

Preparación y caracterización de membranas compuestas elaboradas a partir de 2,4,6 Trimetil *m*-Fenilendiamina y Cloruro de Trimesoílo

Jesús Álvarez-Sánchez¹, Evelia Encinas-Meneses¹, Sergio Pérez-Sicairos², Nidia J. Ríos-Vazquez¹, Germán E. Dévora-Isiordia¹, Rodrigo González-Enríquez¹

Ciencias del Agua y Medio Ambiente¹, Centro de Graduados e Investigación²

Instituto Tecnológico de Sonora¹, Instituto Tecnológico de Tijuana²

Cd. Obregón, Son.¹, Tijuana, B.C.²; México

[jesus.alvarez, german.devora, nidia.rios, rodrigo.gonzalez]@itson.edu.mx, hiromy_evelia@hotmail.com, sperez@tectijuana.mx

Abstract— In this article is reported the preparation of a nanofiltration membrane chlorine-resistant, via interfacial polymerization between an aqueous solution of 2,4,6 trimethyl-*m*-phenylenediamine and an organic solution of trimesoyl chloride, on a porous substrate of polysulfone. Polysulfone membrane was characterized by photonic microscopy (PM) and water contact angle (CA), and the polyamide film was characterized by infrared spectroscopy (IR-ATR) and atomic force microscopy (AFM). PM analysis revealed the average pore diameters from 8.11 microns to 8.9 microns, so PS membrane is a microfiltration membrane and CA suggests a moderate hydrophobicity due to the presence of benzene rings and methyl groups. Infrared analysis showed the presence of group C=O and CONH at 1653.62 cm⁻¹ and 1530.2 cm⁻¹ respectively, corresponding to the aramid polymer. Atomic force microscopy technique suggested that the roughness on membrane surface is inversely proportional to the concentration in weight of trimesoyl chloride. The chemical structure of the aramid layer improves its resistance to chlorine, because their methyl substituents provide by to the steric effect protection to the aromatic ring and the nitrogen of the N-C bond.

Keyword— *Interfacial Polymerization, Phase Inversion, Composite membranes, Reverse Osmosis, Membranes Characterization, Atomic Force Microscopy (AFM).*

Resumen— En este artículo se reporta la preparación de una membrana de nanofiltración resistente al cloro, vía polimerización en interfase, entre una solución acuosa de 2,4,6 Trimetil-*m*-Fenilendiamina y una solución orgánica Cloruro de Trimesoílo, sobre un sustrato poroso de polisulfona. La membrana de polisulfona se caracterizó mediante Microscopía Fotónica (PM) y Ángulo de Contacto (CA), y la película de poliamida formada se caracterizó mediante espectroscopía de infrarrojo (IR-ATR) y Microscopía de Fuerza Atómica (AFM). La PM reveló diámetros de poro promedio desde 8.11 μm a 8.9 μm, por lo que la membrana de PS es de microfiltración y el CA sugiere una hidrofobicidad moderada debido a la presencia de anillos bencénicos y grupos metilos. El análisis de IR demostró la presencia del grupo C=O y CONH, en 1653.62 cm⁻¹ y 1530.2 cm⁻¹, respectivamente, correspondientes al polímero de aramida. El análisis de AFM sugiere que la rugosidad en la superficie es inversamente proporcional a la concentración en peso del Cloruro de Trimesoílo. La estructura química de la capa de aramida la hace resistente al cloro, porque sus sustituyentes metilos dan protección por medio del efecto estérico al anillo aromático y al nitrógeno del enlace N-C.

Palabras claves— *Polimerización en Interfase, Inversión de Fase, Membranas Compuestas, Ósmosis Inversa, Caracterización de Membranas, Microscopía de Fuerza Atómica (AFM).*

I. INTRODUCCIÓN

Medina [1] publicó que en el planeta tierra sólo el 0.3% de agua es apta para consumo humano. Este porcentaje se localiza en ríos, lagos, arroyos, acuíferos, embalses, etc. La escasez de agua potable y para riego es un problema a nivel mundial [2]. Una de las alternativas para minimizar este problema es usar un proceso viable como lo es la ósmosis inversa [2-4]. La osmosis inversa (OI) se basa en el uso de membranas poliméricas con carácter semipermeable para eliminar el soluto de una solución o para

concentrarlo. Este método supera a todos los otros procesos de desalinización y es la técnica más eficiente para desalinizar el agua de mar [4-7]. En este proceso se utiliza agua de mar u otros tipos de aguas como fuentes de alimentación. En las tomas de aguas generalmente hay contaminación bacteriológica o por algas, por lo tanto es necesario hacer un pretratamiento, el cual consiste en una desinfección. Algunos de los desinfectantes más ampliamente utilizados son: hipoclorito de sodio, hipoclorito de calcio y gas cloro. Las cantidades utilizadas van de 0 a 5 mg/L y tiempos de contactos desde 0 a 120 minutos por día. Después de la cloración, es llevada a cabo la dechloración, esta se hace para evitar que el cloro dañe las membranas, en los procesos donde se emplean estas, especialmente las de poliamida, que son muy sensibles a los oxidantes y especialmente al cloro. En la dechloración se emplea sulfito sódico, bisulfito sódico, metabisulfito sódico y tiosulfato sódico. Cuando emplea hipoclorito de sodio como agente desinfectante, la dechloración se realiza con $S_2O_5Na_2$ (A razón de 2:1 ppm); el punto es que cuando no hay un buen control de la cloración y dechloración, pueden quedar trazas de hipoclorito de sodio o cloro, el cual ataca a las membranas de poliamida [1].

Las membranas tienen bastantes aplicaciones, como por ejemplo: diálisis, electrodiálisis, separación de gases, en reactores, transporte de sustancias y ósmosis inversa [8-12].

Desde los años 60, del siglo pasado, hasta la fecha se han patentado una serie de membranas poliméricas, las cuales están compuestas de aramidas [13]. Como es sabido, las diaminas pueden reaccionar con diácidos para formar poliamidas [14] (reacción de policondensación). Estos polímeros tienen un gran valor comercial y son aceptados porque pueden formar fibras y películas resistentes. El polímero preparado por Hill Jr. y colaboradores [15] fue llamado “poliamida aromática” (aramida), este término se refiere a un polímero, donde los grupos alquilo están enlazados por un grupo carbonamida. La unidad repetitiva del polímero es: $R_1-N-Ar_1-R_1N-CO-Ar_2-CO$ donde R_1 puede ser un hidrógeno o un grupo alquilo, Ar_1 y Ar_2 son anillos aromáticos con sustituyentes en la posición meta.

Por otro lado, Nielinger y colaboradores [16] reportaron una patente en la que sintetizaron una aramida a partir de compuestos halogenados diamino difenil éter, la cual tiene resistencia a la ignición ($T_g=370\text{ }^\circ\text{C}$). Asakura y colaboradores [17] prepararon películas de poliamida-hidráulicas aromáticas, a partir de unidades de *p*-benzamida, *p*-fenileno tereftalamida y/o hidrácida de tereftaloilo con sustituyentes en las posiciones orto y meta (Cl o Br, hidrógeno o grupo nitro), esta última con mayor proporción en la cadena polimérica. La película al estar en contacto con el agua se hincha, porque la unidad de hidrácida de tereftaloilo le da un carácter hidrofílico.

Yamasaki y colaboradores [18] utilizaron un compuesto de fósforo para producir poliamidas aromáticas, logrando un grado de polimerización elevado. La finalidad de esta investigación era mostrar una alternativa a la preparación de aramidas y sintetizar un polímero resistente al calor. Sundet y colaboradores [19] desarrollaron un método para producir membranas compuestas y utilizarlas en ósmosis inversa, empleando precursores como: *m*-fenildiamina, cloruro de trimesoilo y 1,3,5 cloruro de tricarbonylo ciclohexano; polimerizándolos en un soporte de polisulfona (35,000 g/mol). Hirose y colaboradores [20] a partir de un soporte de polisulfona, de aminas aromáticas y de haluros de ácidos polifuncionales prepararon membranas poliméricas las cuales tenían cargas negativas en la superficie de la membrana, de esta forma podían agregar una capa de polímero catiónico por ejemplo polietildendiamina, la cual provoca un alto rechazo de sales del 99.5 % y una alta permeabilidad de $1\text{ m}^3/(\text{m}^2\text{ d})$.

Si bien las aramidas han revolucionado los procesos de separación por membranas, tiene el inconveniente de ser susceptibles al ensuciamiento, compactación y al ataque del cloro [21-23]. Glater y colaboradores [23] propusieron dos mecanismos sobre la cloración de las aramidas. El primero por la cloración en el nitrógeno del enlace OC-N. En el segundo, ocurre un rearrreglo intermolecular, el cloro hace un ataque electrofílico, enlazándose covalentemente al anillo aromático formando diferentes compuestos aromáticos clorados. Esto provoca una deformación en la cadena lineal de la poliamida,

también la vuelve hidrofóbica y flexible, repercutiendo en un bajo desempeño en cuanto a flujo y rechazo de sales [24]. Por lo tanto, se tienen que desarrollar membranas con polímeros que proporcionen una combinación química apropiada del polímero. El desarrollo de las membranas compuestas de película delgada (TFC, Thin Film Composite) es un gran avance de la ciencia y la tecnología de membranas [25,26]. Las membranas de TFC se caracterizan por una capa ultra-delgada selectiva que funciona como barrera y por estar soportadas en una membrana polimérica. La capa selectiva es el componente clave, ya que controla principalmente las propiedades de separación de la membrana. Las membranas compuestas tienen ventajas sobre las de un solo material. Es por lo tanto, que la química y el rendimiento de la capa superior y el soporte poroso inferior, se pueden estudiar de forma independiente y optimizarlos para maximizar el desempeño de las membranas poliméricas.

Por medio de la técnica de caracterización de IF-ATR [27,28] (Attenuated Total Reflectance-Infrared), las membranas TFC pueden ser caracterizadas para detectar el grupo carbonamida, localizada en las bandas 1665 y 1540 cm^{-1} , esto verifica que realmente se está llevando a cabo la polimerización interfacial. También corrobora la constitución química de la TFC. La técnica SEM (Scanning Electron Microscopy [29]) proporciona información sobre la morfología de la TFC. La técnica por AFM (Atomic Force Microscopy [30]) cuantifica la rugosidad de la TFC. La medida del ángulo de contacto aporta información sobre el grado de hidrofiliidad de la membrana [31].

Shintania [32] reportó que la resistencia al cloro de la poliamidas sintetizadas aumenta a partir de aminas aromáticas, cicloalifáticas y alifáticas, respectivamente. Las poliamidas de diaminas con grupos amina en posición orto muestran mayor resistencia al cloro, comparado con grupos amina en posición meta y *para*. Las diaminas secundarias también son buena alternativa para preparar poliamidas con alta resistencia al cloro.

En esta investigación se prepararon membranas de polisulfona y membranas compuestas, las cuales serán resistentes al cloro. Elaboradas a partir de 2,4,6 Trimetil-*m*-Fenilendiamina (TMMPD) y Cloruro de Trimesoilo (TMC, Ver Fig. 1). Para preparar la membrana de polisulfona se empleó el método de inversión de fase y para preparar las membranas compuestas la polimerización interfacial. Una vez preparadas las membranas se procedió a caracterizarlas por: Espectroscopia de Infrarrojo con ATR (IF-ATR), Microscopio Fotónico, Microscopía de Fuerza Atómica (AFM) y Ángulo de Contacto. Se presenta el avance logrado hasta la fecha.

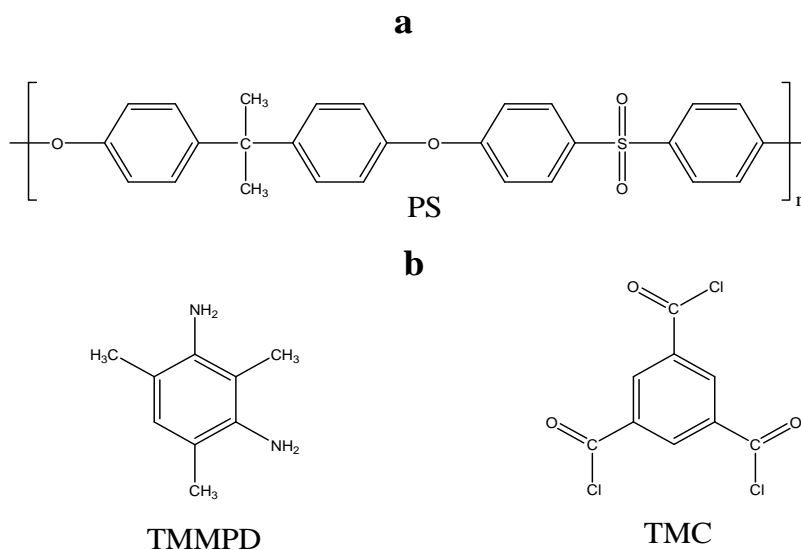


Fig. 1. Estructura química: a) la polisulfona y b) los monómeros para preparar membranas compuestas.

II. DESARROLLO EXPERIMENTAL

A. Material y Reactivos

Material

Navaja de alta precisión, calibrador de abertura, papel poliéster, máquina para preparar membranas y sistema de atmósfera inerte.

Reactivos

Polisulfona (PS, $M_w = 35,000$ g/mol por LS y $M_n = 16,000$ g/mol por MO), 2, 4, 6 Trimetil-*m*-Fenilendiamina (TMMPD, 96 % de pureza), Tricloruro de Mesoílo (TMC, 98 % de Pureza) por Sigma-Aldrich. 2-Metil-N-Pirrolidona (NMP, 99 % de Pureza, por Sigma-Aldrich), Ciclohexano (99.8 de pureza por SupraSolv®) y Nitrógeno (99.998 % de pureza, por INFRA®).

B. Preparación de membranas de polisulfona

Se pesó 20 g de Polisulfona, ésta se disolvió en 80 g de *N*-metil pirrolidona (NMP) para formar una solución al 20 % en peso de PS. La solución se agitó por medio de rodillos hasta obtener una mezcla completamente homogénea sin presencia de grumos (24 h) exenta de grumos y para lograr que el solvente disolviera con mayor facilidad la PS, se le aplicó calor por medio de una lámpara.

Una vez lista la solución de PS con NMP se procedió a recortar el papel poliéster (material de soporte de la membrana), las medidas fueron 28 pulgadas de largo por 11 pulgadas de ancho, se limpió muy bien el área en la que se recortó el papel para evitar trazas de polvo, pelusa o algún otro tipo de impurezas.

Para la preparación de las membranas de PS fue necesario utilizar una máquina especial en la cual se colocó papel de poliéster verificando que la parte interna quedara hacia arriba, posteriormente se colocó encima del papel una navaja dosificadora para ajustar el espesor de la capa polimérica a 0.152 mm (7 milipulgadas) con un calibrador, después se adicionó encima del papel poliéster la solución preparada con PS para después pasar el papel a través de ella para impregnarlo, utilizando una velocidad de 19 ft/min con el motor al 100% de su capacidad. Conforme se iba distribuyendo la solución polimérica ésta se sumergía en un depósito con agua desionizada (10 L) con la finalidad de que ocurriera la inversión de fase. La membrana se dejó reposar en el agua durante 5 min, posteriormente se retiró del equipo y se enrolló para después sumergirla en agua destilada, esto con el propósito de retirar las trazas de solvente.

Las membranas preparadas fueron caracterizadas mediante Microscopia Fotonica, y Espectroscopia de Infrarrojo por ATR.

C. Preparación de membranas compuestas

Membrana TMMPD-TMC

Una vez preparada la membrana de polisulfona se procedió a preparar la solución acuosa con 2 g de 2,4,6 Trimetil *m*-Fenilendiamina (TMMPD) aforados a 100 mL de agua destilada (solución al 2 %). Consecutivamente, se disolvió 0.5 g de Cloruro de Trimesoílo en 50 g de Hexano. Una vez preparadas las soluciones, se preparó la segunda capa de polímero sobre la membrana de polisulfona, a través de la polimerización en interfase; primero se sujetó la membrana en un soporte de vidrio, después se llevó a una base de madera donde se le adicionó la solución de amina y se dejó reposar durante 3 min, posteriormente se le adicionó la solución de cloruro de trimesoílo (TMC) y se dejó reaccionar durante 30 s, después se le retiró el exceso de solución con un rodillo y se puso en contacto con nitrógeno

gaseoso durante 2 min y, finalmente, se curó a una temperatura de 80°C, en una estufa, durante 6 min (Ver Figura 2).

Mediante el procedimiento anterior se prepararon 6 membranas compuestas variando la concentración de TMC. Las membranas que se obtuvieron fueron guardadas en bolsas de plástico para evitar su contaminación.

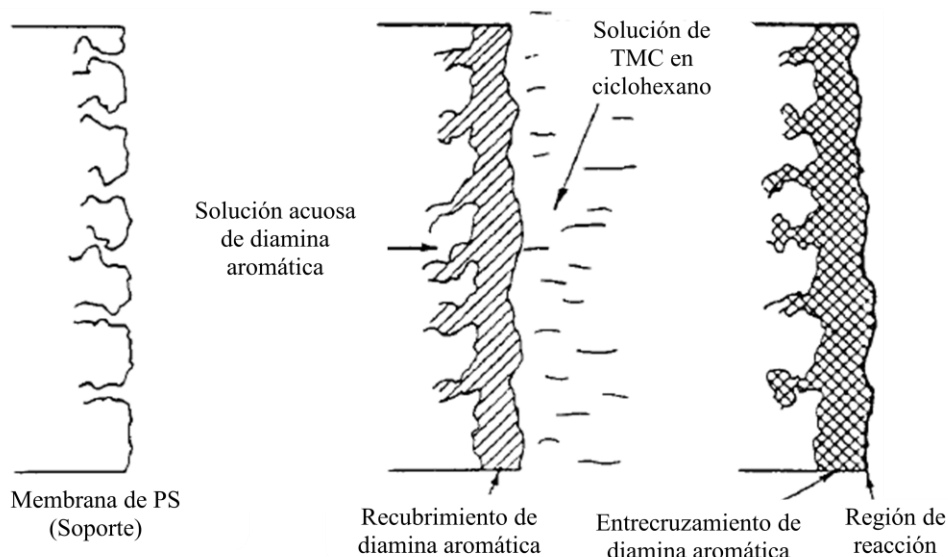


Fig. 2. Proceso de la polimerización interfacial.

D. Caracterización de membranas de polisulfona y membranas compuestas

Se utilizaron los siguientes equipos: Espectrofotómetro de infrarrojo con ATR (FT-IR), Marca: Termo Fisher, Modelo: Nicolet iS5, No. de Serial: ASB1301030. Microscopio de Fuerza Atómica (AFM). Medidor de Ángulo de Contacto, Marca: Dataphysics Instruments GmbH, Modelo: OCA 15 SEC, No. de Serial: O480513F8FD. Microscopio Fotonico, Marca: Kars Zeiss Vision.

Espectrofotómetro de Infrarrojo con ATR

Para analizar las membranas por Espectroscopia de Infrarrojo se recortó 1 cm² de área, anteriormente la membranas se lavó con agua destilada para eliminar restos de monómero en el caso de la membrana compuesta. Previa eliminación del espectro de infrarrojo de la atmosfera. Las membranas se colocaron en el aditamento de ATR para presionar la muestras contra el cristal de Germanio y de esta forma sintonizar el espectro para una buena resolución. El número de escaneos fue de 64, una vez terminado el escaneo se mostró el espectro de infrarrojo definitivo de cada membrana para después ser procesado en el software OMNIC.

Microscopio de Fuerza Atómica

Se recortó 0.5 cm² de membrana, luego se colocó en una base de acero de un diámetro de 0.5 cm previo a esto se colocó pegamento para adherir la pieza de membrana. Se utilizó un escáner de 50 μm. El cantiléver operó en modo de escaneo por contacto y se usó el software WSxM 4.0 Beta 6.3 para procesar las imágenes [33].

Medidor de Ángulo de Contacto

Las membranas se recortaron con una longitud de 3 cm de largo y 2 cm de ancho, con la finalidad de colocar 5 gotas de agua. El dispensador del equipo deposita gotas de agua destilada de un volumen de 7 μL , después de 4 s se procedió a tomar la foto para después procesarla en el software SCA20_U.

Microscopio Fotónico

Las membranas de polisulfona se recortaron con un exacto para analizarlas de canto. Se utilizaron dos barras de aluminio para alinear el canto. La pieza de membrana que se recortó fue de 3 cm de largo. Las barras de aluminio tenían una longitud de 3 cm. Se hizo una especie de emparedado con las dos barras de aluminio y la membrana, en el medio se colocó ésta. Luego se sujetó con cinta, para posteriormente colocarla en la base del microscopio y analizarla a diferentes aumentos (5X, 10X, 20X y 50X).

III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

A. Caracterización de membranas de polisulfona

Se prepararon 7 membranas de polisulfona para posteriormente preparar las membranas compuestas. El espectro de infrarrojo de la membrana de polisulfona (Ver Figura 3) muestra señales a $3200\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$ (Aromático), 2975 cm^{-1} estiramiento simétrico ($-\text{CH}_3$), 2945 cm^{-1} asimétrico ($-\text{CH}_3$), 1324.17 y 1294.64 cm^{-1} estiramiento asimétrico del grupo funcional sulfona ($\text{Ar-SO}_2\text{-Ar}$), 1242.64 cm^{-1} estiramiento de grupo éter unido a anillos aromáticos (Ar-O-Ar), 1169.55 y 1151.27 cm^{-1} estiramiento simétrico del grupo funcional sulfona ($\text{Ar-SO}_2\text{-Ar}$), 1014.15 cm^{-1} (Aromático).

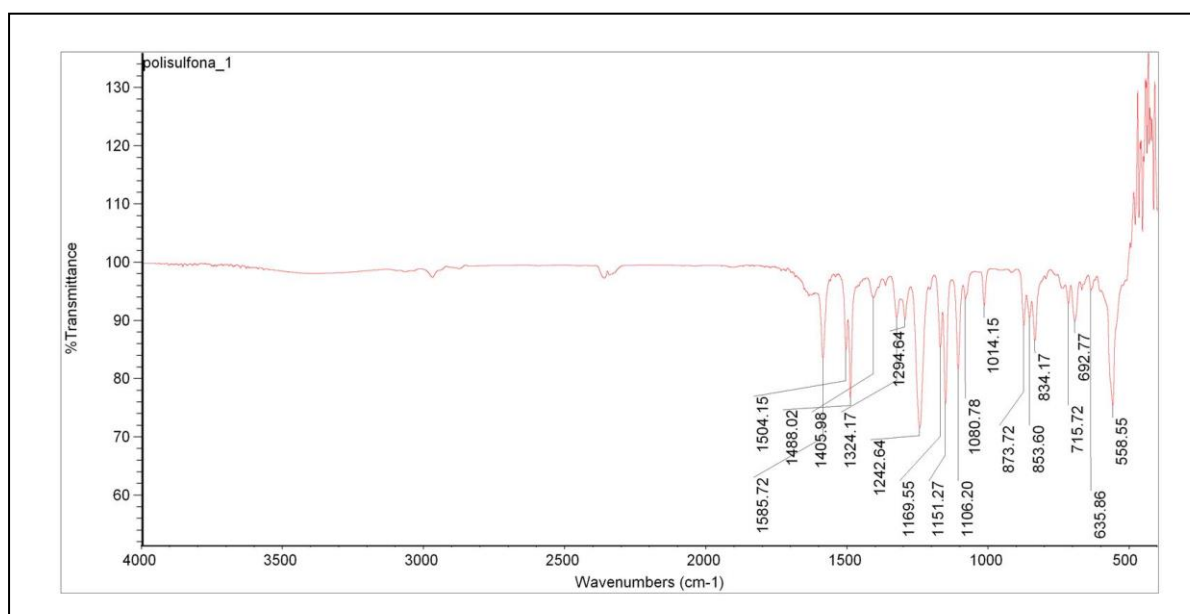


Fig. 3. Infrarrojo de membrana de polisulfona.

Las membranas de polisulfona se caracterizaron por microscopio fotónico, el diámetro de poro promedio para la membrana A fue $8.35 \pm 4.89\ \mu\text{m}$, para la membranas B fue $8.91 \pm 5.36\ \mu\text{m}$ y la membranas C fue $8.11 \pm 4.00\ \mu\text{m}$ (Ver Figura 4) lo cual indica que son membranas de microfiltración.

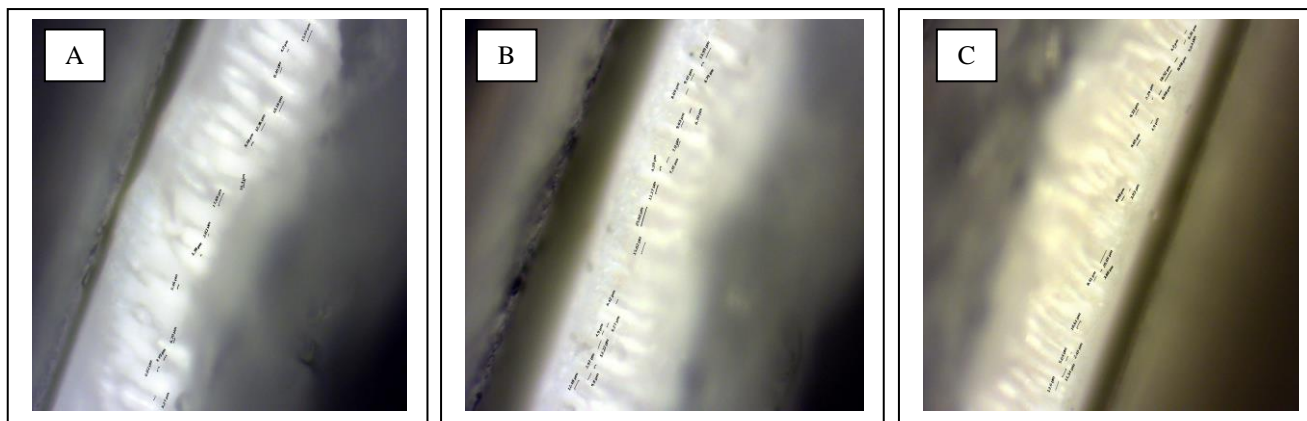


Fig. 4. Membranas de polisulfona diámetro de poro promedio: A) $8.35 \pm 4.89 \mu\text{m}$, B) $8.91 \pm 5.36 \mu\text{m}$ y C) $8.11 \pm 4.00 \mu\text{m}$.

También se observa que las membranas tienen un diámetro de poro promedio muy similar entre sí, esto implica que la técnica por inversión de fase es una técnica reproducible. El diámetro de poro de las membrana A, B y C va desde 1.78 a $17.88 \mu\text{m}$, 2.48 a $25.68 \mu\text{m}$ y 3.03 a $18.52 \mu\text{m}$ respectivamente. Otro detalle importante es la forma del poro, el corte transversal indica que algunos poros tienen continuidad a lo largo del espesor, en otros casos hay bifurcaciones, lo cual provoca un transporte tortuoso para el fluido en el sentido que hay una expansión y luego una reducción del poro. Los poros con diámetro más pequeño no tienen bifurcaciones y tienen una continuidad uniforme a lo largo del espesor de la membrana, lo cual es deseable.

A las membranas de polisulfona se les midió el ángulo de contacto para tener una referencia cuando se hiciera la polimerización en interfase sobre ésta. El ángulo promedio de la PS fue $78.8 \pm 4.59^\circ$ esto indica cierto grado de hidrofobicidad porque la membrana de PS tiene en su estructura anillos bencénicos y grupos metilos (Ver Figura 1 a).

Tabla I. Ángulo de contacto de membrana de PS.

Membrana PS*	Medida ($^\circ$)					Ángulo Promedio ($^\circ$)
	1	2	3	4	5	
	80.1	82.8	82.1	77.8	71.4	78.84 ± 4.59

*Velocidad de colado 5.5 m/min (18 ft/min), 5 min de enjuague con agua destilada y un espesor de 0.1778 mm.

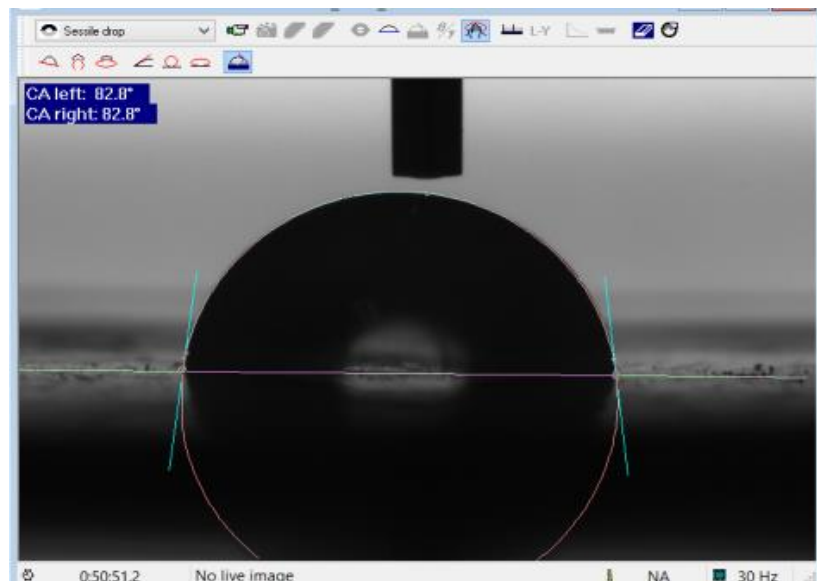


Fig. 5. Ángulo de contacto de 82.8°, membrana de PS al 15% w.

La rugosidad promedio de la membrana de PS fue 160 nm, conforme a la imagen la rugosidad de la membrana es muy uniforme. Se aprecian pequeños bordes, los cuales no son muy altos de acuerdo a la rugosidad promedio.

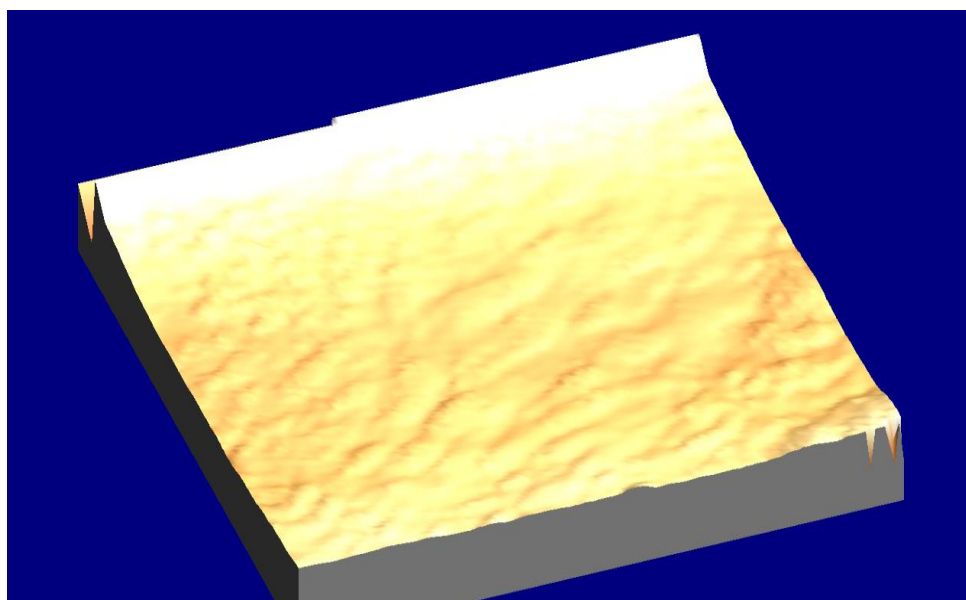


Fig. 6. AFM de membrana de polisulfona con rugosidad promedio de 160 nm.

B. Caracterización de membranas compuestas TMMPD-TMC

El nuevo enlace que se formó fue C-N, esto se demuestra en el espectro de Infrarrojo por ATR (Ver Figura 8). La señal en 1652.82 cm^{-1} pertenece a la banda de amida I (C=O, estiramiento) y la señal a 1530 cm^{-1} se debe al grupo amida II (-CONH-). La ausencia de grupo cloruro de acilo (correspondiente al TMC sin reaccionar) en 1760 cm^{-1} , indica que se efectuó la polimerización en interfase formándose el enlace C-N. Por lo tanto, se efectuó una polimerización por policondensación formando un polímero entrecruzado en la superficie y poros de la membrana de polisulfona. En la Figura 8, se considera que después de la reacción se da la formación del grupo funcional ácido carboxílico, esto debido a la presencia de agua y del cloruro de acilo, y la señal a 1700.16 cm^{-1} , se debe al estiramiento del C=O del grupo funcional (Ver figura 7 y 8).

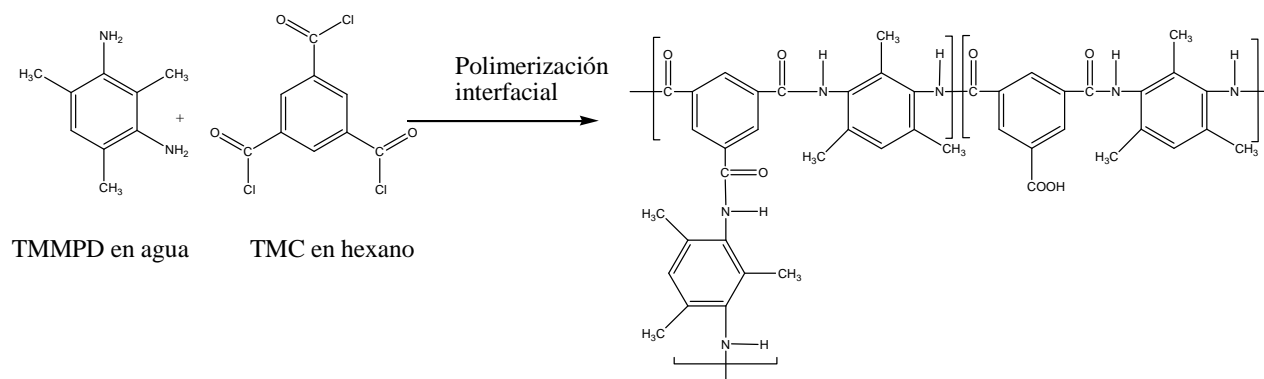


Fig. 7. Ruta de síntesis para la preparación de las membranas compuestas de TMMPD-TMC.

De acuerdo a lo publicado por Yu y colaboradores [34] (Ver Figura 7), los sustituyentes metilos dan la protección al nitrógeno que está formando el enlace amida por medio del efecto estérico, evitando que se dé la cloración, la cual afecta en el flujo de permeado y rechazo de sales. El rechazo de sales es menor y flujo de permeado también disminuye.

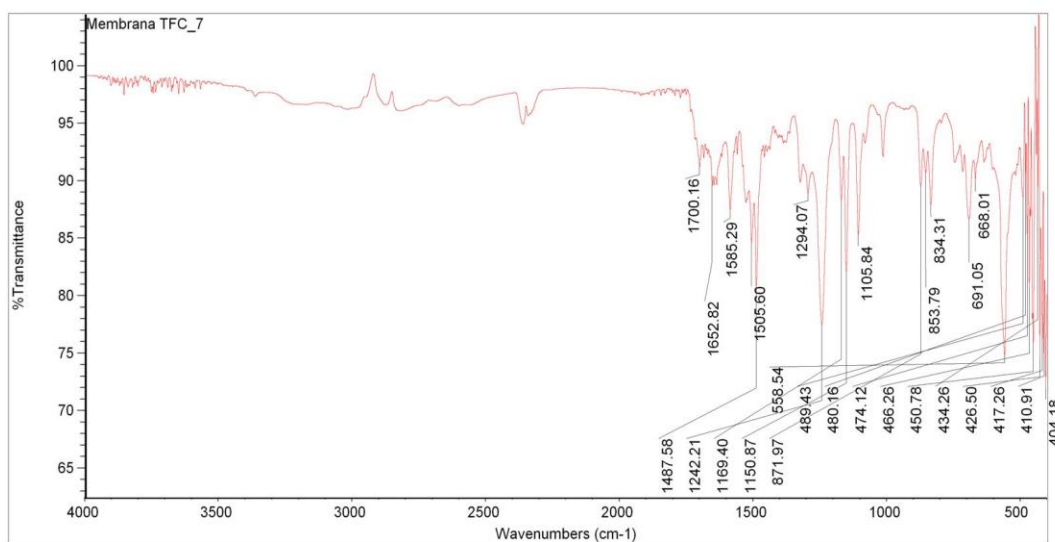


Fig. 8. Espectro de infrarrojo de membrana compuesta (TMMPD_{2%}-TMC_{1.25%}).

En la figura 9 se puede observar, entre las bandas de 1320 a 1780 cm^{-1} , el surgimiento de señales producto de las reacciones que se dieron entre los monómero de TMMPD y TMC. El espectro de la polisulfona (color rojo) muestra una señal a 1500 cm^{-1} aproximadamente, y 1600 cm^{-1} . En todos los espectros de infrarrojo de las membranas compuestas, aparece una señal a 1652 cm^{-1} (C=O), lo cual implica que se formó el enlace -CONH- característicos de las amidas.

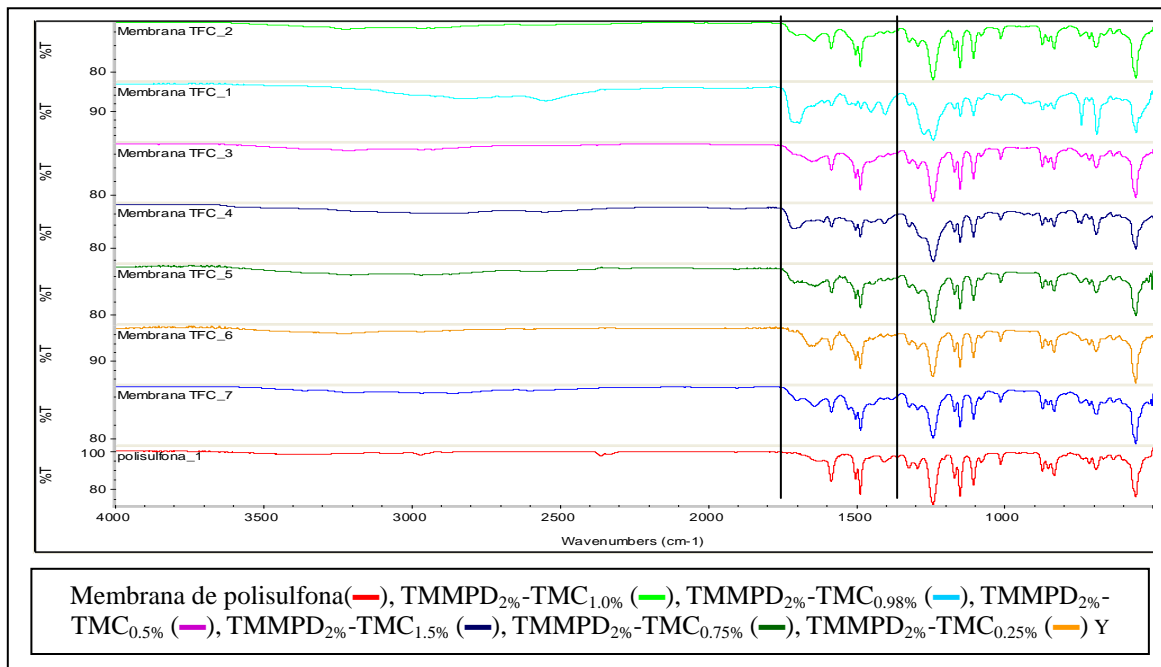


Fig. 9. Espectros de infrarrojo por ATR de membranas compuestas y membrana de polisulfona.

Conforme a los resultados por AFM, en la tabla 2, se observa que hay una relación indirectamente proporcional de la concentración de entrecruzante (TMC) con respecto a la rugosidad promedio, a medida que se aumenta la concentración del TMC, la rugosidad disminuye por lo consiguiente para las condiciones de preparación de la membrana compuesta de TMMPD-TMC al aumentar la concentración en peso de TMC, se disminuye la rugosidad promedio. Es deseable que la rugosidad de las membranas sea lo más baja posible para evitar que en la superficie se alojen bacterias, microorganismos, aumento de la capa límite de sales y que afecte el flujo de los fluidos en su transporte de masa o movimiento.

Tabla II. Rugosidad de membranas compuestas tmmpd-tmc por afm.

No.	% en peso de TMC ^a	RP ^b (nm)
1	0.50	314
2	0.75	262
3	0.98	246
4	1.00	188
5	1.25	101

^aTodas la membranas tuvieron un tiempo de curado 6 min a 80 °C. Se uso 2 % de TMMPD en todas las membranas.

^bRugosidad Promedio.

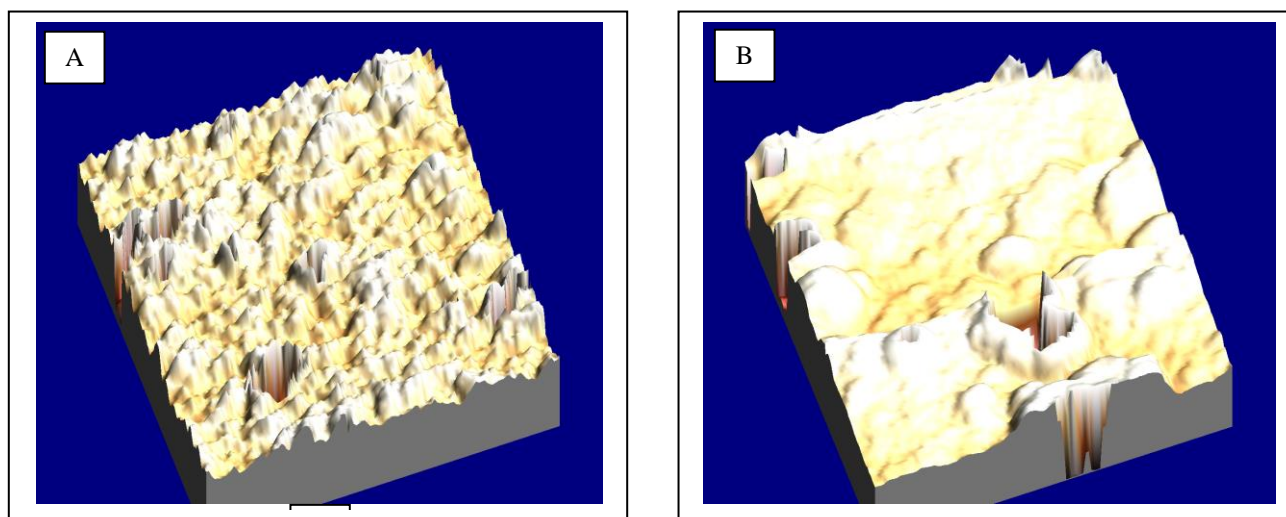


Fig. 10. Imagen por AFM de membranas compuestas A) TMMPD_{2%}-TMC_{1.0%} y B) TMMPD_{2%}-TMC_{1.25%}.

Se espera que las membranas compuesta tengan menor ángulo de contacto que las membranas de PS (78.84±4.59) porque las membranas compuestas tiene el grupo funcional COOH y el enlace HN-CO. En la tabla 3 se puede observar que las membranas compuestas tienen en ángulo de contacto menor que la membrana de polisulfona. Respecto a la membrana 1 de la tabla 3, la diferencia de ángulo de contacto es 23.58°, esto indica que la membrana adquirió un carácter más hidrofílico, por consiguiente facilitaría el transporte de agua a través de la membrana. En los resultados de la tabla se aprecia que a medida que se va aumentando la cantidad de TMC aumenta ligeramente el ángulo de contacto, en una proporción muy pequeña de 2.86° esto es entre la concentración de TMC mas pequeña con la concentración de TMC mas grande (0.5 y 1.5%). Se supone que al haber más TMC habrá más COOH, mas sin embargo el ángulo de contacto indica que hay un aumento de la hidrofobicidad porque el monómero TMMPD contiene sustituyentes hidrofóbicos (grupos metilo) que es lo que provoca la diferencia entre una membrana y otra de diferente concentración. La concentración del TMMPD permaneció constante y la de TMC vario, al aumentar la concentración de TMC, también hay un aumento de la cantidad de monómero que se unirá al polímero, por lo tanto, hay un aumento de los sustituyentes hidrofóbicos que contiene el TMMPD.

Tabla III. Ángulo de contacto de membranas compuestas.

No.	Membrana	Medida (°)					Ángulo promedio(°)
		1	2	3	4	5	
1	TMMPD _{2%} -TMC _{0.5%}	56	50.5	53.4	57.4	59	55.26 ± 3.3627
2	TMMPD _{2%} -TMC _{0.98%}	58	47.9	62.6	53.1	58.1	55.94 ± 5.6119
3	TMMPD _{2%} -TMC _{1%}	59.7	53.4	53.7	57.4	56.6	56.16 ± 2.6425
4	TMMPD _{2%} -TMC _{1.25%}	61.4	56.4	59.4	56.4	57	58.12 ± 2.2118

IV. CONCLUSIONES

De acuerdo con las imágenes del Microscopio Fotónico, las membranas de polisulfona tienen un diámetro de poro promedio que oscila desde $8.11 \pm 4.00 \mu\text{m}$ a $8.91 \pm 5.36 \mu\text{m}$, esto implica que las membranas entran en la clasificación de membranas de microfiltración.

La caracterización por espectroscopia de infrarrojo con ATR comprobó que se llevó la polimerización interfacial al desaparecer la banda de C=O que pertenece al TMC (1760 cm^{-1}) y al aparecer la señales de amida I (C=O) y amida II (CONH) a 1653.62 cm^{-1} y 1530.2 cm^{-1} respectivamente, lo cual indica que se lograron preparar membranas compuestas de TMMPD-TMC. La señal a 1700.12 cm^{-1} implica que se formó el grupo funcional COOH en la membrana compuesta.

Los resultados por AFM en la membrana compuesta indican que la rugosidad promedio es inversamente proporcional a la concentración en peso del TMC para las condiciones dadas.

El ángulo de contacto de la membranas compuestas es menor que ángulo de contacto de la membranas de PS (78.84 ± 4.59). Lo cual indica que las membranas compuestas adquirieron carácter hidrófilico. Esto es benéfico para facilitar el transporte de agua a través de las membranas.

La formación del polímero entrecruzado de aramida en su estructura química guarda una propiedad química que puede ayudar a que la membrana sea resistente al cloro, porque los sustituyentes metilo que están en los anillos aromáticos brindan una protección al anillo bencénico y al nitrógeno del enlace carbonamida por medio del efecto estérico evitando la cloración y de esta manera haciéndola resistente al cloro a la membrana compuesta.

V. RECONOCIMIENTOS

Este proyecto fue realizado con el apoyo del Programa de Mejoramiento del Profesorado (PROMEP, ITSON-PTC-076, 103.5/12/3720) y por el Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT, proyecto 206002, I010/311/2013). Se le agradece al Centro de Graduados e Investigación en Química del Instituto Tecnológico de Tijuana por el apoyo prestado para esta investigación. También se le agradece a la Dra. Monica Castillo y al Dr. Miguel Valdez por los análisis de AFM.

VI. REFERENCIAS

- [1] Medina-San Juan J.A. (2000). *Desalación de Aguas Salobres y de Mar. Ósmosis Inversa*. Castello, Madrid, España: Mundi-Prensa.
- [2] Jouravlev A. (2004). *Los servicios de agua potable y saneamiento en el umbral del siglo XXI*. Santiago de Chile, Santiago de Chile, Chile: Naciones Unidas.
- [3] Gobierno de Aragon, Cirque y Universidad de Aragon. La desalación como alternativa al PHN. Recuperado 19 de Enero del 2012. <http://www.uv.es/choliz/Desalacion.pdf>.
- [4] Ettouney, H.M., El-Sessouky, H.T., Faibish & R.S., Gowin, P.J. (2002). Evaluating the economics of desalination. *Chem. Eng. Prog.*, 98, 32-39.
- [5] Van der Bruggen, B. & Andecasteele, C. (2002) Distillation vs. membrane filtration: overview of process evolutions in seawater desalination. *Desalination*, 143, 207-218.
- [6] Fritzmann, C., Löwenberg, J., Wintgens, T. & Melin, T. (2007) State-of-the-art of reverse osmosis desalination. *Desalination*, 216, 1-76.

- [7] Macanas-de Benito J. (2006) *Desarrollo de nuevas membranas compuestas para la separación de iones metálicos y aplicaciones electroquímicas*. Tesis de doctorado en Universidad Autónoma de Barcelona. Barcelona, España.
- [8] Insel, G., Hocaoglu, S.M., Cokgor, E.U. & Orhon, D. (2002) Modelling the effect of biomass induced oxygen transfer limitations on the nitrogen removal performance of membrane bioreactor. *Journal of Membrane Science*, 368, 54-63.
- [9] Lopetegui, J., Larrea, A., Zabala, A., Zalakain, G. & De la Parra, M. (2005) CHR-Hansen: Tecnología aplicada al tratamiento de aguas complejas. Elevadas concentraciones de DQO, nitrógeno y fósforo. *Tecnología del agua*, 257, 62-67.
- [10] Baker R.W., Cussler E.L., Eykamp W., Koros W.J., Riley R.L. & Strathmann H. (1991) *Membrane Separation Systems: recent development and future directions*. Park Ridge, New Jersey, United States of America: Noyes Data Corporation.
- [11] Porter, M.C. (1990). *Handbook of Industrial Membrane Technology*. Westwood, New Jersey, United States of America: Noyes Publications.
- [12] Andrzej B. Koltuniewicz, Wroclaw University of Technology, Chemistry Department Institute of Chemical Engineering. THE HISTORY AND STATE OF ART IN MEMBRANE TECHNOLOGIES. Recuperado el 19 de Enero del 2012. http://www.etseq.urv.es/signatures/ops/presentacio_membranes.pdf.
- [13] Trigo-López, M., Estévez, P., San-José, N., Gómez-Valdemoro, A., García, F.C., Serna, F., De la Peña, J. L. & García. J.M. (2009) Recent Patents on Aromatic Polyamides. *Recent Patents on Materials Science*, 2, 190-208.
- [14] Pavia, I.D., Lampman, G.M., Kriz, G.S. & Engel, R.G. (1990) *Introduction to organic laboratory techniques a microscale approach*. United States of America: SAUNDERS HBJ.
- [15] Hill jr., H.W. Patente EEUU 3,354,127; 1967.
- [16] Nielinger, W. Patente EEUU 3,839,286; 1974.
- [17] Asakura, T. Patente EEUU 3,966,686; 1976.
- [18] Yamazaki, N. Patente EEUU 4,045,417; 1977.
- [19] Sundet, S.A. Patente EEUU 4,520,044; 1985.
- [20] Hirose, M. Patente EEUU 5,989,426; 1999.
- [21] Pinnau, I. Patente EEUU 7,490,725; 2009.
- [22] Ba, C., Ladner, D.A. & Economy, J. (2010) Using polyelectrolyte coatings to improve fouling resistance of a positively charged nanofiltration membrane. *Journal of Membrane Science*, 347, 250-259.
- [23] Glater, J., Hong, S.K. & Elimelech, M. (1994) The search for a chlorine-resistant reverse osmosis membrane. *Desalination*, 95, 325-345.
- [24] Kwon, Y.N. & Leckie, J.O. (2006) Hypochlorite degradation of crosslinked polyamide membranes II. Changes in hydrogen bonding behavior and performance. *Journal of Membrane Science*, 282, 456-464.
- [25] Petersen, R.J. (1993) Composite reverse osmosis and nanofiltration membranes, *Journal of Membrane Science*, 83, 81-150.
- [26] Matsuura, T. (2001) Progress in membrane science and technology for seawater desalination -a review. *Desalination*, 134, 47-54.
- [27] Alvarez-Sanchez, J. (2011) *Preparación de estrellas poliméricas sensibles a la temperatura y su aplicación en el cargado y liberación de fármacos*. Tesis de doctorado en Centro de Graduados del ITT, Tijuana, México.
- [28] Álvarez, J., Licea, A., Cornejo, J.M. & Curtis W.F. (2011) Star polymers with random number of temperature sensitive arms and crosslinked poly(EGDMA)-core and their application to drug delivery. *Reactive and Functional polymers*, 71, 1077-1088.
- [29] Wu, D., Liu, X., Yu, S., Liu, M. & Gao, C. (2010) Modification of aromatic polyamide thin-film composite reverse osmosis membranes by surface coating of thermo responsive copolymers P(NIPAM-co-Am). I: Preparation and characterization. *Journal of Membrane Science*, 352, 76-85.
- [30] Akin, O. & Temelli, F. (2011) Probing the hydrophobicity of commercial reverse osmosis membranes produced by interfacial polymerization using contact angle, XPS, FTIR, FE-SEM and AFM. *Desalination*, 278, 387-396.

-
- [31] Mitrouli, S.T., Karabelas, A.J., Isaias, N.P. & Rammah, A.S. (2011) Application of hydrophilic macromolecules on thin film composite polyamide membranes for performance restoration. *Desalination*, 278, 105-116.
- [32] Shintania, T., Matsuyama, H., & N. Kurata, N. (2007) Development of a chlorine-resistant polyamide reverse osmosis membrane, *Desalination*, 207, 340–348.
- [33] I. Horcas, R. Fernández, J.M. Gomez-Rodríguez, J. Colchero, J. Gomez-Herrero, and A.M. Baro. Review of Scientific Instruments 78, 013705 (2007).
- [34] Yu, S., Liu, M., Lu, Z., Zhou, Y., & Gao, C. (2009) Aromatic-cycloaliphatic polyamide thin-film composite membrane with improved chlorine resistance prepared from m-phenylenediamine-4-methyl and cyclohexane-1,3,5-tricarbonyl chloride. *Journal of Membrane Science*, 344, 155-164.