurrido el tiempo, la suspensión se vació sobre cajas Petri forradas con aluminio en el sistema cerrado con 80% de humedad por 5 min. Por último, se dejaron las membranas en la campana por 12 h para terminar de evaporar la acetona. Finalmente, se secaron a  $60^\circ\text{C}$  por una hora. Para eliminar el surfactante remanente las membranas se lavaron con agua desionizada. La nomenclatura utilizada de acuerdo con el tipo de nanopartícula, su modificación y la concentración utilizada se resumen en la Tabla 1.

**Tabla 1.** Nomenclatura de las NPs incorporadas en las membranas híbridas

Nanopartícula	Concentración (%p/p)	Modificación	Nomenclatura
$\text{TiO}_2$	1	SF	1T
		F	1TF
	2	SF	2T
		F	2TF
	5	SF	5T
		F	5TF
$\text{ZnO}$	1	SF	1Zn
		F	1ZnF



	2	SF	2Zn
		F	2ZnF
	5	SF	5Zn
		F	5ZnF

El porcentaje de porosidad en las membranas fue calculado a partir de la Ecuación 1 y con la metodología seguida por Aslan et al., (2016); Koe et al.,(2020) midiéndose los pesos mojados y secos de éstas. Previo al análisis de las membranas, éstas fueron cortadas en un área de 1 cm<sup>2</sup>.

$$\text{Porosidad } (\varepsilon) = \frac{\frac{m_w - m_d}{\rho_w}}{\left[ \frac{m_w - m_d}{\rho_w} + \frac{m_d}{\rho_m} \right]} \times 100\% \quad \text{Ecuación 1}$$

Dónde:

md= Masa seca de la membrana

mw= Masa húmeda de la membrana

$\rho_w$ = Densidad del agua (1.0 g/cm<sup>3</sup>)

$\rho_m$ = Densidad del polímero en solución (1.17 g/cm<sup>3</sup>)

Para obtener los datos de flux en las membranas, se llevó a cabo la metodología seguida por Li et al., (2019); Tripathi & Pandey, (2014). La evaluación consistió en hacer pasar 10 mL de agua desionizada a través del sistema de filtración a una presión de 30 psi, tomando el tiempo y el volumen final. Para ello, la membrana fue hidratada por 3 horas antes de su evaluación. El cálculo se hizo a partir de los datos obtenidos y con el uso de la Ecuación 2.

$$J = V / At \quad \text{Ecuación 2}$$

Donde:

J= Flux de la membrana (L/m<sup>2</sup>h)

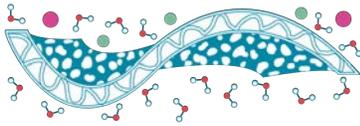
V= Volumen del permeado (L)

A= Área efectiva de la membrana (m<sup>2</sup>)

t= Tiempo de permeación (h)

La concentración de NPs en las membranas híbridas se obtuvo a partir del análisis termogravimétrico de las muestras (TGA) en un rango de temperatura ambiente a 600°C con flujo de calor de 10°C/min en una atmosfera de nitrógeno (España Sánchez, 2010). Las membranas que se evaluaron fueron aquellas que presentaron más altos (1TF, 5Zn) y más bajos (1T, 1ZnF) resultados de flux y porcentaje de porosidad.

La evaluación de la estructura de los poros una vez que se incorporaron las NPs en ambas metodologías se realizó a través del análisis de microscopía electrónica de barrido (SEM), con el equipo FEI Quanta 250 en un voltaje de 20 Kv con alto vacío y recubiertas con oro. Las



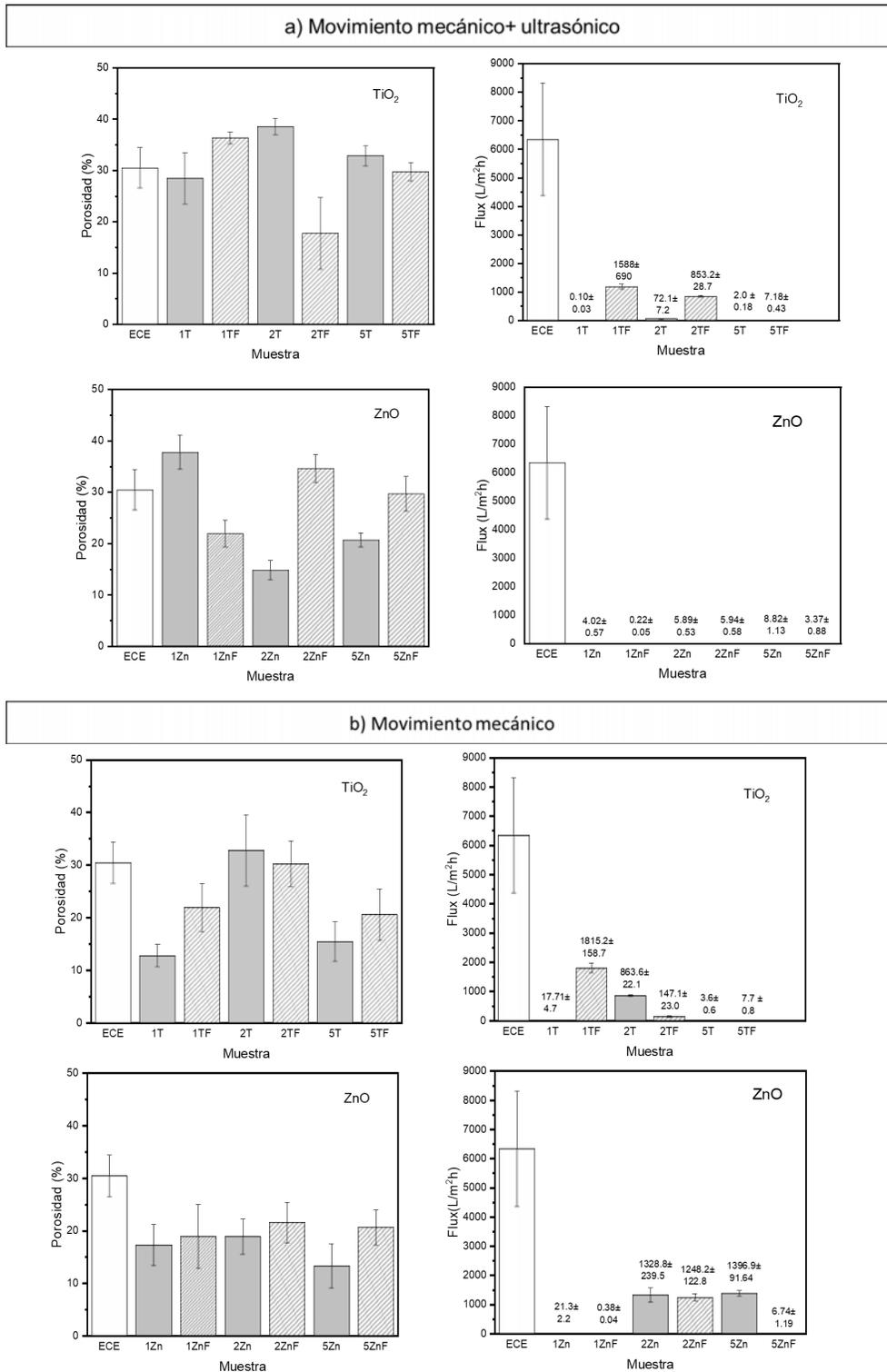
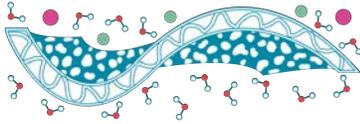
micrografías fueron tomadas en corte transversal, de igual forma, las membranas analizadas fueron las de más altos y más bajos resultados en las caracterizaciones previamente mencionadas.

## Resultados y Discusiones

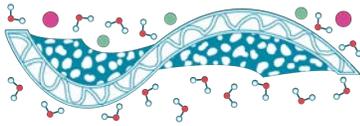
Como se mencionó anteriormente, la técnica ECE está conformada por dos metodologías conocidas como evaporación-condensación y separación de fases en emulsiones inversas, existiendo una interacción entre ambas técnicas para la formación de poros en las membranas, siendo las mejores condiciones una concentración polimérica de 5% (p/v), un volumen de solución de 5 mL y 80% de humedad. Las características de la membrana obtenida en las condiciones óptimas mediante la técnica ECE (sin NPs) se reportan en la Figura 2 (barras con leyenda ECE) (Lopez-Vega 2022, en revisión).

Por otra parte, las propiedades de las membranas cuando se incorporan las partículas cambian drásticamente en comparación de la membrana sin NPs, en función del tipo de partícula, carga de las NPs y el método de mezclado (ver Figura 2). De manera general se observa que existe una disminución en los porcentajes de porosidad en las membranas con solo movimiento mecánico (Figura 2b) respecto a aquellas que también tuvieron un tratamiento con el baño ultrasónico (Figura 2a) ocasionado por la interferencia en la formación de emulsiones estables una vez que son incorporadas las NPs en el sistema, ya que se ha reportado que las NPs pueden adsorber en su superficie al surfactante provocando la formación de capas densas (Santini et al., 2014) o bien la imposibilidad de formar la emulsión. Sin embargo, existió un aumento en el flux de la mayoría de las membranas que se atribuye a que las emulsiones formadas permitieron generar conexión entre los poros a diferencia de la técnica con movimiento ultrasónico.

Si bien se ha reportado que la incorporación de NPs de  $\text{TiO}_2$  aumenta el flux de las membranas debido al incremento de hidrofiliidad de éstas (Li et al., 2019), la concentración agregada junto con el mecanismo implicado en la formación de los poros pudo generar un recubrimiento grueso en las paredes de los poros (Figura 3) aumentando la resistencia del flujo del agua o bien las entradas de los poros en la parte superior e interior pudieron ser más estrechas (Berger et al., 2020), por lo que en ambos sistemas evaluados la concentración de NPs agregada influyó en el flux de las membranas.



**Figura 2.** Flux y porcentaje de porosidad de membranas híbridas con NPs de TiO<sub>2</sub> y ZnO en a) movimiento mecánico y ultrasónico y b) movimiento mecánico.



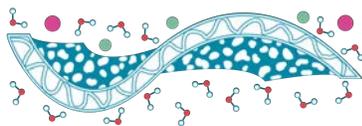
Por otra parte, la diferencia en los resultados de flux en ambos sistemas radica en las características que presentan las NPs ya que las NPs de ZnO presentaron una funcionalización de 0.3%, y las NPs de TiO<sub>2</sub> un 6.7% es decir que presenta una propiedad hidrofóbica por lo que pudieron intervenir en la estabilidad y generación de emulsiones por partículas sólidas cuando se evaluaron en un sistema con movimiento ultrasónico (Wu et al., 2021). La estabilidad de estas emulsiones por este tipo de partículas está relacionado con parámetros como la humectabilidad, concentración, tamaño, forma y relación entre la fase oleosa y la fase acuosa de las partículas (Chevalier & Bolzinger, 2013; Pang et al., 2021). En este sentido, las NPs que presentan una alta hidrofiliidad (como las NPs de TiO<sub>2</sub> sin funcionalizar) se ven más limitadas para formar este tipo de emulsiones debido a que éstas quedarían totalmente dispersas en la fase acuosa. Sin embargo, las NPs funcionalizadas y en general las NPs de ZnO al no presentar esta característica permiten la humectación parcial del sólido con agua dentro de un medio hidrofóbico permitiendo la formación de estas emulsiones.

Asimismo, en ambos sistemas se comprobó que la presencia de NPs con una concentración menor del 2% permitieron la formación de estructuras porosas abiertas que permiten el flujo del agua a través de la membrana (Yang et al., 2007). Por el contrario cuando se tiene un aumento en la concentración de partículas se pudo generar una emulsión estable (Gonzalez Ortiz et al., 2020) donde las partículas cubrieron la gota (sistema con movimiento ultrasónico) o bien presentar una mayor adsorción de las NPs en las interfaz de la gota de agua (Santini et al., 2014) que delimitó el flux en los sistemas con movimiento mecánico.

A partir de lo anterior, se puede inferir que la ausencia de movimiento ultrasónico en el método de síntesis de membranas híbridas por la técnica ECE favorece la formación de poros y la interconexión entre ellos por la coalescencia de las gotas, permitiendo el paso de agua a través de la membrana.

Con la finalidad de identificar el comportamiento de las NPs en la técnica de ECE por los diferentes sistemas empleados (con o sin tratamiento ultrasónico) se seleccionaron las membranas con mayor y menor flux del sistema con movimiento ultrasónico y se realizó la comparativa con la técnica con solo movimiento mecánico. Es importante mencionar que los análisis de TGA como las micrografías de SEM fueron realizados después de los lavados y evaluación de flux y porosidad de las membranas, por lo que se infiere que los resultados obtenidos representan las NPs ancladas a la membrana, debido a afinidad entre la naturaleza de los materiales (NPs funcionalizadas) o bien a las tensiones interfaciales del polímero y las NPs al contraerse la fase orgánica durante el proceso de evaporación de la técnica ECE (Yang et al., 2007).

En la Tabla 2 se presentan los resultados de las concentraciones reales de NPs en los dos sistemas evaluados donde se puede observar que al aplicar movimiento mecánico y ultrasónico existe una disminución de la concentración de NPs respecto a lo esperado.



Como se ha mencionado, el carácter hidrofóbico de las NPs modificadas así como el uso de movimiento ultrasónico son características necesarias para la formación de emulsiones por partículas, sin embargo se ha reportado que el uso de tensoactivos en estos sistemas provoca la desestabilización de las emulsiones induciendo el desprendimiento de las partículas ya que éste se adsorbe en la superficie de las partículas y modifican su humectabilidad provocando que estas se hagan hidrofílicas, por lo que en la técnica ECE este fenómeno junto con el lavado de las membranas una vez sintetizadas pudieron provocar su desprendimiento y por tanto una disminución de su concentración.

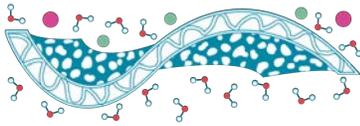
**Tabla 2.** Concentración de NPs de TiO<sub>2</sub> y ZnO en membranas híbridas por ambos sistemas evaluados

			Movimiento mecánico + ultrasónico	Movimiento mecánico
Material	Muestra	Concentración teórica (%p/p)	Concentración real (%p/p)	
TiO <sub>2</sub>	1Ti	1.0	0.1	0.3
	1TiF		0.2	0.3
ZnO	1ZnF		0.4	0.5
	5Zn	5.0	1.3	1.0

Asimismo, dicha desestabilización también es propiciada cuando no se cuenta con suficientes partículas para cubrir completamente la superficie de la gota de emulsión como se muestra en la Figura 3a (1TF) (Whitby & Wanless, 2016). Por otra parte, también se ha reportado que, aunque dicho desplazamiento es favorable termodinámicamente, el proceso no es sencillo y necesita de algunos minutos en agitación y una alta concentración de surfactante para generarse (Vashisth et al., 2010). Esto se corroboró con la muestra 5Zn en la que no se observó dicho comportamiento. Además, Sun et al., (2022) reportó que la fuerza de anclaje de las NPs puede caer rápidamente a medida que el ángulo de contacto se aleja de los 90°, por lo que se estima que en las NPs que no están funcionalizadas existe una mayor probabilidad de desprendimiento.

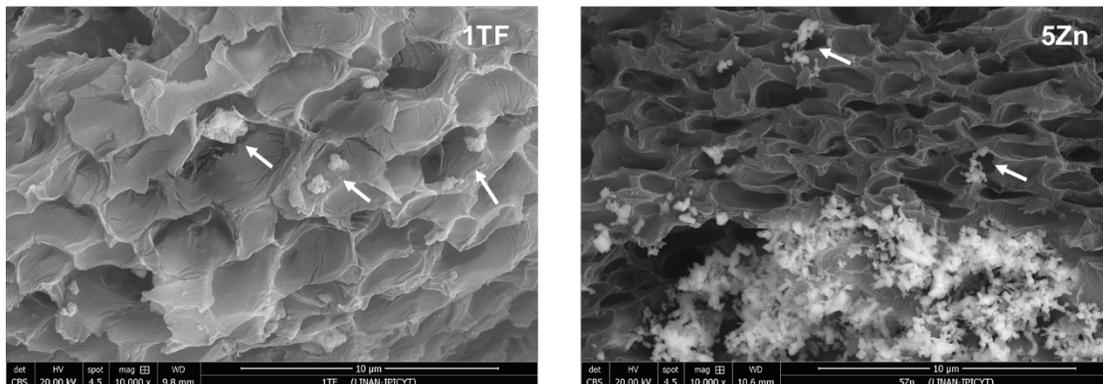
En la Figura 3 se presentan las micrografías de las membranas con NPs para el sistema con movimiento mecánico y ultrasónico (emulsiones por partículas) para 1TF y 5Zn (Figura 3a) y con el sistema con solo movimiento mecánico (emulsiones por surfactante) para 1T y 5Zn (Figura 3b). De acuerdo con la naturaleza de la superficie de las NPs y el sistema usado, estas pudieron presentar diferentes comportamientos en los poros de la membrana:

i) Las NPs formaron una capa rígida en la superficie en parte de la gota como se observa en las muestras 1TF y 5Zn (Figura 3a) que evita la coalescencia entre las gotas (Jiang et al., 2016) y por tanto la conectividad de los poros impidiendo el paso del agua a través de ellos como se observó en los resultados de flux (Figura 3a) para este sistema.

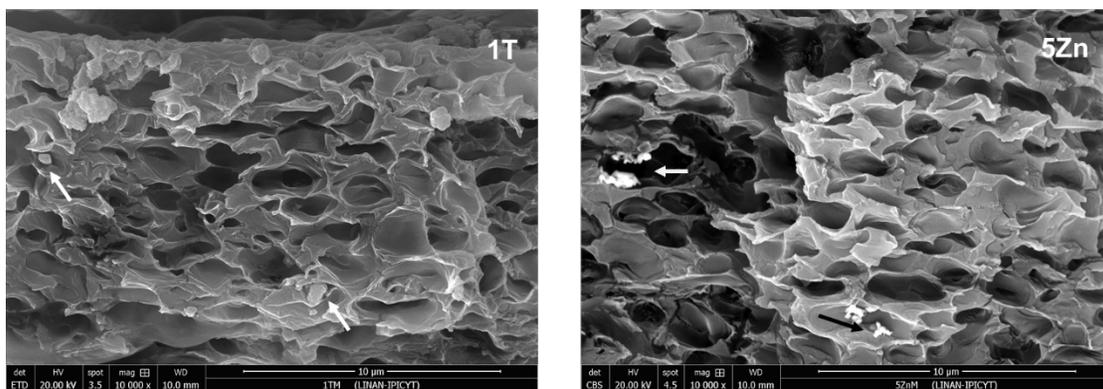


- ii) El aumento en la concentración de NPs forma una estructura de red alrededor de la gota haciéndola más estable (Sun et al., 2022), pero evitando la conexión de sus poros (Figura 4b)
- iii) Las NPs pequeñas pueden adsorberse de forma irreversible en las interfaces de los fluidos amortiguando la coalescencia de las gotas (Santini et al., 2014) (Santini et al., 2014) como se observa en la membrana 1TF (Figura 3a).

## a) Movimiento mecánico+ ultrasónico

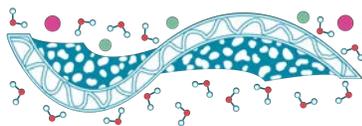


## b) Movimiento mecánico



**Figura 3.** Flux y porcentaje de porosidad de membranas híbridas con NPs de TiO<sub>2</sub> y ZnO en a) movimiento mecánico y ultrasónico y b) movimiento mecánico.

Por otra parte, se ha reportado que las NPs que son hidrofílicas tienden a dispersarse mejor en la fase acuosa de la emulsión, mientras que las partículas hidrofóbicas se dispersan en la fase oleosa (Sun et al., 2022) por lo anterior, es que se espera que las NPs no modificadas con solo movimiento mecánico tiendan adsorberse en la gota de agua que forma la micela y se posicionen en el centro del poro formado una vez que el agua es evaporada como se muestra en la Figura 3b.



## Conclusiones

Los mecanismos de formación de los poros cuando se utiliza la técnica ECE, así como la naturaleza y concentración de NPs influyen en la formación de interconexión de los poros en las membranas híbridas poliméricas.

Existe un aumento en el flux de las membranas híbridas con NPs de TiO<sub>2</sub> y ZnO en el sistema con solo movimiento mecánico ocasionado por la mejora en la interconexión entre los poros.

El uso de tensoactivos, así como la naturaleza y concentración de NPs en las membranas híbridas provocaron la desestabilización de las emulsiones por partículas generando su desprendimiento y por lo tanto la disminución de su concentración final en la membrana

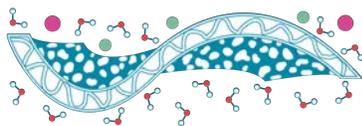
Se estima que, en un sistema de emulsiones con tensoactivo, la funcionalización en las NPs permitirá provocar un anclaje de éstas en la interfaz de la gota y el polímero sin llegar a formar una barrera.

## Agradecimientos

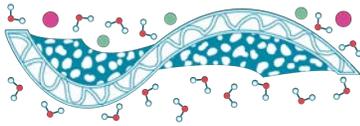
La presente investigación fue financiada con recursos provenientes del fondo FOSEC SEP-INVESTIGACIÓN BÁSICA solicitud CB-2017-2018-A1-S-42518 de la convocatoria FSSEP02-C-2018-2. Los autores agradecen a los laboratorios nacionales LANBAMA y LINAN por la caracterización de las muestras y también al IPICYT por el uso de las instalaciones. En particular, agradecemos a Ana Iris Peña, Juan Pablo Rodas y Nayeli Camarillo su apoyo técnico. Dulce López-Vega recibió el apoyo de una beca nacional del CONACYT (CVU 785 260).

## Referencias

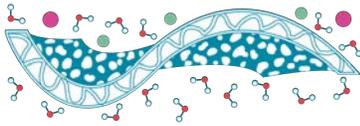
- Adán, C., Marugán, J., Mesones, S., Casado, C., & van Grieken, R. (2017). Bacterial inactivation and degradation of organic molecules by titanium dioxide supported on porous stainless steel photocatalytic membranes. *Chemical Engineering Journal*, 318, 29–38. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.04.091>
- Alvarado, J., Acosta, G., & Perez, F. (2016). Study of the effect of the dispersion of functionalized nanoparticles TiO<sub>2</sub> with photocatalytic activity in LDPE. *Polymer Degradation and Stability*, 134, 376–382. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2016.11.009>
- Aslan, T., Arslan, S., Eyvaz, M., Güçlü, S., Yüksel, E., & Koyuncu, İ. (2016). A novel nanofiber microfiltration membrane: Fabrication and characterization of tubular electrospun nanofiber (TuEN) membrane. *Journal of Membrane Science*, 520, 616–629. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2016.08.014>
- Berger, T. E., Regmi, C., Schäfer, A. I., & Richards, B. S. (2020). Photocatalytic degradation of organic dye via atomic layer deposited TiO<sub>2</sub>–ceramic membranes in single-pass flow-through operation. *Journal of Membrane Science*, 118015. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2020.118015>
- Chevalier, Y., & Bolzinger, M. A. (2013). Emulsions stabilized with solid nanoparticles: Pickering emulsions. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 439, 23–34. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2013.02.054>
- Dong, H., Strawhecker, K. E., Snyder, J. F., Orlicki, J. A., Reiner, R. S., & Rudie, A. W. (2012). Cellulose nanocrystals as a reinforcing material for electrospun poly(methyl methacrylate) fibers: Formation, properties and nanomechanical characterization. *Carbohydrate Polymers*,



- 87(4), 2488–2495. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2011.11.015>
- España Sánchez, B. L. (2010). *Modificación superficial de películas de nanocompuestos de polímeros semicristalinos/nanopartículas de plata mediante plasma. Estudio de morfología y las propiedades antimicrobianas.*
- Gonzalez Ortiz, D., Pochat-Bohatier, C., Cambedouzou, J., Bechelany, M., & Miele, P. (2020). Current Trends in Pickering Emulsions: Particle Morphology and Applications. *Engineering*, 6(4), 468–482. <https://doi.org/10.1016/J.ENG.2019.08.017>
- Jacangelo, J. G., Watson, M., & Buckley, C. A. (1996). Tratamiento de agua por procesos de membrana. Microfiltración. In *Water Treatment Membrane Processes.*
- Jalili, M. M., Davoudi, K., Zafarmand Sedigh, E., & Farrokhpay, S. (2016). Surface treatment of TiO<sub>2</sub> nanoparticles to improve dispersion in non-polar solvents. *Advanced Powder Technology*, 27(5), 2168–2174. <https://doi.org/10.1016/j.apr.2016.07.030>
- Jiang, L., Li, S., Yu, W., Wang, J., Sun, Q., & Li, Z. (2016). Interfacial study on the interaction between hydrophobic nanoparticles and ionic surfactants. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 488, 20–27. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2015.10.007>
- Koe, W. S., Chong, W. C., Pang, Y. L., Koo, C. H., Ebrahim, M., & Mohammad, A. W. (2020). Novel nitrogen and sulphur co-doped carbon quantum dots/titanium oxide photocatalytic membrane for in-situ degradation and removal of pharmaceutical compound. *Journal of Water Process Engineering*, 33(November 2019), 101068. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2019.101068>
- Li, W., Li, B., Meng, M., Cui, Y., Wu, Y., Zhang, Y., Dong, H., & Feng, Y. (2019). Bimetallic Au/Ag decorated TiO<sub>2</sub> nanocomposite membrane for enhanced photocatalytic degradation of tetracycline and bactericidal efficiency. *Applied Surface Science*, 487(April), 1008–1017. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.05.162>
- Lopez, D.V, Perez, F. Acosta, G.,Labrada. G, Arriaga. S,García. M, Nieto. C. (2022). Formation of polymeric filtration membranes by the combination of emulsion and breath figures approach. *Polymer.* (en revisión)
- Olvera, R. C., Silva, S. L., Robles-Belmont, E., & Lau, E. Z. (2017). Review of nanotechnology value chain for water treatment applications in Mexico. *Resource-Efficient Technologies*, 3(1), 1–11. <https://doi.org/10.1016/j.refit.2017.01.008>
- Pang, B., Liu, H., & Zhang, K. (2021). Recent progress on Pickering emulsions stabilized by polysaccharides-based micro/nanoparticles. *Advances in Colloid and Interface Science*, 296(August), 102522. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2021.102522>
- Santini, E., Guzmán, E., Ferrari, M., & Liggieri, L. (2014). Emulsions stabilized by the interaction of silica nanoparticles and palmitic acid at the water-hexane interface. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 460, 333–341. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2014.02.054>
- Shi, Y., Huang, J., Zeng, G., Cheng, W., & Hu, J. (2019). Photocatalytic membrane in water purification: is it stepping closer to be driven by visible light? *Journal of Membrane Science*, 584(January), 364–392. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2019.04.078>
- Sun, Z., Yan, X., Xiao, Y., Hu, L., Eggersdorfer, M., Chen, D., Yang, Z., & Weitz, D. A. (2022). Pickering emulsions stabilized by colloidal surfactants: Role of solid particles. *Particuology*, 64, 153–163. <https://doi.org/10.1016/J.PARTIC.2021.06.004>
- Trandafilović, L. V., Jovanović, D. J., Zhang, X., Ptasinska, S., & Dramićanin, M. D. (2017).



- Enhanced photocatalytic degradation of methylene blue and methyl orange by ZnO:Eu nanoparticles. *Applied Catalysis B: Environmental*, 203, 740–752. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.10.063>
- Tripathi, B. K., & Pandey, P. (2014). Breath figure templating for fabrication of polysulfone microporous membranes with highly ordered monodispersed porosity. *Journal of Membrane Science*, 471, 201–210. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2014.08.004>
- Vashisth, C., Whitby, C. P., Fornasiero, D., & Ralston, J. (2010). Interfacial displacement of nanoparticles by surfactant molecules in emulsions. *Journal of Colloid and Interface Science*, 349(2), 537–543. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2010.05.089>
- Whitby, C. P., & Wanless, E. J. (2016). Controlling Pickering Emulsion Destabilisation: A Route to Fabricating New Materials by Phase Inversion. *Materials*. <https://doi.org/10.3390/ma9080626>
- Wu, M., Zhou, Z., Yang, J., Zhang, M., Cai, F., & Lu, P. (2021). ZnO nanoparticles stabilized oregano essential oil Pickering emulsion for functional cellulose nanofibrils packaging films with antimicrobial and antioxidant activity. *International Journal of Biological Macromolecules*, 190(July), 433–440. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2021.08.210>
- Yang, Y., Zhang, H., Wang, P., Zheng, Q., & Li, J. (2007). The influence of nano-sized TiO<sub>2</sub> fillers on the morphologies and properties of PSF UF membrane. *Journal of Membrane Science*, 288(1–2), 231–238. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2006.11.019>
- Ying, Y., Ying, W., Li, Q., Meng, D., Ren, G., Yan, R., & Peng, X. (2017). Recent advances of nanomaterial-based membrane for water purification. *Applied Materials Today*, 7, 144–158. <https://doi.org/10.1016/j.apmt.2017.02.010>
- Zakeritabar, S. F., Jahanshahi, M., & Peyravi, M. (2018). Photocatalytic Behavior of Induced Membrane by ZrO<sub>2</sub>–SnO<sub>2</sub> Nanocomposite for Pharmaceutical Wastewater Treatment. *Catalysis Letters*, 148(3), 882–893. <https://doi.org/10.1007/s10562-018-2303-x>
- Zhao, X., Lv, L., Zhang, W., Zhang, S., & Zhang, Q. (2011). Polymer-supported nanocomposites for environmental application: A review. *Chemical Engineering Journal*, 170(2), 381–394. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.02.071>



## Evaluación de la conductividad eléctrica de películas de PCL electrohiladas en presencia de nanopartículas y nanofibras de carbono

D.V. Estrada-Osorio<sup>1</sup>, J. Ledesma-García\*, R.A. Escalona-Villalpando, L.J. Villarreal-Gómez<sup>2</sup>

<sup>1</sup> División de Investigación y Posgrado de la Facultad de Ingeniería, Universidad Autónoma de Querétaro, 76010 Santiago de Querétaro, México

<sup>2</sup> Facultad de Ciencias de la Ingeniería y la Tecnología, Unidad Valle de las Palmas, Universidad Autónoma de Baja California, 21500, Tijuana, México

\* E-mail: janet.ledesma@uaq.mx

**Palabras clave:** Poli(caprolactona), electrohilado, carbono, nanopartículas, nanofibras, conductividad eléctrica

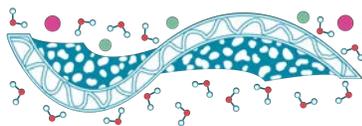
### Introducción

El desarrollo de sensores microfluídicos actualmente se ha enfocado en realizar modificaciones del material utilizado como soporte en los electrodos para obtener un material que sea conductor, flexible y que pueda confinar diferentes sustancias que actúen como elementos sensores en un ambiente controlado (Wang et al., 2021). En este mismo sentido, en el desarrollo de nuevos materiales para baterías, también se han buscado materiales innovadores y de bajo costo que puedan disminuir el impacto ambiental generado por las baterías tradicionales (Liu et al., 2022). El principal enfoque en la materia de medicina ha sido el desarrollo de materiales enfocados en el transporte de medicamentos vía dérmica (Lee et al., n.d.) y desarrollar materiales de ingeniería de tejidos.

Una aportación importante en el desarrollo de nuevos materiales de estos tipos ha sido el uso de la técnica de electrohilado que actualmente es un método versátil para la fabricación de fibras continuas con diámetros pequeños (hasta nanómetros) hasta obtener membranas flexibles hechas a partir de polímeros con características específicas (Jahromi et al., 2020). Esta técnica les da a los diferentes materiales la capacidad de obtener morfologías distintivas que modifiquen sus características mecánicas, de absorción, etc. (Pompa-Monroy et al., 2020).

La poli(caprolactona) (PCL) es un polímero biodegradable con un amplio rango de usos, es considerado un material ecológico (Pompa-Monroy et al., 2022), sin embargo, su uso en síntesis con otros materiales ha sido poco utilizado, especialmente con carbón. El uso de carbón en diferentes estructuras como telas, papel, membranas o fibras, ha sido ampliamente utilizado y es bien conocido por sus características que promocionan la conductividad eléctrica, bajo costo y alta confiabilidad (Szilágyi & Sobrido, 2022) en su uso como electrodos en diferentes sistemas microfluídicos (Thamer et al., 2019), por lo que se propone desarrollar una síntesis que conjunte las principales características de éstos dos materiales para la obtención de una membrana fibrosa que pueda utilizarse como elemento de soporte en sensores electroquímicos.

En este trabajo se presentan modificaciones realizadas a síntesis y a tapetes electrohilados de las mismas realizados en diferentes condiciones para el potencial uso de éstos como soportes para el desarrollo de sensores microfluídicos, la finalidad es que los materiales basados en PCL adopten propiedades conductoras del carbón y mantenga las propiedades flexibles y anti bacteriales.



## Materiales y Métodos

### Materiales

Todos los reactivos utilizados fueron de grado analítico y de alta pureza. Poli-caprolactona (Mn 80,000), cloroformo (99.9%), carbón vulcan XC 72R y nanofibras de carbón se obtuvieron de Sigma-Aldrich y usados sin mayor modificación

### Métodos

#### *Síntesis de poli(caprolactona) y estructuras de carbón*

Se desarrollaron síntesis a diferentes concentraciones de poli(caprolactona) y de carbón en dos estructuras diferentes (carbón vulcan y nanofibras de carbón) para su posterior electrohilado. En las primeras síntesis se disolvieron 1 g de poli(caprolactona) en 5 mL de cloroformo para obtener una síntesis del 10% de PCL, se dejó en agitación constante de 200 rpm durante 12 hrs aproximadas a temperatura de 50°C. Se tomaron los 5 mL y se le adicionaron 0.1 g de nanofibras de carbón (NFC) y a otra exactamente igual se le adicionaron 0.1 g de carbón vulcan (CV) para obtener síntesis con 1% de estructuras de carbón.

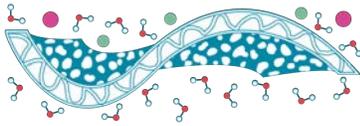
También se prepararon síntesis de 8% de PCL y 0.10% de CV/NFC, 8% de PCL y 0.05% de CV/NFC siguiendo la misma metodología.

#### *Electrohilado de polímero*

Para la obtención de los materiales, se utilizó una técnica de electrohilado bajo las condiciones mostradas en la Tabla 1, así mismo se observa que se utilizaron dos diferentes soportes donde se depositan los electrohilados: aluminio y tela de carbón.

**Tabla 1.** Condición de síntesis e electrohilado para PCL con estructuras de carbón.

Condiciones para electrohilados									
Concentración			Distancia (cm)	Aguja	Gasto	Humedad	Voltaje	Temperatura	Soporte
PCL (%)	NFC (%)	CV (%)							
10			15	12	0.5 mL/h	25-30%	20 kV	≈21°C	Aluminio
10			15						Tela de carbón
10	1		15		2 mL/h				Aluminio
10		1	15						Aluminio
8	0.10		10		1 mL/h				Aluminio
8		0.10	15						Aluminio
8	0.05		10						Aluminio
8		0.05	15						Aluminio
8			15	Aluminio					



8	0.05		10						Tela de carbón
8		0.05	20						Tela de carbón

### Modificaciones de materiales electrohilados

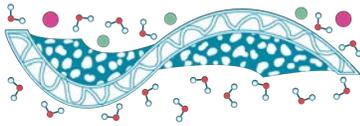
Aunado de la fabricación de los materiales electrohilados en diferentes condiciones se realizaron modificaciones a los tapetes generados para fomentar la actividad conductora del material. A éstos tapetes se les dio un baño de una tinta concentrada de carbón, que consistía en sumergir los tapetes en una solución 1 M de carbón vulcan en diclorometano, metanol o una combinación de ambos. A otras muestras del tapete se les aplicó una capa rociada con aerógrafo de una solución de 1M de carbón vulcan y diferentes concentraciones de diclorometano en metanol, en la Tabla 2 se muestran desglosadas estas configuraciones.

**Tabla 2.** Condiciones de modificación a electrohilados de PCL con estructuras de carbón.

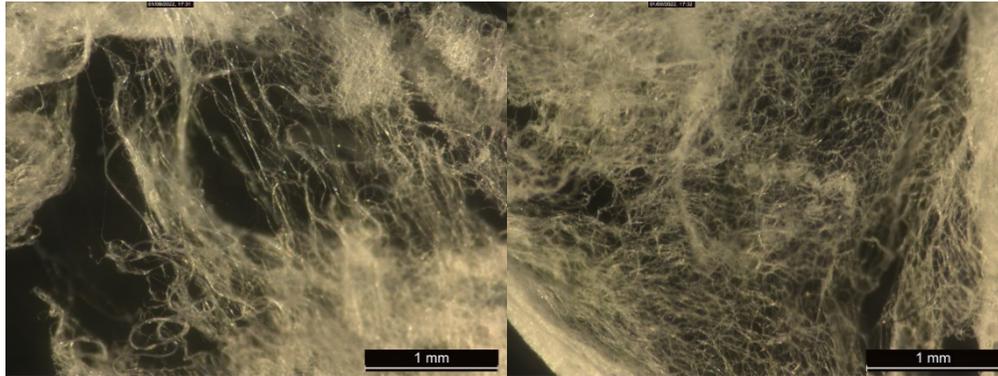
Condiciones de modificación (Carbón 1 M)			
Concentración		Técnica	Tapete
Diclorometano	Metanol		
100%	0%	Baño	PCL (8%) /CV (0.05)
0%	100%	Baño	PCL (8%) /CV (0.05)
0%	100%	Baño	PCL (8%) /NFC (0.05)
100%	0%	Aerógrafo	PCL (8%) /CV (0.05)
0%	100%	Aerógrafo	PCL (8%) /CV (0.05)
90%	10%	Aerógrafo	PCL (8%) /CV (0.05)
90%	10%	Aerógrafo	PCL (8%) /CV (0.05)
70%	30%	Aerógrafo	PCL (8%) /CV (0.05)

### Resultados y Discusiones

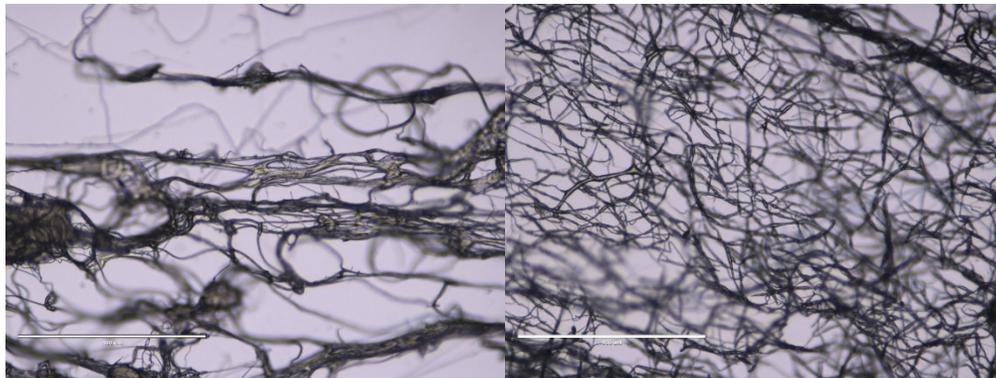
En primer lugar, se realizaron electrohilados de PCL (10%) en soportes de aluminio y de tela de carbón como soluciones control, esto con la finalidad de obtener un punto comparativo. Entre lo que se pudo observar es que la tela de carbón favoreció el electrohilado al generar una mejor dispersión del campo eléctrico, por lo que se aprecia en la Figura 1 en las fotografías con microscopio óptico que se depositó más material sobre tela de carbón que sobre aluminio. Así mismo se tomaron fotografías en un microscopio de alta resolución para obtener imágenes de las fibras obtenidas, éstas se muestran en la Figura 2, en estas fotografías se aprecia que hubo una mejor distribución de las fibras en la tela de carbón, este material es conductor eléctrico, lo que ayuda a determinar que existe una mejor promoción del polímero hacia el colector. Mediante un



análisis a las fotografías se obtuvieron los tamaños promedios de fibra, para la PCL depositada en aluminio se obtuvo un tamaño promedio de  $4.64 \mu\text{m} \pm 2.16$  y para la PCL en tela de carbón se obtuvo un tamaño promedio de  $3.16 \mu\text{m} \pm 2.08$ , de acuerdo con estos resultados se observa que el tamaño de fibra obtenido del electrohilado de PCL usando tela de carbón en el colector es menor al obtenido al usar sólo aluminio en el colector.

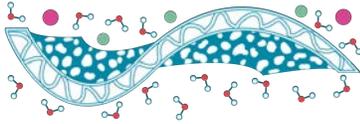


**Figura 1.** Fotografías en microscopio óptico. Izq. Electrohilado de PCL (10%) sobre aluminio. Der. Electrohilado de PCL (10%) sobre tela de carbón.



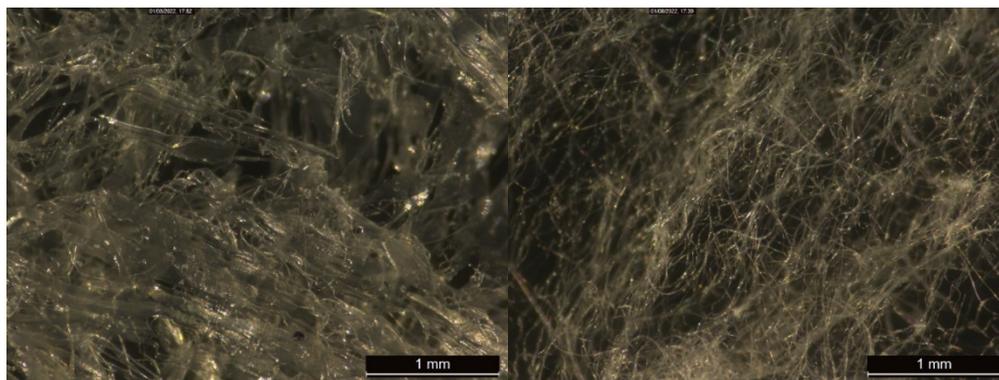
**Figura 2.** Fotografías en microscopio de alta resolución. Izq. Electrohilado de PCL (10%) sobre aluminio. Der. Electrohilado de PCL (10%) sobre tela de carbón.

Posterior al electrohilado de PCL control se procede a realizar el electrohilado de la síntesis de PCL (10%) y CV/NFC (1%), están síntesis no pudieron electrohilarse debido a la alta viscosidad del material (Figura 3) y a que en cuando se trasvasaba se evaporaba el solvente de forma casi inmediata y se hacía una lámina plástica similar a una cinta aislante. A partir de la dificultad en el electrohilado de la síntesis, se decide disminuir la concentración del polímero y de las estructuras del carbón para obtener un material de menor viscosidad para una optimización del electrohilado.

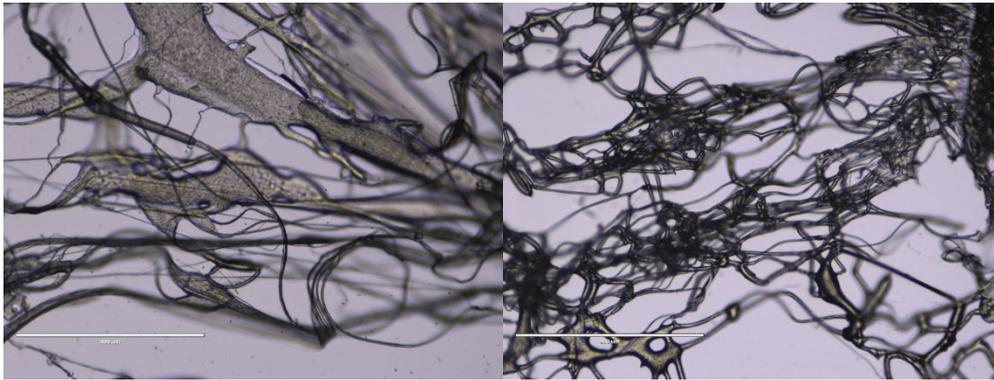
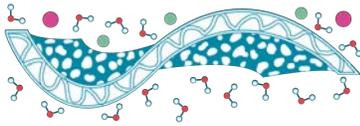


**Figura 3.** Síntesis de PCL (10%) Izq. Electrohilado de PCL (10%) sobre aluminio. Der. Electrohilado de PCL (10%) sobre tela de carbón.

Se hace una reducción de PCL hasta 8% y de estructuras de carbón al 0.1% para poder obtener el material electrohilado, así como los ajustes en las condiciones de electrohilado mostradas en la Tabla 1. Se realizó el electrohilado de las síntesis utilizando aluminio como soporte para comprobar la viabilidad de la generación de las fibras, en la Figura 4 se observan las “fibras” obtenidas. En el caso de la síntesis de PCL-NFC (0.1%) se observa que no se obtienen fibras independientes si no un aglomeramiento de estas, a diferencia de las obtenidas con la síntesis de PCL-CV (0.1%) donde se obtienen fibras independientes. En la Figura 5 se observan fotografías a una escala de 400  $\mu\text{m}$  donde se aprecia mejor la forma aglomerada de las fibras con nanofibras de carbón. Los electrohilados de estas síntesis seguía siendo complicado debido a la aún alta viscosidad de esta, por lo que se decidió realizar una disminución en la concentración a la mitad de las estructuras de carbón.

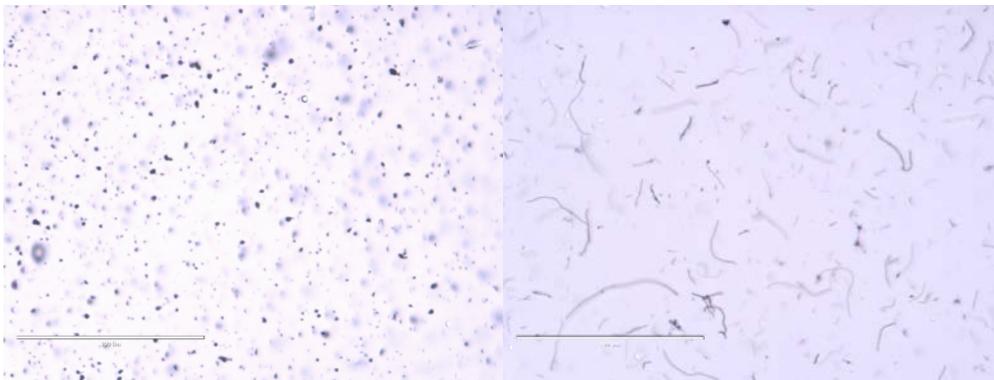


**Figura 4.** Síntesis de PCL (8%) con estructuras de carbón (0.1%). Izq. Electrohilado de PCL- NFC sobre aluminio. Der. Electrohilado de PCL-CV sobre aluminio.



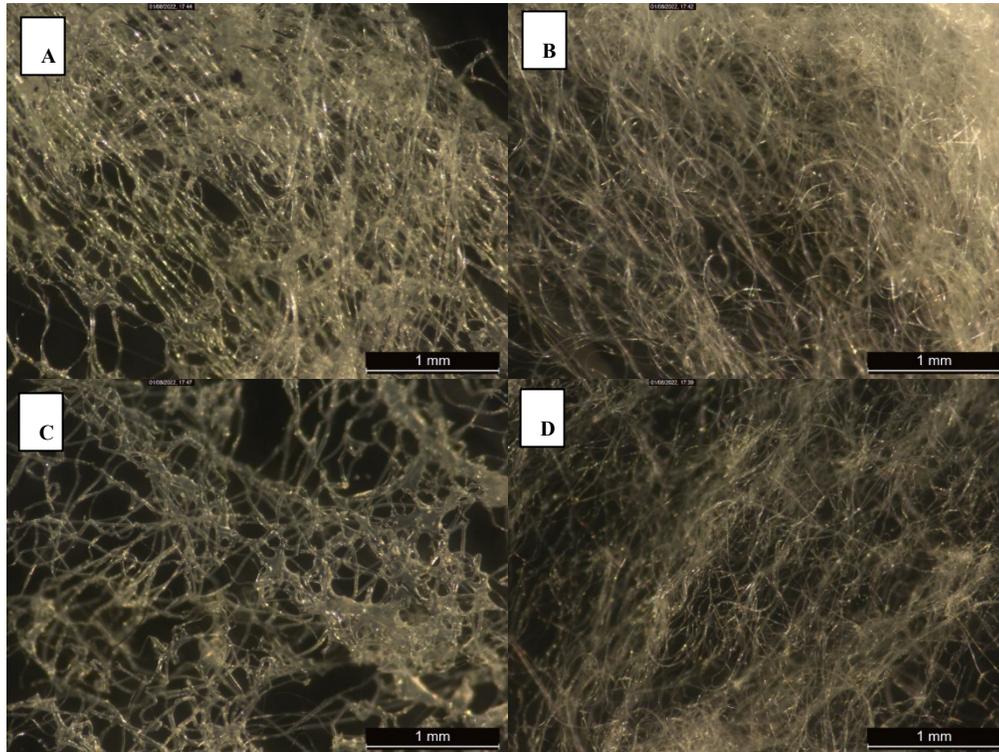
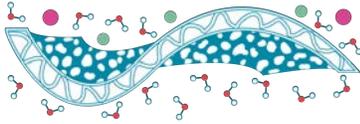
**Figura 5.** Síntesis de PCL (8%) con estructuras de carbón (0.1%). Izq. Electrohilado de PCL- NFC sobre aluminio. Der. Electrohilado de PCL-CV sobre aluminio.

Las relaciones para los siguientes electrohilados quedaron de la siguiente forma PCL (8%) y CV/NFC (0.05%), estas síntesis siguen siendo espesas y oscuras pero su electrohilado fue relativamente fácil. Se seguían observando aglomeramientos en los tapetes realizados con nanofibras de carbón como se muestra en la Figura 5, este fenómeno podría ser explicado por la estructura de carbón usada en la síntesis. En la Figura 6 se observan las fotografías realizadas a las síntesis previo al electrohilado y, como se puede observar, la forma de las nanofibras de carbono podría aglomerarse al momento de que se empieza a romper la tensión superficial de la solución al aplicarse el campo eléctrico debido a su forma a comparación de la síntesis con carbón vulcan que son partículas.



**Figura 6.** Fotografía en microscopio a soluciones de PCL (8%) y estructuras de carbón (0.05%). Izq. Carbón vulcan. Der. Nanofibras de carbón.

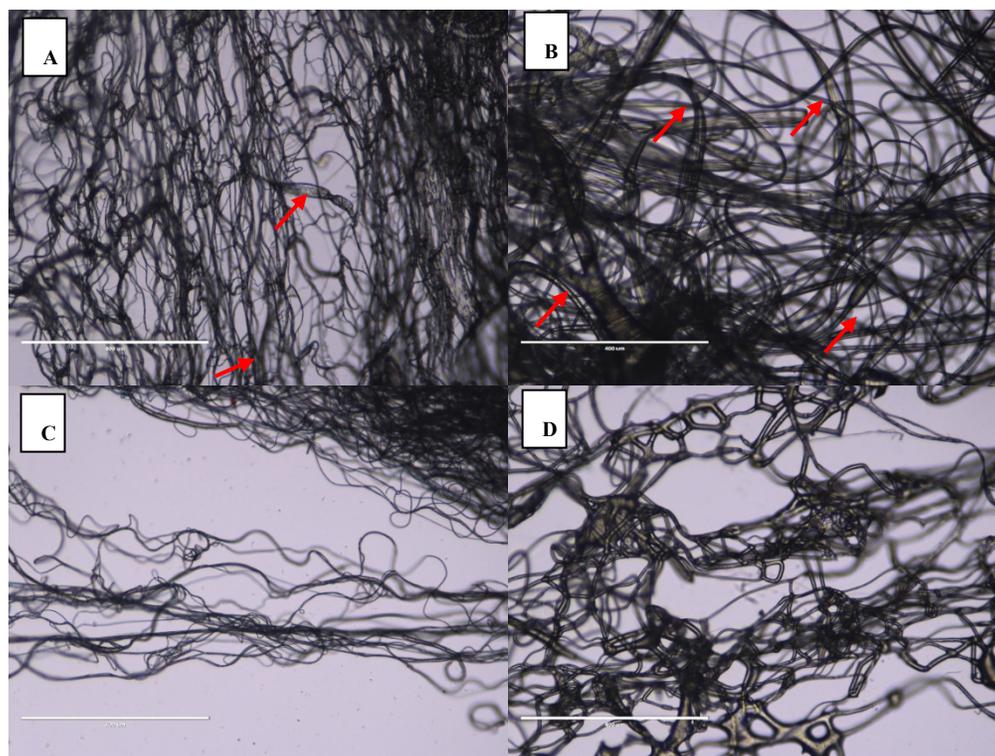
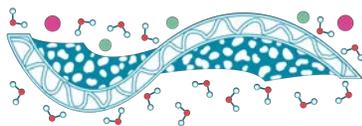
En la Figura 7 se observan fotografías hechas a los tapetes de la síntesis de PCL-NFC (0.05%) y PCL-CV (0.05%) en soportes de aluminio y de tela de carbón. Como se mencionó anteriormente, el uso de tela de carbón promueve el campo eléctrico, por eso, al usarla con la síntesis de nanofibras de carbón, se aumenta su aglomeramiento de forma considerable si se compara con el uso de un soporte de aluminio en el que se obtienen fibras ligeramente más uniformes.



**Figura 7.** Fotografía en microscopio a tapetes electrohilados de: A) PCL-NFC (0.05%) sobre aluminio. B) PCL-CV (0.05%) sobre aluminio. C) PCL-NFC (0.05%) sobre tela de carbón. D) PCL-CV (0.05%) sobre tela de carbón.

En la Figura 8 se observan fotografías de alta resolución de las fibras obtenidas de los mismos materiales, como se puede observar en las partes A) NFC y B) CV depositados en aluminio, se forman fibras similares a listones (marcas en rojo), este tipo de estructuras obtenidas a partir de una técnica de electrohilado, son poco esperadas debido a la dificultad de obtenerlas (Kang et al., 2010), y que si bien en las fotografías no se ve la obtención de estas estructuras de manera uniforme, se pueden apreciar diferentes listones obtenidos, especialmente en los electrohilados realizados con CV.

Así mismo se puede observar claramente que la reducción en la concentración en estructuras de carbón ayuda en la formación de las fibras mediante el electrohilado.

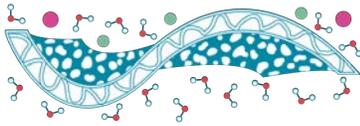


**Figura 8.** Fotografía en microscopio de alta resolución a tapetes electrohilados de: A) PCL-NFC (0.05%) sobre aluminio. B) PCL-CV (0.05%) sobre aluminio. C) PCL-NFC (0.05%) sobre tela de carbón. D) PCL-CV (0.05%) sobre tela de carbón.

En la Tabla 3 se muestran los tamaños promedio de fibras obtenidos de cada síntesis, en ésta se puede observar que los tamaños promedio de las fibras son relativamente grandes y con poca uniformidad, sin embargo, al electrohilar poli(caprolactona) sintetizada con alguna estructura de carbón, aumenta sus cualidades mecánicas al tener fibras grandes y no uniformes.

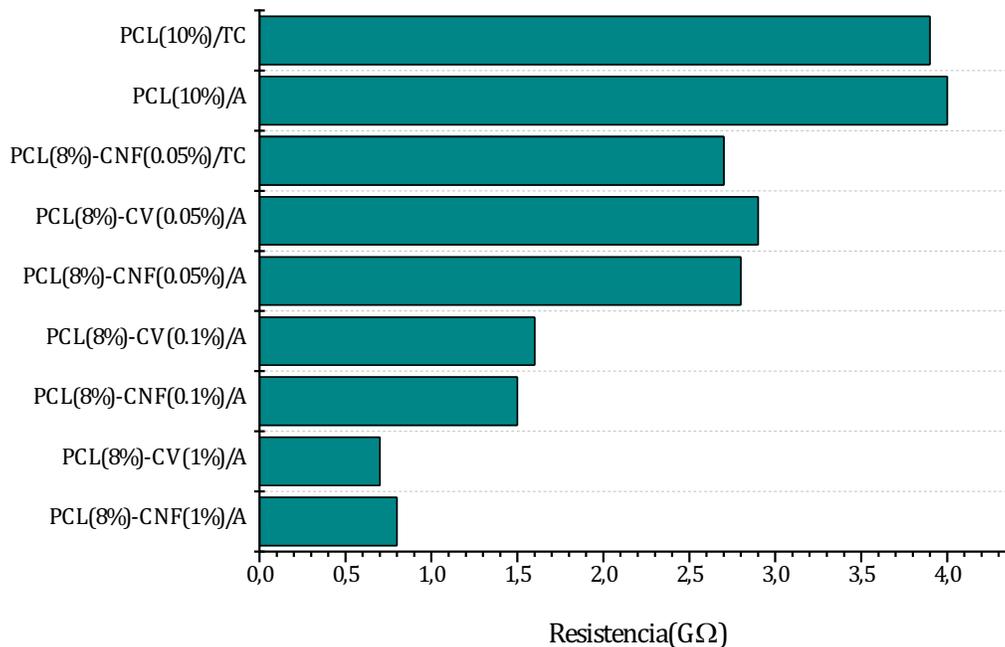
**Tabla 3.** Tamaño promedio de fibras obtenidas de síntesis de PCL/Estructura de carbón a diferentes concentraciones.

Síntesis	Promedio ( $\mu\text{m}$ )	Desviación estándar ( $\mu\text{m}$ )
Poli-caprolactona (10%) /Aluminio	3.16	2.16
Poli-caprolactona (10%) /Tela de carbón	4.64	2.08
Poli-caprolactona (8%) /Nanofibras de carbón (0.1%) /Aluminio	6.46	2.59
Poli-caprolactona (8%) /Nanofibras de carbón (0.05%) /Aluminio	5.11	2.26
Poli-caprolactona (8%) /Nanofibras de carbón (0.05%) /Tela de carbón	4.86	2.17
Poli-caprolactona (8%) /Carbón vulcan (0.05%) /Aluminio	6.8	2
Poli-caprolactona (8%) /Carbón vulcan (0.05%) /Tela de carbón	5.6	2.09



### Modificaciones a materiales electrohilados

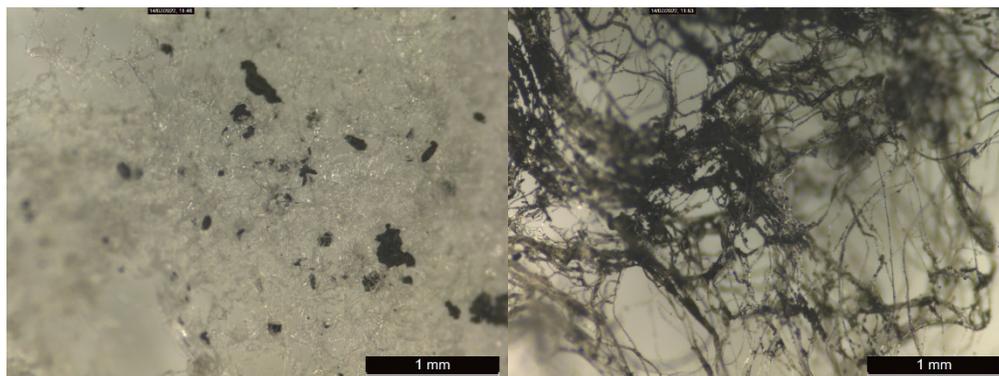
El objetivo de utilizar la PCL sintetizada con estructuras de carbón era darles conductividad eléctrica a los tapetes electrohilados, sin embargo, al realizar las evaluaciones mediante técnica de cuatro puntas se obtuvieron resistencias muy altas, entre 1 y 4 giga ohms aproximadamente, a pesar de tener materiales con estructuras de carbón, estos resultados se muestran en la Figura 9.

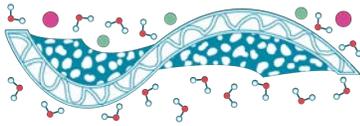


**Figura 9.** Mediciones de resistencia de conducción en tapetes electrohilados mediante técnica de cuatro puntas.

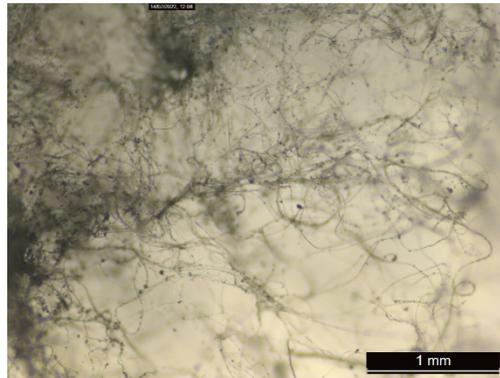
Como se observa en la Figura 9 conforme aumenta la concentración de carbón en la síntesis, se reduce ligeramente la resistividad eléctrica, sin embargo, sigue estando en el orden de giga ohm, lo cual lo hace poco viable para su uso en sensores electroquímicos. Debido a esto se propone realizar modificaciones que pudieran contribuir a la reducción de la resistividad eléctrica de los tapetes electrohilados.

A partir de las modificaciones realizadas, descritas en la Tabla 2, se tomaron fotografías para observar lo que pasa en cada tapete.





**Figura 10.** Fotografía en microscopio a tapetes electrohilados de PCL (8%) y estructuras de carbón (0.05%) con “baño” se solución de 1M carbón vulcan en metanol. Izq. Nanofibras de carbón. Der. Carbón vulcan.

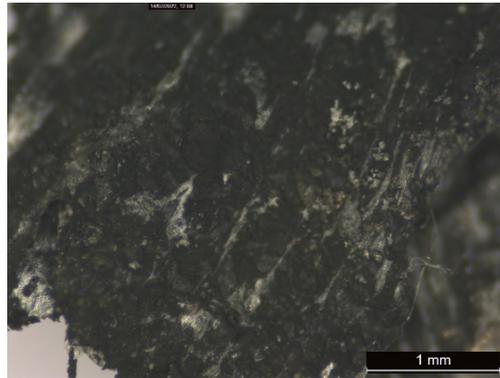
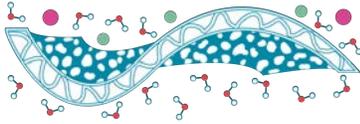


**Figura 11.** Fotografía en microscopio a tapetes electrohilados de PCL (8%) y CV (0.05%) con tinta depositada con aerógrafo de solución de 1M de carbón vulcan en metanol.

En la Figura 10 se observa que el depósito de las estructuras de carbón es superficial sobre las fibras de PCL tiene un aglomeramiento de las NFC sobre la superficie del tapete de PCL, al contrario de la síntesis de carbón vulcan recubrió de forma más uniforme la superficie de cada fibra del tapete, sin embargo, al evaluarse la conductividad se obtuvieron resultados de  $3.5 \text{ G}\Omega$  para el de NFC y  $2.6 \text{ G}\Omega$  para el de carbón vulcan. Este fenómeno puede deberse a que las estructuras del material conductor (carbón) se depositaron únicamente de forma superficial, por lo que se opta por realizar el mismo procedimiento, pero con el depósito realizado mediante aerógrafo.

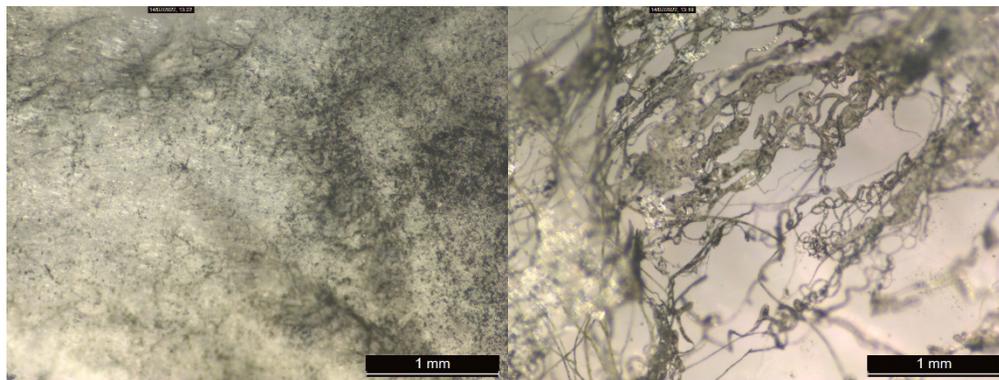
El tapete obtenido se muestra en la Figura 11 en la que las estructuras de carbón se depositaron de forma uniforme, pero aún sobre las fibras del material por lo que se propone el uso de un solvente, diclorometano, en la tinta para observar algún posible cambio en la conductividad, a partir de este punto se opta por el depósito con aerógrafo debido a la buena uniformidad en la dispersión de la tinta sobre la membrana.

Se realiza primero una prueba de una tinta de 1M de carbón en diclorometano y se aplica sobre el tapete utilizando aerógrafo. En la Figura 12 se observa que el diclorometano disolvió en una cantidad considerable las fibras de la membrana, formando una capa plástica que sólo permitió el depósito superficial de la tinta de carbón, así mismo se observa que este tapete queda rígido y a cualquier esfuerzo de estirar, se rompe por secciones, lo cual podría indicar el cambio en la capacidad mecánica de las membranas electrohiladas,



**Figura 12.** Fotografía en microscopio a tapete electrohilados de PCL (8%) y CV (0.05%) con tinta depositada con aerógrafo de solución de 1M de carbón vulcan en diclorometano.

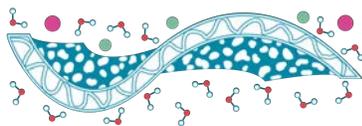
Posterior a este resultado de hace una solución (relación 9-1) de metanol/diclorometano en la tinta y una de relación 7-3 de las mismas para observar algún cambio en la forma del depósito de la tinta.



**Figura 13.** Fotografía en microscopio a tapetes electrohilados de PCL (8%) y estructuras de carbón (0.05%) con depósito de tintas con aerógrafo. Izq. Metanol (9) / Diclorometano (1) con CV (1M). Der. Metanol (7) / Diclorometano (3) con CV (1M).

En la Figura 13 se observan las fotografías obtenidas de los tapetes posterior a que se les pusiera la tinta de carbón, se observa que el de menor concentración de diclorometano permitió un desgaste suficiente para que las partículas carbón se depositaran en la membrana, en el caso del que tiene mayor concentración de diclorometano, alteró la estructura de la fibra al disolver el tapete, aunque se observa que el carbón también se depositó apropiadamente sobre el tapete.

Se realizaron pruebas de 4 puntas para medir la conductividad eléctrica de los tapetes y a pesar de que se observa un decremento en la resistividad del material ( $5\text{k}\Omega$  para el tapete con tinta de 1M de CV en diclorometano,  $15\text{ k}\Omega$  para el tapete con tinta de CV en relación 9-1 metanol-diclorometano y de  $13\text{ k}\Omega$  para el tapete con tinta de CV en relación 7-3 metanol-diclorometano) las resistencias siguen siendo altas para el objetivo para el cuál se había propuesto el uso del material.



## Conclusiones

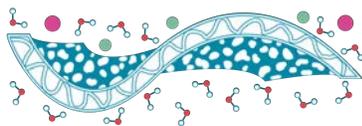
La poli(caprolactona) ha demostrado buenas capacidades de síntesis y flexibilidad en su electrohilado para la generación de membranas poliméricas, al sintetizarse con estructuras de carbón se modifican las propiedades de conductividad eléctrica de forma mínima por lo que no es un material recomendable para su uso como material de soporte para electrodos de sistemas microfluídicos, sin embargo se observó que las propiedades mecánicas entre las modificaciones realizadas cambiaron, unas se volvieron más resistentes al manipularse, pero se requieren mayores análisis para comprobar sus características.

Se pudieron obtener fibras de diferentes tamaños, relativamente grandes,  $\approx 5$  micrómetros, lo cual indica la flexibilidad del polímero de modificar su morfología de acuerdo con las condiciones de electrohilado, sin embargo, el tamaño de las fibras no es uniforme en el tapete por lo que no se puede estandarizar el tamaño de acuerdo con las condiciones, esta característica es apropiada para aportar capacidad mecánica al material de soporte.

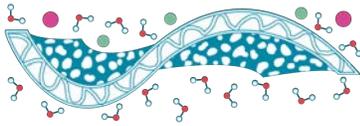
Se requiere mayor investigación del material para poder conocer ampliamente sus características, de acuerdo con los resultados de la caracterización física del mismo, se obtiene un material no conductor, con textura similar a un tejido de un polímero antibacterial.

## Referencias

- Jahromi, Z., Mirzaei, E., Savardashtaki, A., Afzali, M., & Afzali, Z. (2020). A rapid and selective electrochemical sensor based on electrospun carbon nanofibers for tramadol detection. *Microchemical Journal*, 157. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2020.104942>
- Kang, H., Zhu, Y., Yang, X., Jing, Y., Lengalova, A., & Li, C. (2010). A novel catalyst based on electrospun silver-doped silica fibers with ribbon morphology. *Journal of Colloid and Interface Science*, 341(2), 303–310. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2009.09.050>
- Lee, H., Song, C., Seok Hong, Y., Sung Kim, M., Rim Cho, H., Kang, T., Shin, K., Hong Choi, S., Hyeon, T., & Kim, D.-H. (n.d.). *BIOENGINEERING Wearable/disposable sweat-based glucose monitoring device with multistage transdermal drug delivery module*. <https://www.science.org>
- Liu, G., Zhu, X., Li, X., Jia, D., Li, D., Ma, Z., & Li, J. (2022). Flexible Porous Silicon/Carbon Fiber Anode for High-Performance Lithium-Ion Batteries. *Materials*, 15(9). <https://doi.org/10.3390/ma15093190>
- Pompa-Monroy, D. A., Figueroa-Marchant, P. G., Dastager, S. G., Thorat, M. N., Iglesias, A. L., Miranda-Soto, V., Pérez-González, G. L., & Villarreal-Gómez, L. J. (2020). Bacterial biofilm formation using pcl/curcumin electrospun fibers and its potential use for biotechnological applications. *Materials*, 13(23), 1–22. <https://doi.org/10.3390/ma13235556>
- Pompa-Monroy, D. A., Iglesias, A. L., Dastager, S. G., Thorat, M. N., Olivas-Sarabia, A., Valdez-Castro, R., Hurtado-Ayala, L. A., Cornejo-Bravo, J. M., Pérez-González, G. L., & Villarreal-Gómez, L. J. (2022). Comparative Study of Polycaprolactone Electrospun Fibers and Casting Films Enriched with Carbon and Nitrogen Sources and Their Potential Use in Water Bioremediation. *Membranes*, 12(3). <https://doi.org/10.3390/membranes12030327>



- Szilágyi, P. Á., & Sobrido, A. J. (2022). Performance and potential of porous carbons derived of electrospun metal-organic frameworks for supercapacitor applications. *Journal of Energy Chemistry*. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2022.06.029>
- Thamer, B. M., El-Hamshary, H., Al-Deyab, S. S., & El-Newehy, M. H. (2019). Functionalized electrospun carbon nanofibers for removal of cationic dye. *Arabian Journal of Chemistry*, 12(6), 747–759. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2018.07.020>
- Wang, Y., Luo, S., Kwok, H. Y. H., Pan, W., Zhang, Y., Zhao, X., & Leung, D. Y. C. (2021). Microfluidic fuel cells with different types of fuels: A prospective review. In *Renewable and Sustainable Energy Reviews* (Vol. 141). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2021.110806>



R36

## Desarrollo de un apósito hidrocólicoide electrohilado para su potencial aplicación en ingeniería de tejidos

J. M. Garcidueñas Torres<sup>1</sup>, F. Sanabria Romero<sup>1</sup>, E. A. Elizalde Peña<sup>1,\*</sup>.

<sup>1</sup> Universidad Autónoma de Querétaro

\* eelizalde@uaq.edu.mx

**Palabras clave:** Apósito hidrocólicoide; electrohilado; ingeniería de tejidos; biomateriales.

### Introducción

Hoy en día, se subestima la importancia de las heridas crónicas catalogadas como no curativas y de sus cuidados. En México, entre un 70 y 80 % de la población mayor de 60 años padece de estas heridas según datos de la secretaría de salud, derivadas del sedentarismo de la sociedad actual, provocadas principalmente por varices, las cuales se tornan a úlceras varicosas. Estas resultan en elevados costos para el sector salud.

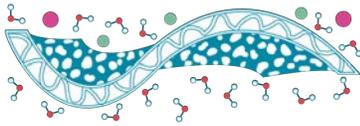
Una herida no curativa se da cuando, en el proceso de cicatrización, se ve interrumpido en la proliferación y maduración, causando que la misma se llegue a infectar. Para ello existen dos tratamientos de heridas no curativas, terapia compresiva y aplicación de apósitos hidrocólicos, siendo la última la más utilizada.

Un apósito se define como un producto sanitario empleados para cubrir y proteger una herida. Su función consiste en proporcionar alivio del dolor, actuar de barrera frente a la infección, absorber el exudado que ésta produce, permitir una adecuada circulación sanguínea y optimizar el proceso de cicatrización. Existen una gran variedad de apósitos, siendo los hidrocólicos los de mayor interés debido a que poseen la característica de interactuar con la herida y están diseñados para mantener una humedad fisiológica en la herida o úlcera y permitir la oxigenación.

Para el desarrollo de apósitos existe una gran variedad de materiales, los cuales pueden incluso ser de origen natural. Entre ellos se encuentra el quitosano (Q), siendo este un biomaterial biocompatible y biodegradable. De igual forma podemos hablar del *aloe vera* (A) y el *triticum vulgare* (T) como antiinflamatorio y antisépticos, una propiedad muy importante para los apósitos.

La técnica de electrohilado es muy utilizada para el desarrollo de apósitos, debido a que al ser fibras ultradelgadas, ayudan a tener un intercambio gaseoso en la herida, siendo un buen candidato para su aplicación en la ingeniería de tejidos.

En el presente trabajo se presenta el desarrollo de un apósito hidrocólicoide basado en quitosano/*aloe vera/triticum vulgare* para estudiar sus propiedades físicas y químicas por medio de la microscopía electrónica de barrido y por espectroscopia infrarroja para poder sugerirlo como candidato para ingeniería de tejido en el tratamiento de heridas crónicas no curativas.



## Metodología

### a) Materiales

Se utilizó quitosano grado reactivo marca Sigma Aldrich de medio peso molecular; se empleó una solución de óxido de polietileno (PEO) en agua al 2.5% (w/v). Para la obtención de *aloe vera* (*barbadensis miller*), se extrajo el gel de la misma para pulverizarla por medio del método de liofilización.

### b) Preparación de soluciones

Se disolvió quitosano en una solución de ácido acético al 70% (w/w). La concentración de quitosano se mantuvo al 1% (v/w). De igual manera se realizó una solución de PEO al 2.5% en agua para posteriormente agregarse a la solución de quitosano en una relación 1:9 (Pathalamuthu *et al.*, 2019). El *aloe vera* se disolvió en agua destilada al 2.5 % v/w y posteriormente es agregada a la solución de quitosano-PEO en una relación 1:5. Para finalizar se agregó el 1% de *Triticum Vulgare* a la solución anterior (Govindasamy *et al.*, 2020) obteniendo una membrana de quitosanoPEO/*aloe vera*/*Triticum Vulgare* (QPTA).

### c) Electrohilado de apósito

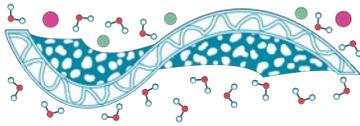
Para el electrohilado del material se utilizó una fuente de poder de 30 kV y una bomba programable “Syringe ONE”. Como adicional, se utilizó un calentador para mantener una temperatura entre el colector y la jeringa de 60°C.

### d) Caracterización del apósito

Se realizó una microscopía electrónica de barrido (SEM) para poder observar el tamaño de fibra del apósito, con una potencia de 10 kV WD10 mmss 45. Las micrografías se trabajaron en el software Imagej para la obtención del tamaño promedio de fibra por medio de histogramas.

Se realizó una prueba de hinchamiento, en ella se midió el volumen que puede absorber el apósito. Esto se hizo sumergiendo los apósitos y midiendo el aumento de peso de la misma en un lapso de 24 hrs.

Los espectros IR se realizaron en un espectrómetro Perkin Elmer (modelo Spectrum One), en el rango de 4000 - 400  $\text{cm}^{-1}$  a una resolución de 4  $\text{cm}^{-1}$  en el modo de transmisión, esto para determinar los cambios en la estructura química de los materiales.



## Resultados y Discusiones

- Microscopía electrónica de barrido

En la Figura 1, no se aprecian las fibras debido a que hay una gran cantidad de residuos. Por otro lado, en la Figura 2 se observan fibras de tamaño homogéneo se realizó un muestreo el cual dió una distribución de tamaño de  $128\text{nm} \pm 62\text{nm}$  de diámetro. Dicho muestreo se puede observar en la Figura 3. Teniendo una mayor recurrencia entre los  $120\text{ nm}$  de diámetro.

- Pruebas de hinchamiento

En las pruebas que se realizaron de hinchamiento, se ocuparon 4 membranas diferentes, resultados que se muestran en la Figura 4, las cuales indican que, para la membrana QPTA, se tiene un mayor índice de hinchamiento respecto a otras membranas desarrolladas con materiales con los cuales se están trabajando en este trabajo. Se utilizó un lapso de 24 hrs en los cuales se tomaron inicialmente intervalos de 45 minutos, en los cuales se vió un gran aumento en el volumen de la membrana. Este estudio nos puede proporcionar información para evaluar la absorción de exudados en una herida.

- Espectroscopía IR

Principalmente, como se puede observar en la Figura 5, se tiene una banda característica a los  $3500\text{-}3300\text{ cm}^{-1}$ , indicando la presencia de grupos  $\text{-OH}$  y  $\text{-NH}$ , presentes en todos los componentes del apósito a excepción del PEO. A  $2800\text{ cm}^{-1}$  se observa un pico característico del grupo  $\text{-CH}_2$  el cual se considera característico del PEO junto con el pico presente a  $1046\text{ cm}^{-1}$  corresponden a las vibraciones del grupo COC (Pathalamuthu *et al.*, 2019). En el espectro correspondiente al aloe se observa un pico entre los  $1750\text{ cm}^{-1}$  y  $1600\text{ cm}^{-1}$  correspondiente al conjunto de grupos aromáticos presentes en los componentes del aloe, mismo que se observa en el espectro del apósito. Con esta información se puede concluir que las especies presentes en el apósito, interactúan solo físicamente, sin modificar la estructura química de cada uno de los compuestos.

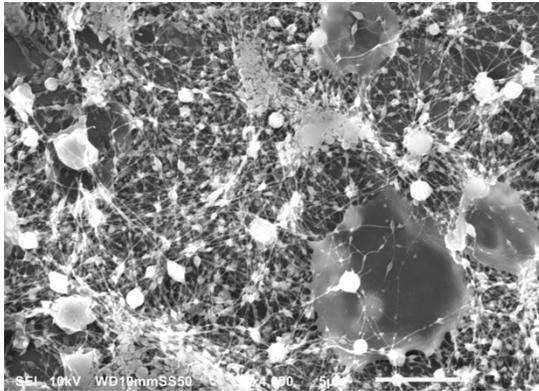
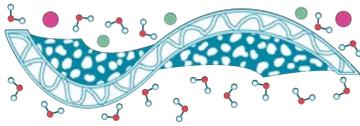


Figura 1. Este Microscopía electrónica de barrido de

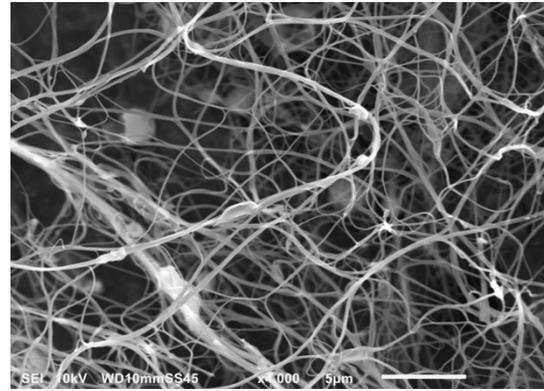


Figura 2: Microscopía electrónica de barrido de apósito de quitosano/aloe vera/triticum con PEO

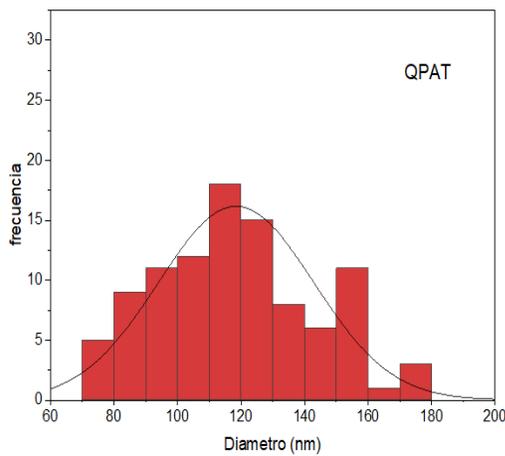


Figura 3. Distribución de diámetros de las fibras presentes en el apósito de quitosano/aloe vera/triticum

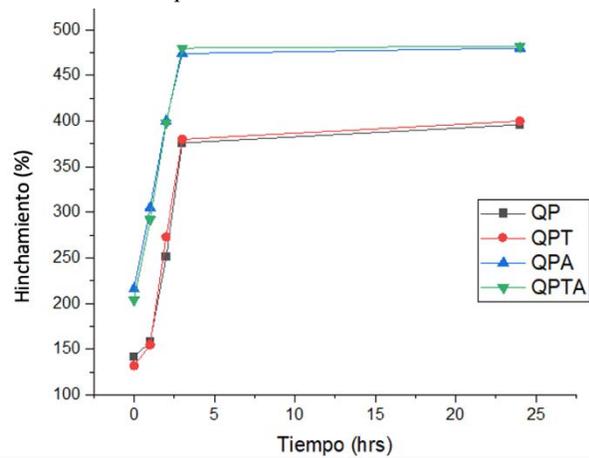


Figura 4. Porcentaje de hinchamiento de las membranas de: QuitosanoPEO (QP), quitosanoPEO/Triticum (QPT), quitosanoPEO/aloe (QPA) y quitosanoPEO/Triticum/aloe (QPTA).

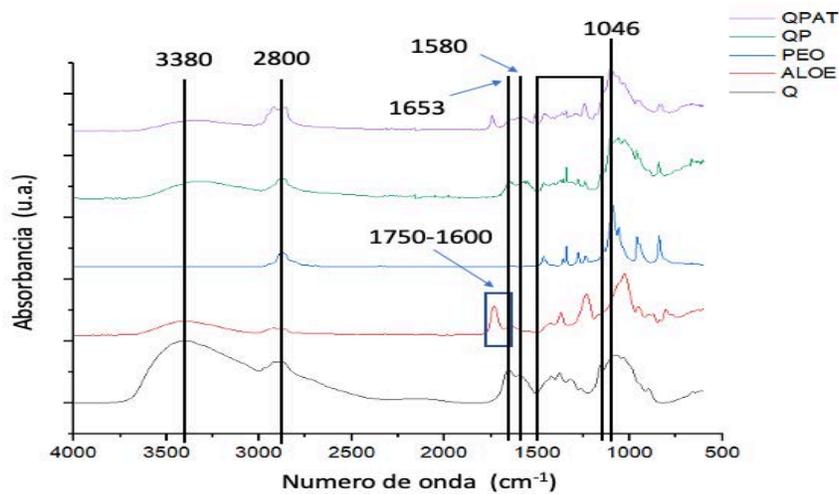
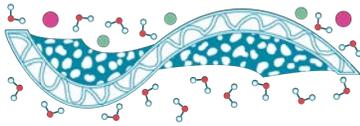


Figura 5. Espectroscopía IR de: Quitosano, aloe vera, PEO, quitosano/PEO y quitosano-PEO/aloe vera/triticum vulgare



## Conclusiones

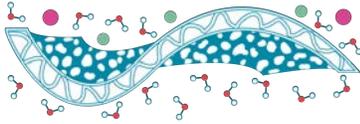
Con los resultados obtenidos se puede concluir que, los valores con los que se trabajaron en el proceso de electrohilado, se logra obtener nanofibras, logrando así formar una membrana que pueda ser empleada como apósito. Por otra parte, gracias al estudio FTIR se llega a la conclusión de que el agregar todos los compuestos naturales no afecta la estructura química de los componentes de la solución, primordialmente del quitosano, debido a la ausencia de corrimientos en las bandas de los grupos amino característicos del mismo, los cuales son de gran importancia debido a que estos son los más reactivos del compuesto.

Las pruebas de hinchamiento ayudaron a demostrar que el apósito desarrollado tuvo un porcentaje de hinchamiento del 450%, el cual superó el de las membranas que se estudiarón, lo cual indica que el apósito QPTA tiene mayor absorción de agua, con lo cual, podemos inferir que este apósito podrá absorber exudados de heridas.

Gracias a todo esto se puede inferir que dicho apósito tiene un gran potencial para aplicaciones biomédicas, dado que las moléculas al no presentar cambios sustanciales, sus propiedades deberían mantenerse. Para poder comprobar la viabilidad celular del apósito se realizaron una serie de pruebas MTT las cuales no están presentes en el artículo debido a la falta de tiempo para concluir el análisis pertinente.

## Referencias

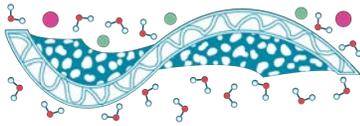
- Luna-Bárceñas, G., Prokhorov, E., Elizalde-Peña, E., Nuno-Licona, A., Sanchez, I. C., Gough, J. E., ... Schmidt, C. E. (2011). *Chitosan-based hydrogels for tissue engineering applications*. Nova Science Publishers, Inc.
- Williams D.F. (1967). *Biomaterials and biocompatibility*. Med Prog Techno.
- Wohlrab, J., Gebert, A., Neubert, R. H. H. (2018). *Lipids in the Skin and pH*. *Current Problems in Dermatology*, 64–70.
- Jahangirian, H., Ghasemian Lemraski, E., Rafiee-Moghaddam, R., & Webster, T. (2018). *A review of using green chemistry methods for biomaterials in tissue engineering*. International Journal of Nanomedicine **13**, 5953–5969.
- Mohammadinejad, Kumar, Ranjbar-Mohammadi, Ashrafizadeh, Han, Khang, & Roveimiab. (2020). *Recent Advances in Natural Gum-Based Biomaterials for Tissue Engineering and Regenerative Medicine: A Review*. Polymers, **12**, 176.
- Guimarães, C. F., Gasperini, L., Marques, A. P., & Reis, R. L. (2020). *The stiffness of living tissues and its implications for tissue engineering*. *Nature Reviews Materials*.
- Lanza, R., Langer, R., Vacanti, J. P., & Atala, A. (2020). *Principles of tissue engineering*. *Academic press*.



## TEMA 3.

# MEMBRANAS EN EL TRATAMIENTO DE EFLUENTES





## Fabricación de membranas ensambladas con microesferas de polimetilmetacrilato para potabilización de agua de mar y salobre, emulando la raíz de *Rhizophora stylosa*

J.A. Tirado Rodríguez<sup>1</sup>, A. López Beltrán<sup>1</sup>, R. Mayen Mondragón<sup>2</sup>, M.F. Soto Jiménez<sup>3</sup>, J.M. Herrera Ramírez<sup>4</sup>

<sup>1</sup> Facultad de Ciencias Químico-Biológicas, Universidad Autónoma de Sinaloa. 80020 Culiacán, Sinaloa

<sup>2</sup> Polo Universitario de Tecnología Avanzada, Facultad de Química, UNAM. 66629 Apodaca, Nuevo León

<sup>3</sup> Ciencias del Mar y Limnología, UNAM. Cap. Joel Montes Camarena s/n, Cerro del Vigía, 82047 Mazatlán, Sin.

<sup>4</sup> Centro de Investigación de Materiales Avanzados Av. Miguel de Cervantes Saavedra 120, Complejo Industrial Chihuahua, 31136

\* E-mail: rmayen@unam.mx

**Palabras clave:** membrana de poli-metil-metacrilato; potencial de Donnan; purificación de agua de mar; funcionalización de membranas; mangle rojo.

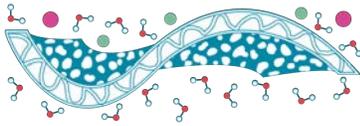
### Introducción

La raíz de mangle rojo (*Rhizophora Stylosa*) contiene carga eléctrica que genera un potencial llamado potencial de Donnan mediante el cual logra retener en su superficie y con ello filtrar los iones disueltos en el agua salobre (Kim *et al.*, 2016). Considerando dicho mecanismo, se propone la fabricación de membranas a través de un proceso relativamente sencillo y económico, que consiste en el ensamblaje termoquímico de microesferas polidispersas de polimetilmetacrilato (PMMA) (Mayén *et al.*, 2012). La morfología de dichas membranas puede manipularse considerando la evolución de las características físicas del polímero durante el proceso de disolución (Asmussen y Ueberreiter, 1962). Finalmente, puede adicionarse carga eléctrica en la superficie de la membrana generando iones carboxilos superficiales mediante un proceso de funcionalización con hidróxido de sodio con la intención de obtener el efecto de filtración de la raíz del mangle rojo (Fornasiero y col., 2008).

### Revisión de literatura

#### *Parámetros reportados como relevantes en la filtración de agua salina mediante membrana porosa*

En la literatura (Kim y col., 2016) reportan estudios en condiciones controladas del mecanismo de filtración de agua que realiza la planta de *Rhizophora stylosa*. Se mantuvo la planta con un riego de agua salobre (3.5 %) durante 20 semanas, observando mediante una técnica de fluorescencia la acumulación de iones Na<sup>+</sup> en la raíz. También se midió el potencial eléctrico en la superficie de la raíz el cual fue de  $-91.4 \pm 0.93$  mV en la primera capa (externa) y de  $-46.2$  a  $78$  mV en la segunda capa. El potencial negativo en la raíz permite, en condiciones estáticas de flujo, cationes monovalentes se acomodan preferencialmente junto a la superficie de ésta, y en menor concentración, los coiones, debido a la repulsión electrostática. Esta doble capa eléctrica impide



que, durante condiciones de flujo, los coiones atraviesen la membrana y, por principio de electroneutralidad, se bloquea también el paso de contraiones, efectuando así la filtración (Fornasiero y col., 2008). El hecho de que la corteza de la raíz haya sido utilizada muerta y aun así haya filtrado da prueba que el mecanismo de filtración no depende de una constante comunicación celular entre ésta y la planta, con ello se confirma que la planta no gasta energía o al menos una energía considerable para dicho proceso. A esta misma conclusión se había llegado tiempo atrás, con una serie de experimentos de intoxicación de las raíces de diferentes especies de mangle rojo, variando la temperatura mientras se evaluaba la capacidad de filtración de éstas, y encontrando mínimas diferencias (Scholander, 1968). En la figura 1a y 1b se muestran imágenes de la zona aérea y raíces de mangle rojo, así como de las hojas de la planta, en su hábitat natural.



a)

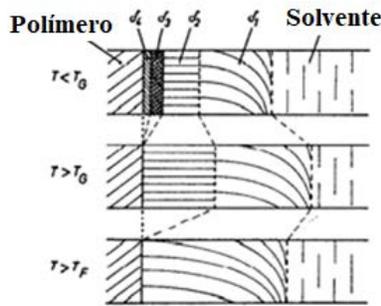
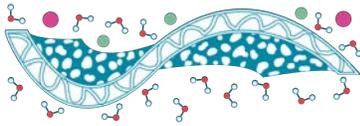


b)

**Figura 1.** (a) Zona aérea y raíces superficiales de mangle rojo (*Rhizophora Stylosa*); (b) hojas de la planta.

### ***Temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) y proceso de disolución de un polímero***

Durante la transición vítrea se produce un cambio significativo en las propiedades físicas de un polímero. Por debajo de este intervalo el polímero se comporta como un sólido similar al vidrio y por encima de éste cambia a un estado de alta viscosidad y flexibilidad. Cambios análogos se presentan igualmente durante el proceso de disolución de un polímero de alto peso molecular. Esto es, pueden identificarse cuatro regiones características en función de la distancia de penetración del solvente en el polímero, tal como se muestra en la figura 2. Debajo de la temperatura de transición vítrea  $T_g$  aparecen cuatro regiones, la región  $\delta_4$  corresponde a la zona de primer contacto entre moléculas de solvente y polímero en donde no hay ningún indicio de disolución. En  $\delta_3$  el material es aún sólido y se encuentra en estado vítreo. La región  $\delta_2$  contiene tanto disolvente que las propiedades del material son similares a cuando el material está por encima de la temperatura de transición vítrea. Por último,  $\delta_1$  es la región límite inmediata al solvente, en la cual el polímero tiene una consistencia parecida al caucho y es extremadamente pegajoso. Si el polímero en disolución se encuentra en su  $T_g$  o por encima de esta, las capas 4, 3 y 2 se vuelven cada vez menos diferenciables.



**Figura 2.** Esquema de regiones características asociadas al proceso de disolución de un polímero a diferentes temperaturas.

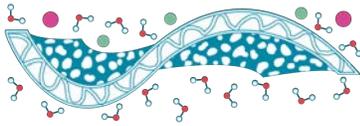
### Capacidad de diferentes solventes de disolver PMMA

Los solventes presentan diferente nivel de agresividad para disolver al PMMA. En el presente trabajo es importante seleccionar apropiadamente la composición del solvente para el ataque termoquímico durante la fabricación de membranas por ensamblaje de microesferas de PMMA. Considerando la modificación de las propiedades físicas del polímero durante el proceso de disolución (ver figura 2), la combinación apropiada de composición de solvente, temperatura y tiempo de ataque termoquímico permitirán consolidar apropiadamente la membrana y además manipular su grado de porosidad. En un trabajo experimental reportado se comparó la agresividad de doce solventes hacia PMMA a diferentes temperaturas, evaluando la pérdida de peso del polímero en función del tiempo y del tipo de solvente (Evchuk y col., 2005). En la tabla 1 (extraída de dicho trabajo) se presenta los datos de pérdida de peso del polímero a 30 °C y diferentes tiempos.

**Tabla 1.** Pérdida de peso del polimetilmetacrilato por disolución en distintos solventes a diferentes tiempos (Evchuk y col., 2005).

Solvente	% peso perdido, diferentes tiempos, min							
	10	20	30	40	50	60	90	120
Benceno	10.4	18.9	25.2	29.2	34.7	38.6	49.9	68.5
Tolueno	5.2	11.8	15.5	18.7	21.4	23.1	29.7	40.0
O-Xileno	3.1	4.9	6.1	7.3	8.7	9.2	11.3	15.5
m-Xileno	11.8	13.5	14.6	16.7	17.8	19.5	26.2	27.3
Triclorometano	0.3	1.1	1.2	1.4	1.8	2.0	3.4	4.0
Tricloroetileno	35.8	65.7	88.4	96.0	-	-	-	-
1,4 Dioxano	5.3	10.6	14.4	17.2	19.7	21.6	27.2	37.9
Ciclohexanona	13.6	24.6	31.7	45.2	53.1	65.0	73.2	77.3
Acetofenona	8.0	14.0	18.1	21.0	23.1	25.8	31.9	45.6
Etil acetato	19.7	36.6	48.1	56.7	64.3	71.9	89.5	-
Pentil acetato	2.2	3.2	4.5	4.8	5.4	6.1	7.2	8.5
Dimetilformamida	6.7	18.7	26.1	33.4	38.7	45.8	61.8	84.7

No se reporta para estos estudios (Evchuk y col., 2005) una correlación directa entre la velocidad de disolución y la estructura del solvente u otras propiedades incluyendo la polaridad. Por ejemplo, en el caso del triclorometano y tricloroetileno, al compararlos a los 30 minutos del ataque, el primero disuelve solo una pequeña parte de la muestra, mientras que el segundo la ha disuelto casi

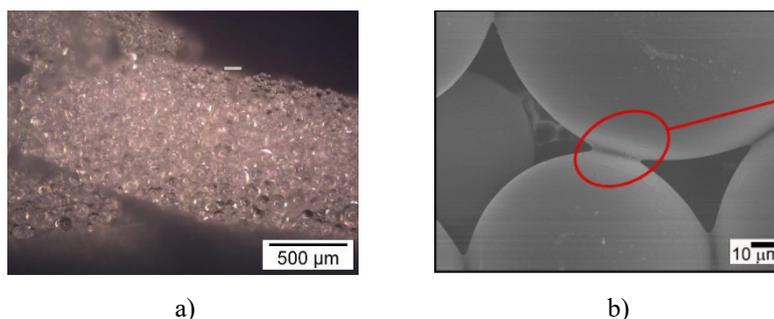


totalmente, siendo ambas moléculas químicamente similares. Buenos solventes polares son el etil acetato y la ciclohexanona, pero la habilidad para disolver decrece con el tamaño de la molécula, incluso siendo la dimetilformamida más polar.

### ***Propiedades del polimetilmetacrilato (PMMA), ensamblaje de membranas a partir de microesferas de PMMA y su funcionalización***

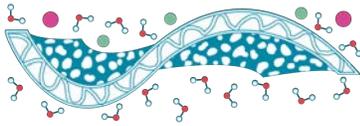
Como ya se mencionó antes, es posible ensamblar una membrana a partir de microesferas polidispersas de PMMA aprovechando los cambios físicos que sufre el polímero durante el proceso de disolución. Con este proceso se puede obtener una membrana con geometría de poro relativamente regular, alta porosidad de tipo abierta, red de poros completamente interconectada, e incluso tamaño de poro controlado, tal como reporta (Mayén y col., 2012). El proceso de fabricación reportado es relativamente sencillo y podría modificarse para cambiar las dimensiones y geometría de las membranas, además de que los materiales son relativamente económicos. Específicamente, se dejan sedimentar las microesferas dentro de una columna con solvente y mediante un ataque termoquímico a cierta temperatura y tiempo se conforma una

membrana con una distribución preferencial de tamaño de microesferas. La unión entre las micro esferas se da debido al ablandamiento superficial por acción del solvente, temperatura y tiempo. Las cavidades entre microesferas (poros) se reportan en el rango de los 16 micrómetros, lo cual es comparativamente grande en relación al tamaño de poro encontrado en la raíz de mangle rojo por (Kim Kiwoong y col., 2016). Sin embargo, el tamaño de estas cavidades puede ser reducido todavía utilizando condiciones un poco más agresivas durante el ataque termoquímico. En la Figura 3a y 3b se observan imágenes de microscopio óptico y electrónico respectivamente de las membranas fabricadas por (Mayén y col., 2012), en las que se observan las cavidades resultantes de la formación de cuellos entre las micro esferas de PMMA. En dicho trabajo, las membranas fabricadas no se utilizaron para filtración de agua, sin embargo, las características de éstas se pueden aprovechar para tal fin.

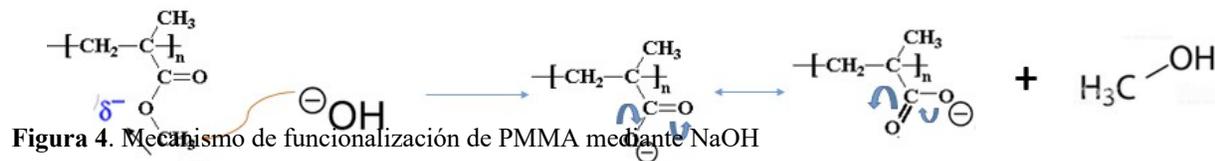


**Figura 3.** Imágenes de membranas de micro esferas de PMMA observada por (a) microscopio óptico; (b) microscopio electrónico de barrido (Mayén y col., 2012)

Análogo a la raíz del mangle, para la filtración de agua es necesario proporcionarle a la membrana de microesferas carga eléctrica superficial. Una opción para ello es la funcionalización del PMMA con grupos carboxilos, Éste es un proceso químico en el que se agregan grupos funcionales al



material o mejor dicho a las moléculas en la superficie del material, para modificar sus propiedades superficiales (Lubeck y col, 2003). Es posible obtener grupos carboxilos iónicos en PMMA mediante funcionalización con NaOH, como se muestra en la figura 4. Los grupos OH extraen al grupo metil parcialmente positivo debido a la presencia del oxígeno unido a él, el electrón es estabilizado por resonancia con el átomo de oxígeno unido al carbono con doble enlace, dejando a la molécula cargada negativamente como ion carboxilato.



## Materiales y Métodos

En el proceso reportado por (Mayén y col., 2012), la cantidad seleccionada de microesferas poli dispersas de PMMA (Scientific Polymer Products Inc.) se introduce inicialmente en un baño ultrasónico para liberar el aire dentro de sus defectos. A continuación, se permite su sedimentación en una columna conteniendo etanol al 96°, misma que se introduce posteriormente en un horno durante 6 horas a 60 °C. Durante este tiempo las microesferas se consolidan en una membrana con alta porosidad, de diámetro y espesor dependiente del diámetro de la columna y la cantidad de material utilizado.

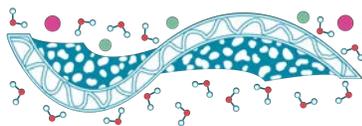
En el presente trabajo se realizaron algunos cambios al proceso anteriormente descrito para modificar las morfología y propiedades superficiales de las membranas. Por ejemplo, se implementó una etapa de funcionalización con hidróxido de sodio para generar carga eléctrica en la superficie de las microesferas. También se consideró adicionar acetona al medio de suspensión, así como extraer una fracción de microesferas más pequeñas de la muestra original, para modificar la porosidad de la membrana. Ambos son factores importantes en la eficiencia de filtración de la membrana.

Las membranas fabricadas se caracterizaron por espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR), análisis termogravimétrico (TGA), calorimetría diferencial de barrido (DSC), y microscopia electrónica de barrido (SEM). Las micrografías de SEM fueron adicionalmente analizadas con un programa de tratamiento de imágenes (ImageJ).

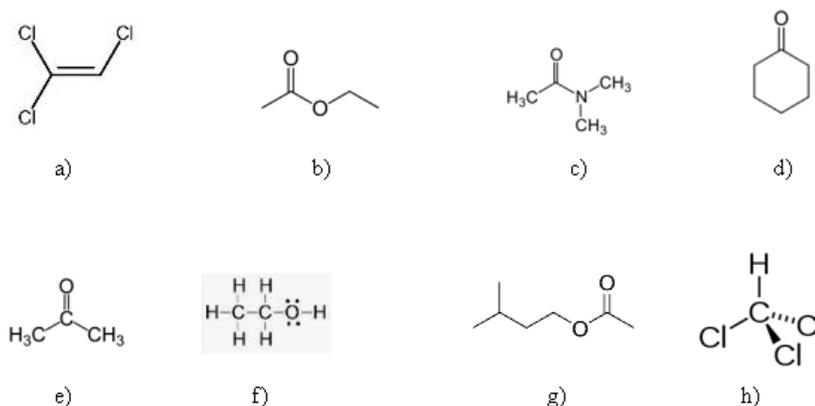
## Resultados y discusiones

### *Efecto de la estructura y polaridad de solventes utilizados como medio de sedimentación de las microesferas sobre la disolución del PMMA*

Comparando la estructura de las diferentes moléculas presentadas en el Tabla 1 y conociendo la agresividad de la acetona sobre el PMMA, se puede incluir a la acetona en el grupo de solventes más agresivos de dicha tabla. En la Figura 5 se muestra la estructura de moléculas de los cuatro



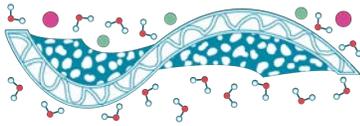
solventes más agresivos expuestos por (Asmussen y Ueberreiter, 1962): tricloro etileno, acetato de etilo, dimetilformamida y ciclohexanona. La acetona, que es un solvente polar aprótico, tiene dos carbonos alfa, que amortiguan la deficiencia de electrones del grupo carbonilo. Esto ocurre de manera similar en el acetato de etilo, que es el segundo solvente más agresivo en la figura 5. En cuanto al tricloroetileno, a pesar de tener tres cloros que son altamente electronegativos, la molécula también tiene un doble enlace que le permite mantener la densidad electrónica menos polarizada, en los carbonos, en comparación con el triclorometano que tiene una densidad electrónica muy polarizada debido a los tres cloros y que casualmente tiene el valor más bajo de disolución contra el PMMA. Probablemente la disolución de dicho polímero sea mejor con solventes de moléculas orgánicas que contienen átomos muy electronegativos, pero a la vez carbonos medianamente afectados por éstos, como el caso de los carbonos alfa de la acetona, los carbonos del tricloroetileno o los carbonos unidos al nitrógeno de la dimetilformamida, en contraste con el inocuo cloroformo. El etanol, por su parte, no obedece dicho comportamiento ya que el ataque que realiza hacia el PMMA es mucho menos intenso, aun cuando es acelerado por la temperatura. Habría que comparar al etanol con otros solventes polares próticos e identificar si el hidrógeno es el causante de su baja capacidad de solubilidad del polímero.



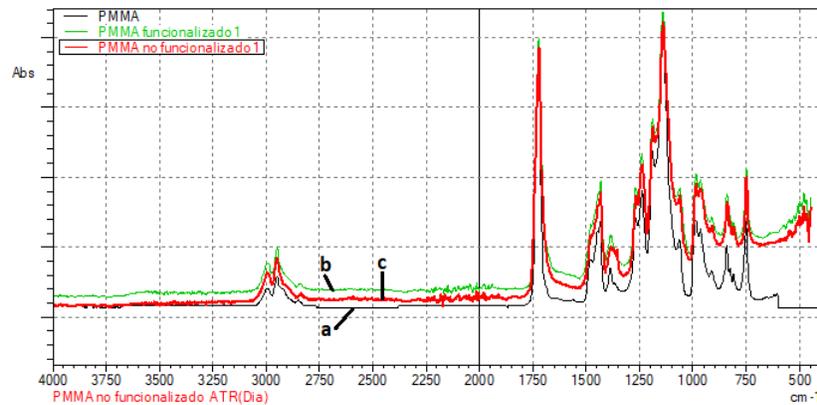
**Figura 5.** Estructura molecular de solventes más agresivos hacia PMMA, (a) tricloro etileno; (b) acetato de etilo; (c) dimetilformamida; (e) ciclohexanona. Solventes utilizados en el presente trabajo (e) acetona; (f) etanol. Solventes menos agresivos hacia PMMA (g) pentil acetato; (h) triclorometano.

### *Análisis por espectroscopia infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR)*

En la figura 6 se muestra el espectro de absorbancia las microesferas de PMMA sin y con tratamiento de funcionalización, junto con el espectro del PMMA de la base de datos del equipo (referencia). La posición y altura de todas las bandas de absorción son en general similares, esperando observar diferencias en la zona de  $1440\text{ cm}^{-1}$  y  $1600\text{ cm}^{-1}$  que corresponde a vibraciones asimétricas y simétricas respectivamente de grupos carboxilos iónicos (Cabrera y col, 2016). A  $1350\text{ cm}^{-1}$  hay una ligera diferencia entre la banda de absorción del espectro de la base de datos y



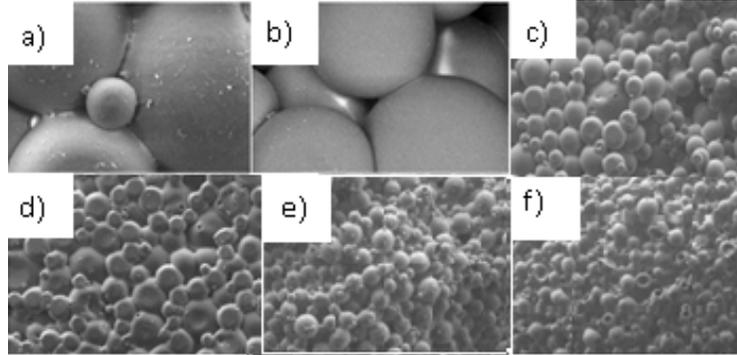
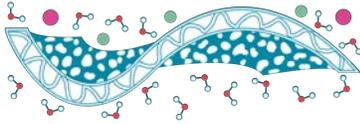
el de las esferas no funcionalizadas, donde el segundo presenta un pico más ancho. Por otro lado, la línea base del espectro de absorción de las microesferas no funcionalizadas y de las funcionalizadas se desvía de la horizontal por debajo de aproximadamente  $1750\text{ cm}^{-1}$ . Comparando los tres espectros entre sí al parecer no hay diferencias significativas entre las muestras, probablemente se deba a que la funcionalización solo se llevó a cabo en la superficie de las esferas, por lo que es necesario una técnica más sensible a superficies.



**Figura 6.** Espectros FTIR del PMMA: a) referencia de base de datos del equipo; b) microesferas no funcionalizadas; c) microesferas con tratamientos de funcionalización.

### ***Morfología de membranas por SEM***

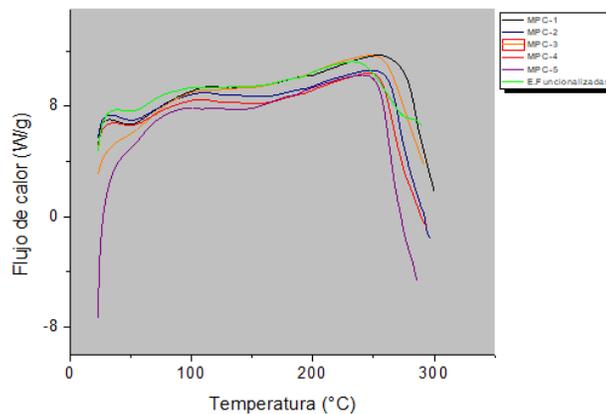
En las membranas fabricadas, los cuellos de unión entre microesferas funcionalizadas (Figura 7a) se observan menos robustos, al compararlos con los de las microesferas no funcionalizadas (Figura 7b). Esto parece ser un indicativo de que la carga eléctrica superficial generada por la funcionalización promueve la repulsión electrostática entre microesferas y por ello la unión entre estas es más débil. En la figura 7c se observa la superficie de una membrana fabricada sin adicionar acetona al medio de suspensión. Comparativamente, la figura 7d muestra una membrana fabricada con 5 % de acetona, acelerando el proceso de disolución del polímero y con ello disminuyendo el tamaño de poro. Otro indicio de la agresividad de la acetona hacia el PMMA se identifica comparando la cara superior de la membrana fabricada sin acetona (Figura 6e), donde las microesferas conservan su esfericidad, mientras que la cara superior de la membrana fabricada con 5 % de acetona (Figura 6f) presenta microesferas fuertemente deformadas en forma de cántaros.



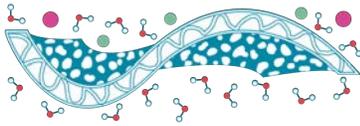
**Figura 7.** Imágenes de SEM de membranas fabricadas con (a) microesferas funcionalizadas, (b) microesferas no funcionalizadas, (c) medio de suspensión libre de acetona, (d) 5 % de acetona en medio de suspensión, (e) cara superior de membrana fabricada en medio de suspensión libre de acetona y (f) cara superior de membrana fabricada en medio de suspensión con 5% de acetona.

### *Análisis DSC-TGA*

Todos los termogramas de las membranas fabricadas presentaron una tendencia similar por lo que las temperaturas de transición vítrea y descomposición son similares en cada muestra, ocurriendo a partir de los 120 °C. Esto indica que tanto la funcionalización y la adición de acetona no repercuten en las propiedades térmicas del polímero, también se asegura que la temperatura de fabricación de membranas está muy por debajo de las temperaturas a las que ocurren cambios importantes. En la figura 8 se muestran los gráficos de calorimetría diferencial de barrido de las diferentes membranas fabricadas con acetona en medio de sedimentación, sin acetona y sometidas al proceso de funcionalización con NaOH.



**Figura 8.** Comparación de termogramas de gráficos de flujo de calor contra temperatura, correspondiente a diferentes membranas.

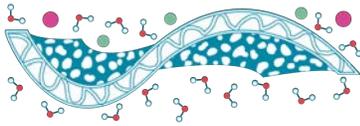


## Conclusiones

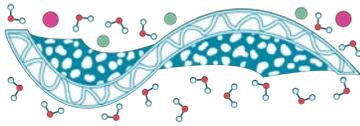
1. La ruta propuesta del ensamble de membranas con microesferas de PMMA por un proceso simple de sedimentación con ataque termoquímico puede adaptarse para la fabricación de membranas que tengan potencial para potabilizar agua de mar y salobre mediante el mecanismo electrocinético que utiliza la raíz del mangle rojo. En el caso del presente trabajo no se pudo comprobar experimentalmente la capacidad de filtración de las membranas fabricadas, pero se tienen resultados que son alentadores y que permiten establecer una línea de investigación promisoría.
2. El proceso de funcionalización de microesferas implementado en el presente trabajo parece afectar la velocidad de disolución de la superficie de las microesferas durante el ataque termoquímico, lo que resulta en membranas más frágiles. Se sugiere entonces incrementar el tiempo de procesamiento de las membranas o incrementar la concentración un solvente agresivo como acetona en el medio de suspensión de etanol, para contrarrestar dicho efecto.
3. La adición de porcentajes bajos, hasta 5 % en volumen, de acetona al medio base de suspensión de etanol permite reducir la porosidad de las membranas fabricadas debido a un incremento de la intensidad del ataque del solvente hacia la superficie de las microesferas. Por otro lado, la extracción de una pequeña fracción de microesferas pequeñas de la muestra antes del proceso de sedimentación también ayuda a incrementar la porosidad en conjunto con la adición de acetona. Todo esto es conveniente para aumentar la superficie de contacto con el agua salina durante una futura aplicación como filtro para agua de mar.
4. Las diferencias estructurales de la cara inferior y superior de las membranas pueden tener un efecto favorable durante su aplicación como filtro desalinizador.
5. La funcionalización superficial de las microesferas mediante NaOH al 3 M, no parece ser detectable por la técnica FTIR.
6. Se confirma que a la temperatura de procesamiento termoquímico de las membranas (60 °C) no ocurren cambios en la estructura del polímero debidos a transición vítrea o temperaturas de fusión. De hecho, la  $T_g$  en microesferas y membranas de PMMA ocurre aproximadamente a los 125 °C.

## Referencias

- Cabrera Rodríguez E, Fernández León V, Montano Pérez A, Dopico Ramírez D. 2016. Caracterización de residuos agroindustriales con vistas de aprovechamiento. *Centro azúcar* 43: 27-35.
- Evchuk YI, Mussi RI, Makitra RG, Prisstanskii RE. 2005. Solubility of polymethyl methacrylate in organic solvents. *Russian Journal of Applied Chemistry* 78: 1605-1609.
- Fornasiero F, Park HG, Holt JK, Stadermann M, Grigoropoulos CP, Noy A, Bakajin O. 2008. Ion exclusion by Sub-2-nm carbon nanotube pores. *Proceeding of National Academy of Sciences* 105(45): 17250-17255.
- Kim K, Seo E, Chang SK, Park TJ, Lee SJ. 2016. Novel water filtration of saline water in the outermost layer of mangroves roots. *Scientific Reports* 31: 790-784.



- Lubeck CR, Chin MC, Doyle FM. 2003. Functionalization of a synthetic polymer to create inorganic/polymer hybrid materials [Tesis de Maestría]. Berkeley, CA; Department of Materials Science and Engineering. 104 p. Disponible de: [Master of Engineering – Materials Science & Engineering \(berkeley.edu\)](http://www.berkeley.edu)
- Mayén Mondragón R, Falk, Clasen R. 2012. Electrophoretic impregnation/deposition complemented with polymeric templating for fabrication of functionalized-porosity layered-ceramics: a solid-oxide-fuel-cells approach. *Journal of the American Ceramic Society* 95(2): 593-599.
- Regis RR, Soriani NC, Azevedo AM, Silva Lovato CH, Oliverira Paranhos HF, De Souza RF. 2009. Effects of ethanol on the surface and bulk properties of a microwave-processed PMMA denture base resin. *Journal of Prosthodontics: Implant, Esthetic and Reconstructive Dentistry* 18(6): 489-495.
- Scholander PF. 1968. How mangroves desalinate seawater. *Physiologia plantarum* 21(1): 251-261.
- Ueberreiter K, Asmussen F. 1962. Velocity of dissolution of polymers. *Journal of Polymer Science* 57(165): 187-198.

**R10****Evaluación de Membrana Modificada en la Remoción de Iones Fluoruro****M. Molina Jacinto<sup>1\*</sup>, R. María Gómez Espinosa<sup>2</sup>, F. Cortés Guzmán<sup>3</sup>**

<sup>1</sup> Facultad de Química, Universidad Autónoma del Estado de México, Paseo Colón S/N, Residencial Colón y Col Ciprés, Toluca de Lerdo, México.

<sup>2</sup> Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable UAEM-UNAM, km 14.5 Carretera Toluca-Atlacomulco, San Cayetano, 50200 Toluca, México.

<sup>3</sup> Instituto de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad de México, México 04510, México.

\* rmgomeze@uaemex.mx

**Palabras clave:** Adsorción; Membrana modificada; Fluoruro.

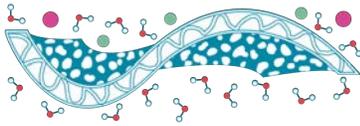
**Introducción**

El consumo de agua proveniente de pozos representa un peligro para la salud humana, pues la extracción descontrolada, ha conducido la liberación de contaminantes presentes de forma natural como el fluoruro. Recientemente se han publicado estudios sobre la contaminación de agua potable proveniente de pozos subterráneos con fluoruro en México, los estados con mayores concentraciones de Flúor son Durango, Zacatecas, Chihuahua, Sonora y Jalisco (4500 a 29,600 µg/L; , esta situación pone en alerta ya que el agua potable rebasa los límites establecidos por la OMS (1500 µg/L para F). El fluoruro al ser tóxico representa uno de los mayores contribuyentes a la crisis mundial de agua y a su vez representan importantes problemas de salud derivado del consumo del agua potable (Alarcón-Herrera *et al.*, 2013, 2020).

Se han propuesto una serie de método para la remoción de iones Fluoruro en el agua potable, que van desde adsorbentes, procesos electroquímicos, fotoquímicos, biológicos y tecnología de membranas (Jadhav *et al.*, 2015; Guzmán *et al.*, 2016; López-Guzmán *et al.*, 2019). Sin embargo, estos métodos pueden generar más problemas de contaminación al generar residuos o no ser tan eficientes debido a la presencia de otros iones (Weerasundara, Ok and Bundschuh, 2021).

En 2015 en la Organización de las Naciones Unidas (ONU) se acordaron objetivos globales con el fin de proteger al planeta y asegurar prosperidad para la humanidad, marcando una agenda de desarrollo sostenible donde específicamente en el objetivo de desarrollo 6 se habla de lograr el acceso conveniente y universal de agua potable; se establece que los contaminantes prioritarios como el flúor deben ser monitoreados. El interés de líderes mundiales por resolver este problema hace atractiva la búsqueda de nuevas tecnologías que ayuden a resolver este problema.

Por lo anterior, la presente investigación tiene como propósito el desarrollo y evaluación de una membrana modificada superficialmente para la remoción de flúor en agua. Estos materiales han mostrado eficiencia en la remoción de metales pesados, son de bajo costo y amigables con el medio ambiente.



## Materiales y Métodos

### Materiales

Benzofenona Marca: Sigma Aldrich 99%, Ácido Acrílico Marca: Aldrich Chemistry 99%, agua desionizada, ácido clorhídrico, Fluoruro de sodio 99 % Marca Sigma Aldrich. Membranas de Polipropileno isotáctico, Marca 3M, con tamaño de poro de 0.45  $\mu\text{m}$  y un espesor de 114  $\mu\text{m}$  con una porosidad del 84.6%.

### Modificación superficial de la membrana

La modificación superficial de la membrana se inicia enjuagando el polipropileno en acetona posteriormente se adiciona benzofenona y ácido acrílico. Se coloca en el fotoreactor a 300 nm por 30 min. Después se lava con acetona y se seca a vacío hasta peso constante (Hernández-Aguirre et al., 2016). Finalmente se calcula el grado de injerto en el polipropileno, utilizando la siguiente ecuación 1.

$$DG = \frac{W_1 - W_0}{A} \dots\dots\dots(1)$$

Donde A=área de la membrana utilizada

$W_1$ =masa final de la membrana

$W_0$ =masa inicial de la membrana

### Pruebas de adsorción

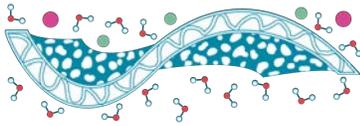
Los experimentos de adsorción se realizaron por lotes empleando una solución acuosa que contenía NaF. Para ello se disolvió 2.21g de NaF en 1 L de agua desionizada para preparar la solución madre y se hizo diluciones para las pruebas de adsorción. Los experimentos de adsorción se llevaron a cabo colocando la membrana de polipropileno modificada en contacto con la solución acuosa (2.5 y 5 mg/L) de NaF a temperatura ambiente, a un volumen de 100 mL de solución, a un pH ácido y en agitación a velocidad constante. Posteriormente se cuantificó la cantidad de fluor por el método espectrofotométrico Zirconilo-SPADNS.

### Cuantificación de Flúor

La cuantificación de iones fluoruro se realizó por el método espectrofotométrico basado en la reacción entre los iones fluoruro y el complejo colorido de Zirconilo-SPADNS que marca la norma NMX-AA-077-SCFI-2001. Se preparó soluciones madre de (100 mg F<sup>-</sup>/L) y patrón (10mg F<sup>-</sup>/L) con base a la norma y se tomaron alícuotas de 1-14 mL de la solución patrón y se aforaron a 100 mL con agua.

### Punto de carga cero

Para efectuar la atracción electrostática de la membrana modificada con la solución de fluoruro, se determinó el punto de carga cero de la membrana modificada con ácido acrílico (PPAA). Se colocó 50 mL de agua destilada en frascos de 50 mL para consecuentemente ajustar el pH con ayuda de las soluciones de NaOH y HCl 0.1M a los valores de 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 y 10, luego se añadió una membrana de 4x4 a cada frasco y se agitó las muestras en el equipo por un periodo de 48 h y 150 rpm, manteniendo una temperatura de 25°C. Transcurrido el tiempo, se retiró la membrana y se midió el pH. (Ramirez-Jimenez et al., 2021; García-García et al., 2022).



### *Caracterización por Microscopía electrónica de barrido (MEB-EDS)*

Microscopía Electrónica de Barrido utilizando el equipo JEOL JSM6510LV; filamento de tungsteno, voltaje de aceleración de 20 kV, se ocupa el detector de electrones secundarios y retrodispersos, en modalidad de alto vacío, acoplado a detector de rayos X, para hacer análisis químico semi-cuantitativo por medio de Espectrometría de Rayos X Dispersiva en Energía (EDS) marca OXFORD, con resolución de 137 eV.

### *Caracterización por Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR)*

Las membranas modificadas se caracterizaron utilizando espectroscopía infrarroja con la transformada de Fourier (FT-IR) con un equipo Perkin Elmer Septum Two por el método de reflectancia total atenuada (ATR) empleando 4 barridos por muestra en el intervalo de absorción de 4000 a 500  $\text{cm}^{-1}$  (Battezzato et al., 2014).

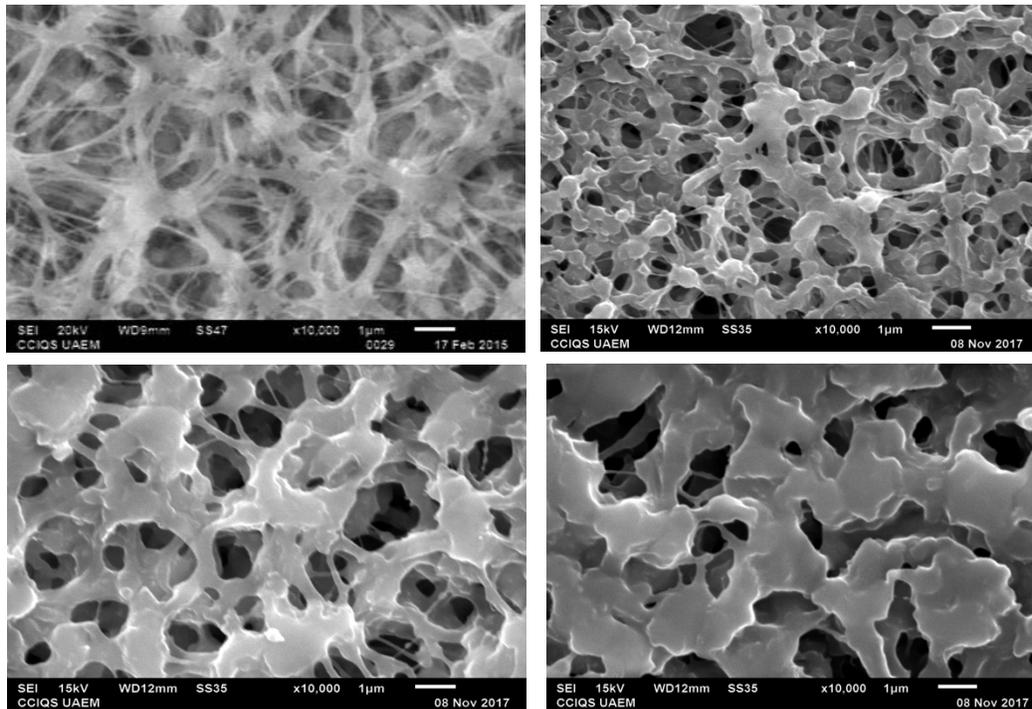
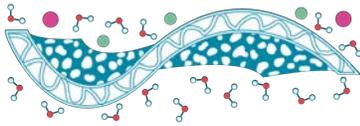
### *Caracterización por Difracción de rayos X de polvos (DRXP)*

Las membranas obtenidas se analizaron mediante un difractómetro de rayo X (Bruker-D8 Discover). Los análisis se llevaron a cabo en el rango de  $2\theta=4-80^\circ$ , Cu-k  $\alpha$  a 1.5404 Å a  $2\theta$  ( $5-60^\circ$ ) a 30 kV y 20 mA. Los espectros se registraron a  $2\theta$  en  $0.02^\circ$  con una velocidad de escaneo de  $2^\circ \theta/\text{min}$  (Mostafa et al., 2018). La identificación de las fases se llevó a cabo utilizando el programa X'Pert HighScore® versión 2.1.2 y la base de datos PDF-2.

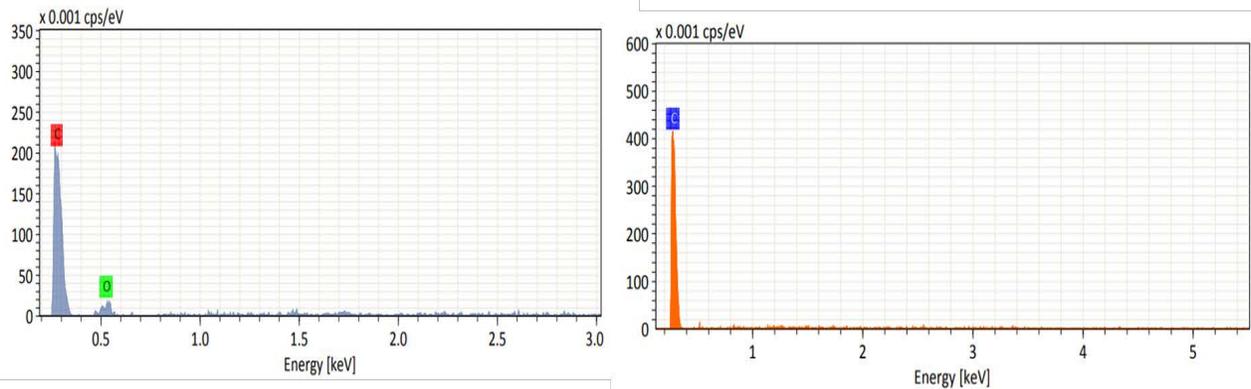
## **Resultados y Discusiones**

### *Caracterización de la modificación de la membrana por Microscopía Electrónica de Barrido (MEB-EDS)*

La modificación de la membrana se llevó a cabo realizando un estudio variando las concentraciones de ácido acrílico (10, 20 y 30 %) para lo cual se realizó la caracterización por microscopía electrónica de barrido (MEB) para evaluar los cambios a nivel morfológico de la membrana (Figura 1) en donde se observa engrosamiento de las fibras de la matriz polimérica a medida que incrementa la concentración de ácido acrílico (10, 20 y 30%); así mismo se calculó el porcentaje de injerto de la membrana modificada, el cual está directamente relacionado con el incremento del ácido acrílico lo que se atribuye a la homopolimerización. La caracterización por microscopía fue complementada con un análisis EDS, lo que permitió verificar los elementos presentes en la membrana modificada tales como; oxígeno y carbono (Tabla 1 y Figura 2). En la membrana sin modificar solo se observó el carbono correspondiente al esqueleto del polipropileno.



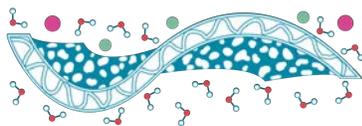
**Figura 1.** Micrografías de la membrana de polipropileno PP sin modificar (a), membrana modificada con ácido acrílico al 10% (b) con GI: 31.87%, membrana modificada con ácido acrílico al 20% (c) con GI: 81.8%, membrana modificada con ácido acrílico al 30 % (d) con GI: 150.18%.



**Figura 2.** Espectros EDS de la membrana sin modificar (PP) y membrana modificada con ácido acrílico (PPAa), cuyos elementos se dan en la tabla 1.

**Tabla 1.** Análisis EDS de la membrana sin modificar y modificada.

Membrana	Carbono	Oxígeno
----------	---------	---------



PP	100	-
PPAA	79.26	20.74

### Punto de carga cero

El punto de carga cero (PZC) es el valor del pH en el cual el número de sitios negativos y positivos es equivalente, es decir, la carga externa e interna total de las partículas sobre la superficie del material adsorbente es nula. El valor del punto de carga cero para la membrana modificada con ácido acrílico resultó de 3, como se muestra en la Figura 3. La superficie de la membrana modificada presentó un equilibrio a un pH 3, pero si el pH se incrementa la membrana estará cargada negativamente y por el contrario a pH inferiores a 3, se encontrará cargada positivamente. Para nuestro estudio es importante que la membrana se encuentre cargada positivamente para favorecer la remoción de los aniones (Tabla 2).

**Tabla 2.** Datos para la determinación de pH en el PZC para PPAA.

PH inicial	pH final	Diferencia
3.01	3.01	0
3.99	3.94	0.05
4.98	4.48	0.5
6.09	4.54	1.55
7.2	4.9	2.3
8.09	5.04	3.05
9.03	5.11	3.92
10.15	6.14	4.01

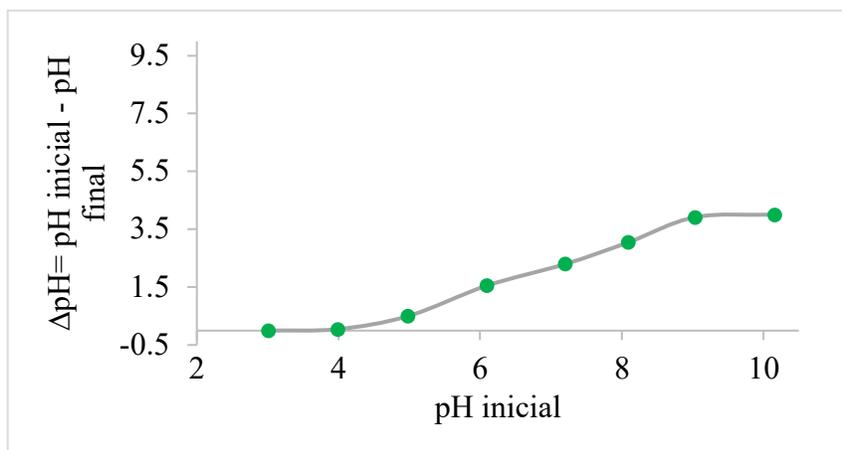
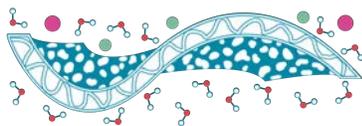


Figura 3. Determinación del punto de carga cero para PPAA

### Adsorción de fluoruro

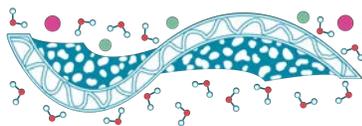
Se realizaron pruebas de remoción de fluoruro, a lo cual se encontró un porcentaje de remoción del 80 y 58% a una concentración de 2.5 y 5 mg/L de fluoruro, empleando una membrana modificada con ácido acrílico PPAA de 4x4 en un período de 48 h. La remoción del fluoruro fue relativamente buena, sin embargo se tienen que continuar con el estudio de las variables del proceso de adsorción como el tiempo, las dimensiones de la membrana y la concentración. Por otra parte, con el estudio del análisis del punto de carga cero se encontró el valor de pH adecuado para la remoción del anión en estudio.

### Análisis por Difracción de rayos-X polvos (DRX)

La membrana de polipropileno (PP) se analizó por DRX-polvos con objeto evaluar la cristalinidad del material antes de su modificación superficial. El polipropileno es un polímero semicristalino capaz cristalizar en tres formas cristalinas a nivel de celda unitaria, identificadas como forma  $\alpha$  (monoclínica),  $\beta$  (hexagonal),  $\gamma$  (triclínica). Las condiciones de cristalización y las características moleculares del material son las responsables de la formación de las tres estructuras antes mencionadas. En la tabla 4 se muestran los índices de Miller de los planos de difracción para las formas cristalinas  $\alpha$ , las posiciones  $2\theta$  y la distancia interplanal correspondientes; comparando los datos de los patrones de referencia del programa X'Pert HighScore y los datos arrojados de la membrana de PP sin modificar (control).

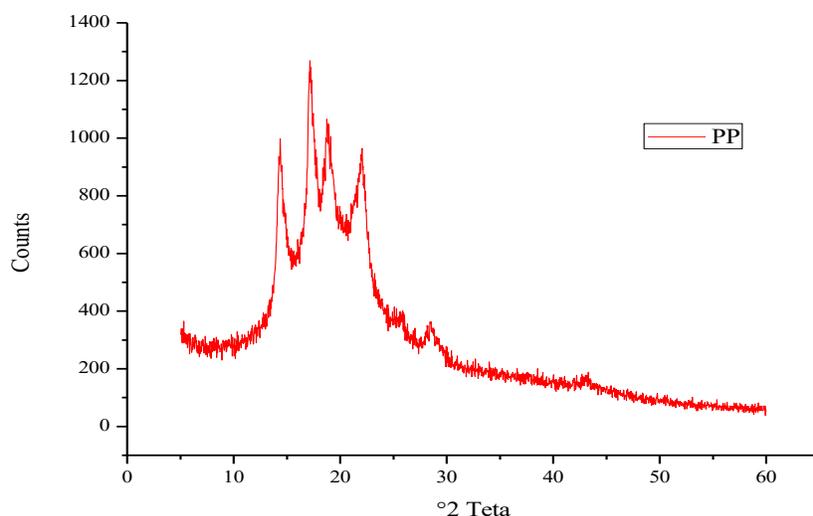
Tabla 4. Comparación de índices de Miller de planos de difracción para las formas cristalinas  $\alpha$ , las posiciones  $2\theta$  y la distancia interplanal

Forma cristalina	Índices de Miller	Datos reportados en los patrones de referencia		Datos obtenidos de la membrana en estudio	
		Posición $2\theta$	d [Å]	Posición $2\theta$	d[Å]



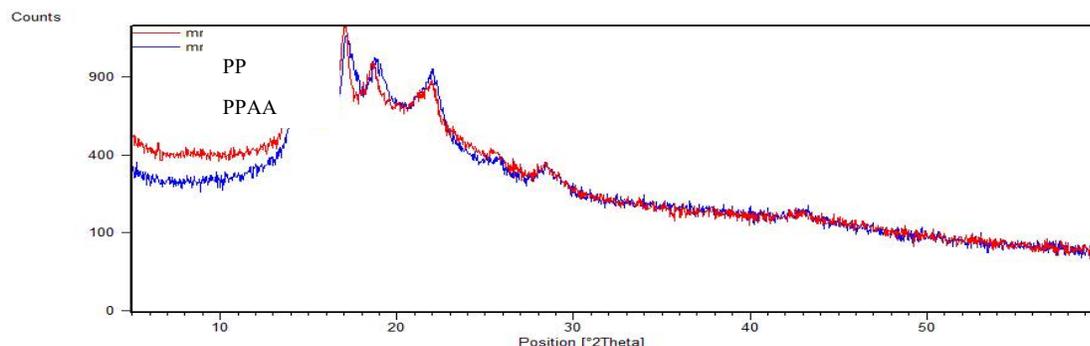
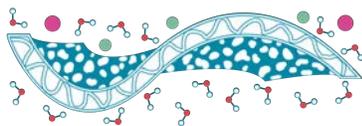
	h	k	l				
$\alpha$	1	1	0	14.089	6.28099	14.221	6.22772
$\alpha$	0	4	0	17.087	5.18523	17.137	5.174144
$\alpha$	1	3	0	18.485	4.79587	18.643	4.75939
$\alpha$	1	4	0	21.783	4.07678	22.036	4.03370
$\alpha$	0	1	2	28.278	3.15346	28.673	3.11342

En la figura 4 se muestra el difractograma de la membrana PP en donde se pueden observar los picos característicos del polipropileno, picos a 14.221, 17.137, 18.643, 22.036 y 28.673° correspondientes a las reflexiones (110, 040, 130 140 y 012) de los planos  $\alpha$ -monoclínico, los cuales coinciden con patrones DRX para los valores estándar de JCPDS ((C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>)<sub>n</sub>, 00-026-0476), esto confirma que el material de la membrana es polipropileno puro.



**Figura 4.** Difractograma de membrana de polipropileno sin modificar (control)

Posteriormente la membrana modificada se caracterizó por DRX, el difractograma de la membrana modificada y PP sin modificación se muestra en la figura 5. El análisis muestra un ligero desplazamiento de los picos para membrana modificada corroborando así el injerto del ácido acrílico en la superficie de la matriz polimérica del polipropileno.



**Figura 5.** Difractograma de PP (control) y PPAA modificado.

Finalmente, la membrana modificada se analizó por DRX después de la remoción de fluoruro en solución acuosa; esto se realizó con objeto de evidenciar la presencia del fluoruro en la membrana. En la figura 6, se observa una comparativa de los difractogramas de la membrana modificada (PPAA) y la membrana con fluoruro (PPF). El análisis revela la presencia de dos nuevos picos en las posiciones 39.011 y 56.354 ° que coinciden con los patrones DRX para los valores estándar de JCPDS (villiumita (NaF-), 01-088-2299) corroborando así el soporte del ion fluoruro en la membrana modificada. Los datos de los picos correspondientes a la membrana modificada después de la remoción de fluoruro se encuentran en la Tabla 5.

**Tabla 5.** Datos de picos presentes en los difractogramas de la membrana después de la remoción de fluoruro en solución acuosa.

	Forma cristalina	Índices de Miller			Datos reportados en JCPDS (villiumita (NaF-), 01-088-2299)		Datos obtenidos de la membrana en estudio	
		h	k	l	Posición 2θ	d [Å]	Posición 2θ	d[Å]
PP	α	1	1	0	14.089	6.28099	14.408	6.14759
	α	0	4	0	17.087	5.18523	17.369	5.10577
PP-NaF	β	2	0	0	39.011	2.30700	30.105	2.30352
	α	2	2	0	56.354	1.63130	56.317	1.63238

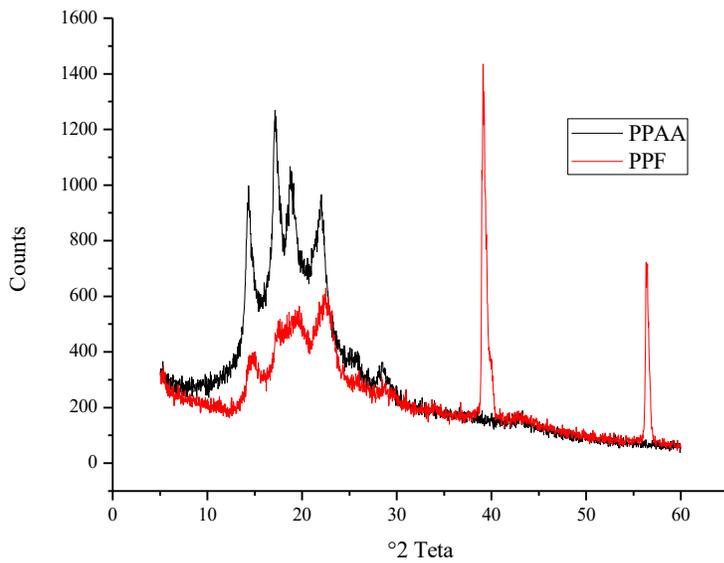
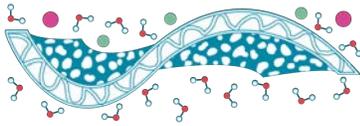


Figura 6. Difractograma de membrana después de la remoción de iones fluoruro

### Caracterización por Espectroscopia Infrarroja por la Trasformada de Fourier (FT-IR-ATR)

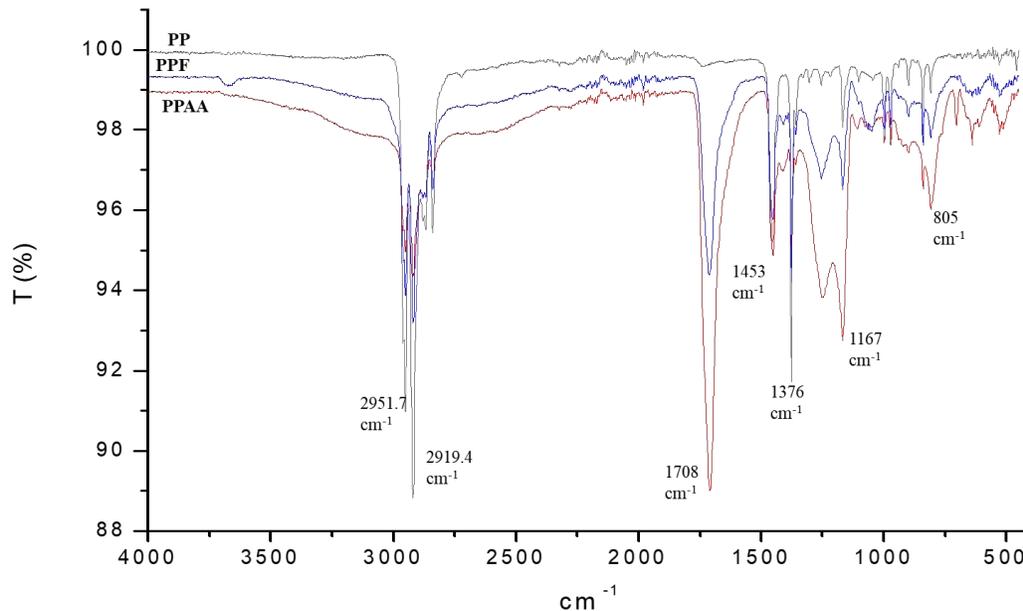
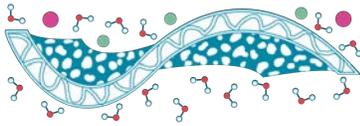


Figura 7. Espectros infrarrojos de la membrana de polipropileno (PP), membrana modificada con ácido acrílico antes de la remoción (PPAA) y la membrana modificada con ácido acrílico después de la remoción de fluoruro (PPF)

En la figura 7 se muestra el análisis por espectroscopia FT-IR-ATR de la membrana sin modificación (control), la membrana modificada y después de su empleo en la remoción de fluoruro. El espectro de PP muestra picos de absorción en 2951  $\text{cm}^{-1}$  y 2848  $\text{cm}^{-1}$  que corresponden a vibraciones de estiramiento asimétricas y simétricas de grupos metilos, así mismo se observa un pico en 1453  $\text{cm}^{-1}$  y 1376  $\text{cm}^{-1}$  correspondientes a vibraciones de tijera de metilos.



A diferencia del espectro de PP la membrana modificada PPAA muestra un pico en 1708  $\text{cm}^{-1}$  que corresponde a vibraciones de estiramiento del grupo carbonilo  $\text{C}=\text{O}$ , de esta manera se evidencia que el polímero fue injertado. El contacto de la membrana con los iones fluoruro proporciono el espectro donde las vibraciones de los grupos funcionales (carbonilo, metilo y metileno) se ven disminuidas atribuyéndolo a la coordinación de estos grupos con los iones fluoruro.

## Conclusiones

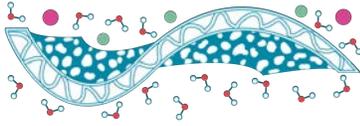
La membrana modificada con ácido acrílico remueve iones fluoruro de una solución acuosa en un medio ácido. La remoción se evidenció utilizando las diferentes técnicas de caracterización lo que demuestra que la membrana de PPAA es eficiente y efectiva para la eliminación de este contaminante contribuyendo con esto al cuidado y mejora de la calidad del agua.

## Agradecimientos

Agradecimientos al proyecto 6478 financiado por la SIyEA de la UAEMex, al Dr. Uvaldo Hernández Balderas y L.I.A María Citlalit Martínez Soto por su asistencia técnica.

## Referencias

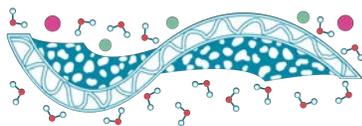
- Alarcón-Herrera, M.T. *et al.* (2013) 'Co-occurrence of arsenic and fluoride in groundwater of semi-arid regions in Latin America: Genesis, mobility and remediation', *Journal of Hazardous Materials*, 262, pp. 960–969. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.08.005>.
- Alarcón-Herrera, M.T. *et al.* (2020) 'Co-occurrence, possible origin, and health-risk assessment of arsenic and fluoride in drinking water sources in Mexico: Geographical data visualization', *Science of the Total Environment*, 698, p. 134168. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.134168>.
- García-García, J.J. *et al.* (2022) 'New material for arsenic (V) removal based on chitosan supported onto modified polypropylene membrane', *Environmental Science and Pollution Research*, 29(2), pp. 1909–1916. Available at: <https://doi.org/10.1007/s11356-021-15725-1>.
- Guzmán, A. *et al.* (2016) 'Arsenic and fluoride removal from groundwater by electrocoagulation using a continuous filter-press reactor', *Chemosphere*, 144, pp. 2113–2120. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.10.108>.
- Jadhav, S. v. *et al.* (2015) 'Arsenic and fluoride contaminated groundwaters: A review of current technologies for contaminants removal', *Journal of Environmental Management*, 162, pp. 306–325. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2015.07.020>.
- López-Guzmán, M. *et al.* (2019) 'Simultaneous removal of fluoride and arsenic from well water by electrocoagulation', *Science of the Total Environment*, 678, pp. 181–187. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.04.400>.
- Ramirez-Jimenez, G. *et al.* (2021) 'Highly efficient removal of trace metal ions by using poly(acrylic acid) hydrogel adsorbent', *Journal of Membrane Science*, 125(2), pp. 223–229. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.123221>.



**SOCIEDAD MEXICANA DE CIENCIA Y TECNOLOGÍA DE MEMBRANAS A.C.**

**XI Congreso Anual**

17-19 de octubre de 2022

**R13**

## Membranas de polipropileno funcionalizadas con ácido acrílico para eliminar contaminantes de un cuerpo de agua.

**M. Victoria Montiel, R.M. Gómez Espinosa, G. Roa Morales.**

Centro de Investigación en Química Sustentable UAEM-UNAM. Facultad de Química UAEM. Carretera Toluca-Atlacomulco km 14.5, C.P. 50200, San Cayetano, Toluca, Estado de México.

\*mvictoriam001@alumno.uaemex.mx; rmgomeze@uaemex.mx; groam@uaemex.mx

**Palabras clave:** Membranas; funcionalizadas; tratamiento; agua; polipropileno; ácido acrílico.

### Introducción

Las membranas poliméricas tienen actualmente una gran variedad de aplicaciones, como lo es en el campo de la medicina, química, el tratamiento de agua que quizás es la más conocida, entre otras. En este proyecto se usan las membranas poliméricas que al ser funcionalizadas nos brindan beneficios adicionales a los que presentan los compuestos por separado. Es importante aprovechar dicha funcionalización para llevar a cabo la remoción selectiva de algunos contaminantes presentes en los cuerpos de agua.

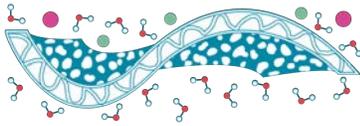
El valor de la calidad del agua de los ríos han adquirido gran importancia en la última década con la finalidad de tener suficiente agua, en cantidad y calidad, para las necesidades humanas (salud, sustento y actividades productivas) y los ecosistemas, acompañada de la capacidad de acceso y aprovechamiento (Mason & Calow, 2012), es el caso del agua del río conocido como Fabrica María que se encuentra ubicado en el municipio de Oztolotepec, Estado de México que a su paso contempla los escurrideros manantiales y ojos de agua, recurso que es aprovechado por los pobladores aledaños, para agua de riego, uso recreativo y para el desarrollo de actividades económicas como lo es la piscicultura y turismo. Con el objetivo de mejorar la calidad del agua del recurso se estudia el tratamiento del agua mediante membranas funcionalizadas con ácido acrílico mismas que resultan de gran interés por la potencialidad que representan para remover diversos contaminantes, además que su diseño práctico, las convierten en materiales para diversas aplicaciones y una alternativa a los métodos convencionales de tratamiento de agua contaminada desde soluciones acuosas y otros compuestos (García 2021).

### Materiales y Métodos:

#### *Reactivos*

- Benzofenona Sigma Aldrich 99%.
- Ácido acrílico Aldrich Chemistry 99%.
- Agua Desionizada.

Todos los reactivos fueron utilizados sin purificación previa.



Para todos los experimentos se emplearon membranas de polipropileno isotáctico 3M, con un tamaño de poro de  $0.45\ \mu\text{m}$  y un espesor de  $114\ \mu\text{m}$  con una porosidad del 84.6%.

### *Equipos*

Para el análisis fisicoquímico del agua muestreada antes y después del tratamiento se requirió del siguiente equipo de laboratorio:

- Espectrofotómetro UV-VIS 1 Modelo: DR 6000 Marca: HACH
- Conductímetro CG/EM Modelo: Orion Star A21238
- Turbidímetro Modelo: micro 100 turbidimeter Marca: Itfscientific.inc
- Potenciómetro Modelo: ION 7000 Marca: OAKTON
- Agitador magnético: Corning PC-420 Stirrer Hot-Plate
- Analizador de TOC BioTector B3500c de Hach.
- Cromatógrafo de iones: Modelo, Dionex AS-DV/Thermo Scientific

## **Muestreo y caracterización fisicoquímica**

### *Muestreo*

El muestreo del agua es uno de los principales elementos a considerar y fue realizado de acuerdo con la norma NMX-AA-3-1980, los parámetros que se determinaron en la caracterización del agua son: TOC (Carbón Orgánico Total), pH, temperatura, turbidez, conductividad, de acuerdo con las normas mexicanas (NMX) aplicables a cada uno de los parámetros y caracterización del agua por cromatografía de iones.

### *Membrana Funcionalizada con Acido Acrílico*

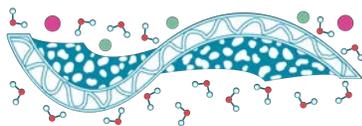
Las membranas de polipropileno fueron funcionalizadas con ácido acrílico a través del método de polimerización por injerto usando radiación ultravioleta. Los parámetros como tiempo de reacción, longitud de onda, además del grado de injerto fueron analizados. Se utilizaron las membranas modificadas con un grado de injerto de 54 al 67%. Es importante mencionar que todos los experimentos se realizaron por duplicado.

### **Tratamiento con Membrana Funcionalizada:**

Se realizó el tratamiento en un reactor “Batch”, se tomaron 200ml del agua muestreada, la cual se colocó en contacto con membrana de polipropileno funcionalizada con ácido acrílico durante dos horas con agitación. Se analizaron muestras antes y después del tratamiento con Carbono Orgánico Total (TOC), turbidez, conductividad y pH y cromatografía de iones.

## **Resultados y Discusiones**

La capacidad de reducción de contaminantes de la membrana modificada se analizó mediante la turbidez, conductividad, así como la determinación de Carbono Orgánico Total (TOC), Total de Carbono (TC) y Carbón Inorgánico (IC) y la determinación de aniones carbonatos, nitratos,



sulfatos, antes y después de tratamiento con membrana. Los resultados obtenidos indicaron que la membrana modificada muestra capacidad de reducción de turbidez y conductividad en 80% y 59% respectivamente, mientras que el pH se mantuvo estable. En cuanto al TOC, TC, IC, se obtuvo una reducción del 15%, 42%, 54% como se visualiza en la tabla 1 y 2 respectivamente, en el caso de los resultados de determinación de aniones se muestra en la figura 1, en la cual se aprecia la caracterización de la muestra sin y con tratamiento con membrana funcionalizada, se visualiza una reducción de los aniones estudiados.

### Figuras y Tablas

**Tabla 1.** Caracterización de la muestra antes y después del tratamiento con membrana funcionalizada.

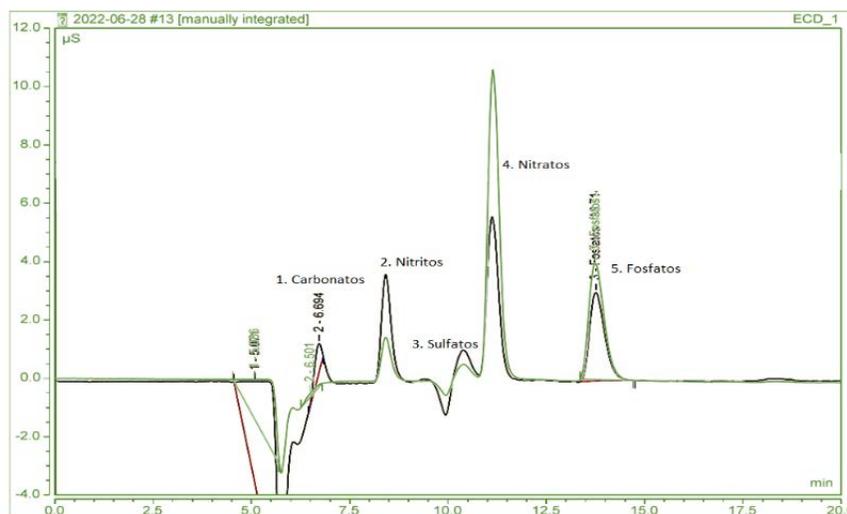
Se muestran resultados de COT, TC y IC.

MUESTRA	TOC (mg/L)	TC (mg/L)	IC (mg/L)
Muestra inicial	4.145	13.26	9.113
Muestra tratada	3.52	7.676	4.156

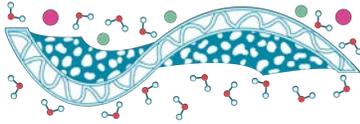
**Tabla 2.** Caracterización de la muestra antes y después del tratamiento con membrana funcionalizada.

Se muestran resultados de pH, conductividad y turbidez.

MUESTRA	pH	Conductividad ( $\mu\text{S/cm}$ )	Turbidez (FAU)
Muestra inicial	7.59	71.5	38
Muestra tratada	7.51	29.3	7



**Figura 1.** Cromatograma de muestra del agua Río Fábrica María, Fase móvil de NaOH a 30 mM, con un detector de conductividad, la columna que se uso fue una IonPac AS11-CH. Línea verde muestra inicial y línea negra muestra después de 2h de tratamiento.



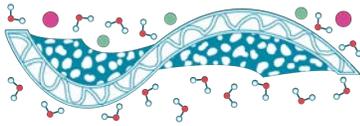
## Conclusiones preliminares

Los resultados experimentales muestran que la membrana funcionalizada con grupos hidroxilo y carbonilo, funcionan como un buen material adsorbente, en base a los resultados mostrados han logrado reducir, la turbidez, TOC, Nitratos, Sulfatos y Fosfatos, además se tiene una ventaja de que al disminuir la conductividad favorece la eliminación de diferentes iones, lo que hace a las membranas funcionalizadas una alternativa versátil para reducir contaminantes de un cuerpo de agua natural. Es importante señalar que las membranas funcionalizadas son de bajo costo, sostenibles y su aplicación es sencilla.

## Referencias

- Cotler, H. (2004). *El manejo integral de cuencas en México estudios y reflexiones para orientar la política ambiental* (No. 333.73160972 M3).
- J. J. García-García, R. M. Gómez-Espinosa, R. N. Rangel, R. R. Romero, and G. R. Morales, ( 2021) “New material for arsenic (v) removal based on chitosan supported onto modifid polypropylene membrane,” *Environmental Science and Pollution Research*, pp. 1–8,2021
- Mason, N., & Calow, R. (2012). *Water security: from abstract concept to meaningful metrics. An Initial Overview of Options* (Overseas Development Institute London 2012).
- SEMARNAT, (2020). “Programa nacional de recursos hídricos 2020-2024,” pp. 363–429.
- Zarate Rodriguez, K. E. (2018). *Remoción de Pb (II), Cu (II) y Cd (II) en agua acondicionada utilizando polipropileno modificado con acrilato de sodio* (Master's thesis, Universidad Autónoma del Estado de México).

S



## “OBTENCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE MEMBRANAS ELECTROHILADAS A PARTIR DE PCL-Chi/MWCNT/AgNPs PARA LA ADSORCIÓN DE GLIFOSATO EN EL AGUA”

J. N. Salgado Delgado<sup>1,\*</sup>, A. Olarte Paredes<sup>1</sup>, A. M. Salgado Delgado<sup>1</sup>, R. Salgado Delgado<sup>1</sup>, E. García Hernández<sup>1</sup>, I. P. Hernández Rosales<sup>1</sup>.

<sup>1</sup>Tecnológico Nacional de México/Instituto Tecnológico de Zacatepec.

\* E-mail: nashsalg@gmail.com

**Palabras Clave:** Nanopartículas de plata, membrana, glifosato, poli ( $\epsilon$ -caprolactona), quitosano, adsorción.

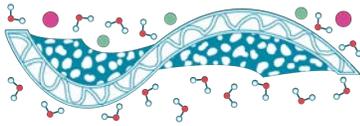
### Introducción

Los nanomateriales en los últimos años han tenido un auge en el desarrollo científico debido a que dan soluciones a los problemas que enfrenta la sociedad hoy en día, como es el uso desmedido del herbicida; glifosato (Coreño *et al.*, 2015). Antes del 2015 se pensaba que el glifosato no causaba daños a la salud e investigaciones recientes consideran al glifosato como probable cancerígeno y dañino para la salud de los seres vivos y los países como México se han sumado para la eliminación del glifosato (Carneiro *et al.*, 2015). Es por ello, que en el presente trabajo se realizaron membranas mediante el proceso de electrohilado a partir de poli ( $\epsilon$ -caprolactona) (PCL) es un polímero biodegradable, tiene la propiedad de ser altamente hidrófobo lo que limita la aplicación (Mohamed *et al.*, 2015), se adiciona a la matriz el quitosano (Chi) debido a que tiene la propiedad de modificar la estructura de los polímeros y así reducir la hidrofobicidad de las membranas mejorando la adsorción del glifosato (Doan *et al.*, 2021), se reforzó la matriz con nanomateriales como nanotubos de carbono multipared (MWCNT) y nanopartículas de plata (AgNPs); obtenidas previamente por síntesis verde utilizando el extracto *Porophyllum Ruderale* (*P. Ruderale*). Las membranas se caracterizaron por Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR) para observar los grupos funcionales característicos de las membranas, análisis morfológico por el Microscopio Electrónico de Barrido (SEM) se encontraron tamaños de fibras entre 90 a 500 nm, se realizaron pruebas mecánicas evaluando el módulo de Young con la norma ASTM E-111 y se observó que al adicionar el Chi la resistencia de la membrana aumenta y el ángulo de contacto se encontró que membranas tienen carácter hidrofóbico  $90^\circ < 110^\circ$ , como se mencionó anteriormente el Chi le confiere hidrofiliidad lo que ayuda a la adsorción de glifosato. Para la adsorción del glifosato, se evaluó por espectroscopia UV-Visible donde se encontró que la membrana que adsorbió más fue de PCL-Chi (0.224 g de membrana/g de glifosato). Encontrando un biomaterial con potencial desarrollo en la adsorción de herbicidas, como el glifosato, que en los últimos años ha generado problemas de contaminación y enfermedades en los seres vivos (Diyanat *et al.*, 2019).

### Materiales y Métodos

Poli ( $\epsilon$ -caprolactona) (ALDRICH), 2,2,2-Trifluoroetanol (ALDRICH), Quitosano, (ALDRICH, peso molecular medio), Nanotubos de carbono, multipared (ALDRICH), Ácido acético (ALDRICH), Etanol, (Merck), Glifosato (New Cap), nitrato de plata ( $\text{AgNO}_3$ ) (ALDRICH).

#### *Síntesis de nanopartículas de plata.*



### ***Extracción de *Porophyllum Ruderale*.***

Se realizó la extracción de la planta *P. Ruderale* (P) por el proceso de maceración utilizando hojas frescas, esto es debido a mayor contenido de compuestos fenólicos (Upadhyay *et al.*, 2018). Previamente, las hojas se cortaron y se lavaron con agua destilada para eliminar las impurezas. Se preparo la solución de etanol al 80%, colocando en un mortero las hojas frescas y la solución de etanol, con una relación solvente/ hojas de 2:1 (v/p), después de la maceración, se colocó la solución macerada se filtró, se colocó en un vial y se mantuvieron en temperatura de 4 °C hasta su uso (Hu *et al.*, 2021).



**Figura 1.** Extracto de *P. Ruderale*.

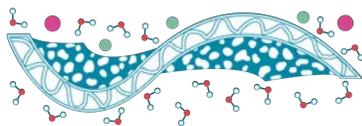
### ***Síntesis de nanopartículas de plata AgNPs.***

Se realizó la síntesis verde de AgNPs, utilizando como agente reductor el extracto *P. Ruderale* y el agente precursor el nitrato de plata ( $\text{AgNO}_3$ ) al 0.1 M, se utilizó la relación (1:2 y 1:3) de agente reductor-agente precursor y la temperatura de síntesis entre 80 °C a 100 °C. Se colocó en un vial el extracto a la temperatura deseada, una vez que llegue a la temperatura deseada, se agrega el agente precursor el  $\text{AgNO}_3$ , goteando la solución poco a poco para evitar aglomeración de partículas (Kumar *et al.*, 2013), en agitación magnética. La temperatura debe de ser controlada y la agitación magnética constante para evitar fluctuaciones y oxidación de las AgNPs. La solución de color verde por el extracto debe de tomar un color marrón oscuro indicando la formación de las AgNPs, se deja enfriar la solución hasta la temperatura ambiente (25 °C), tapando la solución en papel aluminio para no afecta la estabilidad de la partícula con la luz y se deja en refrigeración a 4 °C hasta su uso (Sankar *et al.*, 2013).

### ***Membranas electrohiladas***

Se preparo la solución de PCL con 2,2,2-trifluoroetanol al 10%, se utilizó el ultrasónico en un tiempo aproximado de 2 h hasta su homogenización. Para la solución de Chi al 3 % (p/v) en una solución de  $\text{CH}_3\text{COOH}$ /agua destilada al 2 % (v/v), se llevó a sonicación por 20 h (Fahimirad *et al.*, 2021).

En la tabla 1 se muestra el diseño de experimentos que se utilizó para la preparación de las membranas electrohiladas.



**Tabla 2.** Diseño de experimentos de membranas electrohiladas.

MUESTRA	PCL-Chi (mL)	MWCNT (%)	AgNPs (%)
1	PCL-Chi	0	0
2	PCL-Chi/MWCNT 0.1	0.1	0
4	PCL-Chi/1:3P90 0.1	0	0.1
6	PCL-Chi/1:3P100 0.1	0	0.1

Se prepararon soluciones de 20 mL de cada muestra cómo se indica en la tabla 1. La solución obtenida se depositó en una jeringa para el proceso de electrohilado utilizando parámetros de 22 kV y 15 cm de distancia de aguja y el rodillo, se colocó papel encerado en el rodillo para la obtención de la membrana (Fadaie *et al.*, 2018).

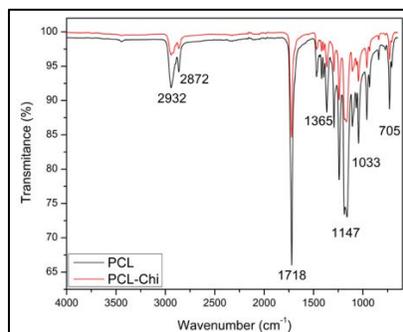
### Adsorción de glifosato

Para el análisis de adsorción del glifosato, se cortaron membranas de 2x2 cm. Se prepararon diferentes soluciones de 0.1 M a 0.5 M (Carneiro *et al.*, 2015) y se realizó agitación constante durante 30 min, posterior a este tiempo, las membranas se retiraron de la solución y la solución se analizó en el UV-Vis para la obtención de la regresión de cada muestra y conocer la concentración final del glifosato adsorbido en las nanofibras.

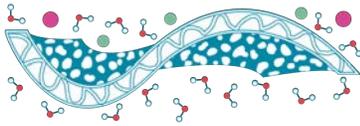
### Resultados.

#### *Espectroscopia de Infrarrojo con Transformada de Fourier (FTIR).*

En la figura 2 se muestra los espectros de las muestras de PCL y PCL-Chi, en la longitud de onda de 4000-500  $\text{cm}^{-1}$ , en 2932 y 2872  $\text{cm}^{-1}$  es el estiramiento asimétrico y simétrico  $\text{CH}_2$ , en 1718  $\text{cm}^{-1}$  se encuentra el grupo característico del PCL, estiramiento del carbonilo  $\text{C}=\text{O}$ , en 1153  $\text{cm}^{-1}$  estiramiento de  $\text{C}-\text{O}$  presente en la estructura del Chi (Mohamady, 2021). Se observa en los espectros que no existen cambios significativos en las muestras de PCL y PCL-Chi, lo que significa que no hay enlace químico entre el PCL y Chi en las nanofibras y están unidos por fuerzas secundarias (Sadeghi *et al.*, 2020), también se puede deber a que existe mayor concentración de PCL (Doan *et al.*, 2021).

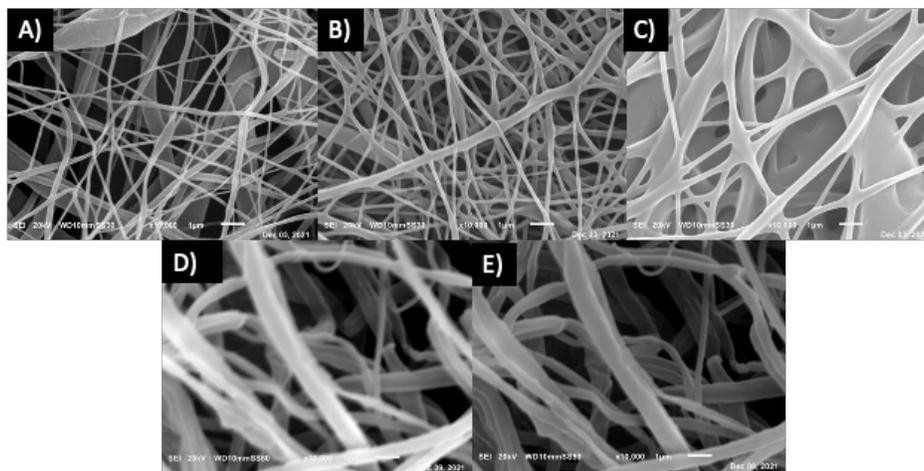


**Figura 2.** Espectros FTIR en 4000-500  $\text{cm}^{-1}$  de PCL y PCL-Chi.



### ***Análisis morfológico por el microscopio electrónico de barrido (SEM)***

En la figura 3 se observan las micrografías de las muestras a 10000x en A) PCL, se pueden ver pequeñas gotas, debido al aumento de la viscosidad de la solución (Herrero *et al.*, 2021), por otro lado al agregar el Chi al PCL (B) se observó disminuye el ancho de las fibras por lo que el Chi le confiere uniformidad (Himmler *et al.*, 2021), por otro lado, en C) PCL-Chi/MWCNT 0.1 se observa que las fibras aumentan su diámetro de la fibra al agregar el refuerzo (MWCNT) lo que se puede atribuir a que no existe una buena adhesión entre los materiales, aumentando su viscosidad y generando un aumento en el diámetro de las fibras (Flores *et al.*, 2016). En D) y E) muestras que contienen las AgNPs se observaron una red secundaria de fibras de tamaño nanométrico, debido al aumento de la conductividad generada por el Chi, rompiendo las fibras en menor tamaño (Fadaie *et al.*, 2018). Las nanofibras tuvieron un tamaño promedio de 90-500 nm (Shafiee *et al.*, 2020).

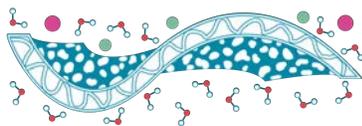


**Figura 3.** Micrografías 10000x A) PCL, B) PCL-Chi, C) PCL-Chi/MWCNT 0.1, D) PCL-Chi/1:3P90 0.1, E) PCL-Chi/1:3P100 0.1.

### ***Pruebas Mecánicas.***

El análisis de pruebas mecánicas se realizó por la Norma ASTM E-111; método estándar para el módulo de Young, el módulo de tangente y módulo de Chord. Los ensayos se llevaron a una velocidad de 0.55 m/s y para facilitar el ensayo se cortaron las nanofibras en 20 mm de ancho por 60 mm de largo y se mide el espesor de cada muestra (Olarte *et al.*, 2021).

En la tabla 2 se muestran los resultados del módulo de Young. La muestra de PCL tuvo un módulo de Young de 74.488 Mpa, se observó que al agregar el Chi al material PCL, la membrana mejora su resistencia teniendo un módulo de Young de 80.995 Mpa, el aumento se debe a que genera fuerzas electrostáticas entre el PCL y el Chi (Fahimirad *et al.*, 2021), además de no tener separación de fases entre los materiales. Para las muestras que se adicionaron las AgNPs se observó que dependiendo de la temperatura que se utilizó en la síntesis de las AgNPs mejora su módulo de Young, esto se puede explicar que las AgNPs a 90°C pueden tener un menor tamaño comparando con las de 100 °C, debido a que el tamaño tiene relación en la estabilidad y distribución entre la matriz polimérica confiriendo resistencia a la membrana (Li *et al.*, 2015).

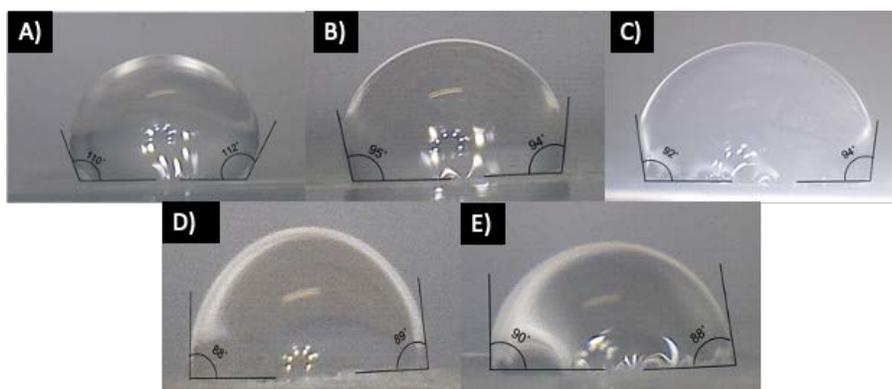


**Tabla 3.** Resultados del módulo de Young (Mpa).

	Módulo de Young (Mpa)
PCL	74.488
PCL-Chi	80.995
PCL-Chi/MWCNT 0.1	123.512
PCL-Chi/1:3P90 0.1	227.524
PCL-Chi/1:3P100 0.1	55.437

**Ángulo de contacto.**

En la figura 4 se muestra los resultados del ángulo de contacto de las nanofibras. Se observó que la muestra de PCL presenta un carácter hidrofóbico con 110° debido a la presencia de grupos esterés como el grupo carbonilo C=O (Joseph, 2015), lo que limita la aplicación de adsorción del glifosato, al agregar el Chi al PCL le confirió hidrofiliidad al material por la presencia de grupos -OH, por lo que por fuerzas intermoleculares puede adsorber el glifosato. El empleo de nanomateriales como es el MWCNT y AgNPs, el ángulo de contacto se ve influenciado, manteniendo el material con baja hidrofobicidad (Massoumi et al., 2015).



**Figura 4.** Ángulo de contacto de las membranas A) PCL, B) PCL-Chi, C) PCL-Chi/MWCNT 0.1, D) PCL-Chi/1:3P90 0.1, E) PCL-Chi/1:3P100 0.1.

**Adsorción de glifosato.**

Se realizó el análisis de UV-Vis para el glifosato, en la figura 5A se muestra el espectro del glifosato, se observa una absorción máxima en 220 nm, con base a la longitud de onda máxima, se obtuvo la curva de calibración y la ecuación lineal (figura 5B).

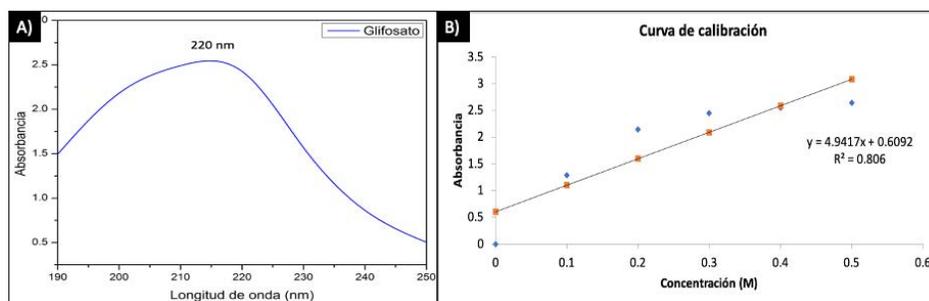
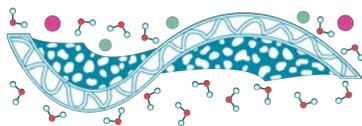


Figura 5. A) Espectro del glifosato B) Curva de calibrado del glifosato.

Se realizó el análisis de adsorción después de 30 min de agitación con las membranas, y se obtuvo la curva de calibración a la longitud máxima como se observa en la figura 6, se evaluó con la ecuación lineal la concentración final de glifosato para cada muestra. La membrana que obtuvo una mejor adsorción es de PCL-Chi teniendo una adsorción de 0.224 g de glifosato/g de membrana, mostro homogeneidad en las fibras y no existe separación de fases entre los materiales

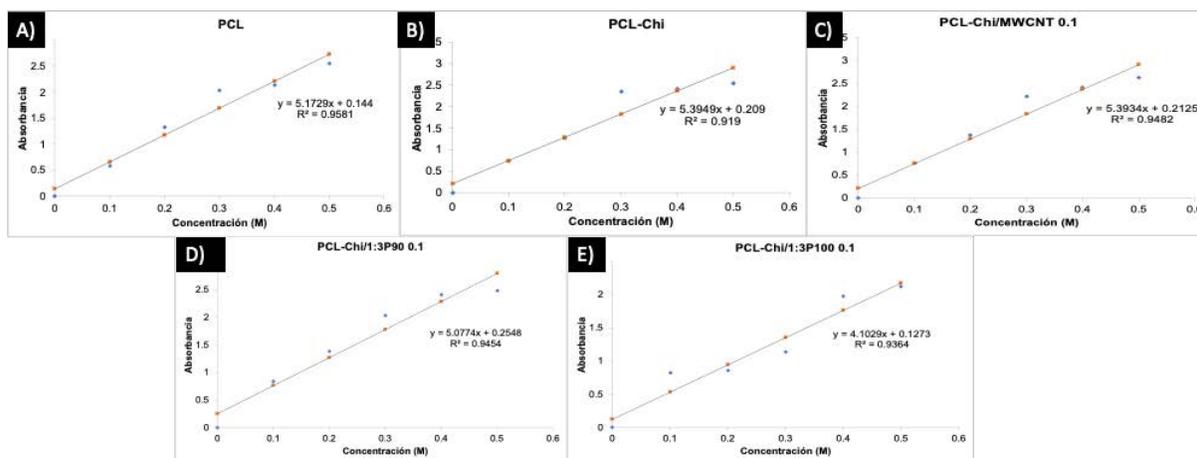
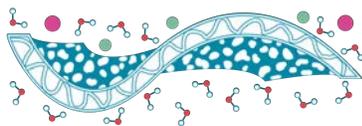


Figura 6. Regresión lineal de A) PCL, B) PCL-Chi, C) PCL-Chi/MWCNT 0.1, D) PCL-Chi/1:3P90 0.1, E) PCL-Chi/1:3P100 0.1.

En la tabla 3 se muestran los resultados de la adsorción del glifosato por muestra de nanofibras, se observó que al agregar el quitosano al PCL le confiere una mayor adsorción del glifosato a que las moléculas de glifosato tienen una carga neta negativa y se absorbe en el Chi. La muestra que tuvo mejor efectividad de adsorción fue la de PCL-Chi adsorbiendo 0.224 g de glifosato/g de membrana, la adsorción se explica por las fuerzas intermoleculares e interacciones electrostáticas que se generan entre la membrana y el glifosato (Fan *et al.*, 2019).

Tabla 4. Adsorción de glifosato de cada muestra.

Muestra	g de glifosato/ g membrana
PCL	0.12
PCL-Chi	0.224



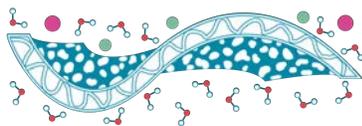
PCL-Chi/MWCNT 0.1	0.182
PCL-Chi/1:3P90 0.1	0.209
PCL-Chi/1:3P100 0.1	0.044

## Conclusión

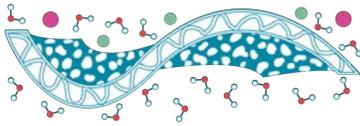
En el actual trabajo, se realizaron nanofibras de PCL-Chi/MWCNT/AgNPs, presentaron novedosas propiedades para la adsorción de glifosato en contaminación de agua debido a las interacciones electrostáticas y fuerzas intermoleculares que se generan entre los materiales y el glifosato, siendo la membrana de PCL-Chi (0.224 g de glifosato/g de membrana) la que obtuvo una adsorción ligeramente mayor a la que contenía AgNPs (0.209 g de glifosato/g de membrana), además se observó que influye la hidrofobicidad en la adsorción, debido a que la parte hidrofílica es la encargada de adsorber el contaminante. Se encontró un material prometedor para la adsorción de herbicidas que son dañinos para la salud de los seres vivos como es el glifosato además de reducir a gran medida la huella ecológica.

## Referencias

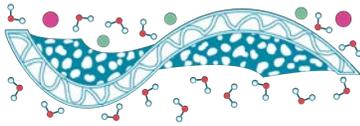
- Carneiro, R. T. A., Taketa, T. B., Gomes Neto, R. J., Oliveira, J. L., Campos, E. V. R., de Moraes, M. A., da Silva, C. M. G., Beppu, M. M., & Fraceto, L. F. (2015). *Removal of glyphosate herbicide from water using biopolymer membranes*. Journal of Environmental Management, **151**, 353–360. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2015.01.005>
- Coreño-Alonso, J., & Méndez-Bautista, M. T. (2010). *Relación estructura-propiedades de polímeros*. Educación Química, **21**(4), 291–299. [https://doi.org/10.1016/s0187-893x\(18\)30098-3](https://doi.org/10.1016/s0187-893x(18)30098-3)
- Diyanat, M., Saeidian, H., Baziar, S., & Mirjafary, Z. (2019). *Preparation and characterization of polycaprolactone nanocapsules containing pretilachlor as a herbicide nanocarrier*. Environmental Science and Pollution Research, **26**(21), 21579–21588. <https://doi.org/10.1007/s11356-019-05257-0>
- Doan, H. N., Vo, P. P., Baggio, A., Negoro, M., Kinashi, K., Fuse, Y., Sakai, W., & Tsutsumi, N. (2021). *Environmentally Friendly Chitosan-Modified Polycaprolactone Nanofiber/Nanonet Membrane for Controllable Oil/Water Separation*. ACS Applied Polymer Materials, **3**(8), 3891–3901. <https://doi.org/10.1021/acsapm.1c00463>
- Fadaie, M., Mirzaei, E., Geramizadeh, B., & Asvar, Z. (2018). *Incorporation of nanofibrillated chitosan into electrospun PCL nanofibers makes scaffolds with enhanced mechanical and biological properties*. Carbohydrate Polymers, **199**, 628–640. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2018.07.061>



- Fahimirad, S., Abtahi, H., Satei, P., Ghaznavi-Rad, E., Moslehi, M., & Ganji, A. (2021). *Wound healing performance of PCL/chitosan based electrospun nanofiber electrospayed with curcumin loaded chitosan nanoparticles*. Carbohydrate Polymers, **259**, 117640. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2021.117640>
- Flores-Cedillo, M. L., Alvarado-Estrada, K. N., Pozos-Guillén, A. J., Murguía-Ibarra, J. S., Vidal, M. A., Cervantes-Uc, J. M., Rosales-Ibáñez, R., & Cauich-Rodríguez, J. V. (2016). *Multiwall carbon nanotubes/polycaprolactone scaffolds seeded with human dental pulp stem cells for bone tissue regeneration*. Journal of Materials Science: Materials in Medicine, **27**(2), 1–12. <https://doi.org/10.1007/s10856-015-5640-y>
- Herrero-Herrero, M., Alberdi-Torres, S., González-Fernández, M. L., Vilariño-Feltrer, G., Rodríguez-Hernández, J. C., Vallés-Lluch, A., & Villar-Suárez, V. (2021). *Influence of chemistry and fiber diameter of electrospun PLA, PCL and their blend membranes, intended as cell supports, on their biological behavior*. Polymer Testing, **103**. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2021.107364>
- Himmler, M., Garreis, F., Paulsen, F., Schubert, D. W., & Fuchsluger, T. A. (2021). *Optimization of polycaprolactone - based nanofiber matrices for the cultivation of corneal endothelial cells*. Scientific Reports, **11**(1), 1–12. <https://doi.org/10.1038/s41598-021-98426-6>
- Hu, D., Yang, X., Chen, W., Feng, Z., Hu, C., Yan, F., Chen, X., Qu, D., & Chen, Z. (2021). *Rhodiola rosea Rhizome Extract-Mediated Green Synthesis of Silver Nanoparticles and Evaluation of Their Potential Antioxidant and Catalytic Reduction Activities*. ACS Omega, **6**(38), 24450–24461. <https://doi.org/10.1021/acsomega.1c02843>
- Kumar, M., Nehra, K., & Duhan, J. S. (2013). *Phytochemical analysis and antimicrobial efficacy of leaf extracts of Pithecellobium dulce*. Asian Journal of Pharmaceutical and Clinical Research, **6**(1), 70–76.
- Li, C., Zhan, Y., He, L., Chen, Z., Ji, W., Su, W., & Wu, B. (2015). *Antibacterial activity materials via electrospun poly( $\epsilon$ -caprolactone) nanofibers containing very few silver nanoparticles on the surface*. Journal of Computational and Theoretical Nanoscience, **12**(9), 2639–2642. <https://doi.org/10.1166/jctn.2015.4155>
- Massoumi, B., Ramezani, M., Jaymand, M., & Ahmadinejad, M. (2015). *Multi-walled carbon nanotubes-g-[poly(ethylene glycol)-b-poly( $\epsilon$ -caprolactone)]: synthesis, characterization, and properties*. Journal of Polymer Research, **22**(11). <https://doi.org/10.1007/s10965-015-0863-7>.
- Mohamed, R. M., & Yusoh, K. (2015). *A Review on the Recent Research of Polycaprolactone*. Advanced Materials Research, **1134**, 249–255. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/amr.1134.249>
- Olarte-Paredes, A., Salgado-Delgado, J. N., Rubio-Rosas, E., Salgado-Delgado, A. M., Hernández-Cocoletzi, H., Salgado-Delgado, R., Moreno-Carpintero, E., & Castaño, V. M.



- (2021). *Physico-chemical properties of a hybrid biomaterial (Pva/chitosan) reinforced with conductive fillers*. Applied Sciences, **11**(7). <https://doi.org/10.3390/app11073040>
- Sadeghi, A., Mousavi, S. M., Saljoughi, E., & Kiani, S. (2021). *Biodegradable membrane based on polycaprolactone/polybutylene succinate: Characterization and performance evaluation in wastewater treatment*. Journal of Applied Polymer Science, **138**(18), 1–14. <https://doi.org/10.1002/app.50332>
- Sankar, R., Karthik, A., Prabu, A., Karthik, S., Shivashangari, K. S., & Ravikumar, V. (2013). *Origanum vulgare mediated biosynthesis of silver nanoparticles for its antibacterial and anticancer activity*. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, **108**, 80–84. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2013.02.033>
- Shafiee, B. M., Torkaman, R., Mahmoudi, M., & Emadi, R. (2020) *Surface Modification of 316L SS Implants by Applying Bioglass/Gelatin/Polycaprolactone Composite Coatings for Biomedical Applications*, coatings, **10**(12) 1–16, doi:10.3390/coatings10121220.
- Upadhyay, P., Mishra, S. K., Purohit, S., Dubey, G. P., Singh Chauhan, B., & Srikrishna, S. (2019). *Antioxidant, antimicrobial and cytotoxic potential of silver nanoparticles synthesized using flavonoid rich alcoholic leaves extract of Reinwardtia indica*. Drug and Chemical Toxicology, **42**(1), 65–75. <https://doi.org/10.1080/01480545.2018.1488859>

**R21**

## Efecto de la celulosa nanocrystalina como refuerzo en membranas electrohiladas de PES para su aplicación en tratamiento de aguas residuales

P. Salazar Bravo<sup>1</sup>, A.M. Torres Huerta<sup>2,\*</sup>, M.A. Domínguez Crespo<sup>2,+</sup>, S.B. Brachetti Sibaja<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Instituto Politécnico Nacional, CICATA-Altamira, km 14.5 carretera Tampico Puerto Industrial Altamira, Tamps.

<sup>2</sup> UPIIH- Instituto Politécnico Nacional, San Agustín Tlaxiaca -Hidalgo, México.

<sup>3</sup> Tecnológico Nacional de México, IT de Ciudad Madero, Ave Primero de Mayo S.N. Col. Los Mangos, Cd. Madero, Tamps, México

\* atorresh@ipn.mx, +mdominguezc@ipn.mx

**Palabras clave:** Polietersulfona; permeado; porosidad; membranas electrohiladas.

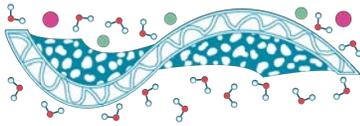
### Introducción

La tecnología de membranas de separación de contaminantes en el agua continúa reemplazando los métodos convencionales (carbón activado, coagulación y floculación), debido a su alta eficiencia y fácil operación (Zuo et al., 2021). Entre los materiales poliméricos empleados para la producción de membranas destaca el polietersulfona (PES), por su estabilidad térmica, resistencia mecánica y a los ácidos minerales (Zhang et al., 2018). Sin embargo, la naturaleza hidrofóbica de estos materiales limita la permeabilidad al agua ocasionando el ensuciamiento de la membrana proporcionando un bajo flujo de permeado. La Celulosa nanocrystalina (CNC) es un material biodegradable; tiene una superficie enriquecida de grupos (OH) los cuales permiten mejorar la hidrofiliidad de las membranas poliméricas (Zaman et al., 2013) y, por lo tanto, mejorar la permeabilidad. El objetivo principal de este trabajo fue extraer la CNC de la hoja de la piña para obtener una membrana electrohilada de PES/CNC0.5 y evaluar el efecto del contenido de 0.5% de CNC en la hidrofiliidad de la membrana compuesta, debido a los grupos hidroxilo de la CNC y a la alta porosidad de las membranas electrohiladas. Las propiedades de la CNC y PES/CNC0.5 fueron evaluadas por espectroscopía infrarrojo por transformada de Fourier (FT-IR) y Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) para determinar la morfología y diámetro de las fibras. Además, nanoindentación y ángulo de contacto para determinar las propiedades mecánicas e hidrofílicas, de las membranas, respectivamente.

### Materiales y Métodos

Se utilizó como matriz polimérica el Polietersulfona comercial (pm: 58 kDa, Goodfellow®) y dimetilformamida (DMF) como disolvente. Clorito de sodio e hidróxido de sodio, fueron empleados en el pretratamiento de la celulosa (Planta de piña) para la obtención de la CNC. La hidrólisis ácida para la extracción de la CNC se realizó con ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> al 45 %) a 45 °C durante 30 minutos. Al término de la reacción se realizaron lavados con agua desionizada para remover el ácido residual. Las membranas PES/CNC0.5 se prepararon agregando 0.5% p/p de CNC al PES (20% p/p) y fue utilizado un equipo de electrohilado marca TMI KJ Group a 25 kV, un caudal de 0.25 mL/h y 20 cm de distancia colector-aguja.

Los análisis FT-IR se llevaron a cabo para determinar los posibles cambios durante el pretratamiento e hidrólisis de la CNC y en la composición del PES al agregar el CNC. Las

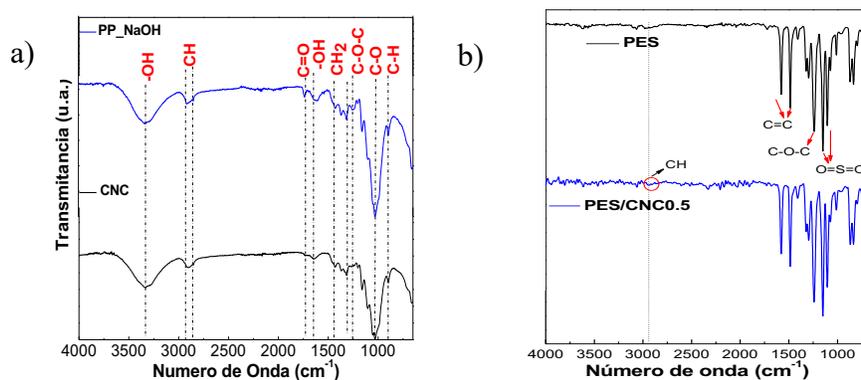


caracterizaciones se realizaron en un intervalo de 500 a 4000  $\text{cm}^{-1}$  utilizando un espectrómetro Perkin Elmer Spectrum One. La evaluación de las propiedades mecánicas se realizó con un nanoindentador NHT3 marca Anton Paar®. Todas las muestras emplearon un coeficiente de Poisson de 0.35 y una carga máxima de 5 mN. La morfología y tamaño de diámetro de las fibras de las membranas se analizaron por MEB utilizando un microscopio JEOL JSM-6701 F.

## Resultados y Discusiones

La Figura 1 a-b muestra los espectros FT-IR de la celulosa extraída con NaOH, la CNC aislada con  $\text{H}_2\text{SO}_4$  y las membranas compuestas (PES/CNC0.5). En la Figura 1a se observó que las bandas a 2900, 1732 y 1260  $\text{cm}^{-1}$  relacionadas con los grupos funcionales de los amorfos (lignina y hemicelulosa), disminuyeron después de la hidrólisis ácida (CNC), debido a que desintegró parcialmente las regiones amorfas de la celulosa (Martins, D. F. et al. 2015).

Por otro lado, en la Figura 1b se muestran los espectros de las membranas PES con y sin CNC. Las bandas entre 1575 y 1480  $\text{cm}^{-1}$  y alrededor de 1240  $\text{cm}^{-1}$ , 1143  $\text{cm}^{-1}$  y 1090  $\text{cm}^{-1}$  corresponden a los grupos C=C, COC,  $\text{SO}_2$  y al anillo aromático del PES. Mientras que, para la muestra PES/CNC0.5 se muestra una banda pequeña alrededor de 2900  $\text{cm}^{-1}$  atribuida a los grupos CH de la CNC.



**Figura 1.** Espectros FT-IR de la a) CNC y PP\_NaOH y b) Espectros FT-IR del PES y PES-CNC.

Las micrografías MEB de las membranas electrohiladas (PES y PES/CNC0.5) se presentan en la Figura 2 a-b. La Figura 2a de la membrana PES sin CNC presento una morfología libre de esferas, debido a los parámetros adecuadamente establecidos. Además, se realizaron al menos 30 medidas del diámetro de las fibras por medio del software Image J y se obtuvo un promedio de 0.39  $\mu\text{m}$ . Mientras que, en la Figura 2b se observó una disminución en el diámetro de la fibras (0.30  $\mu\text{m}$ ) de acuerdo con la medición del diámetro realizada por medio del software Image J. Esto se debe a la dispersión homogénea de la disolución y a que la CNC es considerada un material conductor (Ashori, A. et al. 2019).

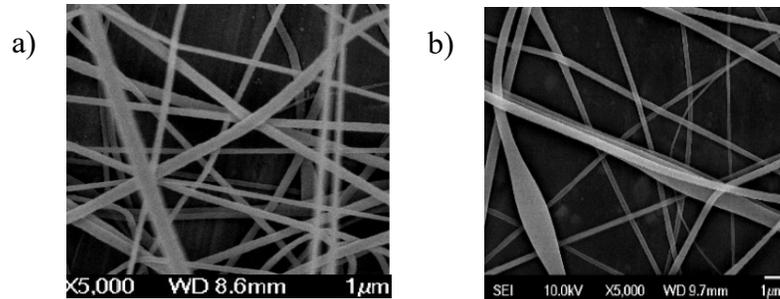
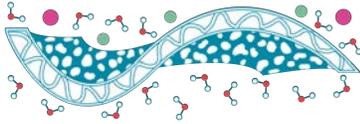


Figura 2 a-b. Micrografía MEB de a) PES y b) PES/CNC0.5 electrohilada.

La Figura 3 muestra las curvas carga-desplazamiento a modo comparación de las membranas PES y PES/CNC0.5 obtenidas por medio de la técnica de nanoindentación. Es posible observar que la adición de 0.5 % de CNC al PES, da como resultado un menor desplazamiento en comparación con el PES sin CNC. Lo que se refiere a una mayor resistencia a la penetración del indentador, por lo cual, en la Tabla 1 se puede apreciar el incremento de los valores de dureza (HIN) para PES/CNC0.5 (24.5 MPa) comparados con el PES sin CNC (4.93 MPa). Es bien conocido que la CNC tiene alta resistencia mecánica (100-200 Gpa), es decir, tiene un módulo elástico axial mayor que la fibra de Kevlar (Bai, L. et al. 2020), por lo que incrementa las propiedades de la matriz polimérica creando un efecto de refuerzo mecánico. Además, es bien conocido el efecto de la dispersión de la carga en las propiedades mecánicas (Popescu, M.-C. 2017).

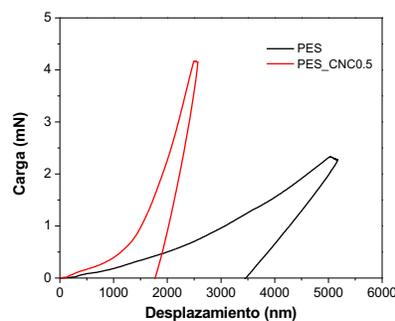
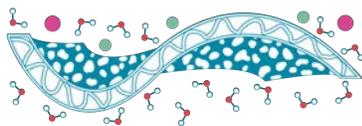


Figura 3. Curvas carga-desplazamiento de nanoindentación del PES y PES/CNC0.5.



Así también, se pueden observar los valores de modulo elástico (EIN) obtenidos a partir de la rigidez del contacto (pendiente de la curva de descarga). Estos últimos, también incrementaron conforme incrementó la dureza de los materiales.

**Tabla 1.** Propiedades de dureza del PES y PES/CNC0.5

Muestra	HIN (MPa)	EIN (MPa)
PES	4.93	41.75
PES/CNC0.5	24.5	104.7

## Conclusiones

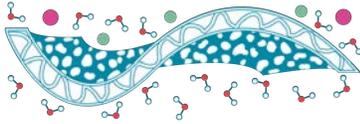
De acuerdo con los resultados de FTIR, se eliminaron de manera parcial los materiales amorfos empleando  $H_2SO_4$  al 45% durante 30 minutos de reacción.

Se obtuvo un incremento en las propiedades mecánicas debido a la incorporación de la CNC comparado con el PES sin CNC, esto se atribuyó al alto módulo de la CNC (100-200 Gpa) y a la buena dispersión de la CNC en el PES. Por tal motivo, las membranas pueden considerarse mecánicamente estables para su uso en filtraciones.

Las membranas PES/CNC presentaron fibras libres de esferas, utilizando 25 kV de voltaje y 0.20 mL/h de caudal y disminuyó el diámetro de las fibras al adicionar 0.5 % de CNC, debido a que la CNC es un material conductor que permite el estiramiento de las fibras electrohiladas. Por tal motivo, se espera que la reducción del diámetro y la red interconectada de poros permita su aplicación en el tratamiento de aguas residuales.

## Referencias

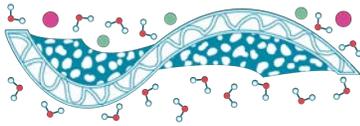
- Zaman M., Liu H., Xiao H., Chibante F., Ni Y. (2013). *Hydrophilic modification of polyester fabric by applying nanocrystalline cellulose containing surface finish*, Carbohydrate Polymers **91**, 560-67.
- Zhang D., Amin K., Liu L., Mohtada S., Thundat T., Liu Y., Ravin N. (2018). *Fabrication of antifouling and antibacterial polyethersulfone (PES)/cellulose nanocrystals (CNC) nanocomposite membranes*, Journal of Membrane Science **549**, 350-56.
- Zuo K., Wang K., DuChanois R.M., Fang Q., Deemer E.M., Huang X., Xin R., Ibrahim A., Ze He S., Feng Y., Walker W. S., Lou J., Elimelech M., Huang X., Li Q. (2021). *Selective membranes in water and wastewater treatment: Role of advanced materials*, Materials Today **50**, 516-32.
- Ashori, A., Rafieyan, F., Kian, F., Jonoobi, M., and Rezaei Tavabe, K. (2019.) '*Effect of cellulose nanocrystals on performance of polyethersulfone nanocomposite membranes using electrospinning technique*', **40**: E835-E41.
- Bai, L., Wu, H., Ding, J., Ding, A., Zhang, X., Ren, N., Li, G., and Liang, H. (2020.) '*Cellulose nanocrystal-blended polyethersulfone membranes for enhanced removal of natural*



*organic matter and alleviation of membrane fouling'*, Chemical Engineering Journal, **382**: 122919.

Martins, D. F., de Souza, A. B., Henrique, M. A., Silvério, H. A., Flauzino Neto, W. P., and Pasquini, D. (2015.) '*The influence of the cellulose hydrolysis process on the structure of cellulose nanocrystals extracted from capim mombaça (Panicum maximum)*', Industrial Crops and Products, **65**: 496-505.

Popescu, M.-C. (2017.) '*Structure and sorption properties of CNC reinforced PVA films*', International Journal of Biological Macromolecules, **101**: 783-90.

**R28**

## Elaboración de membranas de poli (éter sulfona) con incrustación de óxido de grafeno modificado para el tratamiento de aguas residuales de la industria textil

**R. Castellanos Espinoza<sup>1\*</sup>, B. L. España Sánchez<sup>1</sup>, L.V. González Gutiérrez<sup>1</sup>, W.N. Velázquez Arjona<sup>1</sup>, J.A. Ávila Niño<sup>1</sup>, A. de J. Montes Luna<sup>2</sup>, M. Aguilar-Vega<sup>2</sup>, L.A. Baldenegro-Pérez<sup>3</sup>.**

<sup>1</sup>Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica (CIDETEQ), Parque Tecnológico Querétaro, Sanfandila, Pedro Escobedo, Querétaro, C.P. 76703, México.

<sup>2</sup>Centro de Investigación Científica de Yucatán AC (CICY), Laboratorio de membranas, Calle 43 No. 130, Chuburná de Hidalgo, Mérida, Yucatán, C.P: 97205, México.

<sup>3</sup>Centro de Ingeniería y Desarrollo Industrial (CIDESI), Av. Playa Pie de la Cuesta 702, Desarrollo San Pablo, Querétaro. C.P. 76130, México.

\*E-mail: rcastellanos@cideteq.mx.

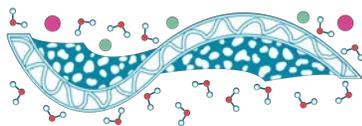
**Palabras clave:** Membranas, inversión de fase, óxido de grafeno modificado, propiedades y tratamiento de aguas.

### Introducción

La industria textil genera grandes cantidades de aguas residuales procedente del proceso de teñido, estas contienen contaminantes orgánicos e inorgánicos, correspondientes a los colorantes y las sales inorgánicas (NaCl y Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) respectivamente (Pérez et al., 2016). La combinación de estos contaminantes hace menos eficientes los tratamientos convencionales, como es el caso de la adsorción, mientras que los procesos de oxidación avanzada generan subproductos, incluso son más tóxicos que los contaminantes de partida (Muthukumar & Selvakumar, 2004). Es importante la separación selectiva de los contaminantes orgánicos e inorgánicos. Un material altamente selectivo con la capacidad de separar los contaminantes antes mencionados son las membranas poliméricas (Ahmed et al., 2010). Las membranas de tratamiento de aguas residuales son principalmente de PES (poli-éter-sulfona), un polímero hidrofóbico, al incrustarles nanomateriales como es el caso del óxido de grafeno (GO) modificado con grupos zwitteriónicos, aumentan sus propiedades hidrofílicas, mecánicas, térmicas. (Rezaee et al., 2015; Saleh & Gupta, 2016) y de permeabilidad de sales (Syed et al., 2020). Por lo anterior, en el presente trabajo se modificará GO con arginina, para generar grupos de doble polaridad, evaluando los flujos de trajo de la membrana y la permeabilidad de sales.

### Materiales y Métodos

El método usado para la elaboración de las membranas de PES con incrustaciones de GO modificado con arginina fue por inversión de fases (Strathmann, 1985). Para ello se utilizó el PES como soporte, PVP (polivinilpirrolidona) como agente dispersante, DMSO (Dimetilsulfóxido) como solvente, agua desionizada como no solvente y GO-Arg como aditivo. Las proporciones de la solución fueron de PES 19 %, PVP 1 %, DMSO 81 % y el aditivo de 0, 0.25, 0.50 y 1.00% en



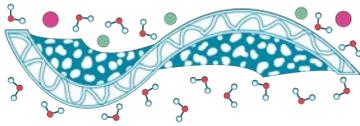
wt. Para la evaluación de membrana se usó una celda H (medición de conductividad) y una celda de filtración (flujos de trabajo) marca STERLITECH, modelo HP4750, mientras para la evaluación de colorantes se usó el naranja de metilo (463 nm) y azul de metileno (668nm) como moléculas modelo, su absorbancia se midió por UV-vis, usando un espectrofotómetro marca SHIMADZU.

## Resultados y Discusiones

Se evaluaron los flujos de trabajo de las membranas obtenidas (Tabla 1), los resultados muestran que el flujo más eficiente fue para la membrana de PES/PVP, debido a la carga electrostática del PVP (Guo et al., 2015), mientras que al incorporar GO modificado con arginina (GO-Arg) el flujo de trabajo disminuye, pero aumenta en función a la concentración del GO-Arg, esto se atribuye al aumento del tamaño del poro de las membranas obtenidas (Tabla 1). La resistencia de las membranas es una medida indirecta del transporte de sales, a mayor resistencia es menor transporte. En la Tabla 1, se presenta la evaluación NaCl, donde se observa la mayor resistencia se presenta en la membrana de PES, para la membrana de PES/PVP la resistencia es menor, incluso que las membranas con el GO-Arg, pero al aumentar el GO-Arg disminuye la resistencia conforme se agrega el aditivo, a mayor concentración de GO-Arg menor la resistencia. La disminución de la resistencia al aumentar el GO-Arg para ambas sales, puede atribuirse al tamaño de poro de la membrana o a los grupos zwitteriónicos dentro de esta, ya que estos grupos funcionan como canales iónicos (Zhao et al., 2014).

**Tabla 1.** Evaluación de las membranas obtenidas por el método de inversión de fases.

Propiedad	Membrana					
	PES	PES/PVP	PES/PVP GO-Arg 0.25 %	PES/PVP GO-Arg 0.50 %	PES/PVP GO-Arg 1.00 %	
Flujo (l/m <sup>2</sup> h)	0.35	1.65	0.14	0.29	0.33	
Resistencia (Ω/cm <sup>2</sup> )	998.38	31.07	227.50	120.96	70.06	
Tamaño de poro (nm)	42.38	49.36	59.24	80.18	126.54	



Para analizar la retención de colorantes se utilizó azul de metileno (catiónico) y naranja de metilo (aniónico). La Figura 1 muestra la eficiencia en la permeabilidad de los colorantes, para el colorante azul de metileno la eficiencia en la retención aumenta con el contenido de aditivo, excepto para la máxima concentración. Un efecto contrario pasa para el naranja de metilo, al agregar el aditivo disminuye la eficiencia, donde la mayor eficiencia se presenta para la membrana de PES/PVP. Lo anterior se puede explicar por la carga electrostática tanto de los colorantes y las membranas, el colorante azul de metileno es catiónico, al agregar el GO-Arg la membrana tiene a ser más hidrofóbico, por lo que hay un mayor rechazo de este colorante, mientras que el naranja de metilo es aniónico el mayor rechazo lo presenta la membrana de PES/PVP cuando tiene a ser más hidrofílica.

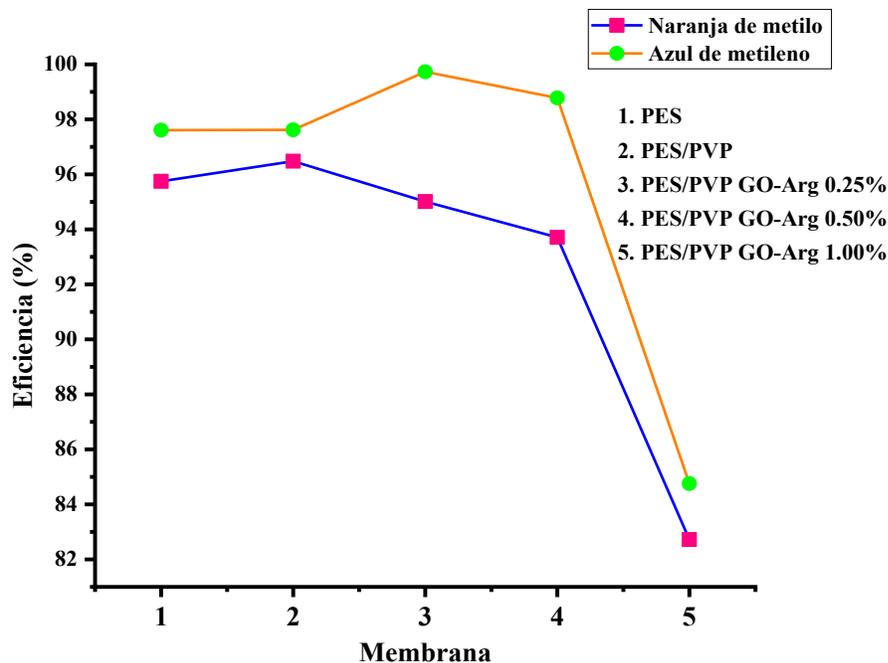
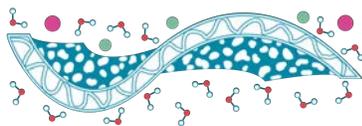


Figura 1. Evaluación en la retención de colorantes de las membranas obtenidas

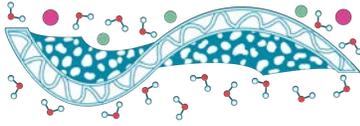
## Conclusiones

De la evaluación de las membranas obtenidas se concluye que el carácter hidrofílico del PVP hace que incrementen los flujos de trabajo y disminuya la resistencia. Pero al agregar el aditivo, la concentración de este juega un papel importante en la evaluación, al aumentar la concentración aumenta la eficiencia en los flujos de trabajo y en la resistencia. Mientras que la eficiencia en la retención de colorantes fue selectiva de acuerdo con el colorante y la membrana, para el colorante azul de metileno la mayor eficiencia la presento para la membrana de PES con incrustaciones de GO-Arg (PES/PVP GO-Arg 0.25%), mientras que para el colorante naranja de metilo fue la membrana de PES/PVP, atribuido a las cargas electrostática de los colorantes y la hidrofobicidad de las membranas.



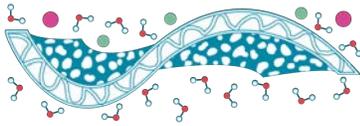
## Referencias

- Ahmed, I., Kormin, F., Idris, A., Yunus, R. B. M., Hassan, Z. bin, & Prasad, R. (2010). Preparation of PES UF membranes using novel modified MW casting solution technique. In *Applied Sciences* (Vol. 10, pp. 2733–2736).
- Guo, Z., Xu, X., Xiang, Y., Lu, S., & Jiang, S. P. (2015). New anhydrous proton exchange membranes for high-temperature fuel cells based on PVDF-PVP blended polymers. *Journal of Materials Chemistry A*, 3(1), 148–155.
- Muthukumar, M., & Selvakumar, N. (2004). Studies on the effect of inorganic salts on decolouration of acid dye effluents by ozonation. *Dyes and Pigments*, 62(3), 221–228.
- Pérez, A., Poznyak, T., & Chairez, I. (2016). Effect of Inorganic Additives in the Textile Dyes Removal by Ozonation. *Textile Wastewater Treatment*.
- Rezaee, R., Nasseri, S., Mahvi, A. H., Nabizadeh, R., Mousavi, S. A., Rashidi, A., Jafari, A., & Nazmara, S. (2015). Fabrication and characterization of a polysulfone-graphene oxide nanocomposite membrane for arsenate rejection from water. *Journal of Environmental Health Science and Engineering*, 13(1), 1–11.
- Saleh, T. A., & Gupta, V. K. (2016). Nanomaterial and Polymer Membranes. In *Nanomaterial and Polymer Membranes*.
- Strathmann, H. (1985). Production of microporous media by phase inversion processes. *ACS Symposium Series*, 165–195.
- Syed Ibrahim, G. P., Isloor, A. M., Ismail, A. F., & Farnood, R. (2020). One-step synthesis of zwitterionic graphene oxide nanohybrid: Application to polysulfone tight ultrafiltration hollow fiber membrane. *Scientific Reports*, 10(1).
- Zhao, Y., Zhu, L., Yi, Z., Zhu, B., & Xu, Y. (2014). Zwitterionic hydrogel thin films as antifouling surface layers of polyethersulfone ultrafiltration membranes anchored via reactive copolymer additive. *Journal of Membrane Science*, 470, 148–158.



## TEMA 4. ULTRAFILTRACIÓN, NANOFILTRACIÓN Y ÓSMOSIS INVERSA





R6

## Incorporación fisicoquímica de nanoestructuras de carbono en la preparación de membranas de nanofiltración

S. M. Mercado-Hernández<sup>1</sup>, S. Pérez-Sicairos<sup>2</sup>, L. J. Salazar-Gastélum<sup>2</sup>, M. Beltrán-Gastélum<sup>2</sup>, M. I. Salazar-Gastélum<sup>1,2\*</sup>

<sup>1</sup> Tecnológico Nacional de México/Instituto Tecnológico de Tijuana/Posgrado en Ciencias de la Ingeniería. Blvd. Alberto Limón Padilla s/n, Tijuana, BC, México, CP 22500

<sup>2</sup> Tecnológico Nacional de México/Instituto Tecnológico de Tijuana/Centro de Graduados e Investigación en Química. Blvd. Alberto Limón Padilla s/n, Tijuana, BC, México, CP 22500

\* E-mail: moises.salazar@tectijuana.edu.mx

**Palabras clave:** membranas; nanofiltración; polimerización en la interfase; óxido de grafeno; poliamida.

### Introducción

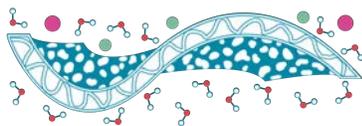
La nanofiltración (NF) es una de las tecnologías más importantes de procesos de separación con membranas, ya que permite desarrollar diversas aplicaciones útiles para el ser humano como la desalinización de agua. En este trabajo se desarrollaron membranas de NF mediante el método de polimerización en la interfase (PI), cuyo objetivo fue generar el crecimiento de la capa de poliamida de manera controlada, empleando nanoestructuras de carbono como el óxido de grafeno (OG) funcionalizadas con grupos nitrogenados y grupos cloruro de acilo con diferentes grados de oxidación (bajo, medio y alto), permitiendo de esta manera evaluar el comportamiento o los parámetros de desempeño de las membranas de NF mediante el control del espesor y la rugosidad de la capa de poliamida, así como la permeancia de agua y los valores de rechazo de sales.

### Materiales y Métodos

La preparación de las nanoestructuras de OG con diferentes grados de oxidación se realizó a partir del método modificado de Hummer (Wang *et al.*, 2013). Posteriormente, las nanoestructuras fueron funcionalizadas con grupos nitrogenados (OG-N) por métodos solvotermales (Irani *et al.*, 2018) y funcionalizadas con grupos cloruro de acilo (Wen *et al.*, 2017), mediante la cloración del OG en diferentes grados de funcionalización (alto, medio y bajo). Los nanomateriales sintetizados fueron analizados por las técnicas de caracterización de análisis termogravimétrico (TGA) y difracción de rayos X (XRD).

El crecimiento de la capa de poliamida se realizó sobre membranas soporte de ultrafiltración (UF). Se prepararon membranas soporte para las membranas de NF mediante el método de inversión de fases (IF) con un espesor aproximado de 152.4  $\mu\text{m}$ . La solución polimérica estaba conformada por polisulfona (PSf) y *N*-metil-2-pirrolidona (NMP).

Posteriormente, se prepararon membranas de NF por el método de PI, mediante la preparación de una solución de piperazina (PIP), alcohol polivinílico (PVA) e hidróxido de sodio (NaOH), la cual representa a la fase orgánica, mientras que la solución de cloruro de trimesoilo (TMC) y hexano ( $\text{C}_6\text{H}_{14}$ ) actúa como fase orgánica. Cuando estas soluciones están completamente homogéneas, se agregaron las estructuras de OG funcionalizadas (OG, OG-N y OG-Cl).



Las membranas preparadas se evaluaron mediante las técnicas de valor A (PWP) y rechazo de sales en un sistema de flujo cruzado a presión y temperatura controlada (Lin *et al.*, 2019), con el objetivo de establecer los parámetros adecuados en cuanto a la selectividad de las membranas preparadas.

## Resultados y Discusiones

### Preparación de membranas de NF

Se prepararon 11 membranas de NF por el método de PI (1 membrana blanco, 6 membranas con OG, 3 membranas con OG-N y 1 membrana con OG-Cl). La membrana NF1 (membrana blanco) tiene la capa de poliamida sin la incorporación de las nanoestructuras, mientras que las membranas NF2, NF3 y NF4 tienen la incorporación de las nanoestructuras de OG con grado de funcionalización bajo, medio y alto en la fase acuosa, respectivamente. Las membranas denominadas como NF5, NF6 y NF7 tienen la incorporación de nanoestructuras de OG con grado de funcionalización bajo, medio y alto, pero en la fase orgánica. Las membranas NF8, NF9 y NF10 tienen la adición de OG funcionalizado con grupos nitrogenados (OG-N) con grado de funcionalización bajo, medio y alto, las cuales se incorporaron en la fase acuosa. Por último, se preparó una membrana NF11 con nanoestructuras de OG funcionalizadas con grupos cloruro de acilo (OG-Cl) con grado de funcionalización alto, la cual se incorporó en la fase orgánica.

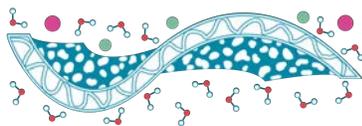
En la **Tabla 1** se muestran las composiciones de las membranas preparadas solo con nanoestructuras de OG con grado de funcionalización bajo, medio y alto, tanto en la fase acuosa como en la fase orgánica. El material denominado como OG1 es el OG con la funcionalización más baja, la cual se encuentra alrededor del 25%, el OG2 es el OG con funcionalización media, alrededor del 74% y, por último, el OG 3 sería el OG con la funcionalización más alta con una aproximación del 93%.

**Tabla 1.** Composición de las membranas de NF con OG en diferentes grados de funcionalización incorporadas en fase acuosa u orgánica.

Membrana	FASE ACUOSA						FASE ORGÁNICA			
	PIP	NaOH	PVA	OG 1	OG 2	OG 3	TMC	OG 1	OG 2	OG 3
NF1	0.25%	0.50%	0.25%	-	-	-	1.00%	-	-	-
NF2	0.25%	0.50%	0.25%	0.004%	-	-	1.00%	-	-	-
NF3	0.25%	0.50%	0.25%	-	0.004%	-	1.00%	-	-	-
NF4	0.25%	0.50%	0.25%	-	-	0.004%	1.00%	-	-	-
NF5	0.25%	0.50%	0.25%	-	-	-	1.00%	0.004%	-	-
NF6	0.25%	0.50%	0.25%	-	-	-	1.00%	-	0.004%	-
NF7	0.25%	0.50%	0.25%	-	-	-	1.00%	-	-	0.004%

En la **Tabla 2** se muestran las composiciones de las membranas preparadas con las nanoestructuras de carbono funcionalizadas, es decir, del OG funcionalizado con grupos nitrogenados con distinto grado de funcionalización en la fase acuosa y grupos cloruro de acilo en la fase orgánica al 0.004% m/v.

La muestra OG-N1 contiene los grupos nitrogenados con el grado de funcionalización más bajo, la OG-N2 con grado de funcionalización medio y OG-N3 con el grado de funcionalización más



alto. Por último, la muestra OG-Cl3 contiene los grupos nitrogenados con el grado de funcionalización más alto (OG-3).

**Tabla 2.** Composición de las membranas de NF con OG-N y OG-Cl en diferentes grados de funcionalización incorporadas en fase acuosa y orgánica.

Membrana	FASE ACUOSA						FASE ORGÁNICA	
	PIP	NaOH	PVA	OG-N 1	OG-N 2	OG-N 3	TMC	OG-Cl 3
NF8	0.25%	0.50%	0.25%	0.004%			1.00%	
NF9	0.25%	0.50%	0.25%		0.004%		1.00%	
NF 10	0.25%	0.50%	0.25%			0.004%	1.00%	
NF 11	0.25%	0.50%	0.25%				1.00%	0.004%

### Caracterización de OG, OG-N y OG-Cl funcionalizado

Para verificar la obtención de OG a partir de grafito con sus respectivos grados de funcionalización, así como la funcionalización de las nanoestructuras de OG con grupos nitrogenados y cloruro de acilo, se emplearon dos tipos de caracterizaciones, el análisis termogravimétrico (TGA) y la difracción de rayos X (XRD).

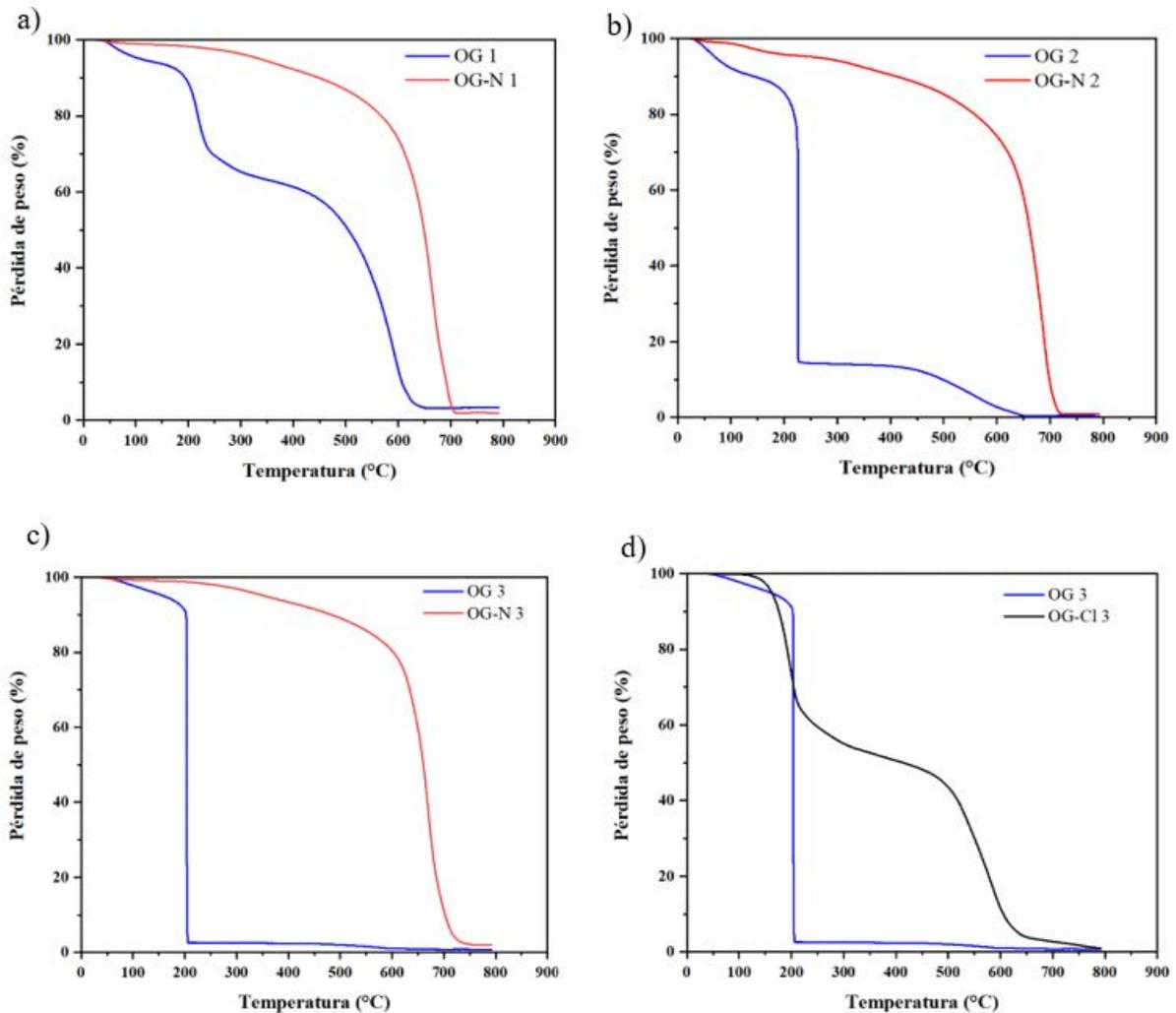
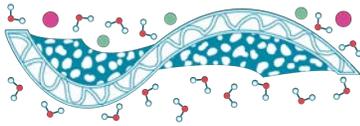
#### *Análisis Termogravimétrico*

Los termogramas de los materiales sintetizados de OG y posteriormente funcionalizados con grupos nitrogenados y cloruros de acilo se muestran en la **Figura 1**. Las muestras fueron analizadas a una velocidad de calentamiento de 20 °C/min en atmósfera de aire (oxidante).

En la **Figura 1a-c** se pueden observar las caídas de masa de los diferentes lotes de OG con respecto al OG funcionalizado con grupos nitrogenado. Las pérdidas de masa se observan a temperaturas más bajas en los lotes de OG para los tres casos (bajo, medio y alto), con respecto a sus equivalentes funcionalizados con grupos nitrogenados.

El aumento en la estabilidad térmica de los lotes de OG-N, con respecto a los lotes de OG, se puede atribuir a la reducción de grupos carboxílicos (COOH) que ocurre durante el proceso de amidación, ya que el ácido carboxílico reacciona con la amina (Navaee *et al.*, 2015).

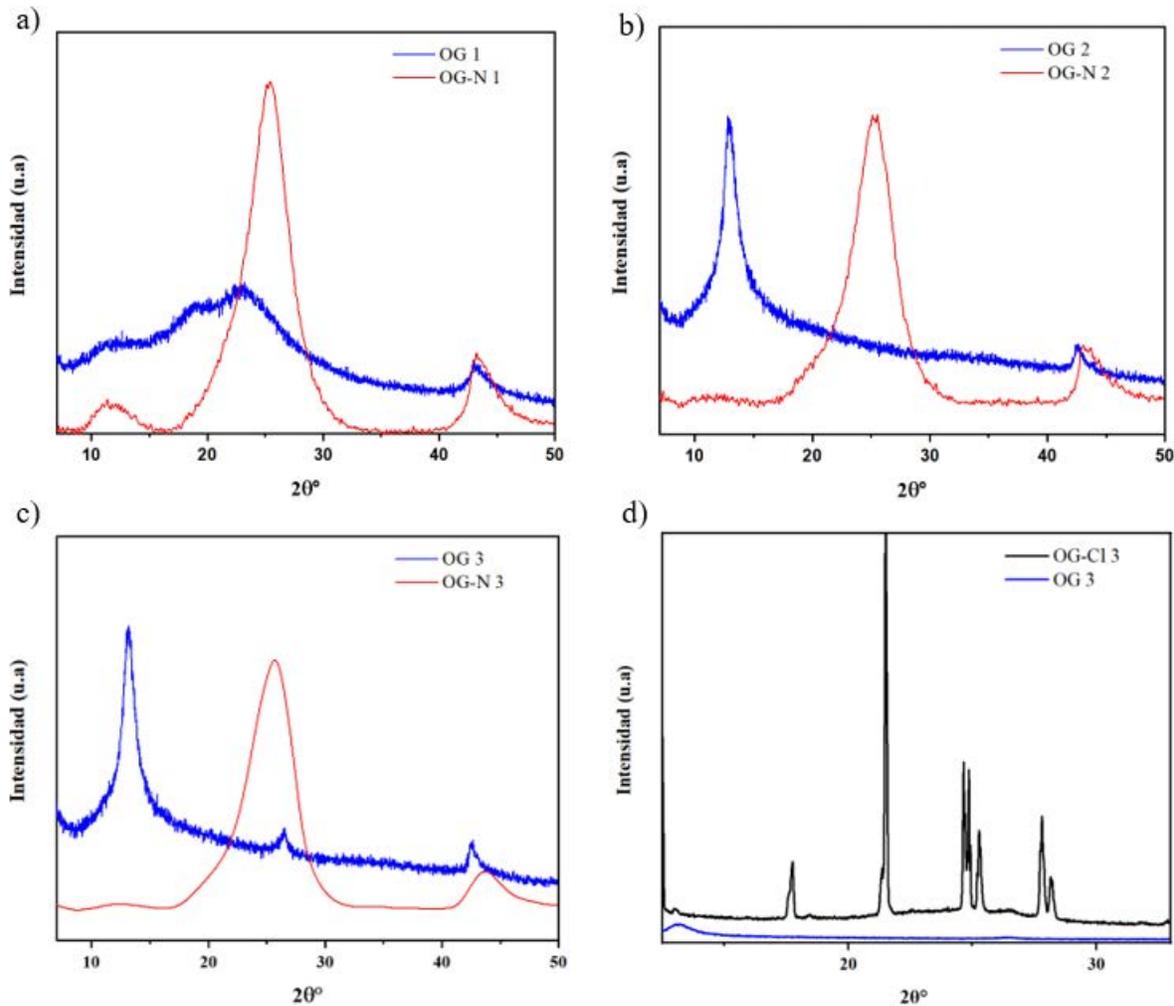
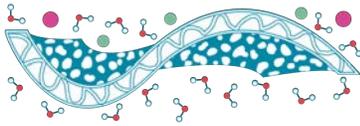
Por otro lado, la estabilidad térmica de los grupos funcionales del cloruro de acilo es inferior a la estabilidad del OG, de acuerdo al resultado obtenido en el termograma de la **Figura 1d**, en donde se puede observar una caída de masa entre 150 – 210 °C para OG-Cl3, lo que indicaría la introducción del grupo funcional. Por tanto, el orden de estabilidad térmica para las nanoestructuras con grupos funcionales sería COCl < COOH < NH<sub>2</sub>.



**Figura 1.** Caracterización por TGA a) OG 1 y OG-N1 (grado bajo de funcionalización), b) OG 2 y OG-N2 (grado medio de funcionalización), c) OG 3 y OG-N3 (grado alto de funcionalización), d) OG 3 y OG-Cl3 (grado alto de funcionalización).

### *Difracción de Rayos X*

Las muestras de OG, OG-N y OG-Cl fueron analizadas mediante XRD con el fin de identificar, a través de los difractogramas mostrados en la **Figura 2**, los planos en los que difracta cada muestra y, de esta manera, conocer y hallar diferencias acerca de la estructura cristalina que poseen.

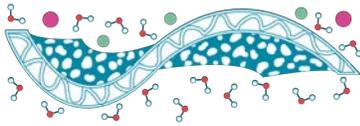


**Figura 2.** Caracterización XDR, a) OG 1 y OG-N1 (grado bajo de funcionalización), b) OG 2 y OG-N2 (grado medio de funcionalización), c) OG 3 y OG-N3 (grado alto de funcionalización), d) OG 3 y OG-Cl3 (grado alto de funcionalización).

En la **Figura 2b** y **Figura 2c** se puede observar el pico I característico del plano (001) en las muestras de OG sin funcionalizar a  $2\theta$  de  $13^\circ$ . Además, hay que recordar que la distancia interplanar del grafito se encuentra entre  $3.36 \text{ \AA}$  y  $3.72 \text{ \AA}$ , sin embargo, el OG oxidado al presentar difracción a un ángulo de  $11.6^\circ$  con una mayor distancia interplanar de  $7.5 \text{ \AA}$ , indicaría que este aumento se debe a una mayor presencia de grupos funcionales de oxígeno y moléculas de agua en la estructura del carbono (Sibirian *et al.*, 2018).

En la **Figura 2a-c**, se puede observar que el pico I en las muestras de OG-N presenta una reducción significativa en la intensidad, así como un ligero desplazamiento de  $2\theta$  menor, de  $13^\circ$  para OG y  $12^\circ$  aproximadamente para OG-N a medida que aumenta el grado de oxidación, lo que indicaría la introducción de los grupos funcionales nitrogenados al OG.

En el difractograma de la **Figura 2d** se puede observar la intensidad del pico de difracción en el plano (002) atribuido a la presencia de grupos funcionales de cloro en el al OG-3.

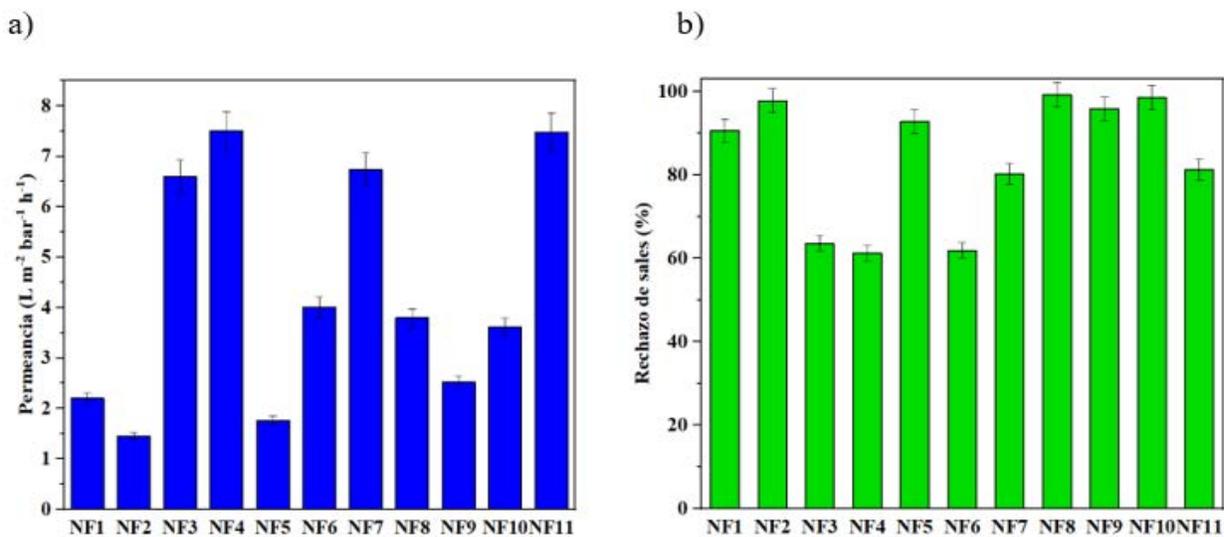


## Pruebas de rendimiento de las membranas de NF.

Las pruebas de desempeño para evaluar las membranas que se realizaron en este trabajo, se desarrollaron en un sistema de flujo cruzado bajo las mismas condiciones, pruebas de permeancia con agua pura y rechazo de sales de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  preparada a  $1000 \text{ mg L}^{-1}$ . Presión transmembrana ( $P_m$ ) = 100 psi, área efectiva de celda ( $A_p$ ) =  $22.5 \text{ cm}^2$ , tasa de flujo volumétrico ( $Q$ ) = 1 galon  $\text{min}^{-1}$  (GPM) y temperatura ( $T$ ) =  $25^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$ .

*Permeancia de agua pura y rechazo de sales.*

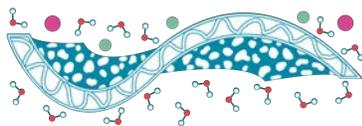
La **Figura 3** muestra el valor de permeancia de las membranas preparadas, así como el valor de porcentaje de rechazo de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .



**Figura 3.** (a) Valor de permeancia de membranas de NF preparadas, (b) Porcentaje de rechazo de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  de las membranas de NF. Presión de operación 100 psi y temperatura de  $25^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$ .

De acuerdo a los resultados obtenidos en las pruebas de permeancia, se observa una tasa de permeado alta y similar en las membranas NF4 y NF7 y NF11, las cuales tienen una tasa de permeado de  $7.51 \text{ L m}^{-2} \text{ bar}^{-1} \text{ h}^{-1}$ ,  $6.73 \text{ L m}^{-2} \text{ bar}^{-1} \text{ h}^{-1}$  y  $7.48 \text{ L m}^{-2} \text{ bar}^{-1} \text{ h}^{-1}$  respectivamente. Para la preparación de las membranas NF4, NF7 y NF11 se emplearon el OG 3 (fase acuosa), OG 3 (fase orgánica) y OG-CI3 (fase orgánica), respectivamente; es decir, en todos los casos se empleó la nanoestructura con mayor grado de funcionalización, bajo este contexto, el grado de funcionalización incrementa la permeancia debido a que, (i) se generan poros de mayor tamaño en la capa de PI y/o (ii) la incorporación de las nanoestructuras incrementa la hidrofiliidad de la capa de poliamida.

Por otra parte, las membranas NF8, NF9 y NF10, las cuales contienen el OG funcionalizado con grupos nitrogenados (OG-N1, OG-N2 y OG-N3, todos incorporados en la fase acuosa), presentan una menor permeancia en comparación con las membranas que solo contienen OG, esto debido a que el OG-N presenta una menor hidrofiliidad y por tanto tienen una menor interacción con la fase orgánica durante la PI, específicamente con el TMC, generando posiblemente películas más densas. Sin embargo, las membranas preparadas con OG-N obtuvieron un mayor porcentaje de rechazo de sales, dicho aumento se puede atribuir a las cargas negativas aportadas por los grupos



nitrogenados presentes en la superficie de la membrana, que al interactuar con los iones divalentes de  $\text{SO}_4^{2-}$  de la sal, estos son rechazados por la membrana debido a la interacción de las fuerzas electrostáticas de repulsión que existen en toda la superficie de la misma.

En la **Tabla 3** se muestra un resumen de los resultados obtenidos en las pruebas de flujo de permeancia con agua pura, así como el rechazo de sales de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

**Tabla 3.** Resultados de pruebas de desempeño de membranas NF.

Membrana	Permeancia ( $\text{L m}^{-2} \text{ bar}^{-1} \text{ h}^{-1}$ )	Rechazo de $\text{Na}_2\text{SO}_4$ (%)
NF1	$2.20 \pm 0.02$	$90.58 \pm 1.20$
NF2	$1.45 \pm 0.007$	$97.80 \pm 0.33$
NF3	$6.59 \pm 0.04$	$63.50 \pm 2.98$
NF4	$7.51 \pm 0.22$	$61.23 \pm 2.14$
NF5	$1.76 \pm 0.10$	$92.75 \pm 0.64$
NF6	$4.01 \pm 0.20$	$61.81 \pm 0.33$
NF7	$6.73 \pm 0.12$	$80.25 \pm 2.04$
NF8	$3.79 \pm 0.05$	$99.15 \pm 0.16$
NF9	$2.52 \pm 0.05$	$95.85 \pm 1.00$
NF10	$3.61 \pm 0.10$	$98.51 \pm 0.22$
NF 11	$7.48 \pm 0.02$	$81.30 \pm 3.08$

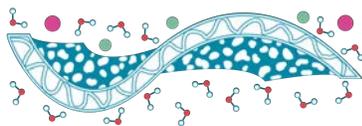
## Conclusiones

La incorporación de las nanoestructuras de carbono OG y OG funcionalizadas con grupos nitrogenados y grupos cloruro de acilo en membranas de NF mejora el flujo de permeado, así como el rechazo de sales con respecto a una membrana convencional (membrana blanco, NF1) preparada por el método de PI. Además, se alcanzan mayores valores de permeancia agregando nanoestructuras de OG con alto grado de funcionalización, generando así posibles tamaños de poro mayores y/o mayor hidrofiliidad en la capa de poliamida. También, en comparación con trabajos previos realizados por el grupo, se mejoraron los valores de permeancia, de  $1.93 \text{ L m}^{-2} \text{ bar}^{-1} \text{ h}^{-1}$  que se había obtenido como valor máximo, ahora se logró una permeancia de  $7.51 \text{ L m}^{-2} \text{ bar}^{-1} \text{ h}^{-1}$  y valores de rechazo de sales similares del 99%, pero con un mayor flujo de permeado de  $3.79 \text{ L m}^{-2} \text{ bar}^{-1} \text{ h}^{-1}$ .

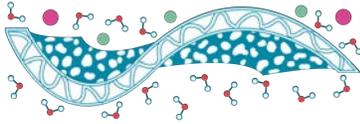
Las membranas preparadas con OG-N obtuvieron un mayor porcentaje de rechazo de sales con respecto a las demás membranas, dicho aumento se puede atribuir a las cargas negativas aportadas por los grupos nitrogenados presentes en la superficie de la membrana, que al interactuar con los iones divalentes de  $\text{SO}_4^{2-}$ , estos son rechazados por la misma.

## Referencias

- Wang, D.; Yan, W.; Vijapur, S. H.; Botte, G. G. (2013). *Electrochemically Reduced Graphene Oxide-Nickel Nanocomposites for Urea Electrolysis*. *Electrochim. Acta* **89**, 732–736.
- Irani, V.; Tavasoli, A.; Vahidi, M. (2018). *Preparation of Amine Functionalized Reduced Graphene Oxide/Methyl Diethanolamine Nanofluid and Its Application for Improving the  $\text{CO}_2$  and  $\text{H}_2\text{S}$  Absorption*. *J. Colloid Interface Sci.* **527**, 57–67.

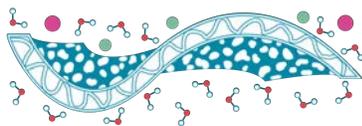


- Wen, P.; Chen, Y.; Hu, X.; Cheng, B.; Liu, D.; Zhang, Y.; Nair, S. (2017). *Polyamide thin film composite nanofiltration membrane modified with acyl chlorided graphene oxide*. J. Membr. Sci. **535**, 208–220.
- Navae, A.; Salimi, A. (2015). *Efficient Amine Functionalization of Graphene Oxide through the Bucherer Reaction: An Extraordinary Metal-Free Electrocatalyst for the Oxygen Reduction Reaction*. RSC Adv. **5 (74)**, 59874–59880.
- Lin, S. W.; Martínez-Ayala, A. V.; Pérez-Sicairos, S.; Félix-Navarro, R. M. (2019). *Preparation and Characterization of Low-Pressure and High MgSO<sub>4</sub> Rejection Thin-Film Composite NF Membranes via Interfacial Polymerization Process*. Polym. Bull. **76 (11)**, 5619–5632.
- Siburian, R.; Sihotang, H.; Lumban Raja, S.; Supeno, M.; Simanjuntak, C. (2018). *New Route to Synthesize of Graphene Nano Sheets*. Orient. J. Chem. **34 (1)**, 182–187.



## TEMA 5. MEMBRANAS PARA CONVERSIÓN Y ALMACENAMIENTO DE ENERGÍA





R7

## Evaluación electroquímica en sistema acoplado batería Zn-aire de membranas PVA/PAA electrohiladas

M.V. Contreras-Martínez<sup>1</sup>, B.L. España-Sánchez<sup>1</sup>, L. Álvarez-Contreras<sup>2</sup>, M. Guerra-Balcázar<sup>3</sup>, A. Álvarez-López<sup>3</sup>, L.G. Arriaga, N. Arjona<sup>1,\*</sup>.

<sup>1</sup> Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica SC, Parque Tecnológico Querétaro s/n Sanfandila, Pedro Escobedo, Qro., 76703, México

<sup>2</sup> Centro de Investigación en Materiales Avanzados S. C., Complejo Industrial Chihuahua, Chihuahua C. P. 31136, México

<sup>3</sup>Facultad de Ingeniería, División de Investigación y Posgrado, Universidad Autónoma de Querétaro, Querétaro C. P. 76010, México

\* wvelazquez@cideteq.mx

**Palabras clave:** Membranas; PVA/PAA; solvent casting; electrohilado; batería zinc-aire.

### Introducción

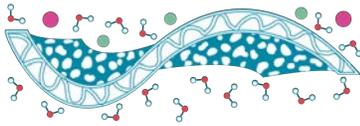
El electrolito polimérico desempeña un papel importante en el desarrollo del sistema de una batería. Debido a esto, es imperativo la mejora de membranas que posean un buen contacto con los electrodos, estabilidad química y electroquímica, siendo esto un gran desafío para los electrolitos poliméricos. Algunos polímeros como el alcohol de polivinilo (PVA) y ácido poliacrílico (PAA) presentan características hidrófilas, por lo que han recibido mucha atención en los últimos años como electrolitos de membrana mejorando la estabilidad química (F.Santos *et al.* 2019) (G.M.Wu *et al.* 2006). Esto motivó a preparar y evaluar las membranas poliméricas de PVA/PAA en una batería de zinc-aire. La espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) reveló que la membrana PVA/PAA 180C presentó una resistencia de 2.4  $\Omega$ , mientras que la membrana PVA/PAA 140E exhibió una resistencia de casi el doble, no obstante, la membrana PVA/PAA 140E obtuvo un desempeño ligeramente mayor (93 mA/cm<sup>2</sup>) en comparación a la PVA/PAA 180C (83 mA/cm<sup>2</sup>), por lo que esta mejora en la membrana PVA/PAA 140E podría asociarse al proceso de reticulación.

### Materiales y Métodos

Para la elaboración de la membrana por método de solvent casting, en primer lugar, se prepararon soluciones de PVA (Mv=89,000-98,000) y PAA (Mv = 450,000) al 10% en una relación estequiométrica 1:1, posteriormente la solución que contenía ambos polímeros fue vertida a una caja Petri y secados a una T=80°C por un t=4 h. Mientras que las para membranas electrohiladas, se preparó la solución de ambos polímeros como en el primer caso y posteriormente se vertió la solución a una jeringa con una tensión aplicada de 15 Kv, un caudal de 3  $\mu$ L/min, 15 cm de separación de la punta de la aguja al colector y 1800 rpm. Las membranas fueron evaluadas en modo batería.

### Resultados y Discusión

Las membranas preparadas fueron caracterizadas por espectroscopia Raman y FT-IR en donde se encontró principalmente la señal del grupo funcional éster (RCOOR, 1665 cm<sup>-1</sup>), lo que podría indicar que los polímeros se reticularon (F.Santos *et al.* 2019). Por otro lado, los resultados



obtenidos por espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) para las membranas PVA/PAA 180C y PVA/PAA 140E demostraron que las membranas poseen una resistencia mínima de 2-6 Ohm, donde la membrana con la menos resistencia fue la membrana PVA/PAA 180C (Figura 1 a).

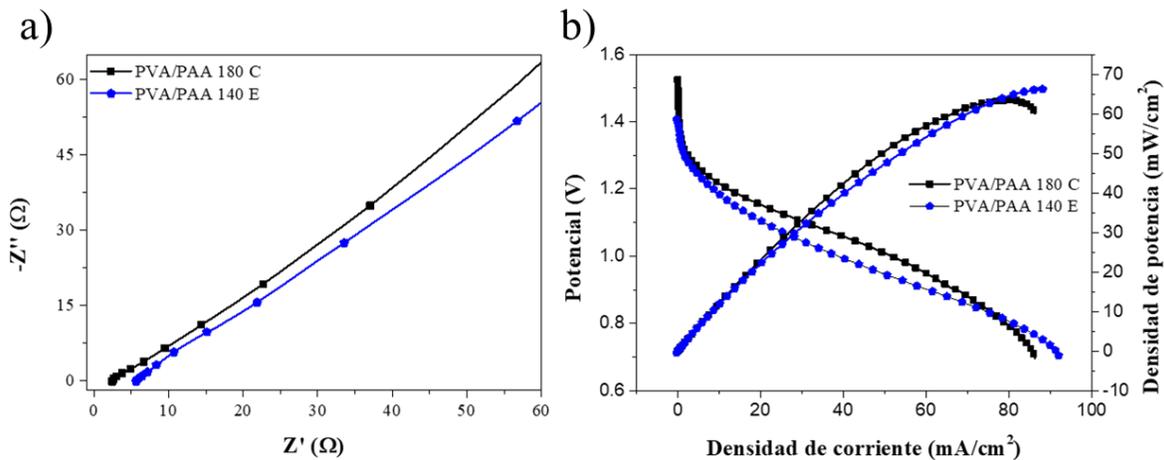


Figura 7. Pruebas de EIS (a) y curvas de polarización (b) para las membranas PVA/PAA.

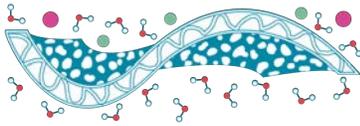
Mientras que las pruebas en batería (Figura 1 b) demostraron que la membrana que obtuvo una mayor densidad de corriente fue la membrana PVA/PAA 140E, alcanzando una densidad de corriente de 93 mA/cm<sup>2</sup>.

## Conclusiones

La membrana PVA/PAA 140E presenta una densidad de corriente ligeramente más alta que la membrana PVA/PAA 180C. La mejora en la membrana PVA/PAA 140E esto podría deberse a una mejor interacción entre los polímeros debido a la reticulación o a la estabilidad que las fibras le dan a la membrana, por lo que resulta en una opción prometedora para su aplicación en baterías o celdas de combustible.

## Referencias

- Santos F., Tafur J. P., Abad J., and Fernández Romero A. J. (2019) *Structural modifications and ionic transport of PVA-KOH hydrogels applied in Zn/Air batteries*, *J. Electroanal. Chem.*, **850**, 113380, 2019.
- Wu G. M., Lin S. J., and Yang C. C., (2006) *Alkaline Zn-air and Al-air cells based on novel solid PVA/PAA polymer electrolyte membranes*, *J. Memb. Sci.*, **280**, no. 1–2, 802–808, 2006.



## Evaluación De Ionómeros En Las Reacciones Anódica Y Catódica De Electrolizadores

K.Y. German Nuñez<sup>1</sup>, A.Z. Rubio Roldán<sup>2</sup>, L.J. Salazar-Gastélum<sup>2</sup>, S. Pérez-Sicairos<sup>2</sup>, M.I. Salazar-Gastélum<sup>1,2,\*</sup>

<sup>1</sup> Tecnológico Nacional de México/Instituto Tecnológico de Tijuana/Posgrado en Ciencias de la Ingeniería/Blvd. Alberto Limón Padilla s/n, Tijuana, BC, México, CP 22500

<sup>2</sup> Tecnológico Nacional de México/Instituto Tecnológico de Tijuana/Centro de Graduados e Investigación en Química/Blvd. Alberto Limón Padilla s/n, Tijuana, BC, México, CP 22500

\* E-mail: moises.salazar@tectijuana.edu.mx

**Palabras clave:** Ionómero de intercambio aniónico; polisulfona; frontera de triple fase; aminas cuaternarias; medio alcalino; electrolizadores.

### Introducción

La electrólisis del agua es una tecnología electroquímica que consiste en la descomposición del agua en sus elementos constituyentes, hidrógeno y oxígeno, mediante el paso de una corriente eléctrica. La reacción electroquímica general que define este proceso es (Ec. 1):



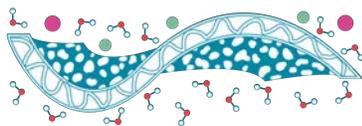
Los electrolizadores son dispositivos electroquímicos que realizan el proceso de electrólisis. Su funcionamiento consiste en hacer pasar una corriente eléctrica entre dos electrodos sumergidos en el agua. En el cátodo se genera una carga negativa, esto significa que se genera una gran presión eléctrica para que los electrones que se encuentran en el agua se dirijan hacia el extremo del cátodo. En el ánodo, para cerrar el flujo de corriente, las moléculas de agua que se encuentran cerca se rompen y se descomponen en protones o hidroxilos, dependiendo del medio utilizado. Ambos electrodos están separados por un electrolito sólido que es capaz de conducir iones (Fabrega & Rendé, 2020).



La reacción que ocurre en el ánodo (Ec. 2) se denomina Reacción de Evolución de Oxígeno, mientras que la Reacción de Evolución de Hidrógeno (Ec. 3) se lleva a cabo en el cátodo.

Dentro de la clasificación de los electrolizadores, los que utilizan membranas de intercambio aniónico (AEM) han adquirido mayor relevancia, ya que presentan las ventajas de trabajar en medio básico como son: cinéticas más rápidas, ambientes menos corrosivos y, con el uso de electrolitos sólidos, la ausencia de pérdidas de electrolito y fácil manipulación.

Las membranas de intercambio aniónico son membranas de electrolito polimérico que contienen grupos iónicos cargados (grupos amino cuaternarios) y aniones móviles cargados negativamente ( $\text{OH}^-$ ) como contraiones. Estas membranas deben tener una alta conductividad iónica y una alta estabilidad mecánica y química a largo plazo, ya que de ellas depende la eficiencia de los electrolizadores AEM (Rondán & Pino, 2016).



Los ionómeros que se utilizan para elaborar las membranas de electrolito polimérico se comportan como aglutinantes físicos y conductores de iones, los cuales transportan los iones  $\text{OH}^-$  hacia la capa del catalizador, desempeñando un papel clave en el desarrollo de las tecnologías de almacenamiento y conversión de energía electroquímica (Adhikari *et al.*, 2020). El ionómero es un constituyente de la triple fase, donde se produce la transferencia de electrones, además de aportar estabilidad mecánica al catalizador y al soporte, evita obstruir los sitios activos de los catalizadores (Hernández *et al.*, 2021). Por lo tanto, es indispensable que los ionómeros presenten una alta conductividad iónica y estabilidad mecánica, ya que estudios realizados afirman que la degradación de la membrana de intercambio aniónico en los electrolizadores AEM se debe principalmente a la degradación del ionómero y a la interfaz membrana-electrodo (Rondán & Pino, 2016).

Actualmente, existen pocos trabajos de investigación reportados donde se realicen las modificaciones de ionómeros, ya que generalmente se utilizan los ionómeros comerciales disponibles, tales como Nafion<sup>®</sup>, Aemion<sup>®</sup>, FuMA-Tech<sup>®</sup>, Sustaion<sup>®</sup>, por mencionar algunos. Por tanto, la preparación de ionómeros de diferente naturaleza, estudiando diferentes agentes precursores en el proceso de cuaternización, y la carga de sólido en la tinta catalítica representa un aporte importante a este campo de investigación, ya que tiene un efecto sobre la composición de la triple fase, por lo que podría afectar el desempeño del catalizador en las reacciones que se llevan a cabo en un electrolizador.

## Materiales y Métodos

Preparación de tintas catalíticas.

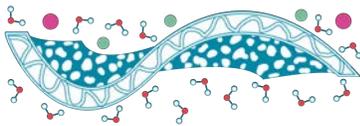
### Síntesis del ionómero.

Para la síntesis de los ionómeros, primero se requiere llevar a cabo una reacción de clorometilación de PS, para lo cual se pesan 2 g de PS (Sigma Aldrich) y se disuelve en 100 mL de Cloroformo (Fermont, ACS grado reactivo). Una vez disuelta la PS, se agregan 2.73 g de Paraformaldehído (Sigma Aldrich), 11.5 mL de Clorotrimetilsilano ( $\text{C}_3\text{H}_9\text{SiCl}$ , Sigma Aldrich, 98.0%) y 0.10 mL de Tetracloruro de estaño ( $\text{SnCl}_4$ , Sigma Aldrich, 98.0%), cuidando que el  $\text{C}_3\text{H}_9\text{SiCl}$  y el  $\text{SnCl}_4$  se añadan lentamente, en atmósfera inerte y se deja reaccionar por 48 h, a una temperatura de  $50 \pm 5$  °C usando un baño de aceite. Después se precipita la solución en etanol, se decanta y se pone a secar en la estufa (temperatura 70 °C) durante 24 h.

Posteriormente, para la reacción de cuaternización con aminas, se disuelven 100 mg de PS clorometilada en 4 mL de *N*-metil-2-pirrolidona (NMP, Sigma Aldrich, 99.0%) y se pone a reaccionar con diferentes agentes precursores tipo amina como:

- Trietilamina (T\*, Sigma Aldrich, 99.0%)
- 1-Metilimidazol (1 IM\*, Sigma Aldrich, 99.0%)
- 2-Metilimidazol (2 IM\*, Sigma Aldrich, 99.0%)
- 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octano (DABCO\*, Sigma Aldrich, 99.0%).

En todos los casos, se disuelve el agente precursor tipo amina en 2 mL de NMP en un vial, y para garantizar que todos los grupos clorometilo reaccionan con los grupos amino, se utiliza un exceso, en función del porcentaje de funcionalización de la polisulfona clorometilada (115%). Una vez



disuelto, se añade la amina a la solución, se coloca en un baño de aceite a una temperatura entre  $75 \pm 5$  °C y se deja reaccionar por 48 h.

A continuación, la solución se precipita empleando acetato de etilo, donde se deja en agitación durante 30 min, para proseguir a realizar tres lavados, dejando entre cada uno de ellos un tiempo de agitación de 15 min. Se remueve el sobrenadante y se utiliza un rotoevaporador para secar el producto. Después se coloca en una estufa de vacío para eliminar la mayor cantidad de solvente posible y una vez seco, este es el ionómero que se denomina PS cuaternizada.

### Preparación de soluciones iónicas.

Se disuelve cada una de las PS cuaternizadas (dependiendo del tipo de precursor) en NMP, para formar una solución del ionómero al 5% p/p. Después se añade la misma cantidad de una mezcla de isopropanol/metanol/agua (relación 1:1:1). Estas soluciones se diluyen para preparar soluciones iónicas al 1% y 2% p/p del ionómero.

Por otra parte, para evaluar el efecto de la carga del ionómero en las reacciones anódica y catódica de un electrolizador, se prepararon las tintas catalíticas utilizando 1 mg de catalizador comercial Pt/C (Fuel Cell Store, 20%), 88  $\mu$ L de la solución iónica (ya sea con 1% o 2% p/p del ionómero) y 275  $\mu$ L de etanol.

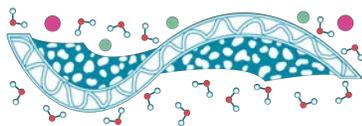
### Evaluación electroquímica.

El electrodo de sustrato de Pt (área geométrica 0.0707 cm<sup>2</sup>) se pulió con una solución de alúmina (5  $\mu$ m) hasta acabado espejo. Después se depositó sobre la superficie del electrodo 20  $\mu$ L de la tinta catalítica hasta obtener una película delgada del catalizador.

Para la evaluación del mecanismo de reacción y la actividad catalítica se utilizó una celda electroquímica constituida por tres electrodos: el electrodo de Pt modificado, como electrodo de trabajo; un electrodo de Hg/HgO/KOH<sub>(sat)</sub>, como electrodo de referencia, y un alambre de espiral de Pt, como contra electrodo. Las reacciones se estudiaron en una solución de KOH al 0.1 M como electrolito, esta solución fue saturada con N<sub>2</sub> a temperatura ambiente durante 15 min, a fin de eliminar interferencias por otros gases.

Para la activación de la superficie catalítica del electrodo se utilizó voltamperometría cíclica, variando el potencial desde -1.0 V a 1.5 V vs Hg/HgO/KOH<sub>(sat)</sub>, con una velocidad de barrido de 100 mV s<sup>-1</sup> durante 30 ciclos en un potenciostato/galvanostato Biologic modelo VMP-300.

Una vez finalizada la activación, se procedió a realizar las curvas de polarización por voltamperometría de barrido lineal con el fin de evaluar la actividad catalítica en la REO y la REH. Para la REO se impuso un intervalo de potencial de -0.4 V a 1.5 V vs Hg/HgO/KOH<sub>(sat)</sub> y para la REH se impuso un intervalo de 1.0 V a -1.5 V vs Hg/HgO/KOH<sub>(sat)</sub>, ambas con una velocidad de barrido de 5 mV s<sup>-1</sup>.

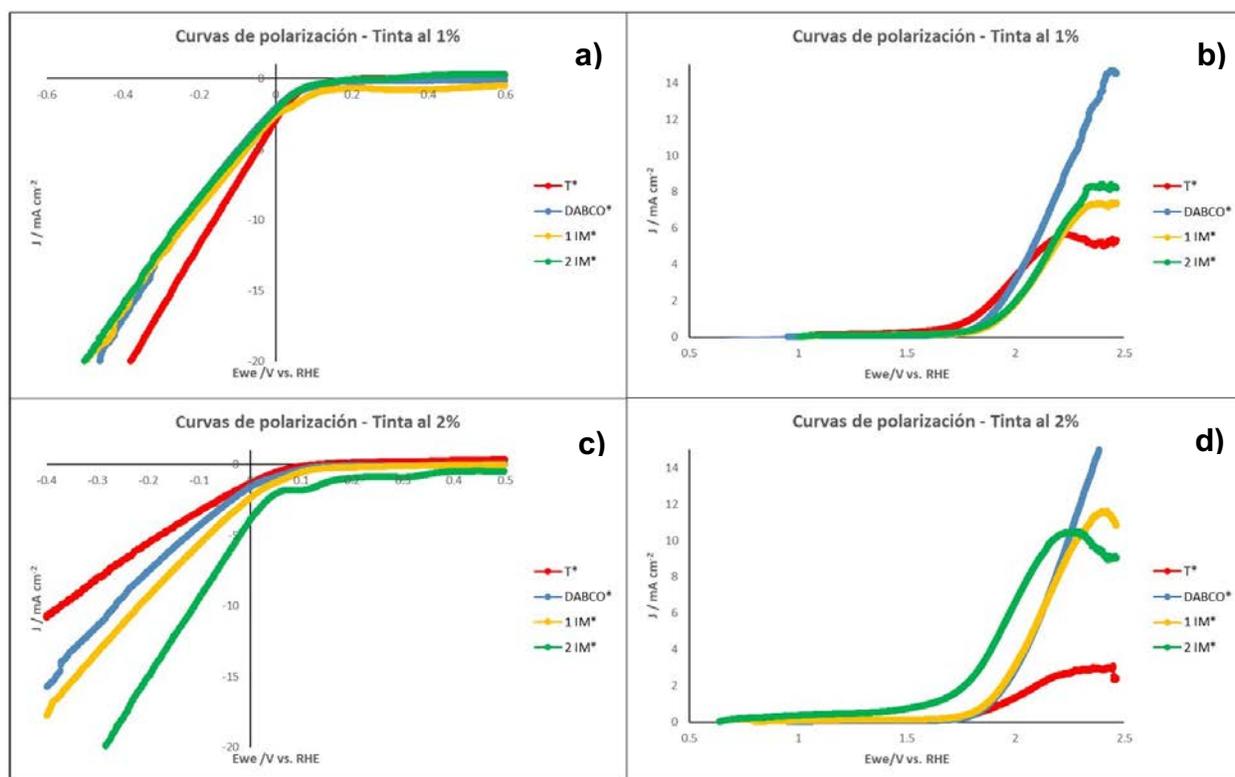
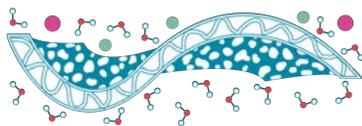


## Resultados y Discusiones

Para analizar la actividad electrocatalítica y explicar los mecanismos de reacción de los electrocatalizadores se utilizan los parámetros de las curvas de polarización y el análisis Tafel, respectivamente. En este método se analiza la sensibilidad de la respuesta de la corriente eléctrica al potencial aplicado (pendiente de Tafel), lo que proporciona información asociada a los pasos determinantes de la velocidad. Tatsuya Shinagawa y colaboradores abordaron una descripción teórica de la cinética de las reacciones de REH y REO basándose en análisis microcinéticos (Shinagawa *et al.* 2015). Los autores describen la dependencia de las pendientes de Tafel con respecto a la cobertura de las especies superficiales que se forman, por ejemplo, M-H para la REH, mientras que se forman especies como M-OH, M-O, M-OOH y M-OO- durante la REO, donde M es el sitio metálico activo en la superficie. Basándose en los resultados obtenidos por Shinagawa y colaboradores, donde se aclaran los pasos que determinan la velocidad de las reacciones mediante las pendientes Tafel, se busca comparar el efecto del ionómero en el desempeño del catalizador de Pt durante la REH y la REO, realizando un análisis Tafel, con el fin de contrastar las pendientes resultantes.

La Figura 1 muestra las curvas de polarización de las tintas catalíticas, con 1% y 2% p/p en sólidos, de los ionómeros preparados a base de PS utilizando diferentes agentes precursores en la reacción de cuaternización, los cuales son Trietilamina (T\*), 1-Metilimidazol (1 IM\*), 2-Metilimidazol (2 IM\*) y 1,4-Diazabicyclo[2,2,2]octano (DABCO\*), para la reacción de evolución de Hidrógeno (REH) y la reacción de evolución de Oxígeno (REO).

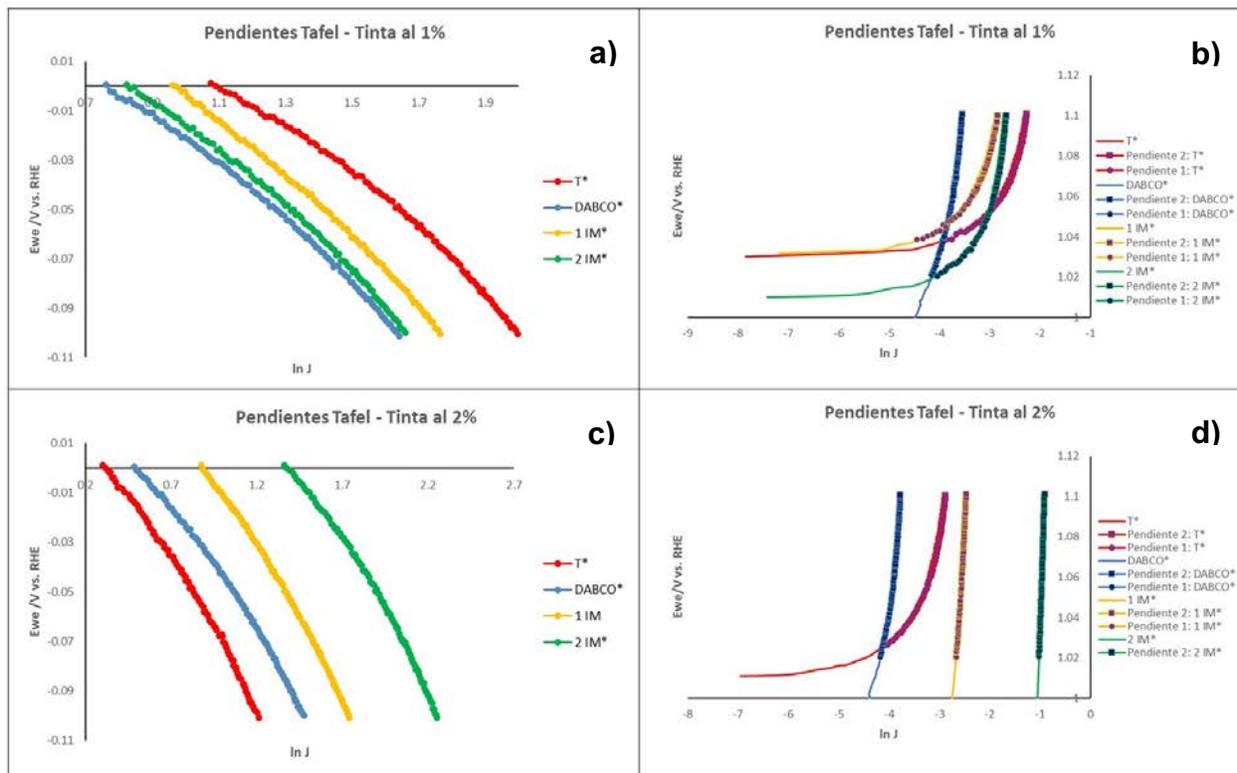
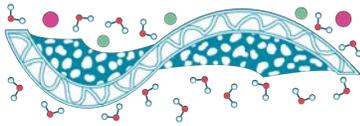
Las curvas de polarización para la REH con 1% p/p de carga de ionómero (Figura 1(a)), muestran que la tinta preparada con T\* tiene mayor actividad catalítica, ya que alcanza una densidad de corriente de  $-10 \text{ mA cm}^{-2}$  aplicando un potencial de  $-0.1596 \text{ V vs ERH}$ , las tintas preparadas con los otros precursores (1 IM\*, 2 IM\* y DABCO\*) alcanzan la densidad de corriente de  $-10 \text{ mA cm}^{-2}$  aplicando un potencial de aproximadamente  $-0.2270 \text{ V vs ERH}$  para la tinta del 1 IM\* y un potencial de  $-0.2453 \text{ V}$  y  $-0.2402 \text{ V vs ERH}$  en el caso de las tintas de 2 IM\* y DABCO\*, respectivamente. Sin embargo, cuando la carga de ionómero se incrementa al 2%, el comportamiento cambia, ya que la tinta preparada con 2 IM\* alcanza la densidad de corriente de  $-10 \text{ mA cm}^{-2}$  a  $-0.1097 \text{ V}$ , seguida de la tinta de 1 IM\*, DABCO\* y T\* (Figura 1(c)). En cuanto a la REO, se puede observar que la tinta preparada con DABCO\* al 1% muestra la mejor actividad catalítica, ya que alcanza la densidad de corriente de  $5 \text{ mA cm}^{-2}$  a  $2.0844 \text{ V vs ERH}$ , mientras que a una carga de ionómero del 2% la mejor actividad catalítica la exhibe la tinta a base de 2 IM\*. Es de destacar que la tinta a base de 2 IM\* muestra el mejor desempeño en ambas reacciones (REH y REO) a 2% de carga de ionómero.



**Figura 1.** Curvas de polarización de las tintas catalíticas preparadas con los ionómeros a base de PS modificada con diferentes agentes precursores de PS cuaternizada para: (a y c) REH y (b y d) REO con una carga del ionómero al 1% y 2% en peso. Solución de KOH 0.1 M saturado con  $N_2$  a temperatura ambiente, velocidad de barrido  $5 \text{ mV s}^{-1}$ .

Los cambios en el mecanismo de la REH y REO por efecto del ionómero en el desempeño del catalizador de Pt se estudiaron mediante el análisis Tafel. En la Figura 2 se muestran las pendientes Tafel para la REH, tomando un intervalo de potencial entre 0.0 V y -0.1 V, y para la REO, donde se tomó un intervalo de potencial de 1.0 V a 1.1 V. En el caso de la REO se obtuvieron dos pendientes Tafel, donde  $b_1$  (pendiente 1) es la pendiente menor y  $b_2$  (pendiente 2) es la pendiente mayor.

En la literatura, se han informado de los valores de las pendientes Tafel. En el caso de los electrocatalizadores de Pt soportados sobre carbono (Pt/C) presentan valores de pendiente Tafel de  $120 \text{ mV dec}^{-1}$ , en este trabajo se obtuvieron valores muy cercanos a las pendientes de los ionómeros de PS cuaternizadas con los diferentes agentes precursores en la reacción de cuaternización.

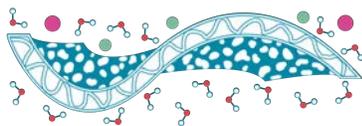


**Figura 2.** Pendientes Tafel de las tintas catalíticas preparadas con los ionómeros a base de PS modificada con diferentes agentes precursores de PS cuaternizada para: (a y c) REH y (b y d) REO con carga del ionómero al 1% y 2% en peso. Solución de KOH 0.1 M saturado con  $N_2$  a temperatura ambiente.

La REH (Figura 2a y 2c) se describe en dos pasos: la reducción de iones hidronio y la reducción de agua. El hecho de que los ionómeros presenten una pendiente Tafel de  $120 \text{ mV dec}^{-1}$  en la REH se atribuye a que la pendiente Tafel es dependiente del potencial y, a su vez, dependiente de la cobertura de hidrógeno adsorbido, es decir, que el paso determinante de la velocidad es el paso de Heyrovsky en la reducción de agua. Se ha reportado que el catalizador de Pt (111) exhibe una pendiente de entre  $140 \text{ mV}$  y  $150 \text{ mV}$  sin transición en las mismas condiciones (solución de KOH 0.1 M) (Shinagawa *et al.* 2015).

Para la REO se observaron dos valores de pendientes Tafel, pendientes reportadas en la literatura. Los valores bajos de la pendiente Tafel ( $30 \text{ mV dec}^{-1}$ ) están relacionados con una gran cantidad de sitios vacíos, mientras que pendientes Tafel de  $120 \text{ mV dec}^{-1}$  son atribuidas a especies adsorbidas en la etapa previa a la etapa determinante del proceso (RDS).

En la Tabla 1 se muestran los parámetros electroquímicos para cada ionómero en ambas reacciones.



**Tabla 1.** Parámetros electroquímicos para la REH y REO en las tintas preparadas con PS modificada con diferentes agentes precursores en la reacción de cuaternización a diferente carga de ionómero.

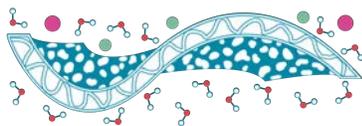
Ionómero	REH		REO		
	$E_{J=-10 \text{ mA cm}^{-2}}$ (V vs RHE)	Pend Tafel	$E_{J=5 \text{ mA cm}^{-2}}$ (V vs RHE)	Pend Tafel	
				$b_1$ (mV dec <sup>-1</sup> )	$b_2$ (mV dec <sup>-1</sup> )
T* 1%	-0.1596	110.8	2.1373	26.8	89.8
T* 2%	-0.3714	111.7	-	38.6	135.5
DABCO* 1%	-0.2402	115.0	2.0844	92.0	224.7
DABCO* 2%	-0.2645	101.9	2.0894	139.7	324.3
1 IM* 1%	-0.2270	123.7	2.1836	20.2	81.5
1 IM* 2%	-0.2187	117.2	2.0833	341.2	492.3
2 IM* 1%	-0.2453	119.9	2.1663	35.2	172.2
2 IM* 2%	-0.1097	114.7	1.9346	674.4	822.5

## Conclusiones

El ionómero es un constituyente de la triple fase (membrana – ionómero – catalizador) donde se produce la transferencia de electrones, aporta estabilidad mecánica al catalizador y al soporte, y evita obstruir los sitios activos de los catalizadores, por lo que desempeña un papel clave en el rendimiento de los electrolizadores AEM.

Para observar el efecto de los ionómeros a base de PS modificada con diferentes agentes precursores en la reacción de cuaternización, se evaluó el desempeño de un catalizador comercial de Pt/C y la carga del ionómero en la Reacción de Evolución de Hidrógeno y la Reacción de Evolución de Oxígeno, reacciones propias de un electrolizador de membrana de intercambio aniónico.

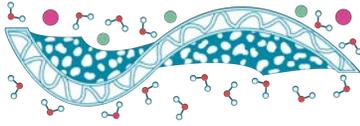
Se observó en ambas reacciones pendientes Tafel de 120 mV dec<sup>-1</sup>, las cuales están reportadas para un electrocatalizador a base de Pt/C. En la REH, la pendiente de 120 mV dec<sup>-1</sup> es atribuida al paso de Heyrovsky, el cual determina la velocidad con una alta cobertura de hidrógeno adsorbido. En la evaluación de la REO se observaron dos valores de pendientes Tafel, el valor bajo relacionado con una gran cantidad de sitios vacíos, mientras que la pendiente de 120 mV dec<sup>-1</sup> es atribuida a las especies adsorbidas en la etapa previa a RDS.



En cuanto a la actividad catalítica, para una carga de ionómero de 1% p/p, el mejor desempeño fue para la tinta de T\* para la REH y DABCO\* para REO. Con carga de ionómero del 2% p/p, el mejor desempeño fue para 2 IM\*, tanto para REH como REO.

## Referencias

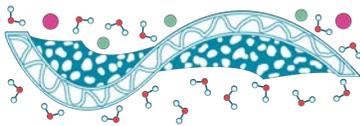
- Adhikari S., Pagels M. K., Yeob-Jeon J. and Bae C. (2020). *Ionomers for electrochemical energy conversion & storage technologies*, Polymer, Vol **211**, 123080, ISSN 0032-386.
- Fabrega E, Rendé B. (2020). *Desarrollo de un modelo de funcionamiento de electrolizadores alcalinos autopresurizados, para la optimización de su sistema de control*. Tesis para Máster Universitario para Ingeniería, Universitat Politècnica de Catalunya BarcelonaTECH.
- Hernández-Flores, A., Salazar-Gastélum, M.I., Pérez-Sicairos, S., Romero-Castañón, T., Flores-Hernández, J.R. (2021). *Preparation of membrane electrode assemblies for alkaline fuel cells: Effect of the ionomeric solution*. Materials Letters **303**, 130494.
- Rondán-Galán J. M., Pino-Lucena F. J. (2016). *Automatización, Operación y Caracterización de un Electrolizador AEM*. Tesis para Grado en Ingeniería de Tecnologías Industriales, Universidad de Sevilla.
- Shinagawa T., Garcia-Esparza A., Takanabe K. (2015). *Insight on Tafel slopes from a microkinetic analysis of aqueous electrocatalysis for energy conversion*. Sci. Reports **5**, 13801.



## TEMA 6.

# MEMBRANAS PARA BATERÍAS DE IONES (Li, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>) DE FLUJO, DE METAL-AIRE, ETC.



**R18**

## Membrana catiónica PAMPS-co-PGMA síntesis y caracterización

M.S. Correa Durán<sup>1</sup>, R.R. Sulub Sulub<sup>1</sup>, M.O. González Díaz<sup>1</sup>, M.J. Aguilar Vega<sup>1,\*</sup>

<sup>1</sup> Unidad de Materiales, Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C., Calle 43 No. 130, Chuburná de Hidalgo, C.P. 97205, Mérida Yucatán, México.

<sup>1\*</sup> E-mail: mjav@cicy.mx

**Palabras clave:** PAMPS-co-PGMA; membrana de intercambio catiónico; generación de energía.

### Introducción

Las membranas de intercambio catiónico (MIC) son una tecnología prometedora para la purificación de agua y la generación de energía, se pueden usar en procesos como la desalinización por ósmosis inversa, electrodiálisis inversa y producción de energía en celdas de combustible. Las MIC poseen grupos funcionales cargados negativamente (-SO<sup>-</sup>, -COO<sup>-</sup>, -PO<sub>2</sub><sup>-</sup>) en su estructura, las más empleadas son a base de ácido perfluorosulfónico, sin embargo, se consideran caras, relativamente permeables al hidrógeno y oxígeno, y a temperaturas mayores a 80 °C disminuyen sus propiedades mecánicas e hinchamiento (Savadogo, 2004). Con el objetivo de proponer nuevos materiales para MIC se sintetizó una membrana a partir del monómero sal sódica de ácido acrilamido 2-metilpropano sulfónico (AMPSNa), el cual ha sido empleado en la preparación de geles conductores de protones para dispositivos electrocrómicos (Ho *et al.*, 1994) ya que posee grupos ácidos sulfónicos en su estructura, y el comonómero metacrilato de glicidilo (GMA) el cual es muy empleado en la industria de las resinas, adhesivos y recubrimientos debido a la reactividad que le proporciona su anillo epóxido (Höhne, & Uhlmann, 2015). En este trabajo se presenta la caracterización de la estructura química del copolímero y las propiedades de hinchamiento (Q) y capacidad de intercambio iónico (IEC) de la membrana.

### Materiales y Métodos

El GMA fue purificado a través de una columna removedora de inhibidor y almacenado en refrigeración hasta su uso, todos los reactivos fueron adquiridos por Sigma-Aldrich.

La polimerización se realizó por radicales libres en solución. En un procedimiento típico, el monómero e iniciador se cargaron en un matraz Schlenk siguiendo una relación de [monómero]<sub>0</sub>:[iniciador]<sub>0</sub>=400:1 y una relación entre los monómeros [AMPSNa]:[GMA]=50:50. La síntesis se llevó a cabo empleando 2,2-Azobis(2-metilpropionitrilo) (AIBN al 12% en acetona) como iniciador y agua HPLC como disolvente en un baño de aceite a 80 °C durante 20 h (figura 1). La purificación del copolímero se realizó diluyendo el copolímero en agua HPLC para después precipitar en 2-propanol y ser secado a vacío a 40 °C por 24 h.

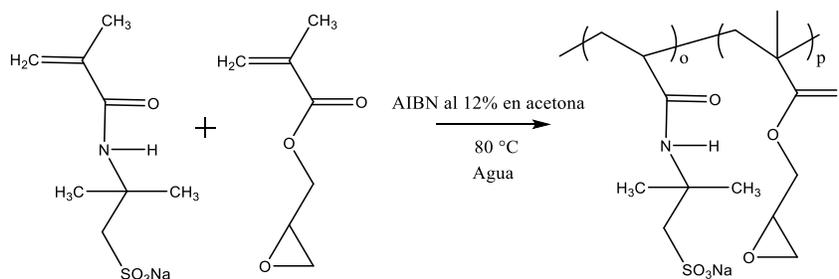
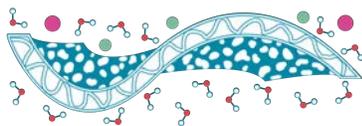


Figura 1. Síntesis de PAMPSNa-co-PGMA.

Las membranas PAMPSNa-co-PGMA se prepararon mediante la técnica de evaporación lenta de disolvente. Para ello se solubilizo 7% (peso/volumen) del copolímero en agua HPLC durante 24 h. Posteriormente la solución polimérica se filtró y vertió en un molde de teflón donde el disolvente se evaporo lentamente a 50 °C por 24 h. Para asegurar la eliminación del disolvente la membrana se secó a vacío a 60 °C durante 24 h.

## Resultados y Discusiones

A través de la espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier por la técnica de reflectancia total atenuada (FTIR-ATR) en el intervalo de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$  (figura 2) se identificaron las bandas de absorción correspondientes a los grupos funcionales (OH, C-H, C=O, N-H, C-O, S=O y C-O-O) presentes en el co-polímero PAMPS-co-PGMA.

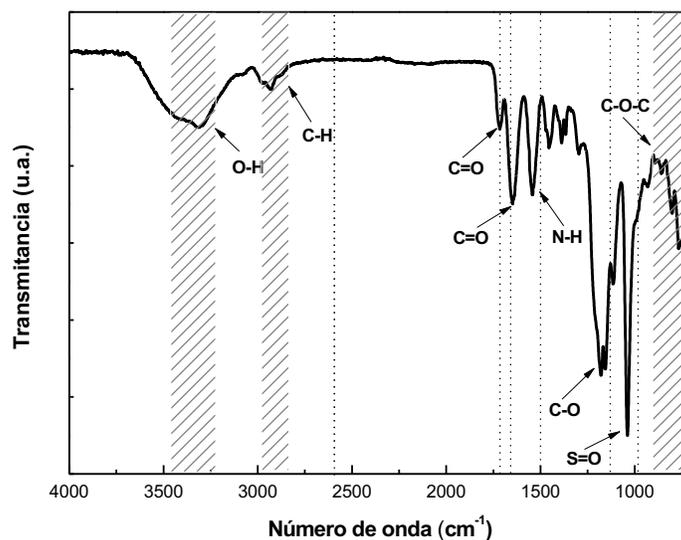
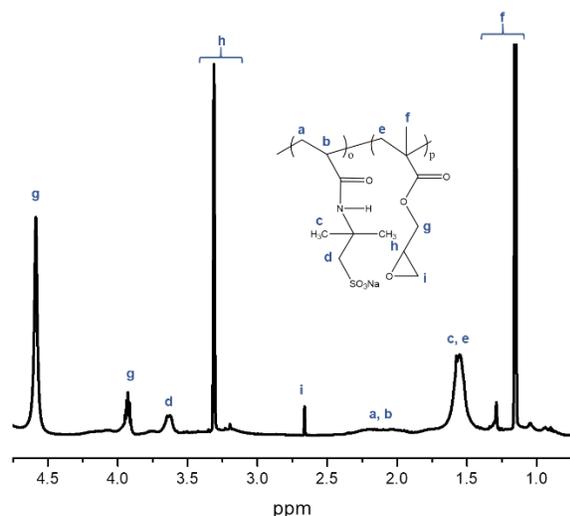
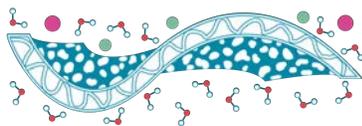


Figura 3. Espectro FTIR del copolímero PAMPSNa-co-PGMA

La estructura del copolímero PAMPS-co-PGMA se corroboró por resonancia magnética nuclear de protón ( $^1\text{H}$  RMN) empleando metanol- $d_4$  ( $\text{CD}_3\text{OD}$ ) como disolvente y tetrametilsilano (TMS) como estándar (figura 3).



**Figura 3.** Espectro de  $^1\text{H}$ -RMN de los copolímeros PAMPSNa-co-PGMA en  $\text{CD}_3\text{CD}$ .

La composición molar experimental de PAMPSNa se calculó empleando el espectro  $^1\text{H}$  RMN anterior y la siguiente ecuación:

$$\% \text{ Copolimerización}_{\text{PAMPS}} = \frac{2 \int d}{2(\int d + \int i)}$$

Dónde:  $\int d$  corresponde a la integración de la señal a 3.50 ppm atribuida a los protones del grupo metileno de PAMPSNa y  $\int i$  a la integración de la señal a 2.65 ppm correspondiente a los protones del grupo metileno de PGMA, multiplicando cada uno por su correspondiente número de protones.

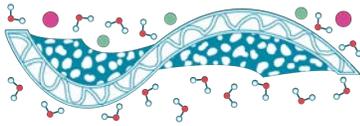
Las membranas elaboradas mediante la técnica de evaporación lenta de disolvente mostraron alta absorción de líquidos polares y poseen una capacidad teórica de intercambio iónico de 2.1812 mmol  $\text{H}^+$ /g de membrana adecuada para el tipo de aplicaciones de membrana iónica.

## Conclusiones

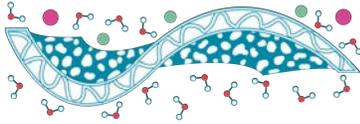
A partir del copolímero PAMPS-co-PGMA sintetizado a 80 °C durante 20 h, empleando AIBN al 12% en acetona, como iniciador, y agua HPLC, como disolvente, se prepararon membranas densas con alta absorción de agua y metanol que además demostraron tener una capacidad de intercambio iónico cercana al calculado teóricamente de acuerdo a su composición.

## Referencias

Höhne, S., & Uhlmann, P. (2015). *Synthesis of functional block copolymers and terpolymers containing polyglycidyl methacrylate blocks*. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, **53**(5), 675-684.

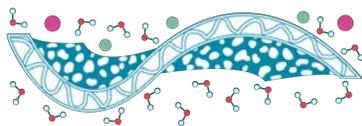


- K. C. Ho, T. G. Rukavina, and C. B. Greenberg. (1994). *Tungsten Oxide-Prussian Blue Electrochromic System Based on a Proton-Conducting Polymer Electrolyte*, *Journal of the Electrochemical Society*, vol. **141**, no. 8, pp. 2061-2067.
- O. Savadogo. (2004). *Emerging membranes for electrochemical systems: Part II. High temperature composite membranes for polymer electrolyte fuel cell (PEFC) applications*, *Journal of Power Sources*, **127**(1-2), 135-161.



## TEMA 7. SEPARACIÓN DE GAS



**R24**

## Hallazgos del efecto de grupos polares en membranas a partir de 6FDA para la separación de gases

M. López-Badillo<sup>1</sup>, J. A. Galicia-Aguilar<sup>1</sup>, M. A. García-Castro<sup>1</sup>, J. L. Varela-Caselis<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Facultad de Ingeniería Química, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, Avenida San Claudio y 18 Sur, Ciudad Universitaria, C.P. 72570, Puebla, Pue., México.

\*E-mail:maribel.lopezb@alumno.buap.mx

**Palabras clave:** membranas; separación de gases; poliimidas; permeabilidad; ácido diaminobenzoico

### Introducción

Las poliimidas (PIs) son ampliamente utilizadas para conformación de membranas densas útiles en la separación de gases, debido a su excelente estabilidad mecánica, química, y térmica, y su facilidad de procesamiento. Los monómeros utilizados en la síntesis de las PIs son la base para determinar la permeabilidad a un gas. Esto debido, a que los grupos funcionales específicos de los monómeros modifican propiedades como la densidad de empaquetamiento, la movilidad local de las cadenas poliméricas, entre otras. De esta forma las propiedades de separación de una PI pueden controlarse mediante la elección adecuada de los precursores, durante la síntesis. Dependiendo de los monómeros utilizados, los segmentos poliméricos desarrollan diferentes interacciones entre ellos. Dentro de este enfoque, un monómero ampliamente utilizado es el 4,4'-hexafluoropropiliden bis(p-fenilenoxi) dianilina (6FDA). Este anhídrido contribuye con alta permeabilidad en comparación con otros polímeros vítreos debido a sus grupos voluminosos fluorados que mejoran la solubilidad del polímero y crean un ambiente electrónico que favorece la selectividad a gases de bajo peso molecular (Liu, Liu, Qiu, & Koros, 2020). Por otro lado, la incorporación de grupos polares, como -COOH, aumentan la formación de enlaces de hidrógeno, permitiendo la densificación del empaquetamiento, con disminución de la permeabilidad y un aumento de la selectividad. Así, la adición de grupos polares es una alternativa para ajustar las propiedades de permeación.

En este trabajo de investigación se sintetizaron poliimidas utilizando 6FDA que se combinó con un diamino que aporta grupos polares de ácido carboxílico, en diferentes relaciones molares, permitiendo la formación de 5 estructuras. Estas poliimidas se caracterizaron, se conformaron como membranas planas densas. Dos formulaciones de las 5, se evaluaron a gases puros para determinar sus parámetros de transporte, el cálculo de su permeabilidad y selectividad.

### Materiales y Métodos

Los reactivos utilizados para la síntesis de las poliimidas fueron dianhídrido 4,4'-(hexafluoroisopropiliden) anhídrido diftálico (6FDA), 4,4'-hexafluoropropiliden bis(p-fenilenoxi) dianilina (6FPA) y 3,5-ácido diaminobenzoico (ADAB) para el grupo amino. Las relaciones molares para el grupo diamino 6FPA-ADAB fueron (1-0), (0.3-0.7), (0.5-0.5), (0.7-0.3) y (0-1), para las 5 estructuras propuestas: 6FDA-ADAB, coPI-37, coPI-55, coPI-73 y 6FDA-ADAB. Las formulaciones y su relación molar se muestran en la Figura 8.

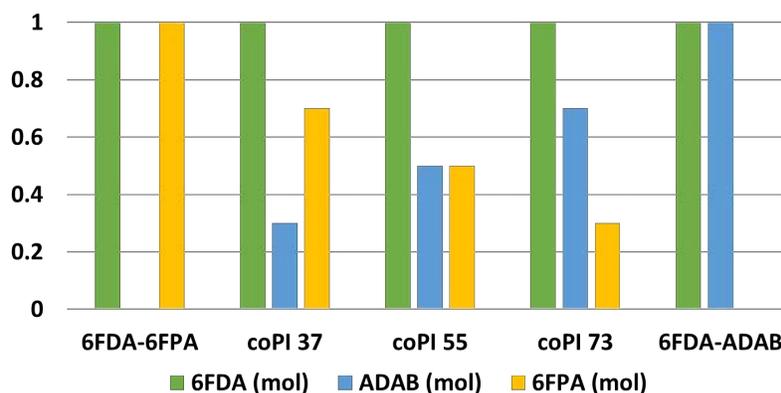
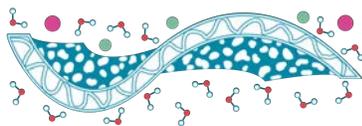


Figura 8. Relaciones molares de los monómeros

Se identificaron para las PIs los grupos funcionales por FTIR-ATR. Las PIs se conformaron como membranas con espesor de  $50 \pm 3 \mu\text{m}$ , por la técnica de evaporación controlada del disolvente. Como parte de la caracterización de las membranas se determinó su fracción de volumen libre (*FVL*) por el método de contribución de grupos de Bondi, la temperatura de transición vítrea (*Tg*) por calorimetría diferencial de barrido (*DSC*) y el espacio interplanar por difracción de Rx. Así mismo se realizaron experimentos de permeación a gases puros ( $\text{H}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{CH}_4$ , y  $\text{CO}_2$ ) para las membranas 6FDA-6FPA y coPI 37. en un módulo de permeación isocórico con presión de alimentación de 2 atm y a  $35^\circ\text{C}$ . Se utilizó el método de tiempo de retardo para establecer los valores de permeabilidad entre 4 y  $8\theta$ . También se determinaron los coeficientes de transporte para cada gas, solubilidad y difusividad, y la selectividad ideal para diferentes pares de gases de interés para la formulación coPI-37.

## Resultados y Discusiones

La formación de la poliimida se confirmó mediante la identificación de los grupos funcionales en FTIR-ATR. Los espectros de FTIR-ATR se muestran en la Figura 9. En los espectros se puede identificar, para todas las PIs, el grupo funcional imida con vibraciones en  $1790 \text{ cm}^{-1}$  y  $1710 \text{ cm}^{-1}$  para estiramiento asimétrico y simétrico del enlace  $\text{C}=\text{O}$ , en  $1350 \text{ cm}^{-1}$  estiramiento del enlace  $\text{C}-\text{N}$  y en  $720 \text{ cm}^{-1}$  la deformación del anillo ( $\text{OC}-\text{N}-\text{CO}$ ).

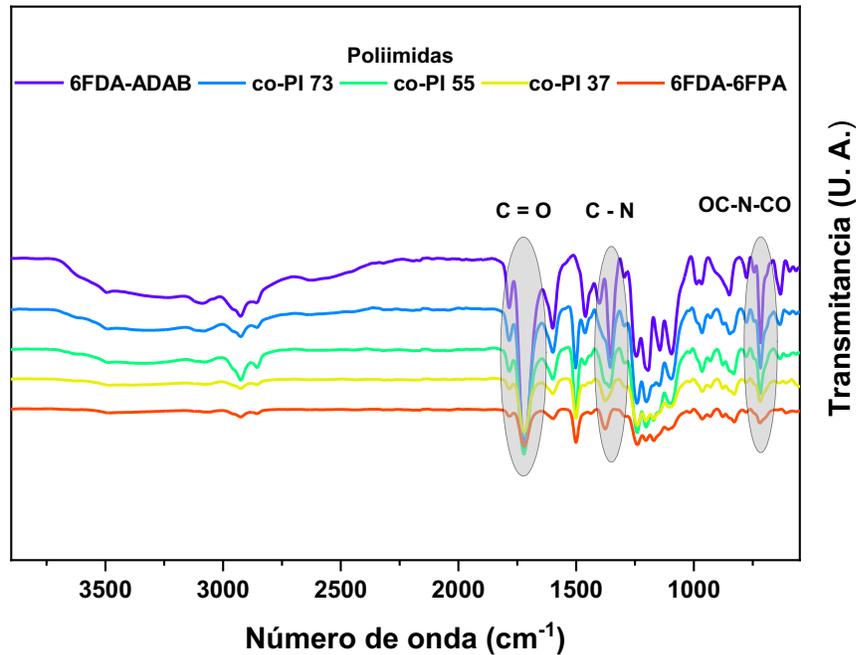
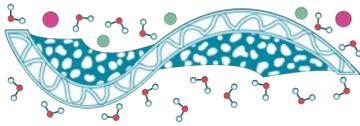


Figura 9. Espectro IR para las PI en estudio

Las PI se conformaron como membranas planas densas a partir de la técnica de evaporación del disolvente. Las membranas ya formadas se muestran en la Figura 10 y se puede observar que son translúcidas y que su color se oscurece con el incremento de ADAB. Esta tendencia en el color debido al ADAB posteriormente se discute cuantitativamente con valores de  $T_g$  y  $FVL$ .

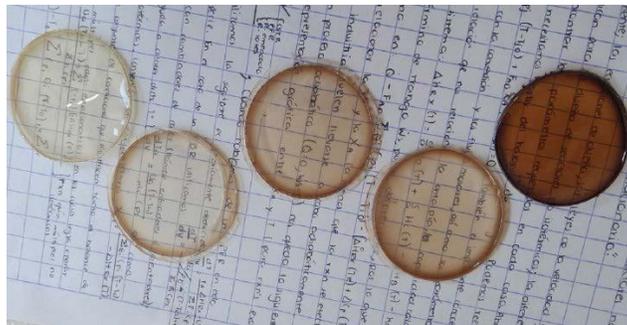
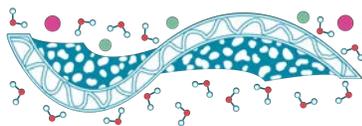


Figura 10. PI conformadas como membranas planas

En la Tabla 5 se presentan las propiedades para las 5 poliimidas, a saber, temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ), fracción de volumen libre ( $FVL$ ) y *espacio-d*. Debido a que las PI vítreas son polímeros amorfos que exhiben una  $T_g$ , la cual marca el límite entre el estado rígido y el estado elástico del polímero, y está directamente relacionada con su estructura (Singh, 2005). Las PI sintetizadas presentan valores de  $T_g$  entre 235 y 305 °C, esta diferencia refleja diferentes niveles en la restricción de la movilidad intra-segmental, debido a que los enlaces de hidrógeno



intermoleculares generados por los grupos-COOH restringen los movimientos de las cadenas haciendo que la  $T_g$  aumente.

El volumen libre es el espacio disponible para el movimiento de las cadenas, su fracción se calculó por el método de contribución de grupos de Bondi, tomando en cuenta la relación molar entre los monómeros diaminos. Los valores de  $FVL$  para las membranas se obtuvieron en el intervalo de 0.139-0.173. Estos valores se encuentran dentro de los reportados para una amplia variedad de polímeros vítreos, entre 0.11 y 0.23 ( Budd, McKeownb , & Fritsch, 2005). Los valores de  $FVL$  para las formulaciones que incluyen ADAB disminuyen en más de la mitad, con respecto a 6FDA-6FPA. Esa marcada disminución indica que ha aumentado el empaquetamiento entre las cadenas poliméricas en todos los casos y en función de la cantidad de ADAB. Por otra parte, la muestra 6FDA-6FPA presenta un valor de 5.44 Å para el *espaciamento-d*. Para las demás formulaciones, esta propiedad desciende en función de la concentración de ADAB (5.41- 4.93Å), lo que indica un aumento en la densidad de empaquetamiento, y se asocia a la generación de enlaces de hidrógeno intermoleculares entre grupos -COOH.

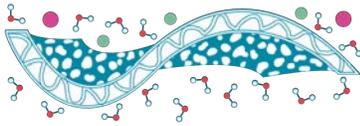
Tabla 5. Propiedades de las PIs

Políimida	ADAB	Temperatura de transición vítrea, $T_g$ (° C)	$T_g$	Fracción de volumen libre, FVL	FVL	Espacio-d (Å)	Espacio-d
6FDA-ADAB	↑	304	↑	0.139	↓	4.93	↑
coPI-73		285		0.151		5.33	
coPI-55		284		0.159		5.37	
coPI-37		273		0.166		4.41	
6FDA-6FPA		235		0.173		5.44	

En la

Figura 11 se muestran las permeabilidades a gases puros para las dos PI evaluadas, co-PI 37, 6FDA-6FPA y se incluye valores para 6FDA-ADAB (Park, Kim, So, Moon, & Lee, 2003) reportados en la literatura a las mismas condiciones de presión y temperatura como un comparativo. Los valores de permeabilidad para 6FDA-6FPA van desde 0.412 y hasta 34 Ba para los diferentes gases. Estos valores son relativamente bajos, ya que se ha reportado permeabilidades para polímeros a base de 6FDA entre 0.1 y 800 Ba (Park, Kim, So, Moon, & Lee, 2003) (Qiu , Xu, Chen , Paul, & Koros, 2013). Esto es debido a la existencia de los grupos -CF<sub>3</sub> en la estructura que permiten mayor densidad de empaquetamiento de las cadenas poliméricas disminuyendo el volumen libre accesible (Mokri, Oh, Mukhtar, & Chew, 2017). Esto último es corroborado por los valores de *espacio-d* (más alto) y  $T_g$  (más bajo).

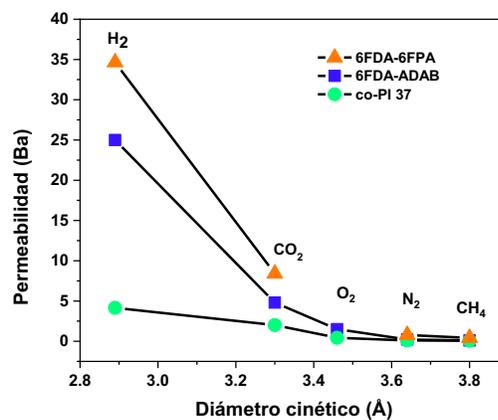
Los valores de permeabilidad para la 6FDA-ADAB son menores a los de 6FDA-6FPA, entre 0.1 y 25 Ba, comportamiento posiblemente debido al grupo polar (-COOH) del ADAB que modifica la estructura, al aumentar la formación de enlaces de hidrógeno. Esto permite que las fuerzas cohesivas entre moléculas sean más fuertes, aumentando la densidad de empaquetamiento entre ellas (Chen, Tien-Binh, Kaliaguine , & Rodríguez, 2017). En la formulación co-PI 37, existen tanto grupos -COOH debido al ADAB como CF<sub>3</sub> debidos al 6FPA. Cuando estos grupos se encuentran presentes en la formulación de la membrana se reduce la cantidad de espacio disponible



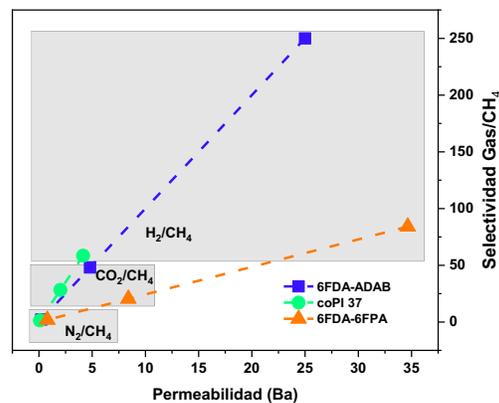
e interconectado para el paso del gas, como indican los resultados de  $FVL$ ,  $Tg$  y  $distancia\ d$ . De esta manera, la permeabilidad reportada es menor en comparación con las otras formulaciones.

En la

**Figura 12** se representan las selectividades gas/ $CH_4$  en función de la permeabilidad de los gases para las PIs 6FDA-ADAB, co-PI 37 y 6FDA-6FPA. Se identificó que las selectividades se presentan en el siguiente orden  $\alpha_{(H_2/CH_4)} < \alpha_{(CO_2/CH_4)} < \alpha_{(N_2/CH_4)}$ . El par  $H_2/CH_4$  exhibe alta selectividad y permeabilidad, en cambio el par  $CO_2/CH_4$  presenta alta selectividad con una moderada permeabilidad. Amplios valores de permeabilidad y selectividad permiten garantizar alta pureza de los productos a recuperar y gran productividad de permeación con menor área de membrana, respectivamente.

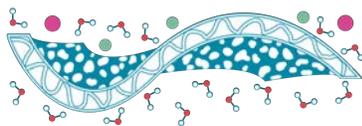


**Figura 11.** Permeabilidades a gases puros



**Figura 12.** Permsselectividades

Los valores de solubilidad ( $S$ ), difusividad ( $D$ ) y permeabilidad ( $P$ ) para la poliimida coPI-37 se muestran en la Tabla 6. Los valores para  $S$  incrementan con aumento del diámetro cinético del gas penetrante, a excepción del  $CO_2$  que no ajusta a esta tendencia. El comportamiento altamente soluble del  $CO_2$  se debe a su gran afinidad con el polímero y su alta condensabilidad. En la mayoría



de los polímeros vítreos, el CO<sub>2</sub> es más soluble que CH<sub>4</sub>, O<sub>2</sub> y N<sub>2</sub>. En cambio, los valores de *D* crecen con el incremento del diámetro cinético, a excepción del CO<sub>2</sub> que se desvía de la tendencia. Este comportamiento atípico se debe a la condensabilidad del CO<sub>2</sub> en la estructura del polímero, saturándola por sorción, lo que retarda el paso del gas a través de la membrana. Los valores de *P*, para co-PI 37, se reportan entre 0.1 y 4.15 Ba. En esta estructura se tiene la presencia de grupos CF<sub>3</sub> y -COOH que interactúan creando fuerzas cohesivas más efectivas ( Sanaeepur , y otros, 2019), aumentando la densidad de empaquetamiento y haciendo que los valores de permeabilidad sean menores a los 6FDA-6FPA. Sin embargo, los valores de selectividad CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> y O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> aumentaron en 50 % con respecto a los medios para 6FDA-6FPA.

Tabla 6. Valores de solubilidad, difusividad y permeabilidad para membrana co-PI 37 y 6FDA-6FPA

Gas	Diámetro cinético (Å)	co-PI 37			6FDA-6FPA
		<i>S</i> (10E3) (cm <sup>3</sup> (STP)/cm <sup>3</sup> cmHg)	<i>D</i> (10E8) (cm <sup>2</sup> /s)	<i>P</i> (Barrer)	<i>P</i> (Barrer)
H <sub>2</sub>	2.89	0.56	74.60	4.151	34.65
CO <sub>2</sub>	3.30	18.38	1.10	2.013	8.4
O <sub>2</sub>	3.46	1.38	3.16	0.435	-
N <sub>2</sub>	3.64	1.54	1.74	0.100	0.78
CH <sub>4</sub>	3.80	2.25	0.32	0.071	0.412

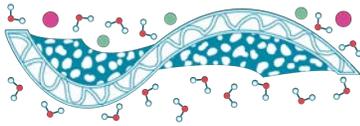
Mediciones realizadas a 35 °C y 2 atm Barrer= 10<sup>-10</sup>cm<sup>3</sup>(STP) cm/cm<sup>2</sup> s cmHg

## Conclusiones

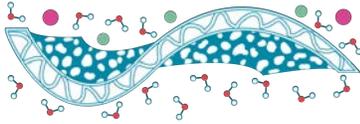
A partir de adición de grupos polares de ácido carboxílico (-COOH), en diferentes relaciones molares en la estructura de las PIs, es posible modificar la *Tg*, *FVL* y distancia interplanar. Así mismo, la permeabilidad disminuye cuando la cantidad de grupos -COOH aumenta y la selectividad incrementa. Los valores de los coeficientes de transporte de las membranas sintetizadas reportan tendencias congruentes con la cantidad de grupos de ácido carboxílico incorporado a la formulación.

## Referencias

- Budd, P., McKeownb , N., & Fritsch, D. (2005). Free volume and intrinsic microporosity in polymers. *Journal of Materials Chemistry*.
- Sanaeepur , H., Amooghina , A., Bandehali, S., Moghadassia, A., Matsuurab, T., & Van der Bruggen, B. (2019). Polyimides in membrane gas separation: Monomer’s molecular design and structural engineering. *Progress in Polymer Science*, 91, 80-125.
- Chen, X., Tien-Binh, N., Kaliaguine , S., & Rodríguez, D. (2017). Chapter 1 Polyimide Membranes for Gas Separation: Synthesis, Processing and Properties. In *Polyimide membranes for gas separation: synthesis, applications and research* (p. 162). New York: Nova Science Publishers, Inc.

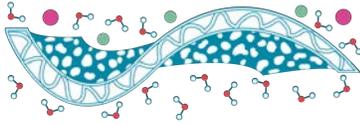


- Liu, Z., Liu, Y., Qiu, W., & Koros, W. (2020). Molecularly Engineered 6FDA-based Polyimide Membranes for Sour Natural Gas Separation. *Angewandte Chemie International Edition*. doi:10.1002/anie.202003910
- Mokri, N., Oh, P., Mukhtar, H., & Chew, T. (2017). Synthesis of high molecular weight polyimide consisting hexafluoroisopropylidene moiety for gas separation. *Journal of Mechanical Engineering and Sciences*, 11.
- Park, S.-H., Kim, K.-J., So, W.-W., Moon, S.-J., & Lee, S.-B. (2003). Gas separation properties of 6FDA-based polyimide membranes with a polar group. *Macromolecular Research*, 11(3), 157-162.
- Qiu, W., Xu, L., Chen, C.-C., Paul, D., & Koros, W. (2013). Gas separation performance of 6FDA-based polyimides with different chemical structures. *Polymer*, 54, 6226-6235.
- Singh, R. (2005). Chapter 1 - Introduction to membrane technology. In *Hybrid Membrane Systems for Water Purification*. Colorado Springs, USA: Elsevier.

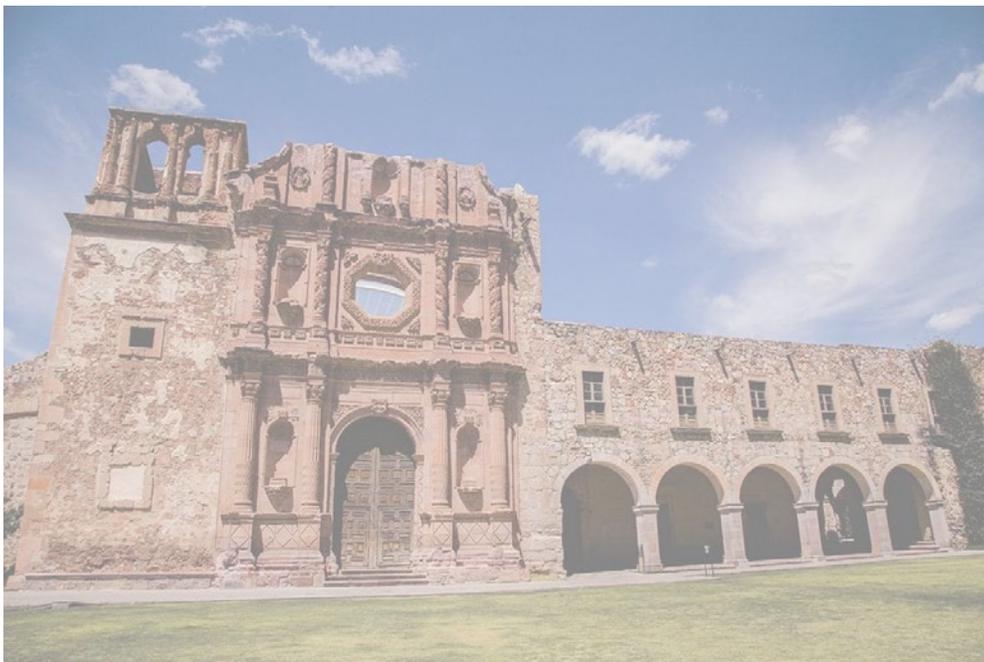


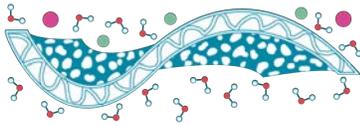
## TEMA 8. MODELAMIENTO Y SIMULACIÓN





## TEMA 9. MEMBRANAS PARA CELDAS DE COMBUSTIBLE





R19

## Evaluación de membranas S-PEEK modificadas con ZrO<sub>2</sub>-PWA en celda PEMFC

J. L. Pineda<sup>1</sup>, P. Hernández-Muñoz<sup>3</sup>, A. U. Chávez-Ramírez<sup>2</sup>, L. G. Arriaga<sup>2</sup>, J. Ledesma-García<sup>3</sup>, S. Rivas<sup>3\*</sup>

<sup>1</sup> Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del IPN campus Querétaro, Querétaro, C. P. 76230, México.

<sup>2</sup> Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica, 76703 Querétaro, México.

<sup>3</sup> División de Investigación y Posgrado, Facultad de Ingeniería, Universidad Autónoma de Querétaro, 76010 Querétaro, México.

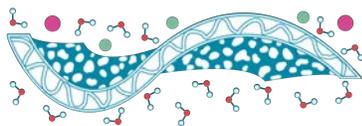
\* E-mail: sandra.virginia.rivas@uaq.edu.mx

**Palabras clave:** S-PEEK; PEMFC; membrana compósita.

### Introducción

Ante la actual crisis energética y la necesidad de cambiar hacia formas de generación de energía más amigables con el medio ambiente, las celdas de combustible son una alternativa que sigue generando interés. Dentro de una amplia variedad, las que más atraen la atención son las celdas de baja temperatura como las de hidrógeno (PEMFC, por sus siglas en inglés), pues la mayor demanda es para sistemas móviles que actualmente utilizan baterías de litio, con la correspondiente dependencia de los países con reservas probadas (*Lithium facts*, s. f.). Por lo anterior, el hidrógeno es aún considerado como el vector que permitirá hacer la transición energética (Møller et al., 2017; Noussan et al., 2020), no obstante, no se ha logrado un uso masivo pues sigue habiendo problemas a resolver en cuanto a su generación, almacenamiento y distribución (Hassan et al., 2021; Sdanghi et al., 2019).

El desempeño de una celda de combustible (PEMFC) está influenciado de manera importante por las propiedades de la membrana y su capacidad de mantenerlas en distintas condiciones de operación. En la búsqueda de una membrana competitiva con la comercialmente disponible (Nafion<sup>®</sup>), se han evaluado distintos polímeros, así como el uso de modificadores con el objetivo de mejorar su desempeño en condiciones de baja humedad relativa (Zhang et al., 2012). Existe además la necesidad de operar las celdas PEMFC a temperaturas mayores a 80 °C, en particular para disminuir la adsorción de CO sobre platino utilizado como electrocatalizador (Bose et al., 2011). El CO puede estar presente en el hidrógeno obtenido por reformado de hidrocarburos, forma en la que se produce mayoritariamente a nivel mundial (*Global Hydrogen Review 2021*, s. f.). Entre los polímeros que se han estudiado como sustitutos del Nafion<sup>®</sup> para PEMFC y DMFC (Direct Methanol Fuel Cell) se encuentra la polieter-eter cetona sulfonada (S-PEEK), como una de las opciones con mayor potencial debido a su bajo costo y la posibilidad de mejorar su conductividad protónica y propiedades mecánicas mediante la adición de nanomateriales modificadores (Carbone et al., 2008; Erce Şengül et al., 2009; Iulianelli & Basile, 2012). Las propiedades de la membrana SPEEK modificada no sólo están influenciadas por su grado de sulfonación si no por las características ácido-base del modificador utilizado (Aricò, 2003). Entre los modificadores más estudiados están los óxidos de Si, Zr y Ti, además de heteropoliácidos. Los heteropoliácidos han



sido de interés por su capacidad para conducir protones (Kourasi et al., 2014), sin embargo, estos deben ser soportados o anclados en otro material pues tienden a ser altamente solubles en agua. En este trabajo se presenta la evaluación en PEMFC de membranas de polieter eter cetona sulfonada (S-PEEK) modificadas con  $ZrO_2$ ,  $ZrO_2$ -PWA y PWA (ácido fosfotúngstico).

## Materiales y Métodos

### *Síntesis de $ZrO_2$ y $ZrO_2$ -PWA*

La síntesis del  $ZrO_2$  se realizó por el método sol-gel a pH ácido (Aguilar-Vallejo et al., 2019) con ácido nítrico 5 mM. Como precursor se utilizó propóxido de zirconio (ZrPr, Sigma-Aldrich) al 70% en peso en solución de 1-propanol. El polvo resultante se calcinó por 2 horas a 500 °C con una rampa de 2°C/h. El  $ZrO_2$ -PWA in-situ se preparó agregando el PWA al ZrPr previo a la síntesis del óxido (30:70 en peso).

### *Sulfonación de PEEK*

Para preparar la S-PEEK (polieter-eter cetona sulfonada) se vertió ácido sulfúrico concentrado en un matraz de 250 ml y se fue agregando la PEEK (Vitrex®) hasta tener una relación 1:20 (peso/volumen). Este proceso se realizó en agitación constante hasta que la PEEK se ha disuelto completamente. Esta mezcla se calentó hasta 35 °C y se mantuvo en agitación durante 4 horas. Para detener la reacción, la S-PEEK se vierte lentamente en un recipiente con agua desionizada fría (4 °C), este proceso se realiza manteniendo agitación mecánica por 24 horas. El polímero resultante es filtrado y lavado con agua desionizada hasta obtener un pH mayor a 6. Finalmente se sometió a secado a 80 °C por 24 horas y a 120 °C por 2 horas.

### *Síntesis de membranas S-PEEK y S-PEEK compósita*

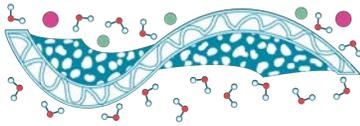
Las membranas S-PEEK con y sin modificador se sintetizaron por el método de casting (Carbone et al., 2006, 2008). Se disolvió el polímero S-PEEK con dimetilformamida (DMF) en una relación S-PEEK/solvente de 1:9 (% wt). Esta solución se calentó hasta 80 °C y se vertió sobre un vidrio templado previamente acondicionado a 50 °C, la aplicación del polímero se realizó utilizando un filmógrafo (Elcometer® 4340). La película permaneció a 90 °C durante 24 horas para evaporar el solvente, finalmente se separó del vidrio y se lavó con agua desionizada. Las membranas compósitas se prepararon agregando el compuesto inorgánico después de haber disuelto el polímero en DMF, en relación S-PEEK:modificador 90:10 (wt%), excepto para el PWA que se agregó en una relación 30:70 respecto al S-PEEK.

Las membranas preparadas se activaron químicamente por inmersión durante una hora en una disolución de  $H_2SO_4$  0.5 M a 70 °C y posterior lavado durante una hora en agua desionizada a 60 °C.

### *Caracterización fisicoquímica*

#### *Compuestos modificadores.*

Las propiedades texturales de los compuestos modificadores se analizaron mediante isotermas de adsorción-desorción de  $N_2$  a 77 K utilizando el equipo S-BET Autosorb iQ2 de Quantachrome®. El área superficial de las muestras se obtuvo mediante el análisis de Brunauer-Emmett-Teller (BET). Los compuestos también se caracterizaron por Difracción de Rayos-X utilizando un



Difractómetro de Rayos-X de polvos D8 Advance de Bruker®. Se realizó un barrido de los ángulos de Bragg  $2\theta$  desde  $5^\circ$  hasta  $100^\circ$ , con una fuente de radiación de  $\text{Cu K}\alpha$ .

*Membranas: Capacidad de intercambio iónico, grado de sulfonación, conductividad protónica, retención de humedad e hinchamiento.*

La capacidad de intercambio iónico y el grado de sulfonación se determinaron mediante titulación ácido-base. La membrana se sumergió en una solución de  $\text{HCl}$  1 M durante 20 horas, seguido de un secado a  $80^\circ\text{C}$ . Se obtuvo el peso seco de la membrana. Después, se dejó en una solución de  $\text{NaCl}$  2 M bajo agitación por 20 horas. Como titulante se utilizó una solución de  $\text{NaOH}$  0.005 M. La capacidad de intercambio iónico se calculó mediante la ecuación:

$$IEC = \frac{V_{\text{NaOH}} \cdot M}{m_{\text{seco}}} \quad (1)$$

donde  $V_{\text{NaOH}}$  es el volumen de titulante agregado hasta haber llegado al punto de equivalencia;  $M$  es la concentración molar del titulante,  $m_{\text{seco}}$  es el peso de la membrana e  $IEC$  ( $\text{SO}_3\text{H}$  meq/g) es la capacidad de intercambio iónico, por sus siglas en inglés (Ionic Exchange Capacity).

El grado de sulfonación se calculó con la siguiente ecuación:

$$GS = \frac{M_{w,p} \cdot IEC}{1 - M_{w,f} \cdot IEC} \quad (2)$$

donde  $M_{w,p}$  es el peso molecular del polímero sin sulfonar ( $288.29 \text{ g mol}^{-1}$ ),  $M_{w,f}$  es el peso molecular del grupo funcional sulfónico ( $-\text{SO}_3\text{H}$ ;  $81.06 \text{ g mol}^{-1}$ ) (Roelofs, 2010).

Para las pruebas de retención de humedad e hinchamiento, primero se realizó un secado de las membranas en el horno de vacío a  $80^\circ\text{C}$  por 2 horas. Posteriormente, se hicieron mediciones del espesor, área y peso de cada una de las membranas. En seguida se sumergieron en agua desionizada a la temperatura de interés por 2 horas y se volvieron a medir las dimensiones antes mencionadas (Rico-Zavala et al., 2020).

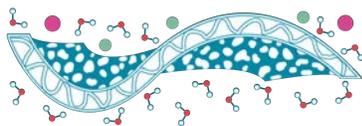
### **Caracterización electroquímica.**

#### *Conductividad protónica*

La conductividad protónica se midió en la celda de conductividad BT-115 de Scribner Associates® acoplada a una PEMFC de Electrochem®, las condiciones de flujo de hidrógeno, humedad relativa y temperatura se controlaron mediante la estación de pruebas PSCompuCell de Electrochem® (Erce Şengül et al., 2009).

#### **Pruebas en Celda PEM**

El ensamble membrana electrodo (MEA) se preparó por el método de cold-pressing. La tinta electrocatalítica se depositó sobre difusores Sigracet® 35BC por el método de cold-spray. La tinta consistió en una mezcla Pt/C (20%) E-TEEK y Nafion en solución 5 % a una razón de 67:33 en peso. Para la evaluación se utilizó una celda PEM de Electrochem® de  $5 \text{ cm}^2$  y una estación de pruebas PSCompuCell de Electrochem® en conjunto con un Potenciostato/Galvanostato PGSTAT 302 y Booster 20A, ambos de AUTOLAB®. Se establecieron flujos de hidrógeno y oxígeno de



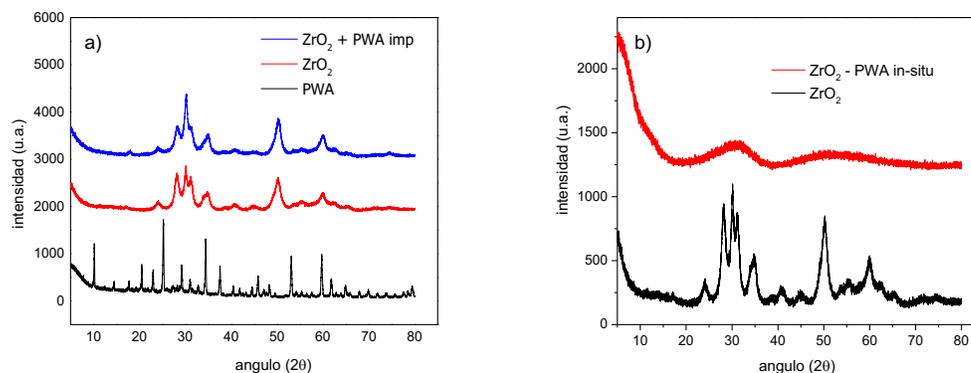
120 y 130 ml/min respectivamente a 15 psi, a 50 % RH y temperaturas de 30 y 80°C. La secuencia experimental consistió en curvas de descarga (voltamperometría lineal) desde el potencial de circuito abierto hasta 0.2 V a 50 mV/s. Espectroscopía de impedancia electroquímica a circuito abierto con una frecuencia de 100 KHz a 0.1 Hz, manteniendo una amplitud de onda de 10 mV para determinar la resistencia del ensamble membrana electrodo.

## Resultados y Discusiones

### *Caracterización fisicoquímica*

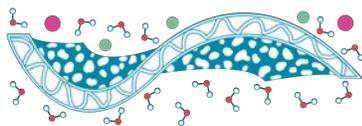
### Compuestos modificadores

En la Figura 13 se muestran los patrones de difracción de rayos X de los modificadores sintetizados. Para el  $ZrO_2$ , los picos de media intensidad observados en  $2\theta = 28.21^\circ$  y  $31.45^\circ$  corresponden a una fase monoclinica para los planos ( $\bar{1}11$ ) y (111) respectivamente, mientras que el pico en  $30.25^\circ$  corresponde a la fase tetragonal (Hernawan et al., 2011). En el rango de 400-600°C comienza a ocurrir una transición de fase tetragonal a monoclinica (Rifki Septawendar et al., 2011), por lo que en las condiciones de síntesis aplicadas en este trabajo, es posible tener ambas fases presentes. El patrón de difracción del PWA corresponde a lo reportado (Chen & Bai, 2013). No se aprecian cambios significativos en el  $ZrO_2$  impregnado con PWA (Figura 13a), sin embargo, cuando el ácido fosfotúngstico se agrega al ZrPr el resultado es una estructura amorfa ( $ZrO_2$ -PWA in-situ) como se muestra en la Figura 13b, con presencia de fase tetragonal ( $30^\circ$ ).



**Figura 13.** a)  $ZrO_2$  sintetizado por sol-gel, PWA y  $ZrO_2$ -PWA por impregnación en  $H_2O_2$ . b)  $ZrO_2$  y  $ZrO_2$  - PWA in-situ.

El análisis de propiedades texturales por adsorción y desorción de nitrógeno se muestra en la Tabla 7. La impregnación de PWA en el  $ZrO_2$  conduce a la disminución de casi un 25 % del área superficial. Por otro lado, se observó una reducción de hasta un 83.5 % del área superficial cuando el PWA se agregó al ZrPr. Esto sugiere que la presencia del PWA modificó el pH. En estudios previos se ha reportado que la acidez tiende a reducir el área superficial en la síntesis de  $ZrO_2$  por el método de sol-gel (Chuah et al., 2000; Deshmane & Adewuyi, 2012).



**Tabla 7.** Propiedades texturales de los compuestos modificadores de la membrana S-PEEK.

Parámetro	ZrO <sub>2</sub>	ZrO <sub>2</sub> -PWA imp H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	ZrO <sub>2</sub> -PWA in-situ
Área superficial (m <sup>2</sup> /g)	98.578	74.472	17.209
Volumen de poro (cc/g)	0.064	0.062	0.11
Radio de poro (Angstrom)	15.289	2.190	17.014

### Membranas compósitas

Se determinó que se alcanzó un grado de sulfonación de la PEEK de un 64.28 % y una correspondiente IEC de 1.88 meq/g. Aunque un grado de sulfonación mayor implica mayor capacidad de intercambio protónico (IEC), este también afecta de manera negativa a las propiedades mecánicas de la membrana e incrementa su solubilidad. En cuanto a la retención de humedad, se determinó a 30 °C la siguiente tendencia de menor a mayor S-PEEK +PWA (12.33%), S-PEEK (18.45%), S-PEEK+ZrO<sub>2</sub> (53.22%) y S-PEEK+ZrO<sub>2</sub>-PWA (in-situ) (106 %). Ninguna mostró cambios importantes en sus dimensiones. A 70 °C, todas se mantienen con retención de alrededor del 30 %, excepto la S-PEEK con un valor de 97.56 %. Se ha reportado que al modificar membranas S-PEEK con ZrO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub> o TiO<sub>2</sub>, aquellas que incorporan ZrO<sub>2</sub> presentan mayor retención de humedad (Jalani, 2006).

### Desempeño en celda de combustible de hidrógeno.

En la Figura 14 se muestran las curvas de polarización y de potencia de las membranas compósitas comparadas con una membrana Nafion<sup>®</sup>, preparada también por casting. Las membranas S-PEEK+ZrO<sub>2</sub> y S-PEEK + ZrO<sub>2</sub>-PWA -imp se descartaron debido a su baja conductividad, la cual puede atribuirse a una mala dispersión del modificador (Du et al., 2012) o a un exceso del mismo. En las condiciones evaluadas, las membranas S-PEEK presentan un desempeño inferior al Nafion<sup>®</sup>, lo cual podría deberse al exceso de moléculas de agua retenidas por las membranas S-PEEK.

Al incrementar la temperatura de operación hasta 80 °C y manteniendo 50 % de humedad relativa (Figura 15), solamente la membrana S-PEEK+PWA fue competitiva con el Nafion<sup>®</sup>, logrando duplicar la densidad de corriente respecto al Nafion<sup>®</sup> y a la obtenida a 30 °C. A 30 °C la densidad de corriente alcanzada por la membrana Nafion fue de 0.57 A/cm<sup>2</sup>, mientras que a 80 °C esta se redujo hasta 0.107 A/cm<sup>2</sup> y la de la S-PEEK fue de 0.24 A/cm<sup>2</sup>. Según lo reportado por Zaidi (Zaidi et al., 2000), por encima de los 80 °C la conductividad de las S-PEEK comienza a decaer dependiendo del grado de sulfonación del polímero, la incorporación de un heteropoliácido incrementa la temperatura en la que la S-PEEK puede mantener su conductividad, en nuestro caso la inclusión del ZrO<sub>2</sub> por sí solo no mejora las propiedades de la membrana e incluso es posible que la carga haya sido demasiado alta.

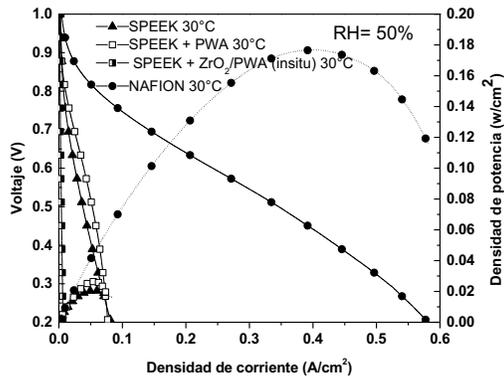
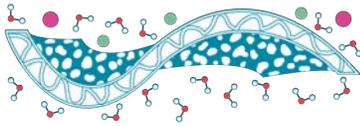


Figura 14. Curvas de polarización y densidad de potencia.  $P_c = P_a = 15$  psi, a  $30\text{ }^\circ\text{C}$  y  $50\%$  HR.  $50\text{ mV/s}$

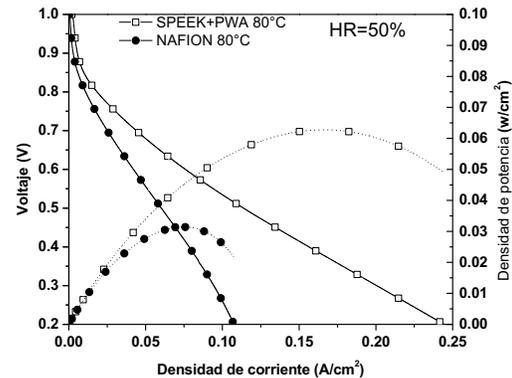


Figura 15. Curvas de polarización y densidad de corriente de Nafion vs SPEEK+ PWA.  $P_c = P_a = 15$  psi a  $80\text{ }^\circ\text{C}$  y  $50\%$  HR.  $50\text{ mV/s}$

En la Tabla 8 se muestran los valores de resistencia óhmica a  $30\text{ }^\circ\text{C}$ , obtenidos mediante impedancia electroquímica. La membrana modificada con PWA es la de menor resistencia, lo que coincide con el desempeño superior en celda PEM.

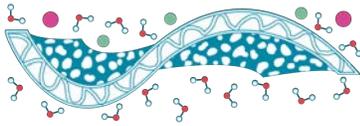
Tabla 8. Resistencia ohmica a  $30\text{ }^\circ\text{C}$

Membrana	R ( $\Omega$ )
S-PEEK	0.38
S-PEEK+ZrO <sub>2</sub>	0.4
S-PEEK+PWA	0.22
S-PEEK+ZrO <sub>2</sub> -PWA-imp	0.45
S-PEEK+ZrO <sub>2</sub> -PWA-in-situ	0.26

Estos valores de resistencia óhmica, sumado a que la elevada carga de ZrO<sub>2</sub> aumenta considerablemente la humedad retenida por las membranas a temperatura ambiente, generaron condiciones en las que se dificultó el acceso de los gases a los sitios activos por procesos difusivos asociados a acumulación de agua. El mejor desempeño en términos de resistencia y retención de humedad fue el de la membrana S-PEEK + PWA.

### Conclusiones

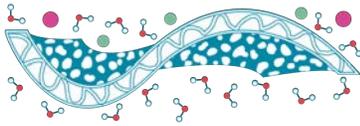
Se sintetizaron membranas S-PEEK modificadas con ZrO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub> +PWA y PWA con el objetivo de mejorar su conductividad protónica y desempeño en condiciones de baja humedad relativa. El grado de sulfonación del polímero es adecuado para mantener sus propiedades mecánicas e integrarle fácilmente con los materiales modificadores. Los resultados muestran que la adición de un 10 % de ZrO<sub>2</sub> incrementa la retención de humedad, pero afecta negativamente a la conductividad. La síntesis de ZrO<sub>2</sub> añadiendo el PWA durante la reacción, modificó la estructura cristalina hacia material amorfo lo que también afectó el desempeño en la membrana. Por otro lado, aunque la adición de PWA dio mejores resultados a baja humedad relativa, sigue presente el



problema de lixiviación del heteropoliácido por lo que no debe descartarse el utilizarlo estabilizado sobre otro modificador inorgánico en cargas menores a las que se manejaron en este trabajo.

## Referencias

- Aguilar-Vallejo, A., Álvarez-Contreras, L., Guerra-Balcázar, M., Ledesma-García, J., Gerardo Arriaga, L., Arjona, N., & Rivas, S. (2019). *Electrocatalytic Evaluation of Highly Stable Pt/ZrO<sub>2</sub> Electrocatalysts for the Methanol Oxidation Reaction Synthesized Without the Assistance of Any Carbon Support*. *ChemElectroChem*, **6**(7), 2107-2118.
- Aricò, A. (2003). *Influence of the acid–base characteristics of inorganic fillers on the high temperature performance of composite membranes in direct methanol fuel cells*. *Solid State Ionics*, **161**(3-4), 251-265.
- Bose, S., Kuila, T., Nguyen, T. X. H., Kim, N. H., Lau, K., & Lee, J. H. (2011). *Polymer membranes for high temperature proton exchange membrane fuel cell: Recent advances and challenges*. *Progress in Polymer Science*, **36**(6), 813-843.
- Carbone, A., Pedicini, R., Portale, G., Longo, A., D’Ilario, L., & Passalacqua, E. (2006). *Sulphonated poly(ether ether ketone) membranes for fuel cell application: Thermal and structural characterisation*. *Journal of Power Sources*, **163**(1), 18-26.
- Carbone, A., Pedicini, R., Saccà, A., Gatto, I., & Passalacqua, E. (2008). *Composite S-PEEK membranes for medium temperature polymer electrolyte fuel cells*. *Journal of Power Sources*, **178**(2), 661-666.
- Chen, L., & Bai, B. (2013). *Facile Preparation of Phosphotungstic Acid-Impregnated Yeast Hybrid Microspheres and Their Photocatalytic Performance for Decolorization of Azo Dye*. *International Journal of Photoenergy*, **2013**, 1-9.
- Chuah, G. K., Liu, S. H., Jaenicke, S., & Li, J. (2000). *High surface area zirconia by digestion of zirconium propoxide at different pH*. *Microporous and Mesoporous Materials*, **39**(1-2), 381-392.
- Deshmane, V. G., & Adewuyi, Y. G. (2012). *Synthesis of thermally stable, high surface area, nanocrystalline mesoporous tetragonal zirconium dioxide (ZrO<sub>2</sub>): Effects of different process parameters*. *Microporous and Mesoporous Materials*, **148**(1), 88-100.
- Du, L., Yan, X., He, G., Wu, X., Hu, Z., & Wang, Y. (2012). *SPEEK proton exchange membranes modified with silica sulfuric acid nanoparticles*. *International Journal of Hydrogen Energy*, **37**(16), 11853-11861.
- Erce Şengül, Erdener, H., Akay, R. G., Yücel, H., Baç, N., & Eroğlu, İ. (2009). *Effects of sulfonated polyether-etherketone (SPEEK) and composite membranes on the proton exchange membrane fuel cell (PEMFC) performance*. *International Journal of Hydrogen Energy*, **34**(10), 4645-4652.
- Global Hydrogen Review 2021*. (s. f.). Recuperado 14 de agosto de 2022, de <https://www.iea.org/reports/global-hydrogen-review-2021>
- Hassan, I. A., Ramadan, H. S., Saleh, M. A., & Hissel, D. (2021). *Hydrogen storage technologies for stationary and mobile applications: Review, analysis and perspectives*. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **149**, 111311.
- Hernawan, R. S., Naili, S., & Suhanda, S. (2011). *The zirconia phase transformation in the preparation of nano zirconia by calcining a gel-emulsion precursor*. *Journal of Ceramic Processing Research*, **12**(5), 561-566.
- Iulianelli, A., & Basile, A. (2012). *Sulfonated PEEK-based polymers in PEMFC and DMFC applications: A review*. *International Journal of Hydrogen Energy*, **37**(20), 15241-15255.



- Jalani, N. (2006). *Development of Nanocomposite Polymer Electrolyte Membranes for Higher Temperature PEM Fuel Cells*. <https://www.semanticscholar.org/paper/Development-of-Nanocomposite-Polymer-Electrolyte-Jalani/bac499d89416c45e8c879f239ecd046e37b61405>
- Kourasi, M., Wills, R. G. A., Shah, A. A., & Walsh, F. C. (2014). *Heteropolyacids for fuel cell applications*. *Electrochimica Acta*, **127**, 454-466.
- Lithium facts*. (s. f.). Lithium facts. Recuperado 14 de agosto de 2022, de <https://www.nrcan.gc.ca/our-natural-resources/minerals-mining/minerals-metals-facts/lithium-facts/24009>
- Møller, K. T., Jensen, T. R., Akiba, E., & Li, H. (2017). *Hydrogen—A sustainable energy carrier*. *Progress in Natural Science: Materials International*, **27**(1), 34-40.
- Noissan, M., Raimondi, P. P., Scita, R., & Hafner, M. (2020). *The Role of Green and Blue Hydrogen in the Energy Transition—A Technological and Geopolitical Perspective*. *Sustainability*, **13**(1), 298.
- Rico-Zavala, A., Pineda-Delgado, J. L., Carbone, A., Saccà, A., Passalacqua, E., Gurrola, M. P., Alvarez, A., Rivas, S., Ledesma-García, J., & Arriaga, L. G. (2020). *Composite Sulfonated Polyether-Ether Ketone Membranes with SBA-15 for Electrochemical Energy Systems*. *Materials*, **13**(7), 1570.
- Rifki Septawendar, Frank Edwin, Leanddas Nurdiwijayanto, Bambang Sunendar Purwasasmita, & Suhanda. (2011). *Nanocrystalline ZrO<sub>2</sub> powder preparation using natural cellulosic material*. *Journal of Ceramic Processing Research*, **12**(1), 110-113.
- Roelofs, K. S. (2010). *Sulfonated poly(ether ether ketone) based membranes for direct ethanol fuel cells*.
- Sdanghi, G., Maranzana, G., Celzard, A., & Fierro, V. (2019). *Review of the current technologies and performances of hydrogen compression for stationary and automotive applications*. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **102**, 150-170.
- Zaidi, S. M. J., Mikhailenko, S. D., Robertson, G. P., Guiver, M. D., & Kaliaguine, S. (2000). *Proton conducting composite membranes from polyether ether ketone and heteropolyacids for fuel cell applications*. *Journal of Membrane Science*, **173**(1), 17-34.
- Zhang, L., Chae, S.-R., Hendren, Z., Park, J.-S., & Wiesner, M. R. (2012). *Recent advances in proton exchange membranes for fuel cell applications*. *Chemical Engineering Journal*, **204-206**, 87-97.