

# SÍNTESIS DE MEMBRANAS DE POLISULFONA (PSF) A PARTIR DEL MÉTODO INVERSIÓN DE FASE EN LA ELIMINACIÓN DE ESPECIES CONTAMINANTES DE AGUAS RESIDUALES

Gutiérrez Piña Yair (1), Ávila Rodríguez Mario (2), Hernández Perales Liliana (3)

1 [Licenciatura en Química, Universidad de Guanajuato] | [yair\_barza@hotmail.com]

2 [Departamento de Química, División de Ciencias Naturales y Exactas, Campus Guanajuato, Universidad de Guanajuato] | [avilam@ugto.mx]

3 [Departamento de Química, División de Ciencias Naturales y Exactas, Campus Guanajuato, Universidad de Guanajuato] | [lhperales@gmail.com]

## Resumen

En los últimos años, la aplicación las membranas poliméricas en procesos de separación de especies contaminantes ha crecido exponencialmente, ya que sus propiedades químicas y físicas las hacen muy atractivas y versátiles. Sin embargo, existen limitaciones como el rápido ensuciamiento y el corto tiempo de vida, que afectan el desempeño de la membrana y que elevan los costos del mantenimiento de esta tecnología. En este trabajo, se sintetizan membranas asimétricas de polisulfona modificadas con el tensoactivo Pluronic-123® mediante el método de inversión de fase, donde se emplean agua y etanol como disolventes coagulantes (no-solventes). Los resultados de la caracterización han indicado que existe una relación entre los parámetros de síntesis y cambios en la morfología de la sección transversal de las membranas, lo cual es muy importante, ya que se puede obtener la morfología y la porosidad adecuadas para su aplicación en procesos de separación de especies químicas por ultrafiltración. De la misma manera, se ha presentado el incremento de la hidrofiliicidad en las membranas modificadas con tenso-activo, incidiendo en la resistencia al ensuciamiento.

## Abstract

In recent years, the application of polymer membranes in separation processes of pollutant species has grown exponentially, since its chemical and physical properties make them very attractive and versatile. However, there are limitations such as rapid fouling and short life time, which affect the performance of the membrane and raise the maintenance cost of this technology. In this work, asymmetric polysulfone membranes modified with the Pluronic-123® surfactant are synthesized by the phase inversion method, where water and ethanol are used as non-solvents. The results of the characterization have indicated that there is a relation between the synthesis parameters and the cross-sectional morphology of the membranes, which is very important, thereby it can be obtained the suitable morphology and porosity for its application in separation processes of chemical species by ultrafiltration. In the same way, the increase of the hydrophilicity in the membranes modified with surfactant has been presented, affecting the resistance to fouling.

### Palabras clave

Surfactante; Inversión de fase; Ultrafiltración,

## INTRODUCCIÓN

El desarrollo de las membranas poliméricas aplicadas en procesos de separación ha ido en constante crecimiento a través de los años. Uno de los polímeros de mayor interés es la polisulfona debido su estabilidad hidrolítica, resistencia química, alta resistencia mecánica, metodología de síntesis ligera, entre otras [1]. Desde el punto de vista de la síntesis de esta clase de materiales, el método de inversión de fase es el más utilizado [2]. Sobre dicho proceso químico, bastantes investigaciones se han realizado específicamente, en cuanto a la optimización del método de preparación de membranas, que a su vez, posean una mayor resistencia al ensuciamiento y un incremento en el desempeño (permeoselectividad y flujo), las cuales han sido las limitaciones en la aplicación de esta tecnología [3, 4]. Con la finalidad de disminuir dichas desventajas, y obtener una morfología adecuada para llevar a cabo procesos de separación de manera más eficiente, algunos autores han trabajado en la aplicación de diferentes surfactantes /aditivos como parte de la síntesis misma de membranas [4-7]. El surfactante propuesto para tal fin es Pluronic-123®, un co-polímero constituido polietilenglicol (PEG) unido a polipropilenglicol (PPG).

En el presente trabajo, la síntesis y la caracterización de membranas asimétricas de polisulfona es realizada con la adición del surfactante pluronic-123, donde se pretende conocer los parámetros de síntesis, tales como la concentración de polímero, la elección del solvente, la temperatura del proceso [8], el tiempo de inversión de fase [9] y la concentración de surfactante, que a su vez, lleven a mejorar sus propiedades químicas y físicas, para que posteriormente puedan ser adecuadas para su aplicación en la separación de especies contaminantes de aguas residuales.

## MATERIALES

La polisulfona [ $C_{27}H_{22}O_4S$ ] $_n$  en forma de pellets ( $M_w \sim 35,000$  por LS), así como el surfactante Pluronic-123® fueron adquiridos de Sigma Aldrich en grado reactivo (#MKB52962V). El agua desionizada y etanol

(46.01 g/mol) fueron utilizados como no-disolventes. La dimetil acetamida (DMAc)  $CH_3CON(CH_3)_2$  (87.12 g/mol) e isopropanol  $M_w=60.1$  g/mol  $CH_3CH(OH)CH_3$ ) fueron adquiridos de Carlo Erba®. Los reactivos mencionados no fueron sometidos a procesos de purificación posteriores.

## MÉTODOS

La síntesis de membranas es llevada a cabo con el método de inversión de fase por baño de coagulación. Una solución de polisulfona (5 wt%) con DMAc (dimetilacetamida) es preparada. Dicha solución es evaporada por 5 h a 80° C con agitación constante. Inmediatamente, se realiza la estratificación y la selección del espesor de la membrana mediante el método Dr. Blade. La placa con la solución es sumergida en el no-solvente (agua o etanol) a  $T=25$  °C [10], provocando el fenómeno de inversión de fase [3]. Posteriormente, la membrana es puesta a sequedad por 24 h a  $T=25$  °C. El post-tratamiento es realizado con isopropanol y agua por 5 h a  $T=25$  °C [11]. Finalmente, las propiedades superficiales, mecánicas, morfológicas y permeo-selectivas de la membrana son analizadas por medio de las técnicas MEB (Espectroscopía Electrónica de barrido), Ángulo de contacto, XRD (difracción de rayos X), Cálculo del potencial Z, entre otras [2].

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los resultados que se han obtenido hasta el momento provienen de la caracterización de las membranas a través de XRD, SEM, y el cálculo del porcentaje de retención de agua a dos temperaturas diferentes. La caracterización de las muestras por otros métodos complementarios sigue llevando a cabo.

### 1. DIFRACCIÓN DE RAYOS X (XRD)

El análisis sobre 7 muestras diferentes a través de XRD es realizado. La difracción de rayos x provee información sobre ordenamiento de los átomos dentro de la estructura cristalina del material, así

como al análisis de la reproducibilidad del método para preparar una membrana a determinadas condiciones. Las muestras sintetizadas sin la presencia de surfactante son analizadas. Se puede observar en la gráfica 1, que la ruta de síntesis no afecta la estructura cristalina del polímero polisulfona, ya que los perfiles son idénticos.

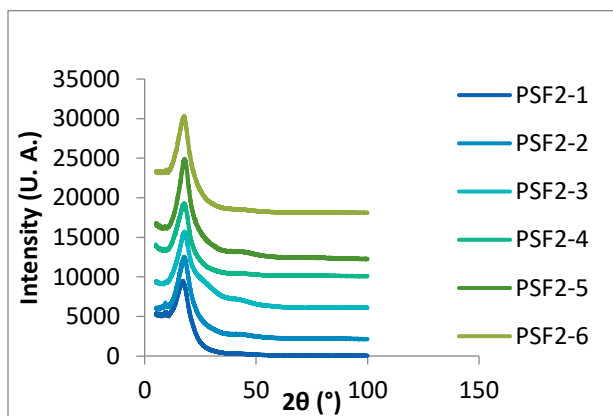


Figura 1. Comparación de los espectros correspondientes a las membranas sintetizadas sin la adición de surfactante Pluronic-123.

De la misma manera, el difractograma de una membrana preparada con surfactante/PSF (1:1) llamada PSF2-7 es obtenido.

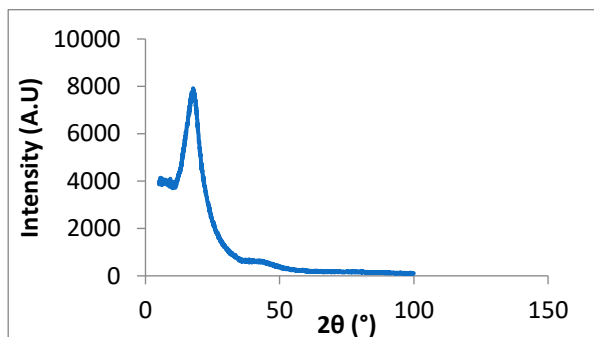


Figura 2. Difractograma correspondiente a la membrana PSF2-7 cuya composición es Polisulfona y Pluronic-123 en relación (1:1).

Como se puede ver, no hay cambios apreciables en el espectro correspondiente, lo cual demuestra que la adición del surfactante tampoco modifica la estructura cristalina del polímero.

Las diferencias en las señales a valores de  $2\theta$  pequeño son despreciables para este caso, debido

a limitaciones de detección a bajos ángulos por parte del instrumento.

## 2. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO

A través de las imágenes obtenidas por MEB, se puede comprobar que existe una relación entre la morfología de la sección transversal y el manejo de los parámetros en la síntesis, donde la concentración de polímero en wt%, NS: no solvente (agua o etanol) y TIF: Tiempo de inversión de fase son mencionados [2,12].

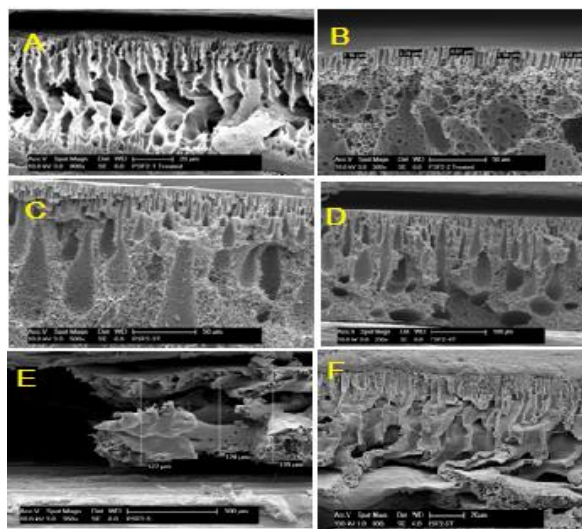


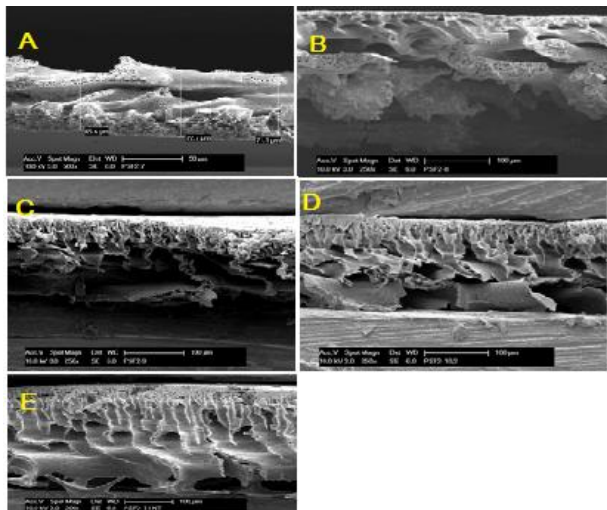
Figura 3. Imágenes MEB correspondientes a la sección transversal de las membranas de polisulfona obtenidas a partir de diferentes condiciones de síntesis: A) 5 wt% de PSF- NS H2O - TIF: 10 min, B) 5 wt% PSF- NS: Etanol-TIF: 10 min, C) 5% PSF- NS: H2O- TI: 20 s, D) 18 wt% PSF- NS: H2O-TI: 20 s E) 5 wt% PSF- NS: EtOH - TIF: 20 s, F) 5 wt% PSF - NS: H2O/EtOH (1:1)- TIF: 20 s.

Se puede apreciar que las membranas B, C y D correspondientes a la imagen 3, poseen una estructura definida, en la cual pueden identificarse dos zonas morfológicamente distintas: la superior que es porosa acanalada (macrovoides) que es la capa que da el carácter selectivo a la membrana y la inferior que es de aspecto esponjoso que brinda un soporte mecánico [6].

De acuerdo a la literatura, esta morfología asimétrica de la polisulfona, además de poseer tamaño de poro adecuado, es conveniente al

aplicarse en procesos de separación, como la ultrafiltración [2].

El análisis a través de esta técnica es igualmente realizado sobre las membranas adicionadas con Pluronic-123.



**Figura 4.** Imágenes MEB correspondientes a la sección transversal de las membranas de polisulfona adicionadas con surfactante, obtenidas a partir de diferentes condiciones: A) 5 wt% PSF-NS: Etanol-TIF: 10 min, PSF/surf. (1:1), B) 5 wt% PSF-NS: Etanol-TIF: 20 s, PSF/surf. (1:1), C) 5 wt% PSF-NS: H<sub>2</sub>O-TIF: 10 min, PSF/surf. (1:1), D) 5 wt% PSF-NS: H<sub>2</sub>O-TIF: 20 s, PSF/surf. (1:1), E) 5 wt% PSF-NS: Etanol-TIF: 20 s, PSF/surf. (2:1).

Se puede observar que la morfología es más difusa y menos definida. Sin embargo, en la muestra PSF2-11 (señalada como E en la figura 4) hay una formación ligera de macrovoides en forma de canales. Los resultados indican que es el surfactante que debido a su afinidad por los disolventes polares, afecta el proceso de inversión de fase y se tiene la formación de una sección transversal definida [13].

### 3. PORCENTAJE DE RETENCIÓN DE AGUA

El cálculo del porcentaje de retención de agua destilada fue realizado a T= 25 °C y a T=60 °C. Las muestras sometidas a esta prueba fueron puestas a sequedad en vacío por dos horas a T=80 °C. Posteriormente, las membranas son humectadas a las temperaturas mencionadas. El peso húmedo y seco son medidos. El porcentaje es calculado mediante la fórmula:

$$\% R H_2O = \frac{\text{Peso húmedo} - \text{Peso seco}}{\text{Peso seco}} \times 100$$

En la tabla no. 1 muestran los resultados correspondientes a las dos temperaturas de humectación, donde las muestras a partir de PSF2-7 a 2-9 contienen surfactante.

Membrana	%R H <sub>2</sub> O T=25 °C	%R H <sub>2</sub> O T=60 °C
PSF2-1	10.2	41.6
PSF2-2	38.3	50.3
PSF2-3	3.3	1.7
PSF2-4	1.9	31.4
PSF2-5	34.4	105.6
PSF2-6	45.6	61.9
PSF2-7	182.2	197.6
PSF2-8	173.2	160.7
PSF2-9	205.3	225.1

**Tabla 1.** Comparación entre los valores de porcentaje de retención de agua obtenidos para T=25 °C Y T=60 °C.

En general, existe un aumento en la cantidad de agua retenida al aumentar la temperatura. De la misma manera, se aprecia un incremento considerable en el porcentaje de retención de agua en las membranas adicionadas con surfactante a ambas temperaturas. Lo anterior es un indicio del carácter hidrofílico que aporta la presencia de un surfactante como Pluronic-123® [3, 5, 7]. La explicación del carácter hidrofílico del surfactante se basa en el valor de su balance lipofílico-hidrofílico (HLB) el cual es una magnitud que mide la afinidad de un surfactante hacia las moléculas de agua. A valores menores de HLB es más hidrofóbico. El valor HLB del pluronic-123 está en un rango de 7-9 en una escala de 0 a 20 [14].

## CONCLUSIONES

Hasta el momento, la estructura cristalina del polímero no se ve afectada por la adición de surfactante. La caracterización por MEB muestra que se pueden obtener morfologías precisas a partir de parámetros de síntesis definidos. A través de los cálculos del % R H<sub>2</sub>O, se observa que la hidrofiliidad de la membrana es incrementada considerablemente debido a la adición del surfactante y a una mayor temperatura, lo que la hace susceptible a un menor ensuciamiento.

## AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por su valioso apoyo en el financiamiento sobre este proyecto. De la misma manera, se agradece al Istitute di Richerca Avanzate per la Energia (ITAE) así como al Laboratorio Nacional UG por el aporte de sus instalaciones y equipos en la parte experimental de este trabajo.

## REFERENCIAS

- [1] Phale, S. J. & Chendake, J. Y. (2015). Polysulfone based Ultrafiltration Membrane Preparation by Phase Inversion: Parameters Optimization. *International Journal of Science and Research*, 5 (6), 2569-2573.
- [2] Guillen, G. R., Pan, Y., Li, L., & Hoek, E. M. V. (2011). Preparation and Characterization of Membranes Formed by Nonsolvent Induced Phase Separation: A Review. *Industrial & Engineering Chemistry Research ACS*, 50, 3798-3817. dx.doi.org/10.1021/ie101928r.
- [3] Wang, Y., Su, Y., Sun, Q., Ma, X. & Jiang, Z. (2006) Generation of anti-biofouling ultrafiltration membrane surface by blending novel branched amphiphilic polymers with polyethersulfone. *Journal of Membrane Science*. (286), 228-236. doi: 10.1016/j.memsci.2006.09.040.
- [4] García Ivars, J. (2015) Obtención y caracterización de membranas poliméricas de ultrafiltración de bajo ensuciamiento y estudio de condiciones de fabricación (tesis doctoral). Universidad Tecnológica de Valencia. Valencia, España.
- [5] Tsai, H., Ruaan, R., Wang, D. & Lai, J. (2002). Effect of Temperature and Span Series Surfactant on the Structure of Polysulfone Membranes. *Journal of Applied Polymer Science*, 86,166-173.
- [6] Tsai, H., Huang, D., Ruaan, R. & Lai, J. (2001) Mechanical Properties of Asymmetric Polysulfone Membranes Containing Surfactant as Additives. *Ind. Eng. Chem. Res. ACS*, 40(25), 5917-5922
- [7] Tsaia, H. A., Lia, L. D., Leeb, K. R., Wangb, Y. C., Lib, C., Huangc, J. & Laia, J. Y. (2000). Effect of surfactant addition on the morphology and pervaporation performance of asymmetric polysulfone membranes. *Journal of Membrane Science* (176), 97-103.
- [8] Peng, J., Su, Y., Chen, W., Shi, Q. & Jiang, Z. (2010). Effects of Coagulation Bath Temperature on the Separation Performance and Antifouling Property of Poly (ether sulfone) Ultrafiltration Membranes. *Ind. Eng. Chem. Res. ACS*. 49(10), 4858-4864. Doi: 10.1021/ie9018963.
- [9] Zeng, Q. Z., Wang, P., Yang, Y. & Cui, D. (2006). The relationship between porosity and kinetics parameter of membrane formation in PSF ultrafiltration membrane. *Journal of Membrane Science*. 286 7-11.
- [10] Thürmera, M. B., Polettob, P., Marcolinb, M., Duarteb, J. & Zenib M. (2012). Effect of Non-Solvents Used in the Coagulation Bath on Morphology of PVDF Membranes. *Materials Research*, 15(6), 884-890. Doi 10.1590/S1516-14392012005000115.
- [11] NECHIFOR, A. C., PANAIT, V., NAFTANAILA, L., D. BATALU, S.I. VOICU\* Symmetrically polysulfone membranes obtained by solvent evaporation using carbon nanotubes as additives. Synthesis, characterization and applications.
- [12] Ladewig, B. & Al-Shaeli, M.N.Z. (2017). Fundamental of membrane processes. Springer Singapore. *Fundamentals of Membrane Bioreactors* (13-37). Singapore: Springer Nature Singapore Pte Ltd.
- [13] Richards, H. L., Baker P. G. L. & Iwuoha E. (2012) Metal Nanoparticle Modified Polysulfone Membranes for Use in Wastewater Treatment: A Critical Review. *Journal of Surface Engineered Materials and Advanced Technology*, (2), 183-193. DOI:10.4236/jsemat.2012.223029
- [14] Surfactant classified by HLB numbers (Sigma Aldrich 2017) recuperado de <http://www.sigmaaldrich.com/materials-science/material-science-products.html?TablePage=22686648>