

## MEMBRANAS POLIMÉRICAS NANOPOROSAS CON ESTRUCTURAS ALTAMENTE ORDENADAS

Natalia, Casis<sup>(1)</sup>, Serge Ravaine<sup>(2)</sup>, Diana A. Estenoz<sup>(1)</sup> y María M. Fidalgo de Cortalezzi<sup>(3)</sup>

(1) INTEC (Universidad Nacional del Litoral y CONICET). Santa Fe, ARGENTINA.

(2) Centre de Recherche Paul Pascal – CNRS, Pessac, FRANCIA.

(3) Departamento de Ingeniería Química, ITBA (Instituto Tecnológico de Buenos Aires), Buenos Aires, ARGENTINA.

E-mail: ncasis@santafe-conicet.gov.ar

### RESUMEN

*Se fabricaron membranas poliméricas porosas con estructura tridimensional ordenada a partir de depósitos de partículas de sílice. Los depósitos se obtuvieron por la técnica de autoensamblado y de Langmuir-Blodgett (L-B). Para lograr los depósitos por la técnica de autoensamblado, se utilizaron suspensiones de partículas de sílice en etanol. La deposición de L-B se empleó para producir depósitos con partículas de diferentes tamaños para fabricar membranas asimétricas. En la fabricación de las membranas dos polímeros diferentes fueron testeados: poliestireno (PS) y copolímero de dietilen glicol metacrilato (DEGDMA)/ uretano dimetacrilato (UDMA). Los monómeros se infiltraron en los depósitos por capilaridad y luego, se polimerizaron en un horno a  $T = 80$  °C. Las partículas de sílice se eliminaron al sumergir el sistema (soporte + partículas + film polimérico) en una solución de ácido fluorhídrico al 5%, dejando un material poroso con una estructura tridimensional. Para analizar la morfología de poro, los depósitos y los films porosos se observaron por microscopía electrónica de barrido (SEM). Con el fin de demostrar la conectividad de los poros en los films, se realizaron experimentos de filtración de agua. Los films de PS exhibieron una alta fragilidad por lo que no pudieron ser manipuladas para su medición. Por esta razón, sólo se pudieron medir los films de poli(DEGDMA/UDMA). La permeabilidad de los films de poli(DEGDMA/UDMA) se compararon a las de las membranas comerciales disponibles. Estas membranas poliméricas porosas altamente ordenadas con control de tamaños de sus poros a la escala nanométrica resultan ser materiales muy eficaces en los procesos de separación avanzada debido al ordenamiento y periodicidad de su estructura, y a su alta relación área-volumen en su superficie. Las aplicaciones propuestas para estas estructuras incluyen sensores, filtros y materiales catalíticos.*

### Tópico 3: Materiales Poliméricos

**Palabras clave:** Membrana Porosa, Partículas de Sílice, Film Polimérico.

### 1. INTRODUCCIÓN

Los materiales nanoporosos, y en particular las membranas han generado un gran interés en los últimos años debido a su amplio rango de aplicaciones incluyendo sustratos catalíticos [1], materiales de banda fotónica [2-4], filtros avanzados para las áreas biológicas [5] y para la tecnología de membranas [6].

En relación al proceso de filtración por membranas, se ha aplicado con un gran crecimiento a problemas de separación, tratamiento de aguas y celdas de combustible. La capacidad de nuevos campos y la factibilidad económica de los procesos de membranas están determinadas por el desarrollo de nuevos materiales y procesos. El tamaño de poro, la distribución de los tamaños de poros, y la morfología de la porosidad de las membranas son características que determinan la aplicación y la eficiencia de las mismas como filtros en tratamiento de aguas. Asimismo, el material de la membrana es fundamental, ya que la interacción entre la membrana y el contaminante a ser separado determinará la eficiencia del proceso y también afecta sensiblemente la vida útil de la membrana.

Los métodos tradicionales para la elaboración de membranas son limitados en la variedad y en la definición de estructuras que pueden obtenerse. Dichos métodos no alcanzan a producir membranas con estructuras tridimensionales y proveen, además, relativamente bajo control sobre la distribución de los tamaños de sus poros [7]. Un método que permita controlar el diseño de la estructura de la membrana a la escala nanométrica es altamente deseado ya que implica mayor eficiencia en las características de la separación [8,9]. Un ejemplo de este tipo de método es aquel que involucra la elaboración de sólidos porosos a partir de depósitos de partículas coloidales. Los espacios intrapartículas se llenan con el material polimérico (se infiltra el monómero por capilaridad y se polimeriza *in situ* dentro de la plantilla), luego se eliminan las partículas dejando un material poroso con una estructura tridimensional altamente organizada [10,11]. Si se cambian las condiciones de deposición de las nanopartículas, se obtienen diferentes tipos de estructuras de los cristales y por lo tanto se obtendrán distintas morfologías de las membranas [12]. Estos films poliméricos nanoporosos con una estructura tridimensional ordenada resultan ser materiales altamente efectivos y especiales para aplicaciones ópticas, y procesos de separación debido a su elevado orden y periodicidad y su elevada relación área superficial a volumen

La estructura de la membrana puede ser altamente organizada o totalmente asimétrica, con capas de diferentes tamaños de poro. Estas últimas son muy comunes en los procesos de filtración, donde el soporte se compone de poros más grandes que le confieren a la membrana fuerza mecánica, y una capa activa más fina constituida por poros más pequeños que determina las propiedades de selectividad y permeabilidad. El soporte permite reducir el espesor de la capa fina aumentando la permeabilidad de la membrana. Este tipo de estructura compuesta se logra en el proceso de obtención de los cristales coloidales, al depositar capas de diferentes tamaños de partículas una sobre otra por el método monocapa o de Langmuir-Blodgett [13]. Una de las ventajas más importantes que presentan este tipo de estructuras es que se pueden modificar las propiedades de los films obtenidos como ser composición, espesor y funcionalidad, variando simplemente la naturaleza de la especie adsorbida en los cristales coloidales y el número de capas y tamaños de las partículas depositadas.

Numerosos investigadores reportaron procedimientos para producir estructuras porosas a partir de depósitos de partículas [7-9, 11-12]. Los tamaños de poros obtenidos a través de estos procedimientos, variaron en función de las características fisicoquímicas de los monómeros de partida con los cuales se obtiene, previa polimerización, el material polimérico y de los tamaños de partículas con las que se hicieron los depósitos [12]. Las membranas obtenidas por este método presentan una porosidad interna determinada por cavidades que presentan un tamaño correspondiente al de las partículas que se utilizaron para lograr las plantillas. Si embargo, el tamaño de poro efectivo de la membrana está dado por las conexiones abiertas entre esas cavidades que provienen de los puntos de contactos de las partículas en los depósitos. Las propiedades físicas de los monómeros y de las partículas de sílice juegan un rol muy importante en el proceso de infiltración y determina el grado en que moja la superficie de las partículas. Así, mientras que el tamaño de las cavidades dependerá directamente del tamaño de las partículas utilizadas en los depósitos, el tamaño de poro efectivo será función tanto del tamaño de las partículas como de la viscosidad y la tensión interfacial de los monómeros empleados para obtener los films poliméricos.

En este trabajo, se propone un método de obtención de membranas poliméricas porosas a partir de depósitos de partículas de sílice que presenten un elevado control de la morfología y tamaños de poros.

## 2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

### *Materiales*

Tetraetoxisilano (TEOS, Fluka), solución de amonio (25% en agua, Merck), etanol (J.T.Baker), dietilenglicol dimetacrilato (DEGMA, SARTOMER), uretano dimetacrilato (UDMA, Aldrich), 2-2'-Azoisobutironitrilo (AIBN, 98%, Aldrich), alil trimetoxisilano (ABCR), y ácido fluorhídrico (49%, Fisher) se utilizaron sin purificaciones previas. El monómero de estireno (grado técnico, Petrobras Energía S.A., Pto San Martín, Argentina) fue previamente destilado con vacío.

### *Síntesis de las Partículas*

Se sintetizaron partículas de sílice de dos tamaños diferentes: 295 nm y 1095 nm (Experimentos A y B, respectivamente) siguiendo los métodos de Stober [14] y Kang [15]. Los detalles experimentales se presentan en la Tabla 1. Resumidamente, en el Experimento A, etanol, solución de amonio, y TEOS se introdujeron simultáneamente en un balón. La solución se agitó por 12 hs a temperatura ambiente. En el Experimento B, etanol y solución de amonio se introdujeron en un balón con agitación. Seguidamente, una solución de etanol y TEOS se preparó por separado y se la introdujo en el medio a una velocidad de 8 mL/h con la ayuda de una jeringa conectada a una bomba. La reacción se condujo a temperatura ambiente por 6 hs aproximadamente.

Una vez obtenidas las partículas, sus superficies fueron funcionalizadas siguiendo un método previamente publicado [16] de manera de lograr un adecuado balance hidrofílico-hidrofóbico y evitar así la agregación de las mismas. A tales efectos, una cantidad en exceso de aliltrimetoxisilano se agregó directamente a la suspensión de las partículas, la mezcla se agitó por 3 hs a temperatura ambiente y luego se calentó y se mantuvo a  $T = 90\text{ }^{\circ}\text{C}$  por 2 hs, promoviendo los enlaces covalentes del agente organosilano sobre la superficie de las partículas minerales.

Las suspensiones de las partículas de sílice fueron dializadas con agua por un período de 3 días. Finalmente las partículas fueron transferidas a etanol.

**Tabla 1.** Síntesis de las Partículas de Sílice. Recetas y Condiciones Experimentales.

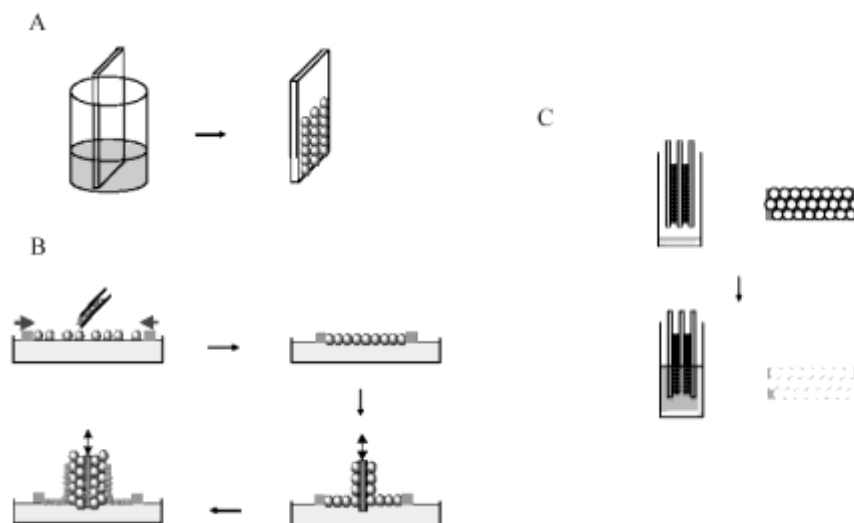
	<b>Exp. A</b>	<b>Exp. B</b>
TEOS	5 ml	25 <sup>a</sup> ml
Etanol	200 ml	25 <sup>a</sup> + 200 <sup>b</sup> ml
Amonio (25% en agua)	15 ml	20 <sup>b</sup> ml
Velocidad de agitación	300 rpm	300 rpm
Tiempo final	12 h	7 h
Temperatura	25° C	25° C
Tamaño final de partícula	295 nm	1095 nm

<sup>a</sup>En la jeringa, <sup>b</sup> en el balón

### *Depósitos de Partículas de Sílice*

Se elaboraron depósitos con partículas de 295 nm por la técnica de autoensamblado a partir de las suspensiones en etanol. Se utilizaron dos concentraciones de partículas de sílice, siendo sus fracciones en volumen 0.3% y 0.6%, respectivamente. Los soportes de vidrio se colocaron verticalmente en un vaso que contenía 10 ml de la suspensión de partículas. El líquido luego fue evaporado, dejando depósitos de partículas a ambos lados del soporte [Fig. 1(A)].

También se elaboraron depósitos con tamaños de partículas diferentes (295 nm y 1095 nm) por la técnica de Langmuir-Blodgett como se describe en la publicación anterior [16]. Se propusieron diferentes números de capas y diferentes combinaciones de las mismas. El procedimiento se muestra en la Fig. 1(B). En primer lugar se depositaron las partículas de menor tamaño y luego se repitió la transferencia para las de mayor tamaño. Esta última técnica permitió obtener depósitos asimétricos.



**Figura 1.** Esquema del procedimiento de obtención de las membranas. A) Deposición vertical de las partículas; B) deposición de las partículas por la técnica de Langmuir-Blodgett; C) infiltración con los monómeros y eliminación de las partículas de sílice con ácido fluorhídrico.

#### *Fabricación de las Membranas Poliméricas*

En la fabricación de los films porosos se investigaron dos materiales poliméricos diferentes: PS obtenido por la polimerización en masa del estireno (St) y poliuretano a partir de la copolimerización de DEGMA/UDMA (30% v/v de UDMA). En ambos casos, se utilizó AIBN como iniciador.

La Fig. 1(C) muestra el procedimiento realizado para la fabricación de las membranas, el soporte de vidrio que contenía a las partículas se cubrió con otros soportes, uno a cada lado. El sistema se colocó en 5 ml de la solución de los comonómeros o de estireno puro más el iniciador (2% p/p). La infiltración se produjo por capilaridad. La polimerización se realizó en una estufa a  $T = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$  por un período de 6 hs bajo condiciones isotérmicas. Una vez finalizada la polimerización, el sistema se puso en contacto con una solución acuosa de ácido fluorhídrico al 5%, que por ataque al vidrio permitió la separación de los soportes y posterior disolución de las partículas de sílice, dejando una estructura porosa que fue el “negativo” del depósito original.

#### *Caracterización*

La distribución de tamaño de las partículas se obtuvo mediante la técnica de difracción de láser, para ello se utilizó un equipo Malvern Mastersizer 2000.

Los depósitos y las membranas poliméricas se observaron por microscopía electrónica de barrido SEM (JEOL JSM 35C).

De manera de corroborar la conectividad entre los poros de la membrana se llevaron a cabo experimentos de filtración de agua. El equipo de filtración utilizado fue del tipo “dead end”. En

ellos se midió el flujo de agua a través de la membrana, y se calculó la permeabilidad ( $k$ ) de la misma siguiendo la Ley de Darcy y asumiendo poros cilíndricos (flujo Poiseuille) según:

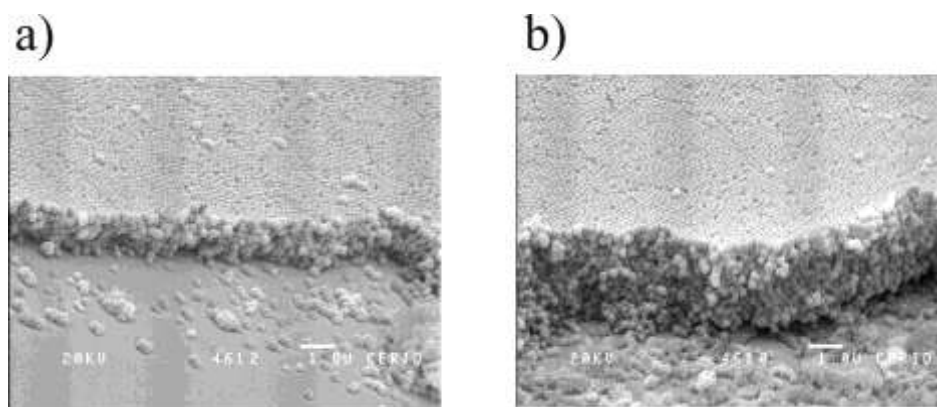
$$k = \frac{J * \mu * l}{\Delta P} \quad (1)$$

donde  $J$  representa el flujo,  $l$  el espesor de la membrana,  $\mu$  la viscosidad del agua y  $\Delta P$  la presión transmembrana [17].

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Se sintetizaron partículas de sílice monodispersas de dos tamaños diferentes y estas luego fueron funcionalizadas con un agente organosilano apropiado. Los tamaños de partículas obtenidos fueron:  $295 \pm 16$  nm y  $1095 \pm 65$  nm. Estos tamaños, se propusieron, de modo de obtener membranas asimétricas con una sección de espesor delgado constituida por tamaños de poros pequeños (que corresponden a las partículas de menor tamaño) y con una sección más ancha constituida por poros de mayor tamaño que actúe como soporte confiriéndole mayor resistencia mecánica (correspondiente a las partículas de mayor tamaño).

El espesor de los depósitos obtenidos por la técnica de autoensamblado se pudo modificar cambiando la fracción en volumen de la suspensión inicial de partículas. A temperatura ambiente, cuando la concentración inicial de la suspensión fue de 0.3%, el número de capas obtenidas en los depósitos fue 5 [Fig. 2a)], para una concentración de 0.6%, el número de capas fue 10 [Fig. 2b)]. Estos resultados concuerdan con los reportados por Jiang et al. 1999 [18].



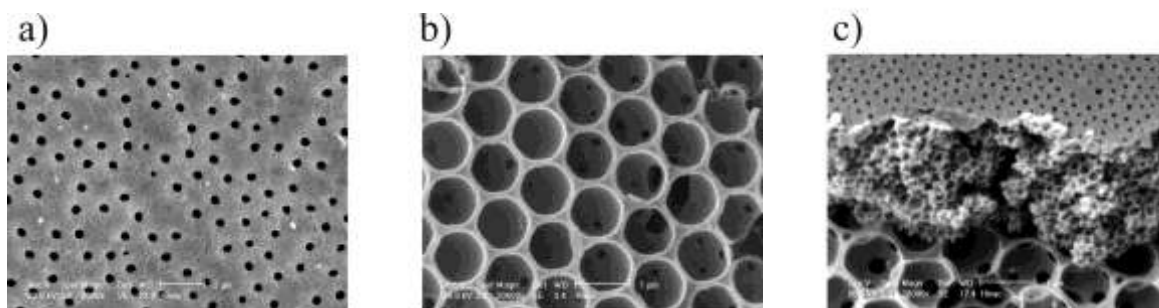
**Figura 2.** Depósitos de partículas obtenidos por autoensamblado. a) 5 capas; b) 10 capas.

Los depósitos obtenidos por la técnica de Langmuir-Blodgett se elaboraron transfiriendo en primer lugar 2 o 10 capas de partículas de 295 nm seguidas por 80 capas de partículas de 1095 nm.

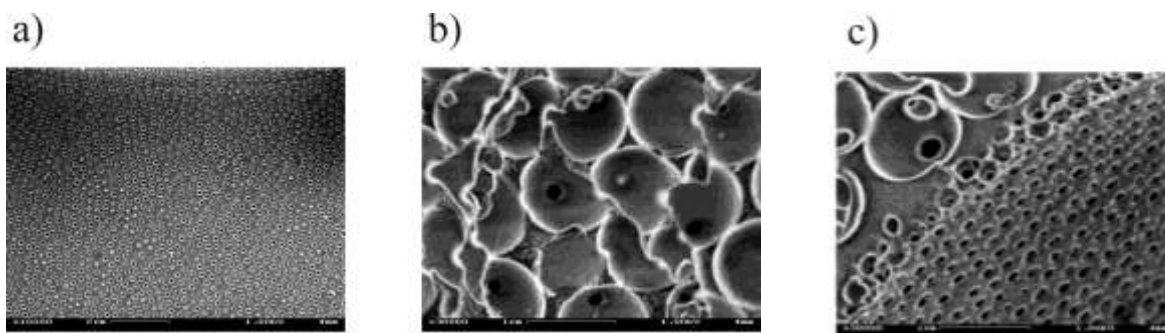
Las Figuras 3 y 4 muestran membranas asimétricas de PS y de poli(DEGDMA-UDMA), respectivamente a partir de depósitos constituidos por 80 capas de partículas de 1095 nm y por 10 o 5 capas de partículas de 295 nm. Las Figuras 3a) y 4a) muestran una vista superficial de las membranas; las Figuras 3b) y 4b) la porosidad interna; y las 3c) y 4c) un corte transversal de la membrana. El tamaño de poro efectivo fue  $57 \pm 7$  nm para el PS [Fig. 3b)] y  $85 \pm 8$  nm para el poli(DEGDMA-UDMA) [Fig. 4b)].

Las estructuras observadas no mostraron reacomodación significativa de las partículas durante la etapa de infiltración con el monómero. Los films exhibieron una alta porosidad superficial, resultante de los puntos de contacto entre las partículas y el soporte de vidrio. La estructura porosa

de la membrana se puede controlar con el tamaño de las partículas empleadas en los depósitos, el tipo de depósito formado, y las características fisicoquímicas de los monómeros.



**Figura 3.** Membrana asimétrica de PS. a) Porosidad superficial; b) porosidad interna; c) corte transversal.



**Figura 4.** Membrana asimétrica de poli(DEGDMA-UDMA). a) Porosidad superficial; b) porosidad interna; c) corte transversal.

Las permeabilidades en agua de las membranas obtenidas a partir de los depósitos por la técnica de autoensamblado se presentan en la Tabla 2. Debido a la extrema fragilidad que exhibieron los films de PS, estos no pudieron ser evaluados para medir su permeabilidad. Los valores de permeabilidad fueron similares a pesar de sus diferentes espesores (1.5 y 3  $\mu\text{m}$ ) y resultaron ser aproximadamente dos órdenes de magnitud superiores a aquellos valores de membranas comerciales de ultrafiltración. [17]

**Tabla 2.** Permeabilidades ( $k$ ) de Membranas de Poli(DEGDMA/UDMA) (25 °C).

	Poli(DEGDMA/UDMA) Membrana fabricada con 10 capas de partículas de 295 nm ( $l \cong 3 \mu\text{m}$ )	Poli(DEGDMA/UDMA) Membrana fabricada con 5 capas de partículas de 295 nm ( $l \cong 1.5 \mu\text{m}$ )
Permeabilidad en agua [ $\text{m}^2$ ]	$3.7 \times 10^{-14}$	$3.44 \times 10^{-14}$

#### 4. CONCLUSIONES

Se desarrolló un método versátil y novedoso para obtener membranas poliméricas porosas con un alto grado de periodicidad en su estructura.

Las membranas se obtuvieron a partir de St y mezcla de monómeros de DEGDMA-UDMA, y los tamaños de poros obtenidos dependieron del tamaño de partícula, de la viscosidad y tensión interfacial de los monómeros empleados.

Los depósitos obtenidos por la técnica de Langmuir-Blodgett, sirvieron para producir membranas asimétricas. Las membranas presentaron buena porosidad superficial y relativamente alta porosidad interna.

La morfología de poro que se obtuvo fue una buena réplica de los depósitos que se utilizaron para fabricar las membranas. Los films de PS mostraron ser muy frágiles. La incorporación del copolímero de DEGDMA-UDMA mejoró las propiedades mecánicas del film, debido al incremento de la flexibilidad del material. Las mediciones de permeabilidad en agua de estas membranas mostraron valores adecuados para su aplicación en procesos de ultrafiltración.

Estas estructuras con alto grado de control de la morfología y de la porosidad tienen una potencial aplicación en procesos en los que se requiera un excelente nivel de separación con alta selectividad. Asimismo, abren alternativas interesantes para la fabricación de sensores medioambientales dado su alta área específica y la variedad de materiales en los que pueden obtenerse los films.

## REFERENCIAS

1. I.F.J. Vankelecom, *Chem. Rev.* 102 (2002), 3779.
2. Y.N. Xia, B. Gates, Y.D. Yin, Y. Lu, *Adv. Materials* 12 (2000), 693.
3. A. Stein, R.C. Schroden, *Cur. Opin. Solid State Mater. Sci.* 5 (2001), 553.
4. A.J. Bard, M. Stratmann, I. Rubinstein, M. Fujihira, J.F. Rusling, *Encyclopedia of Electrochemistry, Modified Electrodes*, Vol. 10, 2007 Wiley-VCH, Weinheim, Germany.
5. M. Ulbricht, *Polymer* 47 (2006), 2217.
6. V. Karageorgiou, D. Kaplan, *Biomaterials* 26 (2005), 5474.
7. O. D. Velev, T. A. Jede, R. F. Lobo, A. M. Lenhoff, *Nature* 389 (1997), 447.
8. S. A. Johnson, P. J. Ollivier, T. E. Mallouk, *Science* 283 (1999), 963.
9. B. Gates, Y. Yin, Y. Xia, *Chem. Mater.* 11 (1999), 2827.
10. O. D. Velev, T. A. Jede, R. F. Lobo, A. M. Lenhoff, *Chem. Mater.* 10 (1998), 3597.
11. J. Li, Y. Zhang, *Chem. Mater.* 19 (2007), 2581.
12. P. Jiang, K. S. Hwang, D. M. Mittleman, J. F. Bertone, V. L. Colvin, *J. Am. Chem. Soc.* 121 (1999), 11630.
13. Z. Ren, X. Li, J. Zhang, W. Li, X. Zhang, B. Yang, *Langmuir* 23 (2007), 8272.
14. W. Stober, A. Fink, E. Bohn, *J. of Colloid and Interface Sci.* 26 (1968), 62.
15. S. Kang, S. I. Hong, C. R. Choe, M. Park, S. Rim, J. Kim, *Polymer*, 42 (2001), 879.
16. S. Reculosa, P. Massé, S. Ravaine, *J. of Colloid and Interface Sci.* 279 (2004), 471
17. M. Mulder, "Chap. V. Transport in Membranes", in: *Basic Principles of Membrane Technology*, 2nd ed., Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 2004. p. 210.
18. P. Jiang, J. F. Bertone, K. S. Hwang, V. L. Colvin, *Chem. Mater.* 11 (1999), 2132.