

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE MEMBRANAS DE ANOPORE
FUNCIONALIZADAS ORGÁNICAMENTE**

HEYDI MARÍA RANGEL CAMARGO

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2009

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE MEMBRANAS DE ANOPORE
FUNCIONALIZADAS ORGÁNICAMENTE**

HEYDI MARÍA RANGEL CAMARGO

**Trabajo de grado para optar por el título de
Ingeniero Químico**

Director

Dr. DANIEL F. SHANTZ

Texas A&M University

Revisor de texto

Dr. CARLOS J. MUVDI

UIS

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2009

DEDICATORIA

Agradezco a Dios por acompañarme en mi carrera y brindarme la fortaleza y el amor de cada día, gracias por ser mi mayor maestro y escultor.

A mis padres Andrés y Zoraida, por su amor, apoyo, consejos y esfuerzos incondicionales, gracias por mostrarme el buen camino y mil gracias por darme esta gran familia.

A mis hermanos Miguel, Nancy, Andrea y Edinson porque son mi gran ejemplo y orgullo, gracias por ser mis padres, mis consejeros y mis amigos.

A mis sobrinos Mayra, Nany, Mabel, Daniel y Andrés Felipe y a toda mi familia por darme las mayores alegrías de mi vida y ser parte de mi inspiración.

A mis amigos por todo el apoyo y la felicidad brindados, gracias por su inigualable compañía.

AGRADECIMIENTOS

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER

TEXAS A&M UNIVERSITY

Profesores: Daniel F. Shantz, Carlos J. Muvdi

Estudiantes de Doctorado: Jonathan D. Lunn, Seunguk Yeu, Victor Varela

A todos mis profesores, gracias por su tiempo y sus enseñanzas.

RESUMEN

Título: SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE MEMBRANAS DE ANOPORE FUNCIONALIZADAS ORGÁNICAMENTE¹

Autor: Heydi María Rangel Camargo²

Palabras claves: Membrana, sílica, mesoporos, funcionalización, aminas, polimerización.

DESCRIPCIÓN:

Se sintetizaron y caracterizaron membranas inorgánicas de anopore (óxido de aluminio y con un diámetro de poro de 100 nm) funcionalizadas orgánicamente con aminas, las cuales se trataron de polimerizar directamente en la superficie por medio de la adición de N-carboxianhídridos, sintetizados a partir del aminoácido z-lisina. La funcionalización pudo ser obtenida a través de la activación química de la superficie membranaria con sílica por medio de dos métodos, el primero, un recubrimiento de sílica utilizando el tetraetilortosilicato (TEOS) como donador de la sílice, y el segundo método sintetizando mesoporos ordenados de sílica dentro de los poros de la membrana, obtenidos con ayuda del surfactante Poli (oxietilen) alquil éter (Brij-56), el cual fue extraído a través de un proceso de calcinación para obtener la formación de los mesoporos. La funcionalización con aminas se realizó a diferentes temperaturas y se encontró que es un factor muy importante, el cual aumenta la eficiencia de la reacción entre el proveedor de aminas (3-aminopropiltriethoxisilano) y los hidróxidos presentes en la superficie de la membrana, obtenidos por cualquiera de los dos métodos de activación química previa. Las membranas fueron caracterizadas utilizando métodos de espectroscopía infrarroja y espectroscopía fotoelectrónica de rayos X, los cuales son métodos cualitativos para la caracterización de compuestos orgánicos.

¹Proyecto de grado

² Facultad de Ingenierías Físicoquímicas, Escuela de Ingeniería Química, Director: Daniel F. Shantz, Codirector: Carlos J. Muvdi.

ABSTRACT

Title: SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF ORGANIC-FUNCTIONALIZED ANOPORE MEMBRANES³

Author: Heydi María Rangel Camargo⁴

Keywords: Membrane, silica, mesoporous, functionalization, amines, polymerization.

DESCRIPTION:

Organic functionalized anopore inorganic membranes (aluminum oxide and a pore diameter of 100 nm) with amines were synthesized and characterized. It was tried to polymerize those amine directly in the surface membrane by means of the addition of N carboxyanhydrides, synthesized from the z lysine amine acid. The functionalization was obtained through of the chemical activation of the surface membrane with silica by means of two methods. The first one, a dip coating of silica using the tetraethylorthosilicate (TEOS) as donor of the silica, and the second one method was synthesizing mesoporous ordered of silica within pores of the membrane, obtained with the help of the surfactant Polyethylene glycol hexadecyl ether (Brij 56). The surfactant was extracted through of the calcination process to obtain the formation of the mesoporous into the membrane. The functionalization with amines was realized to different temperatures. The temperature is a very important factor, because this increases the efficiency of the reaction between the amine supplier (3 aminopropyltriethoxysilane) and the hydroxides presents in the surface of the membrane, obtained by either previous chemical activation methods. The membranes were characterized using methods of infrared spectroscopy and X ray photoelectronic spectroscopy, which are qualitative methods for the organic compounds characterization.

³ Degree work

⁴ Physical-Chemical Engineering Faculty, Chemical Engineering Department, Advisor: Daniel F. Shantz, Reviewer: Carlos J. Muvdi.

TABLA DE CONTENIDO

INTRODUCCIÓN

1. CONCEPTOS PRELIMINARES	1
1.1 Generalidades de las membranas	1
1.2 Funcionalización de soportes membrenarios	3
1.2.1 <i>Activación química</i>	3
1.2.1.1 <i>Recubrimiento de sílica</i>	3
1.2.1.2 <i>Mesoporos ordenados de sílica</i>	4
1.2.2 <i>Funcionalización con aminas</i>	6
1.2.3 <i>Polimerización</i>	6
2. MATERIALES Y MÉTODOS	9
2.1 Membranas y reactivos	10
2.1.1 <i>Membranas</i>	10
2.1.2 <i>Reactivos para el recubrimiento de sílica</i>	10
2.1.3 <i>Reactivos para los mesoporos ordenados de sílica</i>	10
2.1.4 <i>Reactivos para la funcionalización con aminas</i>	10
2.1.5 <i>Reactivos para la polimerización</i>	10
2.2 Métodos utilizados en la elaboración de las membranas	10
2.2.1 <i>Método utilizado para el recubrimiento de sílica</i>	10
2.2.2 <i>Método utilizado para los mesoporos ordenados de sílica</i>	11
2.2.3 <i>Método utilizado para la funcionalización con aminas</i>	12
2.2.4 <i>Método utilizado para la polimerización</i>	13
2.3 Métodos de análisis	14
2.3.1 <i>Infrarrojo</i>	14
3. RESULTADOS Y ANÁLISIS	15

3.1 Recubrimiento de sílica	15
3.2 Mesoporos ordenados de sílica	17
3.3 Polimerización	21
4. CONCLUSIONES	24
5. PERSPECTIVAS	25
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	26

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Clasificación de las membranas – Composición química y Estructura.	1
Figura 2. Corte transversal de una membrana simétrica y asimétrica.	2
Figura 3. Reacciones generales para la formación de grupos siloxanos a partir de TEOS.	3
Figura 4. Representación esquemática de la superficie modificada.	4
Figura 5. Ilustración de una membrana híbrida de alúmina-mesoporos de sílica.	5
Figura 6. Reacción del APTES con la superficie.	6
Figura 7. Formación del N-carboxianhídrido a partir del aminoácido z-lisina.	7
Figura 8. Polimerización del NCA por iniciador de amina primaria.	7
Figura 9. Estructura primaria del polímero.	8
Figura 10. Estructuras secundarias de las cadenas de los polipéptidos.	8
Figura 11. Procedimiento General para la funcionalización de membranas inorgánicas de γ -alúmina.	9

Figura 12. Montaje para las reacciones anhídridas de funcionalización con aminas.	12
Figura 13. Montaje para la mezcla de las soluciones de trifosgeno y z-lisina.	13
Figura 14. Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS), resultados para una membrana desnuda, con recubrimiento de sílica y funcionalizada con aminas.	15
Figura 15. Espectro Infrarrojo de membranas con recubrimiento de sílica y funcionalizadas con aminas a diferentes temperaturas.	16
Figura 16. Espectro Infrarrojo de membranas desnudas y funcionalizadas con aminas a diferentes temperaturas.	17
Figura 17. Espectro Infrarrojo de las membranas híbridas alúmina-mesoporos de sílica de 10nm, realizando el procedimiento varias veces.	18
Figura 18. Análisis de termogravimetría (TGA), para el surfactante Brij-56, utilizado en la síntesis de los mesoporos ordenados de sílica.	19
Figura 19. Espectro infrarrojo de una membrana con el surfactante Brij-56, y después de realizar la calcinación a 500°C.	20
Figura 20. Espectro Infrarrojo de membranas con mesoporos ordenados de sílica y funcionalizadas con aminas a diferentes temperaturas.	21
Figura 21. Espectro Infrarrojo de membranas polimerizadas.	23

INTRODUCCIÓN

La obtención de compuestos de alta pureza ha sido un campo de investigación muy atractivo por su aplicabilidad en las diferentes industrias. Por ejemplo, la separación de compuestos quirales en la industria farmacéutica, es de gran interés. Los medicamentos en algunas ocasiones son mezclas racémicas, es decir mezclas de enantiómeros en igual proporción. Estas mezclas racémicas pueden ocasionar que los medicamentos produzcan efectos secundarios, ya que un enantiómero puede producir un efecto benéfico y el otro no producir efecto alguno o ser perjudicial para el organismo.

Los procesos de separación para la obtención de compuestos de alta pureza son muy investigados, debido a los altos costos de operación y su importancia en la industria. Las condiciones moderadas de operación que ofrecen las membranas y los altos costos energéticos en las recientes décadas, han hecho a estos procesos económicamente competitivos con tecnologías convencionales de separación como la destilación, cristalización, absorción, adsorción o extracción con solventes, ofreciendo de igual manera niveles altos de pureza.

El desarrollo de las membranas ha estado en constante progreso en los últimos años. Debido a la introducción de nuevos materiales y a la posibilidad de modificar la superficie de estas, se ha podido ampliar su rango de aplicación, entrando en campos como la catálisis.

En el siguiente proyecto se busca desarrollar membranas híbridas orgánicas-inorgánicas, en donde grupos funcionales presentes en la superficie de la membrana le proporcionen mayor actividad química a una membrana inorgánica.

En el primer capítulo de esta memoria se realiza un resumen teórico sobre las membranas, su clasificación, algunas de sus propiedades y las técnicas de activación química utilizadas para este trabajo. En el segundo capítulo se dará la metodología utilizada en el proyecto y finalmente se prepararán, en los capítulos tres y cuatro, el análisis de los resultados obtenidos y las conclusiones finales.

1. CONCEPTOS PRELIMINARES

1.1 Generalidades de las membranas

Una membrana puede ser definida como una barrera semipermeable activa o pasiva, la cual bajo un cierto gradiente (potencial químico, presión, temperatura) permite el paso preferencial de una o más especies o componentes (moléculas, partículas o polímeros) seleccionados de una mezcla gaseosa o líquida.^[1]

Las membranas pueden clasificarse de distintas maneras. La figura 1 muestra la clasificación de las membranas según su composición química y su estructura.

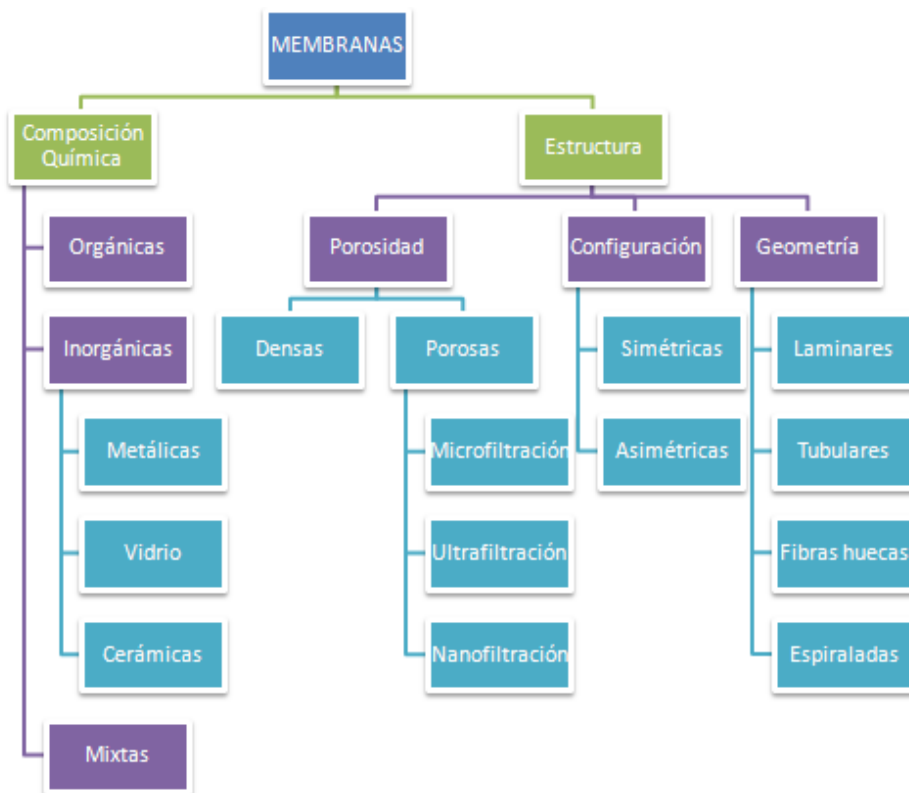


Figura 1. Clasificación de las membranas – Composición química y Estructura.

Para este proyecto se decidió trabajar con membranas inorgánicas debido a que estas ofrecen una alta estabilidad térmica y química.^[1, 2, 3]

Dentro del grupo de membranas inorgánicas, las cerámicas fueron las membranas utilizadas. Estas son fabricadas por combinación de un metal (aluminio, titanio o zirconio) con un no-metal, formando óxidos, nitruros o carburos. Las membranas de alúmina poseen muchas propiedades de interés: alta densidad de poros, baja adsorción de proteínas inespecíficas, etc. [4]

La estructura de la membrana es un factor fundamental para definir el comportamiento de esta. A nivel macroscópico se observan propiedades como el espesor, la estructura porosa y la posible asimetría de membrana, factores influyentes en la selectividad. A nivel microscópico se detallan propiedades como la naturaleza cristalina o amorfa, la naturaleza química, la existencia de cargas eléctricas, dipolos, el tamaño de poro, la distribución en tamaños, la densidad de poros y el tipo de huecos.

Según su configuración la membrana puede dividirse en simétricas y asimétricas. Las membranas simétricas se caracterizan en que las propiedades morfológicas como el diámetro de poro, porosidad, tortuosidad, etc., no dependen de la cara que se analice (figura 2). Las membranas asimétricas, por su lado, pueden presentar una capa fina y densa, soportada en una sub-capa porosa, dando selectividad y permeabilidad a la membrana.

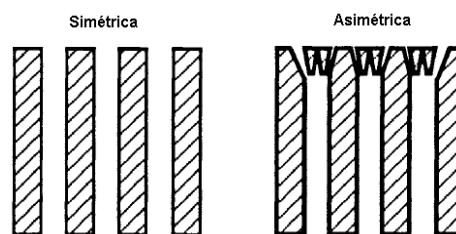


Figura 2. Corte transversal de una membrana simétrica (izquierda) y otra asimétrica (derecha). [1]

La tecnología con membranas es un método de separación competitivo para aplicaciones en diversos flujos volumétricos y para separaciones primarias en donde el nivel de pureza requerido sea del 95 al 99%. [1]

1.2 Funcionalización de soportes membrenarios.

La funcionalización de soportes membrenarios consiste en modificar la superficie de la membrana, buscando el desarrollo de nuevos y mejorados materiales. Por ejemplo, la estructura del poro de las membranas puede ser modificada y consecuentemente cambian las propiedades, obteniendo a medida sistemas para aplicaciones específicas.^[5, 6]

1.2.1 Activación química

1.2.1.1 Recubrimiento de sílica

El recubrimiento de sílica es un método de activación que puede cumplir dos funciones, la primera es arreglar los defectos formados en el proceso de fabricación, con lo que se mejorarían las propiedades de la membrana debido a la disminución de estos defectos,^[7] y la segunda es aumentar la cantidad de hidróxidos en la superficie de los poros y así aumentar su actividad química.

La capa de sílica se obtiene a través de un precursor de sílica como el tetraetilortosilicato TEOS, el cual es mezclado con agua y un solvente común para formar una solución. La hidrólisis permite la formación de grupos de silanol (Si-OH) y la condensación la formación de grupos siloxanos (Si-O-Si); ver figura 3. Hay varios parámetros que influyen en las reacciones de hidrólisis y condensación, ellas son: la actividad del metal alcóxido, la relación agua/alcóxido, el pH de la solución, la temperatura y la naturaleza del solvente.^[8]

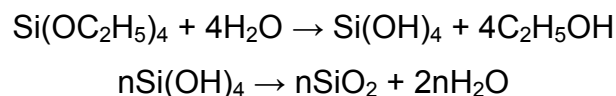


Figura 3. Reacciones generales para la formación de grupos siloxanos a partir de TEOS.

La capa de sílica puede depositarse en diferentes formas, como se muestra en la figura 4. El cubrimiento de monocapa o multicapas en la superficie interna de los poros (figura 4a), puede ser usado para reducir el tamaño de poro o para cambiar la naturaleza química de la estructura del poro. Depositar partículas dentro de los poros (figura 4b, d) es útil en reactores de membrana catalíticos, pero si las partículas están concentradas en cercanías de la entrada del poro, lo pueden taponar parcialmente (figura 4d) o podría presentarse la formación de una capa delgada (figura 4c).^[5]

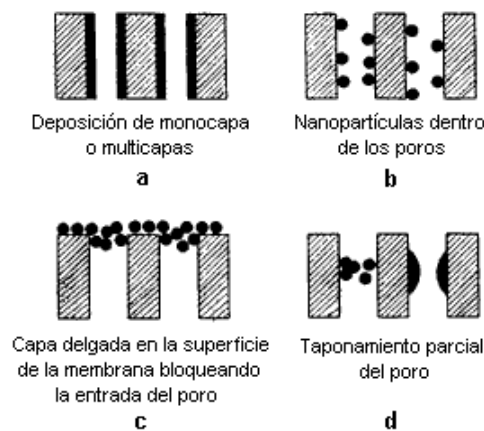


Figura 4. Representación esquemática de la superficie modificada.^[5]

1.2.1.2 Mesoporos ordenados de sílica

Los mesoporos ordenados de sílica (OMS por sus siglas en inglés, Ordered Mesoporous Silica), han atraído considerablemente la atención en los últimos años. Desde el primer reporte de MCM-41 (material mesoporoso ordenado de sílica) realizado por Kresge en 1992,^[9] la síntesis, caracterización y aplicación de estos materiales han sido intensamente explorados por numerosas industrias y laboratorios. Estos materiales poseen diferentes propiedades interesantes:

- ▀ Una estructura ordenada de poro.
- ▀ Tamaño de poro controlable entre 2,5 y 10 nm.

- ▀ Una distribución de poro cercana.
- ▀ Todas las ventajas que tiene la química del silicio.

Desde el punto de vista de la aplicación, los materiales con poros uniformes entre 5 y 20 nm, prometen mucho en la catálisis, separaciones, etc., ya que poseen mayor área de superficie, características más uniformes, son más selectivos, entre otras propiedades. La mayoría de las investigaciones se basan en el desarrollo de materiales en polvo,^[10-13] pero el desarrollo de delgadas láminas es también particularmente atractivo. Estas láminas por ejemplo, podrían ser usadas para el crecimiento de nanotubos.^[4]

La formación de los mesoporos ordenados de sílica dentro de los poros de las membranas se puede dar en estructura cúbica como hexagonal, dependiendo de la concentración del surfactante y de la temperatura en la que se de el proceso de evaporación inducida (EISA – evaporative-induced self-assembly).

Las membranas de alúmina han sido de gran interés por su uso en diferentes procesos de separación, pero independiente del tamaño de poro, estas membranas tienen una estructura asimétrica, la cual es consecuencia del método de elaboración.^[4] Por lo tanto, las láminas de mesoporos ordenados de sílica, atraen la atención por las ventajas que puede proveer a estas membranas, proporcionándoles mayor selectividad al disminuir el tamaño de poro, y además pueden aumentar el área superficial de contacto (figura 5) para muchas otras aplicaciones.

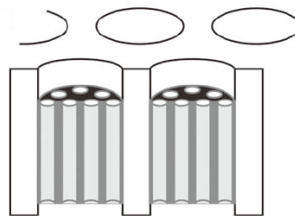


Figura 5. Ilustración de una membrana híbrida de alúmina-mesoporos de sílica^[14].

1.2.2 Fijación de grupos funcionales

La naturaleza de los grupos funcionales que se fijan en las membranas, juega un papel importante cuando se quiere mejorar o buscar una propiedad específica en la superficie de la membrana, como la reactividad química. [15]

En este proyecto se realizó la funcionalización usando 3-aminopropiltrietoxisilano (APTES), con el objeto de ubicar aminas primarias en la superficie de la membrana. El APTES ha sido ampliamente utilizado por su capacidad de crear enlaces con los grupos de silanol presentes en la superficie. Una característica de ubicar aminas primarias en la superficie, es que estas pueden formar enlaces covalentes con los grupos carboxílicos (grupo funcional muy común en las biomoléculas), proporcionándole así la facilidad para inmovilizar biomoléculas. [16] El APTES reacciona con los hidróxidos de la superficie como se muestra en la figura 6.

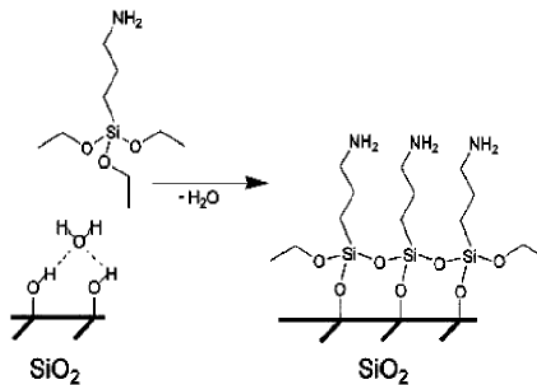


Figura 6. Reacción del APTES con la superficie. [4, 17]

1.2.3 Polimerización

La polimerización es un proceso en el cual los monómeros se agrupan por medio de enlaces covalentes para obtener moléculas de mayor tamaño. En este caso se

realiza una polimerización por etapas en donde los monómeros incrementan la cadena de uno en uno.

Las aminas presentes en la superficie juegan un papel como iniciadores para llevar a cabo la polimerización de un α aminoácido N-carboxianhídrido (NCA); para este trabajo el aminoácido utilizado fue la z-lisina. La formación del NCA se lleva a cabo por la reacción del aminoácido con trifosgeno como se muestra a continuación en la figura 7:

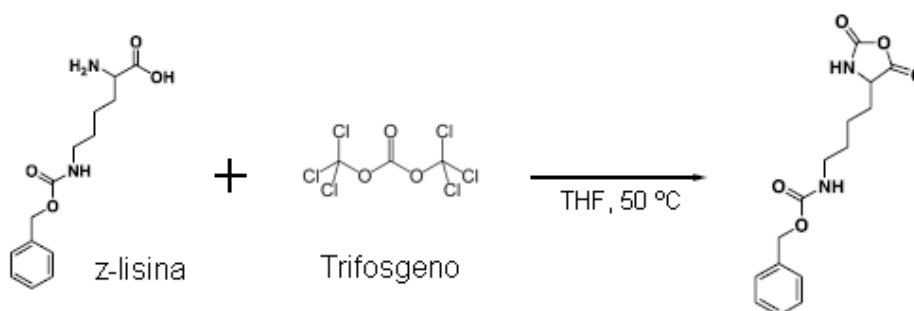


Figura 7. Formación del N-carboxianhídrido a partir del aminoácido z-lisina. ^[18]

Los iniciadores para la polimerización de los NCAs a parte de las aminas primarias, pueden ser agua o alcohol, por lo tanto, después de sintetizados los NCAs, no son muy estables en almacenamiento aún estando refrigerados, ya que pequeñas cantidades de agua pueden iniciar la polimerización. La reacción que se presenta en la membrana funcionalizada con las aminas al adicionar el NCA es la presentada en la figura 8 ^[18-25]:

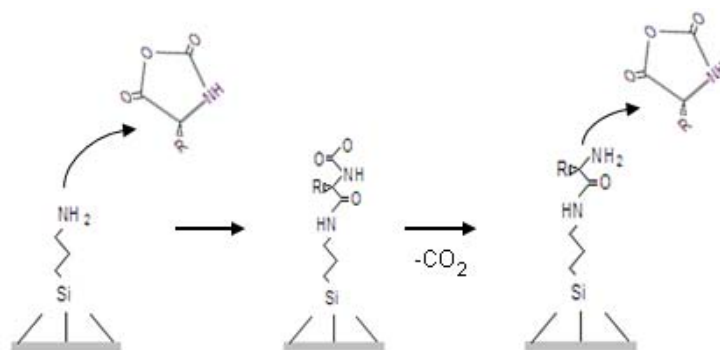


Figura 8. Polimerización del NCA por iniciador de amina primaria. ^[19]

La estructura primaria obtenida al realizar la polimerización es la siguiente:

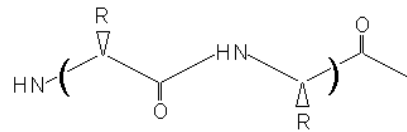


Figura 9. Estructura primaria del polímero.

Los polipéptidos formados por la polimerización pueden presentar las tres estructuras secundarias de los polímeros, las cuales se presentan en la figura 10.

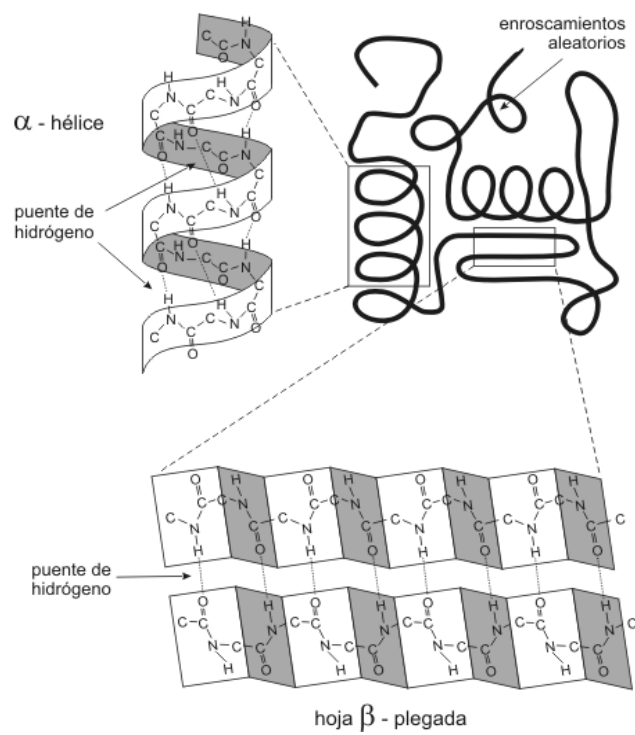


Figura 10 Estructuras secundarias de las cadenas de los polipéptidos. [26]

2. MATERIALES Y MÉTODOS

La elaboración de membranas híbridas con funcionalización orgánica empieza por una adecuación de la superficie membranaria para proporcionarles mayor reactividad. Para este estudio la adecuación se llevó a cabo de dos formas, la primera, es un recubrimiento de sílica y la segunda consiste en formar una lámina de mesoporos ordenados de sílica (OMS por sus siglas en ingles, Ordered Mesoporous Silica) (sección 1.2.1.2) dentro de los poros de la membrana (figura 11). Una vez que la superficie está lista, se procede a secar muy bien la membrana para retirar la humedad y los solventes aún presentes en los poros, de esta forma se puede realizar de manera anhidrida la funcionalización con aminas. Finalmente para poder llevar a cabo la polimerización de las aminas se necesita nuevamente secar muy bien la membrana.

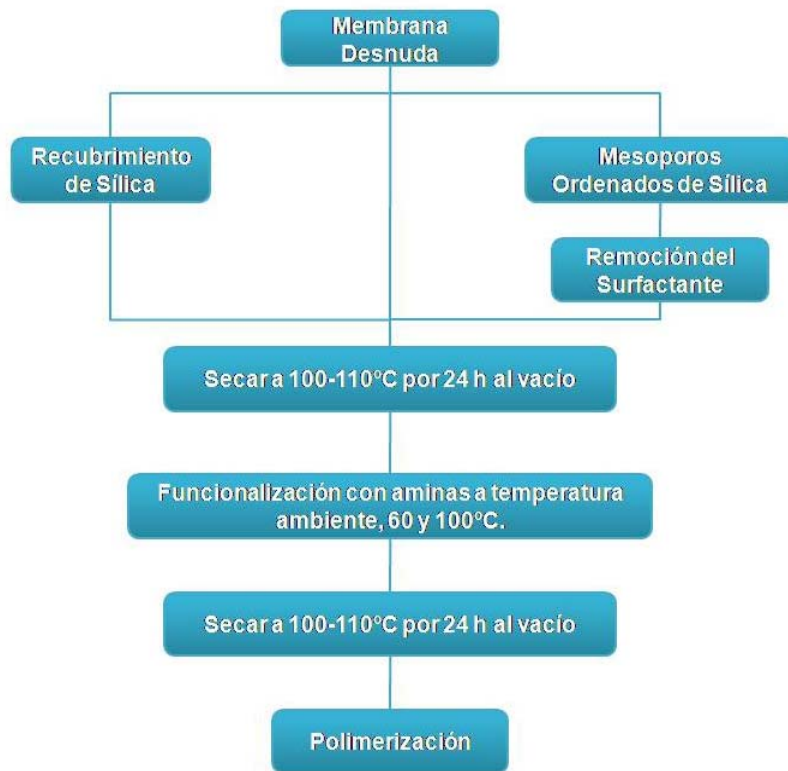


Figura 11. Procedimiento General para la funcionalización de membranas inorgánicas de γ -alúmina.

2.1 Membranas y Reactivos

2.1.1 *Membranas*

Membrana de Alúmina Anopore (Whatman, diámetro de poro de 100nm, sin anillo, γ -alúmina, óxido de aluminio). Son realizadas a través de un proceso electroquímico y posee propiedades de interés como una alta densidad de poros.

2.1.2 *Reactivos para el recubrimiento de sílica*

Tetraetilortosilicato (TEOS, 99%, Fluka). Etanol 99,5%. Acido Clorhídrico (HCl 37%).

2.1.3 *Reactivos para los mesoporos ordenados de sílica.*

Poli (oxietilen) alquil éter (Brij-56) de Aldrich, TEOS 99% de Fluka, HCl 37%, Etanol.

2.1.4 *Reactivos para la funcionalización con aminas*

3-Aminopropiltriethoxisilano (APTES 99%, Aldrich), Tetrahidrofurano (THF), Tolueno.

2.1.5 *Reactivos para la polimerización*

Trifosgeno (99%, Aldrich), Z-lisina (H-Lys(Z)-OH 98%, Novabiochem), Tetrahidrofurano anhídrido (THF), Hexano anhídrido, Acetona, N,N-Dimetilformamida (DMF), Cloroformo.

2.2 Métodos utilizados para la elaboración de membranas

2.2.1 *Método utilizado para el recubrimiento de sílica*

La solución para el recubrimiento de sílica se prepara mezclando 100 mg de TEOS, 50 ml de etanol y 1,3 ml de HCl (0,032 N). La membrana es sumergida en la solución y dejada allí por 2 h, se retira de la solución y se coloca a secar en el horno a 100°C por 15 min. La membrana se deja en el desecador para enfriarse y hasta ser utilizada en la funcionalización con aminas.

2.2.2 Método utilizado para los mesoporos ordenados de sílica

Se preparan dos soluciones, en la primera se mezcla 1,15 g del surfactante Brij-56 en 2,0 g de etanol agitando por 2 h. En la segunda solución se adicionan 3,0 g de etanol, 2,6 g de TEOS y 1,35 g de HCl (0,032 N), agitando por 20 min. Las dos soluciones se mezclan y se agita por 10 min, seguidamente se sumerge la membrana en la solución por 15 min y luego se saca lentamente de la solución y se lleva al horno a 45°C por 2 h. En estas dos horas se forma la estructura ordenada y se seca la membrana, por último se procede a retirar el surfactante que queda dentro de los poros.

Para poder obtener una buena membrana y que sea útil es importante retirar muy bien el surfactante, ya que es aquí donde se forman los nuevos poros. Para eliminar el surfactante, la membrana se lleva al horno, se empieza a calentar muy lentamente para evitar la formación de fisuras en la membrana, 1°C/min hasta 100°C, se mantiene esta temperatura por una hora, seguidamente se lleva la temperatura hasta 500°C a la misma razón y se mantiene por tres horas. El descenso se hace a la misma razón que el ascenso de la temperatura. Se lleva la membrana al desecador hasta ser utilizada nuevamente.

Todo el procedimiento anterior se repite dos veces para buscar que en la mayoría de poros y en casi todo su volumen se encuentre la estructura mesoporosa ordenada de sílica.

2.2.3 Método utilizado para la funcionalización con aminas

La funcionalización de aminas en la membrana se realiza a través de un proceso anhídrido (proceso sin presencia de agua). Es por esto que antes de comenzar con esta etapa, la membrana (desnuda, con el recubrimiento de sílica o con la lámina de OMS) es secada a 100-110°C, al vacío por 24 h en el montaje mostrado en la Figura 12.

La solución para la funcionalización con aminas se prepara adicionando 50 ml de tolueno anhídrido y 0,116 ml de APTES (previamente destilado), la membrana se deja en esta solución por 24 h a temperatura ambiente. Se retira la membrana de la solución y se procede a remover el exceso de APTES presente en la membrana. Se adiciona tolueno (aprox. 20 ml) y se agita por 5 min en el plato agitador a 60 rpm, esto se repite con THF y agua desionizada y por último se deja secar a temperatura ambiente.

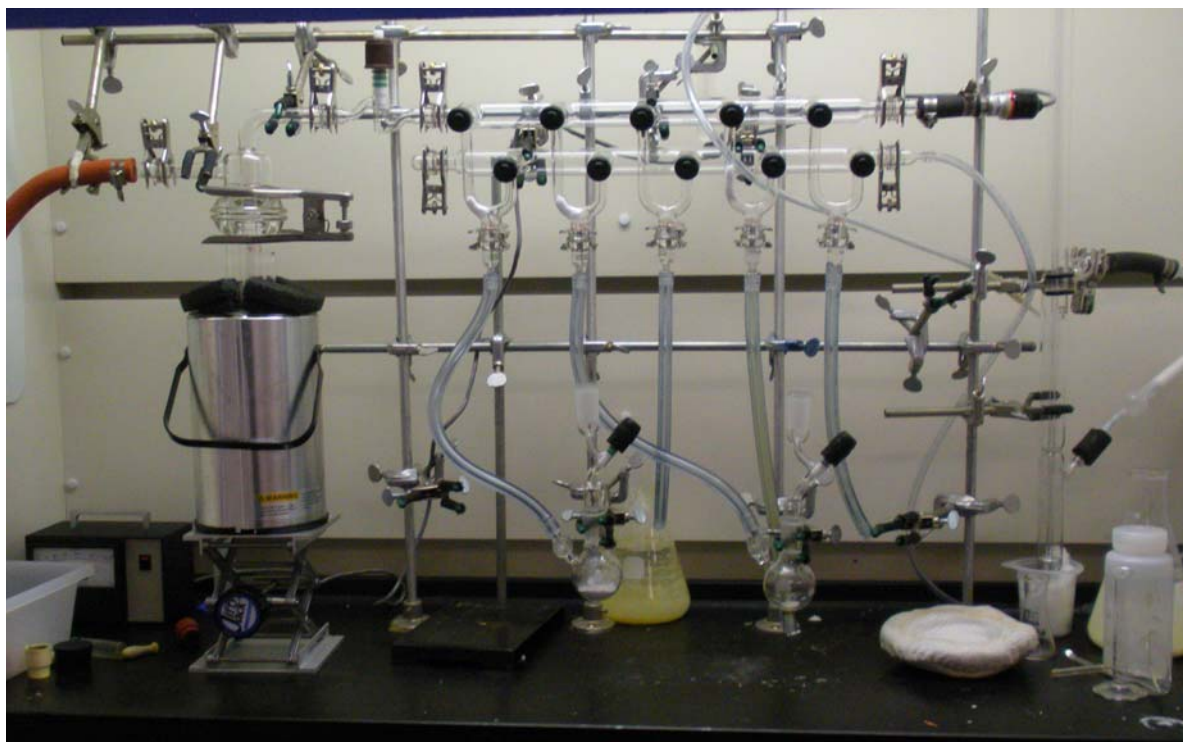


Figura 12. Montaje para las reacciones anhídridas de funcionalización con aminas.

2.2.4 Método utilizado para la polimerización

La polimerización al igual que la funcionalización con aminas se realiza a través de un proceso anhídrido, por lo tanto en todo el procedimiento se utiliza el mismo montaje mostrado en la figura 12.

Para la elaboración del N-carboxianhídrido se preparan dos soluciones por separado, una con 0,88 g de trifosgeno en 20 ml de THF y la otra con 1,84 g de Z-lisina en 30 ml de THF. La solución de z-lisina se coloca en un baño de maría a 50°C en agitación continua y se procede a pasar la solución de trifosgeno a través de un alambre hueco como se muestra en la figura 13.

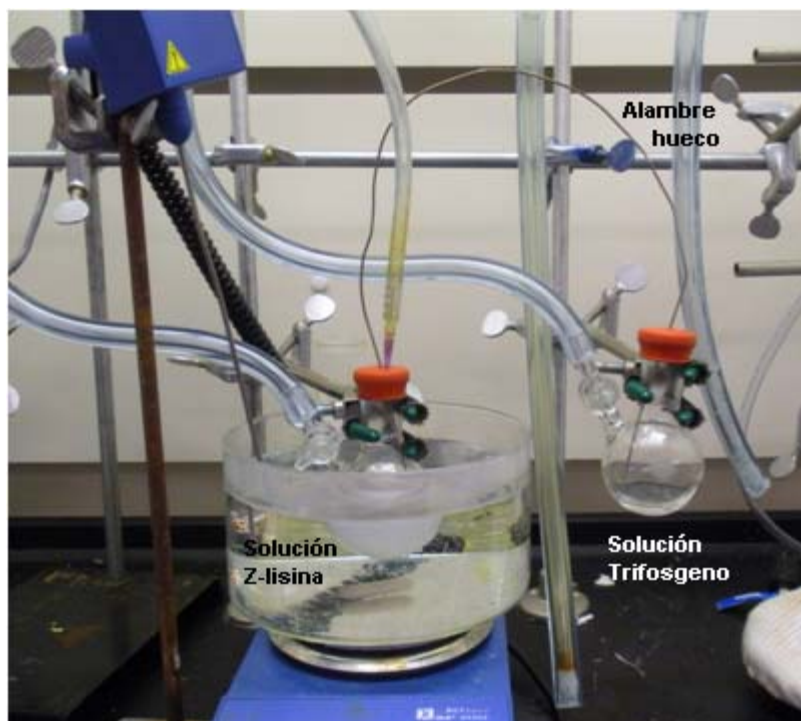


Figura 13. Montaje para la mezcla de las soluciones de trifosgeno y z-lisina.

La solución resultante empieza con un color blanco brillante, se continúa a 50°C y en agitación por una hora aproximadamente, hasta que el color desaparezca. Para remover el trifosgeno presente después de la reacción, se pasa la solución de la misma forma (a través de un alambre), a un balón que contiene 400 ml de hexano,

pero en este caso se adecua un papel filtro en la punta del alambre correspondiente a la solución resultante de la reacción entre el trifosgeno y la z-lisina. Cuando haya pasado toda la solución, se tapa muy bien el balón y se coloca en el refrigerador por 18 horas aproximadamente.

Luego se introduce el balón en un baño con hielo y acetona, de nuevo a través del alambre (con un filtro en este mismo balón), se filtra la solución obteniendo una masa blanca correspondiente al N-carboxianhídrido. Para disolver el N-carboxianhídrido se adiciona 60 ml de THF y se divide en tres balones que contienen las membranas previamente secadas a 100-110 °C al vacío por 24 h. Se deja la solución a temperatura ambiente por 24 horas. Se retiran las membranas y se enjuagan con THF, N,N-dimetilformamida (DMF) y cloroformo. Finalmente se dejan secando en una cabina de extracción por 12 horas.

2.3 Métodos de análisis

2.3.1 *Infrarrojo*

Todas las membranas se caracterizaron con espectroscopía infrarroja utilizando un Thermo Nicolet Nexus 670 FTIR, realizando el análisis a 4 cm⁻¹ de resolución y 256 escaneos, teniendo en cuenta que la espectroscopía infrarroja es una herramienta importante para la química orgánica, ya que proporciona información acerca de la estructura química de los compuestos.

3. RESULTADOS Y ANÁLISIS

3.1 Recubrimiento de sílica

El recubrimiento de sílica es utilizado para reactivar químicamente la membrana aumentando la densidad de grupos hidróxidos en la superficie, como se nombró en el numeral 1.2.1.1. La figura 14 muestra uno de los dos análisis de espectroscopía fotoelectrónica realizados para la membrana sin modificación, la membrana después del recubrimiento con sílica y la membrana recubierta y funcionalizada (reacción APTES), los dos dieron el mismo resultado.

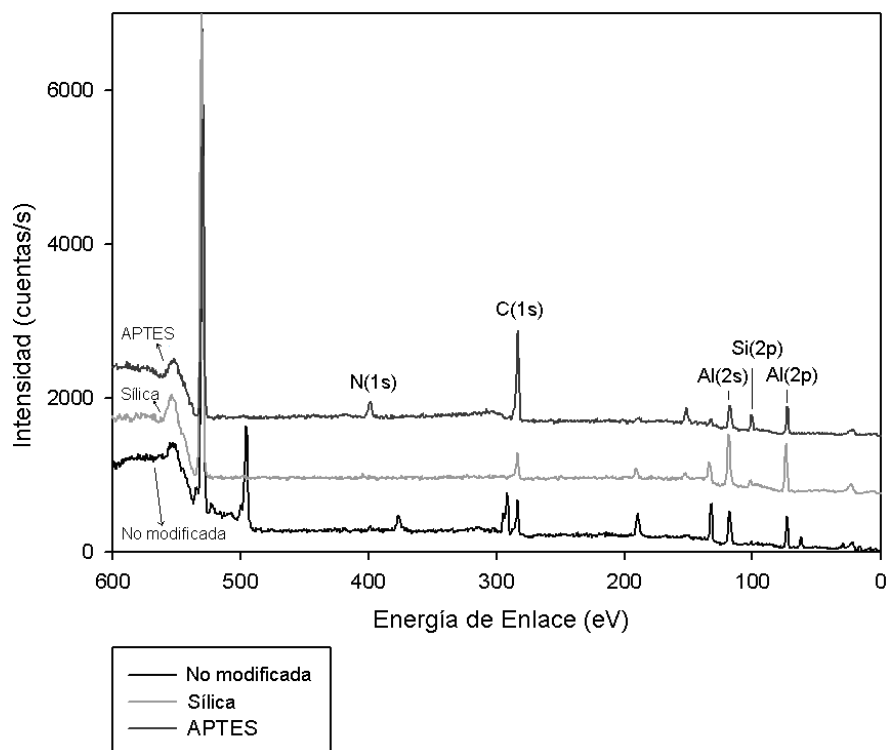


Figura 14. Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS), resultados para una membrana desnuda, con recubrimiento de sílica y funcionalizada con aminas.

Comparando estos tres espectros, se observa que la membrana después de la etapa de recubrimiento con sílica presenta un aumento en el pico característico de los grupos silicio (99.82 eV). Esta figura también muestra que después de la

funcionalización con aminas, se presenta el pico de nitrógeno presente en el grupo amina (NH₂) (409.9 eV para el Nitrógeno) y un aumento de los de silicio y carbono (284.2 eV), al igual que la disminución de los picos de aluminio (117.8 y 72.95 eV), ya que son ahora el silicio y el carbono los elementos más sobresalientes de la superficie. Estos resultados confirman las etapas de recubrimiento y de funcionalización en la membrana.

La figura 15 muestra los espectros infrarrojos para membranas funcionalizadas a distintas temperaturas (este análisis fue realizado cuatro veces dando el mismo resultado en todas las ocasiones).

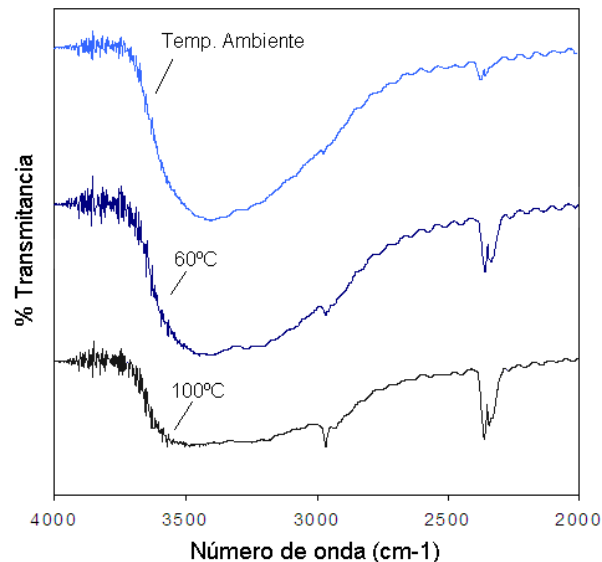


Figura 15. Espectro Infrarrojo de membranas con recubrimiento de sílica y funcionalizadas con aminas a diferentes temperaturas. Los espectros corresponden de arriba hacia abajo a temperatura ambiente, 60 y 100°C, respectivamente.

En ella se puede observar que en las tres membranas se presenta una banda característica en 2972 cm⁻¹ la cual representa un estiramiento del enlace C-NH₂, además de dos picos de muy baja intensidad presentes entre 3500 y 3400 cm⁻¹ que indican vibraciones del enlace N-H₂.^[16] Estas dos condiciones son índices de la presencia de aminas primarias. Comparando los tres espectros se observa que ese pico característico se hace más notable a medida que aumenta la

temperatura, obteniendo una mayor presencia de aminas en la superficie cuando la funcionalización se realiza a 100°C. Estos resultados muestran que la temperatura es un factor importante para la reacción entre las moléculas de APTES con los hidróxidos en la superficie de la membrana. Los picos obtenidos son muy pequeños debido a que el área de superficie de la membrana no es muy alta.

La funcionalización con aminas también se realizó en membranas sin reactivación química; los resultados se presentan en la figura 16 (este análisis se realizó por duplicado dando el mismo resultado). En ella se observa que a 2972 cm^{-1} , los picos son muy débiles en comparación con los observados en la figura 15. Con esto se confirma la necesidad de la etapa de recubrimiento de sílica para la reactivación química de las membranas.

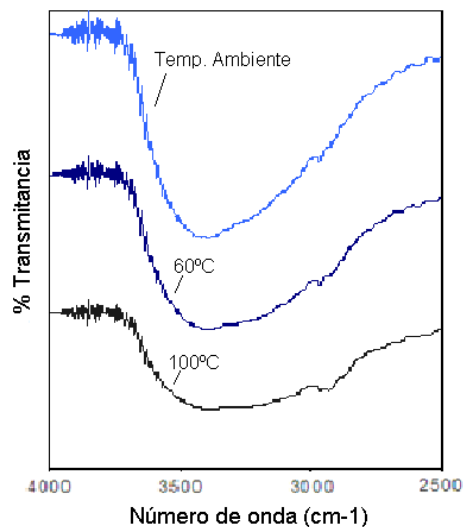


Figura 16. Espectro Infrarrojo de membranas desnudas y funcionalizadas con aminas a diferentes temperaturas. Los espectros corresponden de arriba hacia abajo a temperatura ambiente, 60 y 100°C, respectivamente.

3.2 Mesoporos ordenados de sílica

Para este método (ver numeral 1.2.1.2) es importante tener en cuenta dos aspectos. El primero que tiene que ver con la necesidad de realizar varias veces el

procedimiento completo (varios ciclos), de manera a obtener la estructura mesoporosa ordenada de sílica en la mayoría de poros y en casi todo el volumen de la membrana, teniendo presente que con cada ciclo se induce también el deterioro de las propiedades mecánicas de la membrana. Y el segundo aspecto que está relacionado con la importancia de retirar el surfactante después de cada ciclo, de manera a conseguir la formación de los poros en la membrana.

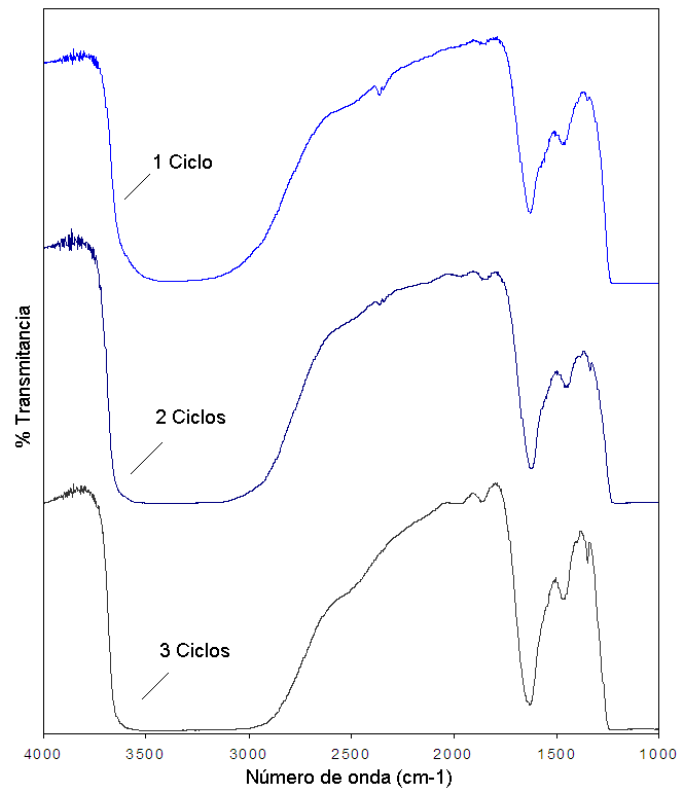


Figura 17. Espectro Infrarrojo de las membranas híbridas alúmina-mesoporos de sílica de 10nm, realizando el procedimiento varias veces. De arriba hacia abajo, una, dos y tres veces, respectivamente.

La figura 17 muestra los espectros infrarrojos de las membranas híbridas alúmina-mesoporos de sílica de 100 nm, realizando varios ciclos (este análisis se realizó por duplicado dando el mismo resultado). Como se puede ver en esta figura, los espectros presentan la banda entre 3450 y 3300 cm⁻¹ y el pico en 1650 cm⁻¹ que corresponden a la vibración del enlace de los grupos OH ^[27] en la superficie y dentro de los poros de la lámina de OMS.

Comparando los espectros de los procedimientos repetidos dos y tres veces son un poco similares. Aunque el procedimiento repetido tres veces muestra un pico más pronunciado en 1650 cm^{-1} , es preferible realizar solo dos ciclos ya que la membrana después del tercer ciclo aumenta mucho su fragilidad, haciendo su manejo en las etapas posteriores de modificación muy difícil.

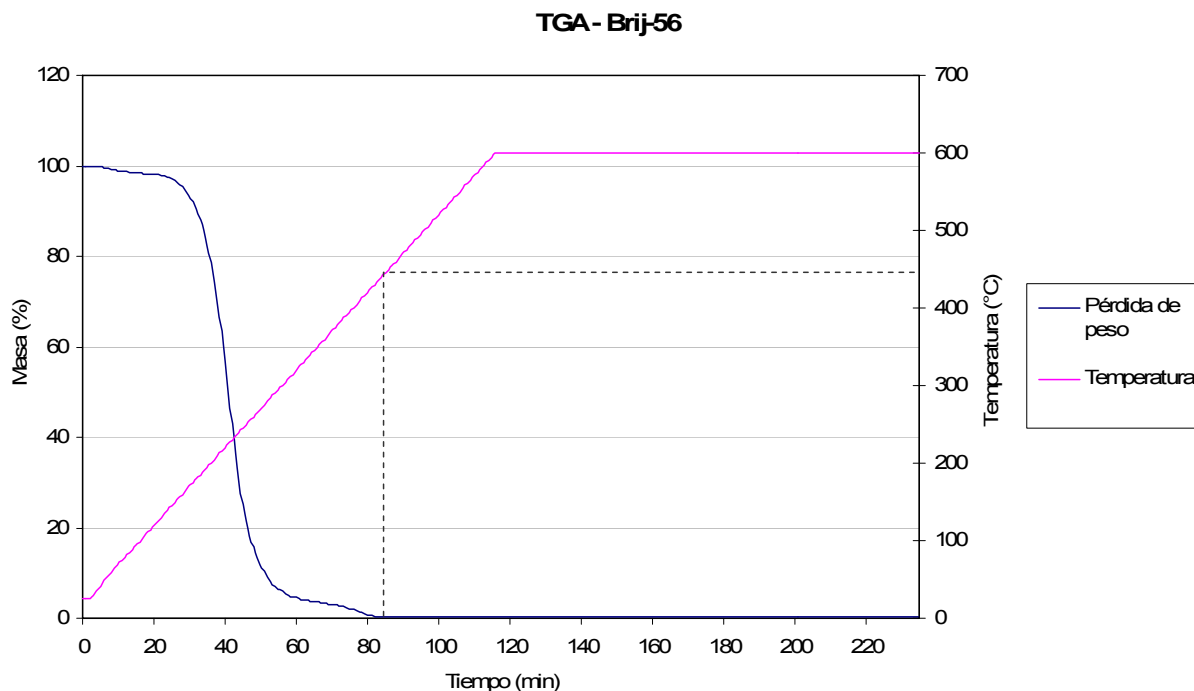


Figura 18. Análisis de termogravimetría (TGA), para el surfactante Brij-56, utilizado en la síntesis de los mesoporos ordenados de sílica. Análisis realizado a una razón de $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

Por medio de un análisis de termogravimetría (TGA), se pudo hallar el rango de temperatura en el cual el surfactante es eliminado (la eliminación del surfactante se hace por calcinación ver sección 2.2.2); los resultados se muestran en la figura 18. En esta figura se puede apreciar una pérdida de peso muy significativa en el rango de temperatura de 300 a 450°C . De acuerdo a esta gráfica se decidió eliminar el surfactante por medio de la calcinación, llevando la temperatura hasta 500°C y manteniéndola por tres horas, favoreciendo de esta forma la eliminación completa del surfactante presente dentro de los poros.

La eliminación del surfactante Brij-56 se comprobó por espectrometría infrarroja (este análisis se realizó por duplicado dando el mismo resultado). De acuerdo con la figura 19 (espectro en rosado) se puede observar dos picos en 2860 y 2940 cm^{-1} , los cuales son característicos del surfactante Brij-56 ^[28] presente en los poros de la membrana. El análisis hecho después de la calcinación a 500°C, muestra que estos dos picos desaparecen completamente, verificando de esta manera la eliminación satisfactoria del surfactante.

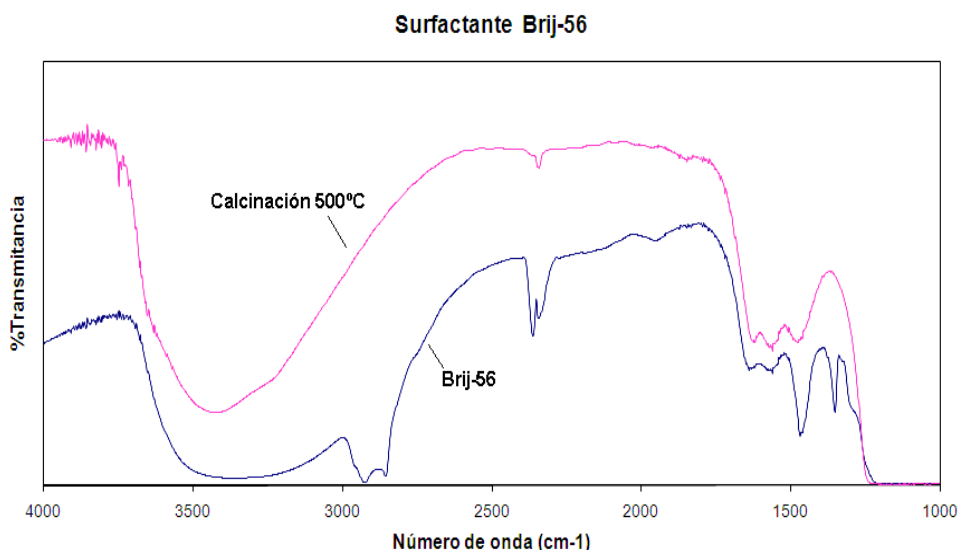


Figura 19. Espectro infrarrojo de una membrana con el surfactante Brij-56, y después de realizar la calcinación a 500°C.

La funcionalización con aminas se realizó de la misma forma que para las membranas con recubrimiento de sílica (ver sección 2.2.3). Al sintetizar los mesoporos ordenados de sílica se busca de una parte la reactivación química en la superficie, y de otra el aumento del área superficial. La figura 20 muestra los espectros infrarrojos de membranas con mesoporos ordenados de sílica y funcionalizadas con aminas a diferentes temperaturas. En ella se observa nuevamente un aumento en el pico a 2972 cm^{-1} característico del enlace C-NH₂ con la temperatura. Como se había expuesto anteriormente para el caso del recubrimiento de sílica (sección 3.1) esto es debido a que la temperatura aumenta las interacciones del APTES con los hidróxidos en la superficie de la membrana.

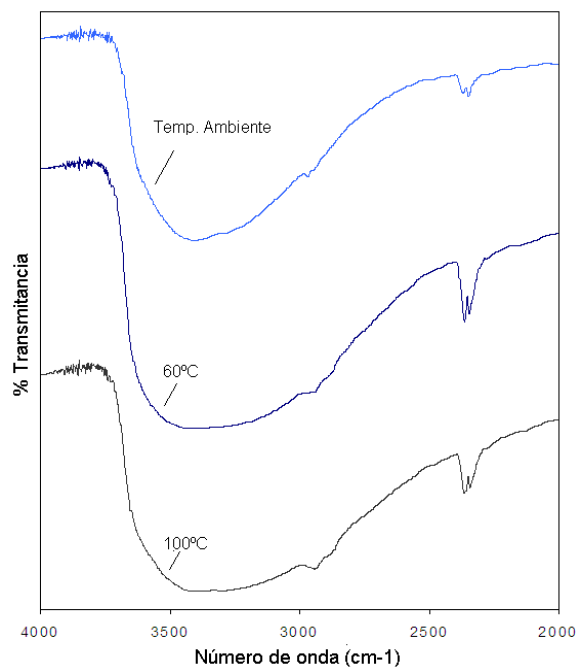


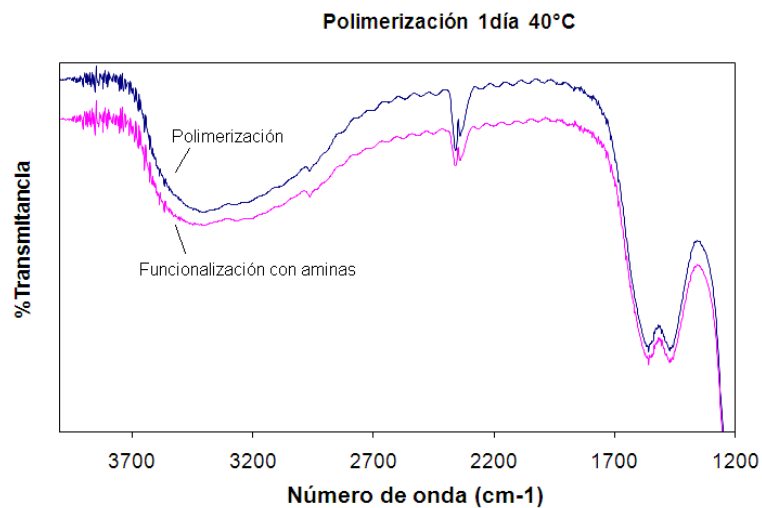
Figura 20. Espectro Infrarrojo de membranas con mesoporos ordenados de sílica y funcionalizadas con aminas a diferentes temperaturas. Los espectros corresponden de arriba hacia abajo a temperatura ambiente, 60 y 100°C, respectivamente.

3.3 Polimerización

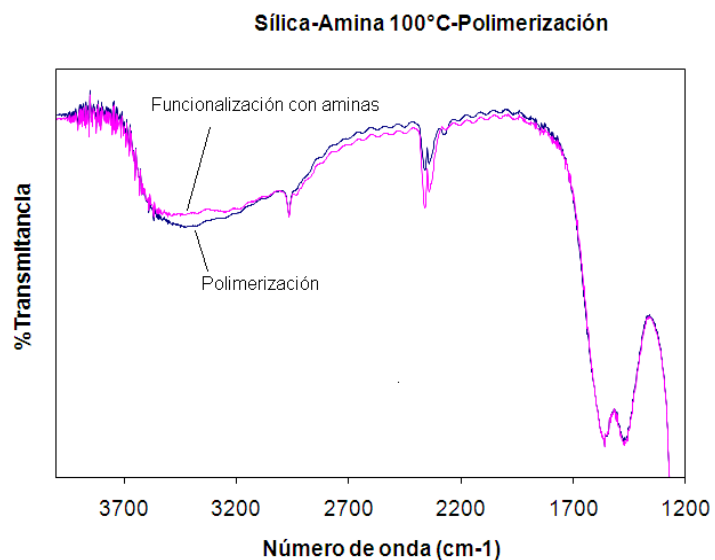
La polimerización se realizó con algunas de las membranas funcionalizadas con aminas anteriormente (estos análisis fueron realizados mínimo tres veces cada uno).

El procedimiento general planteado inicialmente (sección 2.2.4) para la polimerización dice que la reacción se debe llevar a cabo a temperatura ambiente y por un día. Desafortunadamente los espectros infrarrojos no mostraron ningún cambio en estas membranas en comparación con el espectro de la funcionalización. Debido a esto se hace un cambio en la temperatura, llevando la reacción por un día a 40°C. Como se muestra en las figuras 21.A, B y C, los espectros aún no presentan cambios significativos. Pensando entonces en una carencia de tiempo para la reacción, se aumenta el tiempo a tres días. Infortunadamente los espectros aún siguen sin algún cambio visible, como se

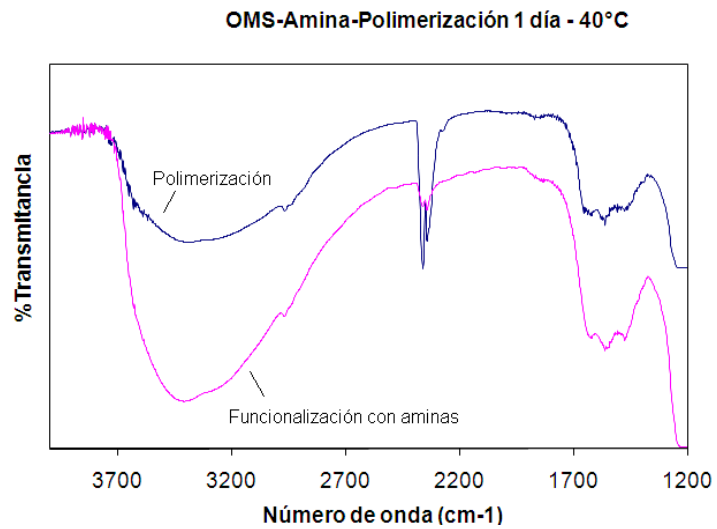
observa en la figura 21.D. Teniendo en cuenta que el área superficial no es tan grande, se puede estar presentando el caso en el que el infrarrojo no esté detectando las pequeñas trazas de polímeros posiblemente formados. Es importante resaltar que la polimerización depende de la cantidad de aminas primarias presentes en la superficie, lo cual como se observó en el espectro infrarrojo de las funcionalizaciones con aminas (ver figuras 15 y 20), resultó ser una cantidad pequeña, (si se mira la débil intensidad del pico respectivo).



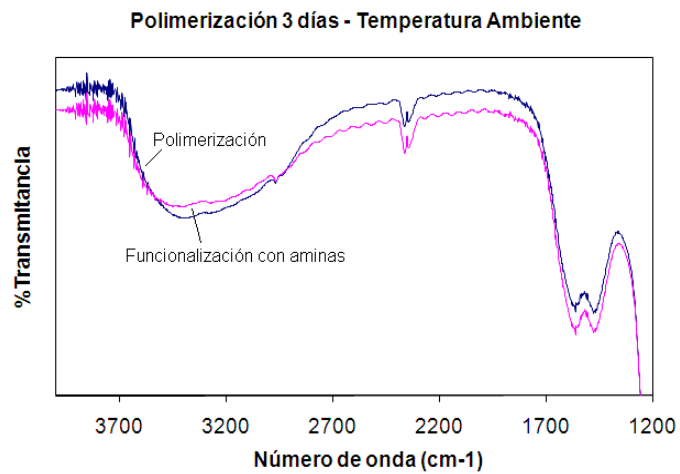
- A. Membrana recubierta con sílica, funcionalizada a temperatura ambiente y polimerizada por un día a 40°C.



- B. Membrana recubierta con sílica, funcionalizada a 100°C y polimerizada por un día 40°C.



C. Membrana híbrida Alúmina- mesoporos de sílica, funcionalizada a temperatura ambiente y polimerizada por un día a 40°C.



D. Membrana recubierta con sílica, funcionalizada a temperatura ambiente y polimerizada a por 3 días a temperatura ambiente.

Figura 21. Espectro Infrarrojo de membranas polimerizadas.

4. CONCLUSIONES

Se pudo funcionalizar membranas inorgánicas de Anopore con aminas primarias a partir de la reacción de 3-aminopropiltrietoxisilano (APTES) con los hidróxidos presentes en la superficie de la membrana.

La reactivación química de la superficie, a través del recubrimiento de sílica o de los mesoporos ordenados de sílica, proporcionan satisfactoriamente un aumento en los hidróxidos de la superficie. Presentando mejores resultados en la funcionalización con aminas.

La temperatura a la que se realiza la funcionalización, ayuda a aumentar la reacción entre el APTES y los hidróxidos de la membrana, obteniendo mejores picos en la espectroscopía infrarroja cuando se funcionaliza a 100°C.

El protocolo utilizado en la etapa de polimerización no se pudo corroborar, ya que los espectros infrarrojos no mostraron algún cambio significativo. Sin afirmar que no se llevó a cabo la polimerización en la superficie de la membrana, ya que esta depende de la cantidad de aminas presente y como se observó en los espectros infrarrojos, son picos de poca intensidad.

5. PERSPECTIVAS

En busca del desarrollo de membranas funcionales que permitan la polimerización de las aminas en la misma, es necesario conocer mejor las características en las que se encuentra la superficie de la membrana, para poder proveer mejores condiciones de polimerización.

Caracterizar las membranas híbridas alúmina-sílica y alúmina-mesoporos de sílica con difracción de rayos X, adsorción de nitrógeno y microscopía electrónica de transmisión. Buscando caracterizar de una mejor forma la estructura de los mesoporos ordenados de sílica y determinar el área de superficie de la membrana. A partir del área superficial se puede estimar de forma aproximada la cantidad de amina presente en la superficie. Igualmente se determinaría la cantidad de polímero que se puede llegar a obtener.

Realizar la polimerización en las membranas híbridas alúmina-mesoporos de sílica con un tiempo de tres días y variando la temperatura a 40 °C.

Llevar a cabo la funcionalización con aminas con un proveedor de aminas diferente al 3-aminopropiltriethoxisilano (APTES), por ejemplo el 3-aminopropiltrimetoxisilano (APTMS), el cual es una molécula un poco más pequeña que el APTES. Podría llegar ser más reactiva con la superficie de la membrana.

REFERENCIA BIBLIOGRÁFICA

- [1] H.P. Hsieh, Membrane Science and Technology, 3, 1996, 1-13.
- [2] G. Xomeritakis, N.G. Liu, Z. Chen, Y.-B. Jiang, R. Köhn, P.E. Johnson, C.-Y. Tsai, P.B. Shah, S. Khalil, S. Singh, C.J. Brinker, Journal of Membrane Science, 287, 2007, 157–161
- [3] W. F. Maier, I-C. Tilgneu, M. Wiedorn, H-C. KO, A. Ziellfvemnd, R. Sell, Adv. Mater, 5, 1993, 730-735.
- [4] S. Yoo, D. M. Ford, D. F. Shantz, Langmuir, 22, 2006, 1839.
- [5] A. J. Burggraaf, Important characteristics of inorganic membranes, Fundamentals of Inorganic Membrane Science and Technology, 1996.
- [6] R. P. Singh, J. D. Way, S. F. Dec, Journal of Membrane Science, 259, 2005, 34–46.
- [7] R. M. de Vos, H. Verweij, Journal of Membrane Science, 143, 1998, 37-51.
- [8] H. Dong, Organic-Inorganic Hybrid Mesoporous Silica Materials and Their Application as Host Matrix for Protein Molecules, Drexel University, 2002.
- [9] C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli, J. S. Beck, Nature, 359, 1992, 710-712.
- [10] J. S. Beck, J.C Vartuli, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, C. T. Kresge, K. D. Schmitt, C. T-W. Chu, D. H. Olson, E. W. Sheppard, S. B. McCullen, J. B. Higgins, J. L. Schlenker, J. Am. Chem. Soc, 114, 1992, 10834-10843.
- [11] K. J. Edler, J. W. White, Chem. Mater, 9, 1997, 1226-1233.
- [12] D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G. H. Fredrickson, B. F. Chmelka, G. D. Stucky, Science, 279, 1998, 548-552.
- [13] F. Kleitz, S. H. Choi, R. Ryoo, The Royal Societe of Chemistry, 2003, 2136-2137.
- [14] A. Yamaguchi, N. Teramae, Analytical Sciences January, 24, 2008, 25-30.

- [15] Zhijian Wu, Hong Xiang, Taehoon Kim, Myung-Suk Chun, Kangtaek Lee, *Journal of Colloid and Interface Science*, 304, 2006, 119.
- [16] V. Hsiao, J. R. Waldeisen, Y Zheng, P. F. Lloyd, T. J. Bunning and T. J. Huan, *Journal of Materials Chemistry*, 17, 2007, 4896.
- [17] S. Flink, F. C. J. M. van Veggel, D. N. Reinhoudt, *Journal of Physical Organic Chemistry*, 14, 2001, 407-415.
- [18] Y-R. Choi, S. Y. Chae, C-H. Ahn, M. Lee, S. Oh, Y. Byun, B. D. Rhee, K. S. KO, *Journal of Drug Targeting*, 15, 2007, 391–398.
- [19] H. R. Kricheldorf, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2006, 45, 5752-5784.
- [20] H. R. KRICHELDORF, *Journal of Polymer Science, Polymer Chemistry Edition*, 17, 1979, 97-109.
- [21] D. G. H. Ballard, C . H. Bamford, A. Elliott, *Macromol. Chem. Phys*, 35, 1959, 222-238.
- [22] H. R. Kricheldorf, *Makromol. Chem*, 178, 1977, 1959-1970.
- [23] H. Kanazawa, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 313, 1998, 205-210.
- [24] H. Kanazawa, *Polymer*, 33, 1992, 2557-2556.
- [25] A. Heise, H. Menzel, H. Yim, M. D. Foster, R. H. Wieringa, A. J. Schouten, V. Erb, M. Stamm, *Langmuir*, 13, 1997, 723-728.
- [26] www.genomasur.com/lecturas/Guia02-2.htm
- [27] V. Boonamnuayvitaya, C. Tayamanon, S. Sae-ung, W. Tanthapanichakoon, *Chemical Engineering Science* 61, 2006, 1686 – 1691.
- [28] J. Gu, L. Xiong, J. Shi, Z. Hua, L. Zhang, L. Li, *Journal of Solid State Chemistry* 179, 2006, 1060–1066.

