

**fabricación de una membrana de PES (poli-éter-sulfona)
con incrustaciones de óxido de grafeno modificado para su
aplicación en el tratamiento de aguas residuales de la
industria textil**

GRADO ACADÉMICO AL ASPIRAR:

*Doctor en Ciencia y Tecnología
en la Especialidad de Ingeniería Ambiental*

PRESENTA:

Raúl Castellanos Espinoza

Directora de Tesis:

Dra. Beatriz Liliana España Sánchez

Co-Directora de Tesis:

Dra. Linda Victoria González Gutiérrez

**Este proyecto se realizó con recursos del Fondo SEP-
CONACYT-Ciencia Básica. Fondo Sectorial de
Investigación para la Educación
Proyecto No. A1-S-17842
Convocatoria CB-2017-2018**

Dedicatoria

El presente proyecto de investigación se lo dedico a todas las personas que contribuyeron en su realización.

Agradecimientos

Para la terminación de esta etapa de mi vida, debo de agradecer a un sin fin de personas, que participaron de forma directa e indirecta, sin su ayuda no hubiera podido culminar esta etapa de mi vida.

En primer lugar, quiero agradecer a Jehová Dios, por otro logro más en la vida y por todas las bendiciones que me brindo en estos cuatro años.

En Segundo lugar, quiero agradecer a mi familia especialmente a mis padres porque siempre me han apoyado a lo largo de todos mis estudios, en especial en esta etapa.

A mis asesoras de tesis la Dra. Beatriz Liliana España Sánchez y la Dra. Linda Victoria González Gutiérrez, agradezco su paciencia, consejos, conocimiento transmitido, su tiempo, dedicación, el apoyo técnico y financiero para llevar a cabo este proyecto. Pero debo de realizar un agradecimiento especial por haber confiado en mi persona, para la realización del presente proyecto de investigación y sobre todo darme la oportunidad de aprender cosas nuevas y novedosas, así enriquecer mi conocimiento.

También quiero agradecer a mi comité tutorial, la Dra. Yolanda Reyes Vidal, Dr. Leonardo Baldenegro Pérez, Dr. Luis Felipe Padilla Vaca, Dr. Eduardo de Jesús Coutiño González y el Dr. José Antonio Ávila Niño, por su tiempo, dedicación y sobre todo por sus consejos y recomendaciones en cada uno de mis seminarios. A mis sinodales, la Dra. Miriam Rocío Estévez González, Dr. Uriel Alejandro Sierra Gómez, Dr. José de Jesús Pérez Bueno, Dra. Antonia Sandoval González y la Dra. Irma Robles Gutiérrez, por su tiempo, dedicación y por la revisión del documento final (tesis).

Debo de agradecer al Laboratorio Nacional de Materiales Grafénicos (LNMG) del CIQA, a las personas que lo integran (Dr. Salvador Fernández Tavizón, Dr. Uriel Alejandro Sierra Gómez, Dr. Edgar Cuara Díaz, Ing. Jesús Mercado Silva y Alonso) por brindarme el apoyo para la realización de una parte de mi proyecto de investigación. También agradezco a Laboratorio de membranas (LM) del CICY, en especial al Dr. Ángel de Jesús Montes Luna, por permitirme aprender nuevas cosas, además de poder evaluar las membranas de mi proyecto de investigación en tiempos de pandemia (tiempos complicados).

Agradecimientos técnicos: A Lourdes Palma Tirado (UNAM Juriquilla) por apoyo en la caracterización por TEM de GO y su modificación, Reina Araceli Mauricio Sánchez (CINVESTAV Querétaro) por su apoyo en el análisis de FTIR del GO, los materiales modificados y las membranas de PES y PES/GO-Arg, Luz María Ávila (CINVESTAV Querétaro), Rubí Resendíz y Azucena Osornio por el uso del equipo de potencial Zeta, de polvos y membranas, Cynthia Yanel Guijosa García y Jesús Alfonso Mercado Silva (LNMG-CIQA, Saltillo), por el apoyo técnico el uso de los equipos de DRX y XPS, Coral Magdalena López por su apoyo en las deconvoluciones de XPS, Francisco Melgarejo (CINVESTAV Querétaro) y Walter Noé Velázquez Arjona (CIDETEQ-Querétaro) por el apoyo en la caracterización por Raman del GO y los materiales modificados, Eduardo Elizalde, por la determinación de las propiedades térmicas por TGA del GO, GO-Arg y las membranas (PES y PES/GO-Arg), Gerardo Antonio Fonseca Hernández (CFATA-UNAM) por su apoyo en la caracterización mecánica de membranas PES y PES/GO-Arg, Victor Arellano (CINVESTAV Querétaro) por el uso del equipo de AFM, Ángel de Jesús Montes y Mauricio (LM-CICY) por el uso de la celda filtración para la evaluación de las membranas de PES, PES/GO-Arg.

Gracias a CONACYT por el apoyo económico brindado a través de la beca 726096, a CIDETEQ por darme la oportunidad de haber formado parte de esta honorable institución.

Por último, agradezco a mis amigos y compañeros, que fueron parte de mí formación en especial a; Armando, Azucena, Rubí, Rosalba, Coral, Lety, Trini, Victor, Tere, Rosario, Yael, Mayra, Arnol, Guillermo, Rosita, Mónica, Nury, Alejandro, Liz, Karen, Ari, Angie, Rubén, Alexander y Majo.

A todas las personas antes mencionadas les dedico cada una de las palabras de este escrito.

Índice general

RESUMEN	1
ABSTRACT	2
CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN	3
1.1 Antecedentes	3
1.2 Justificación	5
1.3 Hipótesis	6
1.4 Objetivo	7
1.4.1 Objetivo general del proyecto	7
1.4.2 Objetivos específicos	7
CAPÍTULO 2: SÍNTESIS Y FUNCIONALIZACIÓN DE GO	8
2.1 Antecedentes	8
2.2 Metodología	11
2.2.1 Materiales	11
2.2.2 Preparación de GO	11
2.2.3 Modificación GO con aminoácidos básicos AAs	12
2.2.4 Caracterización del GO, GO-Arg y GO-Lys	13
2.3 Resultados y discusión	15
2.3.1 Síntesis de GO	15
2.3.2 Funcionalización de GO con AAs	17
2.3.2.1 Funcionalización química de nanoláminas GO con AAs	17
2.3.2.2 Morfología de nanoláminas GO modificadas con AAs por TEM	25
2.3.2.3 Estructura cristalina de nanoláminas GO modificadas	26
2.3.2.4. Estabilidad térmica	31
2.3.2.5. Comportamiento zwitteriónico de nanoláminas GO modificadas	33
2.3.2.6 Estabilidad química de los materiales modificados a cambios de pH	35
2.3.2.7 Estabilidad en solventes orgánicos	36
2.3.2.8 Mecanismo de funcionalización GO con AAs	37

2.4 Conclusiones parciales	39
CAPÍTULO 3. FABRICACIÓN DE MEMBRANAS POR INVERSIÓN DE FASE	40
3.1 Antecedentes	40
3.2 Metodología	45
3.2.1 Materiales.....	45
3.2.2 Métodos.....	45
3.2.2.1 Evaluación de la dispersión de GO-Arg en solventes orgánicos usando agente dispersante (PVP)	45
3.2.2.2 Elaboración de membranas por Inversión de Fase	45
3.2.3 Caracterización de membranas	46
3.2.3.1 Caracterización de la solución de polimérica antes de la realización de las membranas ..	46
3.2.3.2 Hidrofilicidad.....	46
3.2.3.3 Morfología de las membranas.....	47
3.2.3.4 Parámetros de rugosidad	47
3.2.3.5 Carga superficial y punto isoelectrico	48
3.2.3.6 Estabilidad de las membranas (térmicas, mecánicas y cambios de pH)	48
3.3 Resultados y discusión	49
3.3.1 Evaluación de la dispersión de GO-Arg en solventes orgánicos usando agentes dispersantes (PVP).	49
3.3.2 Caracterización de la solución polimérica previa a la fabricación de membranas.....	51
3.3.3 Caracterización de las membranas obtenidas por inversión de fases	52
3.3.3.1 Hidrofilicidad (Ángulo de contacto, Absorción de Agua y Porosidad de las membranas) .	52
3.3.3.2 Morfología de las membranas.....	54
3.3.3.3 Rugosidad de las membranas.....	59
3.3.3.4 Carga superficial de las membranas.....	61
3.3.3.5 Estabilidad de las membranas (Térmica, mecánica y química)	63
3.3.4 Mecanismo de nanoestructuración propuesto	68
3.4 Conclusiones parciales	71
CAPÍTULO 4. VALIDACIÓN DE LA FUNCIONALIDAD DE MEMBRANAS NANOESTRUCTURADAS DE PES CON INCRUSTACIONES DE GO MODIFICADO EN PROCESOS DE FILTRACIÓN	72
4.1 Antecedentes.....	72

4.2 Metodología	74
4.2.1 Flujos de trabajo.....	74
4.2.2 Intercambio de sales	74
4.2.3 Retención de colorantes.....	75
4.2.4 Evaluación de las propiedades antiincrustantes	77
4.3 Resultados y discusión	78
4.3.1 Flujos de trabajo.....	78
4.3.2 Intercambio de sales	79
4.3.3 Retención de colorantes.....	80
4.3.4 Evaluación de las propiedades antiincrustantes	83
CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES GENERALES.....	86
CAPÍTULO 6. TRABAJO A FUTURO	87
CAPÍTULO 7. PRODUCTOS OBTENIDOS	88
CAPÍTULO 8. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	90

Índice de figuras

Figura 1.	Caracterización de la obtención del GO a partir de Grafito; a) FTIR, b) Espectro General de XPS, c) C 1s -XPS, d) Espectro Raman, e) Patrón de XRD Y f) Análisis termogravimétrico (TGA).	16
Figura 2.	Espectro FTIR De GO, GO-Arg y GO-Lys, en un rango de; a) 4000-800 cm ⁻¹ y b) 1300-800 cm ⁻¹	18
Figura 3.	Espectro General De XPS Donde; a) GO, b) GO-Arg y c) GO-Lys.	19
Figura 4.	Deconvoluciones XPS de GO, GO-Arg y GO-Lys. Espectro del C 1s a) GO, d) GO-Arg y g) GO-Lys; Espectro del O 1s b) GO, e) GO-Arg y h) GO-Lys; Espectro del N 1s c) GO, F) GO-Arg y i) GO-Lys.	22
Figura 5.	Espectro UV-vis; a) GO, b) GO-Arg y c) GO-Lys.....	24
Figura 6.	Micrografías TEM; a) GO, b) GO-Arg y GO-Lys.	25
Figura 7.	Difractogramas XRD de: a) Grafito, b) GO, c) GO-Arg y d) GO-Lys.....	27
Figura 8.	Espectro Raman de: a) Grafito, b) GO, c) GO-Arg y d) GO-Lys	30
Figura 9.	Análisis termogravimétrico (TGA) de: a) GO, b) GO-Arg y c) GO-Lys.	32
Figura 10.	Potencial zeta de: a) GO, b) GO-Arg y GO-Lys.	34
Figura 11.	Espectros FTIR de la estabilidad química de los materiales modificados a cambios (pH 2, 7, 10) donde: a) GO-Arg y b) GO-Lys.	35
Figura 12.	Estabilidad a solventes orgánicos de Go, GO-Arg y GO-Lys.	36
Figura 13.	Mecanismo de reacción de GO con AAs para la formación de grupos zwitteriónicos.	38

Figura 14.	Estructura química del PES.....	41
Figura 15.	Diagrama de tres componentes para la formación de membranas por inversión de fases.	43
Figura 16.	Formación de diferentes morfologías por el método de inversión de fases.....	44
Figura 17.	Uso de PVP en la dispersión de GO-Arg en diferentes solventes orgánicos.....	50
Figura 18.	Viscosidad de las soluciones poliméricas.	51
Figura 19.	Hidrofilicidad de las membranas.....	53
Figura 20.	SEM de la Superficie de la membrana, donde; a) PES, b) PES/PVP, c) PES/PVP GO-Arg 0.25 %, d) PES/PVP GO-Arg 0.50 % y e) PES/PVP GO-Arg 1.0 %.....	55
Figura 21.	Tamaño de poro de la superficie de las membranas.	56
Figura 22.	SEM de la sección transversal, donde; a) PES, b) PES/PVP, c) PES/PVP GO-Arg 0.25 %, d) PES/PVP GO-Arg 0.50 % y e) PES/PVP GO-Arg 1.0%. El número 1 es equivalente a 1000x y el 2 a 5000x.	58
Figura 23.	Topografía 3D de las membranas de PES con incrustaciones de GO, analizadas mediante AFM.	60
Figura 24.	Potencial zeta de las membranas.....	62
Figura 25.	Análisis termogravimétrico de las membranas de PES con incrustaciones de GO modificado con AAs.....	65
Figura 26.	Propiedades mecánicas de las membranas.	66

Figura 27.	Estabilidad a cambios de pH (2, 7 Y 10) de las membranas.....	67
Figura 28.	Espectros FTIR de las membranas obtenidas donde; a) Espectro general, b) Espectro del rango de 1800-1600 cm^{-1} , c) espectro del rango de 3700-3000 cm^{-1} y d) Espectro del rango de 3150-2700 cm^{-1}	69
Figura 29.	Mecanismo de nanoestructuración del GO-Arg con la matriz polimérica PES/PVP.....	70
Figura 30.	Celda H, para la medición de la resistencia de las membranas obtenidas por inversión de fase.	75
Figura 31.	Espectros UV-vis de los colorantes: a) azul de metileno, b) naranja de metilo y c) mezcla de ambos colorantes.	76
Figura 32.	Flujos de trabajo de las membranas elaboradas.....	78
Figura 33.	Evaluación de la resistencia de las membranas obtenidas.	80
Figura 34.	Evaluación en la retención de colorantes de las membranas obtenidas.	81
Figura 35.	Propiedades antiincrustantes de las membranas obtenidas	84
Figura 36.	Interacción de la superficie zwitteriónica de una membrana con proteínas.....	84

Índice de tablas

tabla 1.	Porcentaje atómico elemental del grafito exfoliado y las nanoláminas de GO obtenidas por la técnica de XPS.	17
Tabla 2.	Porcentaje atómico del GO, GO-Arg y Go-Lys.	20
Tabla 3.	Contribuciones individuales del C 1s, O 1s y N 1s, para el GO, GO-Arg y GO-Lys.....	23
Tabla 4.	Comparación de los parámetros cristalinos de: Grafito, GO, GO-Arg y GO-Lys. Analizando los espectros de DRX.	28
Tabla 5.	Concentración en peso de las membranas elaboradas.	46
Tabla 6.	Tamaño de dedos y poros de la sección transversal de las membranas.	59
Tabla 7.	Parámetros de rugosidad de las membranas.....	60
Tabla 8.	Punto isoeléctrico de las membranas.	62
Tabla 9.	Temperatura de degradación.....	64
Tabla 10.	Clasificación de los Procesos de filtración.....	72
Tabla 11.	Parámetros operacionales de diferentes membranas con GO modificado con grupos zwitteriónicos para el tratamiento de aguas residuales.	73
Tabla 12.	Eficiencia de la retención de colorantes de diferentes membranas zwitteriónicas.....	82

Abreviaturas

Abreviatura	Significado
PES	Polí-éter-sulfona
GO	Óxido de grafeno
AAs	Aminoácidos básicos alifáticos
Arg	Arginina
Lys	Lisina
AA	Aminoácidos
GO-Arg	Óxido de grafeno modificado con arginina
GO-Lys	Óxido de grafeno modificado con lisina
FTIR	Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier
XRD	Difracción de rayos de X
XPS	Espectroscopía de Fotoelectrones de Rayos X
UV-vis	Espectroscopía Ultravioleta-visible
PZ	Potencial Zeta
TGA	Análisis Termogravimétrico
TEM	Microscopía Electrónica de Transmisión
C	Carbono
O	Oxígeno
N	Nitrógeno
Na	Sodio
D	Distancia interplanar
PI	Punto isoeléctrico
NMP	N-Metil-2-pirrolidone
DMF	N, N-dimetilformamida
DMSO	Dimetilsulfóxido
DMAc	Dimetilacetamida
PVP	Polivinilpirrolidona
Ra	Rugosidad promedio
RMS	Rugosidad Cuadrática Media

Resumen

El presente trabajo describe la interacción de una membrana de poli-éter-sulfona (PES) con incrustaciones de óxido de grafeno-modificado con grupos zwitteriónicos. En una primera etapa, se realizó la funcionalización química del GO con aminoácidos básicos (arginina y lisina) para determinar su comportamiento zwitteriónico en función del pH. Para tal efecto, se activó un amino primario de los aminoácidos por medio de la variación del pH (Arg 8 y Lys 9.8), a fin de promover la formación de un enlace C-N entre el aminoácido y los grupos epóxido presentes en el plano basal del GO. Los resultados demuestran la funcionalización (formación del enlace C-N) /reducción de los nuevos materiales modificados (XPS y FTIR), además los materiales presentaron cambios significativos en la morfología, la estructura cristalina y las propiedades térmicas, en función de la incorporación de aminoácidos, atribuidos al comportamiento zwitteriónico del GO (Arg y Lys).

Una vez obtenido el material modificado, se procedió a la fabricación de las membranas poliméricas por inversión de fases, considerando el material modificado como aditivo (GO-Arg), a tres diferentes concentraciones (0.25, 0.50 y 1.00% en porcentaje en peso). Los resultados mostraron cambios significados en las propiedades de las membranas, las que destacan sus propiedades de hidrofiliidad, mecánicas, térmicas y su morfología, donde se observó que la carga electrostática del aditivo (grupos zwitteriónicos), así como capacidad de dispersión en la matriz polimérica y la concentración de este, determinan un aumento en las propiedades antes mencionadas y los cambios en su morfología, tanto en la superficie y en la sección transversal.

Finalmente se procedió a evaluar las membranas (flujos de trabajo, resistencia (intercambio de sales), retención de colorantes y propiedades antiincrustantes). Los resultados dependieron de las propiedades antes mencionadas, destacando la hidrofiliidad y el carácter zwitteriónico de la membrana. Las membranas con incrustaciones GO-Arg, mostraron mayores propiedades antiincrustantes y retención a colorantes catiónicos. El comportamiento zwitteriónico de las membranas de PES/GO-Arg tiene una potencial aplicación para el tratamiento de aguas residuales de la industria textil.

Abstract

The present work describes the mechanism of nanostructuring of poly-ether-sulfone (PES) embedded with graphene oxide modified with zwitterionic groups. The first stage, the chemical functionalization of GO with basic amino acids (arginine and lysine) was carried out to determine its zwitterionic behavior as a function of pH. For this purpose, a primary amino of the amino acids was activated by means of the variation of the pH (Arg 8 and Lys 9.8), in order to promote the formation of a C–N bond between the amino acid and the epoxide groups present in the basal plane of the GO. The results demonstrate the functionalization (formation of the C–N bond) / reduction of the new modified materials (XPS and FTIR), in addition the materials presented significant changes in morphology, crystal structure and thermal properties, depending on the incorporation of amino acids, attributed to the zwitterionic behavior of the GO (Arg and Lys).

Once the modified material was obtained, the polymeric membranes were prepared by phase inversion, considering the modified material as an additive (GO-Arg), at three different concentrations (0.25, 0.50, and 1.00% in weight percentage). The results showed significant changes in the properties of the membranes, which highlight their hydrophilicity, mechanical, and thermal properties, and their morphology, where it was observed that the electrostatic charge of the additive (zwitterionic groups), as well as the dispersion capacity in the polymeric matrix and its concentration, determine an increase in the aforementioned properties and changes in its morphology, both on the surface and in the cross section.

As a last step, the membranes were evaluated, which consisted of obtaining workflows, resistance (exchange of salts), dye retention and antifouling properties. The results depended on the properties, highlighting the hydrophilicity and the zwitterionic character of the membrane, where the membranes with GO-Arg fouling showed higher antifouling properties and retention of cationic dyes. The zwitterionic behavior of PES/GO-Arg membranes has a potential application for the treatment of wastewater from textile intruders.

Capítulo 1: Introducción

1.1 Antecedentes

Uno de los problemas más frecuentes en la industria textil es la generación de grandes cantidades de agua residual procedente del proceso de teñido, la cual contiene contaminantes orgánicos e inorgánicos, correspondientes a los colorantes y las sales[1], respectivamente.

Se han planteado diferentes estrategias para el tratamiento de dichos efluentes, tales como ozonización[1–4], absorción[5], fotocátalisis[6] y la utilización de métodos biológicos[7] (degradación por bacterias y hongos), entre otros. Pero estos presentan varias desventajas debido al alto contenido de sales, por ejemplo; en la ozonización hay formación de subproductos (ácido maleico) como resultado de la degradación de los colorantes[2], mientras que en la absorción y fotocátalisis se ve afectada la eficiencia del tratamiento[5,6] y en los métodos biológicos aumentan los tiempos de residencia y disminuye la eficiencia de degradación [7].

Algunas de las tendencias para promover la separación efectiva entre sales y colorantes, es a partir de la fabricación de membranas poliméricas [8]. Dentro de las principales ventajas de dichos sistemas se encuentran la permeabilidad selectiva de moléculas específicas [9]. Las membranas que actualmente se utilizan en el tratamiento de aguas de la industria textil son las elaboradas por poli-éter-sulfona (PES) [8], donde la principal limitante de estas membranas es que tienden a ser hidrofóbicas [10,11], presentan bajos flujos de trabajo y problemas de incrustaciones en su superficie [12–14]. Una alternativa para aumentar las propiedades antiincrustantes es el uso de membranas con características zwitteriónicas [15], además de mejorar las propiedades antiincrustantes permiten una mayor permeabilidad de sales, ya que estos grupos funcionan como canales iónicos[15,16].

Para la elaboración de membranas zwitteriónicas, se han empleado polímeros de la misma naturaleza y mezclas de polímeros catiónicos y aniónicos, pero debido a su naturaleza química se disuelven en agua [17–19], por lo que representan una limitante para la aplicación deseada. Para otorgarle las características zwitteriónicas a las membranas, se realizan modificaciones superficiales con estos polímeros [19,20], o modificaciones a la estructura química de polímeros hidrofóbicos [21,22]. Sin embargo, dichas modificaciones pueden afectar el desempeño físico-mecánico de las membranas [21].

Con objetivo de incrementar las propiedades de las membranas (térmicas y mecánicas), se han utilizado nanomateriales, donde las modificaciones superficiales (grupos zwitteriónicos) mejoran las propiedades antiincrustantes, como es el caso del óxido de grafeno (GO) [23,24], un nanomaterial con área superficial amplia, donde se aprovecha los grupos funcionales de su superficie para generar reacciones de interés [25].

De acuerdo con lo anterior, el presente trabajo propone realizar una membrana de poli (éter sulfona) e inmovilizada con óxido de grafeno modificado con grupos zwitteriónicos (doble polaridad), mediante el método de inversión de fase, utilizando aminoácidos para aportar la doble polaridad. La incrustación del óxido de grafeno modificado mejorará las propiedades mecánicas de la membrana y su compatibilización con la matriz polimérica, lo que cambiará la permeabilidad de sales y la selectividad de los colorantes, para su posible aplicación el tratamiento de aguas residuales de la industria textil.

1.2 Justificación

La industria textil genera grandes cantidades de aguas residuales, las cuales contienen contaminantes orgánicos e inorgánicos, que son perjudiciales para el medio ambiente. Dentro de los compuestos orgánicos se encuentran los colorantes y de los inorgánicos las sales, estos últimos se usan como aditivos en el proceso de teñido. Las investigaciones para el tratamiento de aguas residuales de la industria textil se han enfocado en la remoción de contaminantes orgánicos (colorantes), y dejan de lado a los inorgánicos (sales), tomando en cuenta que dichos compuestos producen un gran efecto negativo en la remoción de colorantes, ya que interactúan con los compuestos orgánicos o con los procesos que habitualmente se emplean durante su remoción, disminuyendo su eficiencia. Actualmente, se han realizado algunas investigaciones donde utilizan membranas poliméricas para la separación de los contaminantes orgánicos e inorgánicos, elaborando membranas poliméricas de PES, pero estas membranas presentan la característica de ser hidrofóbicas, lo que origina la acumulación de lodos en su superficie, por lo que su implementación es costosa. Para mejorar el uso de las membranas se han incorporado nanomateriales con modificaciones químicas (grupos zwitteriónicos), con el objetivo de incrementar la interacción con el agua, y que no se presenten problemas de ensuciamiento. La fabricación de membranas multifuncionales está enfocada al tratamiento de efluentes provenientes de la industria textil, con el objetivo de evaluar la retención de colorantes y la permeación de sales.

1.3 Hipótesis

La fabricación de una membrana de PES con incrustaciones de GO modificado, cambiará las propiedades fisicoquímicas (hidrofilicidad, carga superficial, propiedades mecánicas y térmicas) de la membrana nanoestructurada. Sus cambios fisicoquímicos permitirán una mayor permeabilidad selectiva de sales, y la retención de colorantes específicos, con aplicación potencial en el tratamiento de efluentes originados por la industria textil.

1.4 Objetivo

1.4.1 Objetivo general del proyecto

Fabricar membranas de PES con GO modificado con grupos zwitteriónicos, para su aplicación en el tratamiento de efluentes de la industria textil.

1.4.2 Objetivos específicos

- Sintetizar óxido de grafeno por medio del método de Hummers.
- Modificar el óxido de grafeno con aminoácidos básicos alifáticos (AAs), lisina y arginina.
- Caracterizar el óxido de grafeno antes y después de ser modificado, utilizando Espectroscopía Raman, Difracción de Rayos X (XRD), Espectroscopía en Infrarrojo por transformadas de Fourier (FTIR-ATN), Espectroscopía de Rayos X (XPS), Espectroscopía ULTRAVIOLETA-Visible (UV-Vis), Potencial Zeta (PZ), Análisis Termogravimétrico (TGA) y Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM).
- Fabricar una membrana de PES con incrustaciones de óxido de grafeno modificado, mediante el método de inversión de fase, a diferentes concentraciones (0.25, 0.50 y 1.00%).
- Caracterizar las propiedades físicas y químicas de las membranas elaboradas con las técnicas; ángulo de contacto (hidrofilicidad), microscopía electrónica de barrido (morfología), microscopía de fuerza atómica (parámetros de rugosidad), potencial zeta (carga superficial), termogravimetría (propiedades térmicas) y tensión de películas delgadas (propiedades mecánicas).
- Hacer pruebas de permeabilidad y selectividad de la membrana, empleando una celda de filtración (flujos de trabajo y propiedades antiincrustantes), una celda H por medio de la técnica de impedancia electroquímica (permeabilidad de sales), y para la cuantificación de colorantes se usó la técnica de espectroscopía UV-vis.

Capítulo 2: Síntesis y funcionalización de GO

2.1 Antecedentes

El GO es un material bidimensional formado por capas monoatómicas de átomos de carbono, con una hibridación sp^2 y sp^3 [26]. La hibridación sp^3 se atribuye a los grupos de oxígeno ubicados en la superficie, producidos durante la oxidación del grafito [27]. Los grupos oxigenados característicos de GO son ácidos carboxílicos, epóxidos, hidroxilos y carbonilos, estos se encuentran en diferente proporción y distribución en la superficie de las láminas de GO. En particular, los grupos epóxidos predominan en el plano basal de GO, combinados con grupos hidroxilo, mientras que los ácidos carboxílicos y carbonilo se encuentran en la periferia de las capas [28–30]. Los grupos oxigenados mejoran las características fisicoquímicas de las capas de GO. Dentro de las propiedades físicas destaca la estabilidad al estar disperso en solventes orgánicos y agua [31] mientras en las propiedades químicas tenemos la reactividad de los grupos oxigenados para su funcionalización covalente con otras moléculas de interés [32], cambiando las propiedades de este, para darle alguna aplicación en específico, como la separación selectiva de iones (K^+ y Mg^{2+}) en soluciones acuosas [33]. La funcionalización de los grupos oxigenados también proporciona propiedades anticorrosivas, debido a la interacción de los ácidos carboxílicos del GO con metronidazol (rechazo de sales) [34] y la interacción de los grupos epóxidos del GO con 3-aminopropiltrióxido (APTS) como dopante de nanopartículas de alúmina para sistemas anticorrosión [35].

Recientemente, la funcionalización de la superficie de las monocapas de GO ha llamado la atención debido a su eficiente eliminación de colorantes en la remediación del agua [36,37]. En este sentido, los aminoácidos básicos alifáticos (AAs), como la arginina (Arg) y la lisina (Lys), tienen un comportamiento zwitteriónico debido a un grupo amino y un ácido carboxílico en su estructura química, que pueden actuar como especies catiónicas o aniónicas [38]. Se ha afirmado que las especies zwitteriónicas pueden establecer interacciones electrostáticas con moléculas cargadas positiva y negativamente al variar los valores de pH. Este comportamiento se puede producir en la superficie de las nanoláminas de GO, con el objetivo de obtener nanomateriales funcionales que eliminen simultáneamente los colorantes orgánicos catiónicos y aniónicos [39] en condiciones de pH reales en un efluente. El uso de especies zwitteriónicas para la eliminación de colorantes se ha utilizado en varias condiciones de pH [40–43]. Por ejemplo, Azha et al. [42] estudiaron la modificación de arcillas de bentonita con monómeros zwitteriónicos (polímero acrílico y polietilendiamina) sobre una tela de celulosa de algodón para la adsorción eficiente de verde brillante (catiónico) y rojo ácido (aniónico) bajo diferentes condiciones de pH. Por otro lado, Ibrahim et al. [43] informan la modificación de la superficie de GO usando dos monómeros: [2-(Metacrililoiloxi) etil] dimetil-(3-sulfopropil) amonio hidróxido (SBMA) y N,N'-metilenbis(acrilamida) (MBAAm) por reacciones de polimerización. Esta reacción electrostática ocurre entre las nanoláminas de GO y no incluye la interacción con las especies de oxígeno en el plano basal de GO, lo que reduce su rendimiento de funcionalización. Este comportamiento se observa en el punto isoeléctrico final obtenido para nanoláminas GO modificadas debido a la presencia de la especie de oxígeno. En ambos casos, no se producen reacciones químicas efectivas entre los monómeros y las nanoláminas GO, por lo que la eliminación eficaz del tinte podría verse comprometida en diferentes condiciones de pH.

Se han propuesto varios métodos para la modificación de la superficie GO, donde la interacción ocurre entre los ácidos carboxílicos [44,45] con grupos silano [45] y aminoácidos (AA) [44]. La desventaja de tales reacciones radica en la disponibilidad de grupos carboxílicos, la toxicidad de los disolventes orgánicos utilizados, las reacciones de larga duración y el rendimiento de funcionalización [44,46]. Además, la funcionalización convencional de GO con AA comúnmente es asistida con el uso de 1-etil-3 (3-dimetilaminopropil) carbodiimida (EDC), para generar interacciones covalentes entre las especies de ácidos carboxilos del GO y la amina primaria de las biomoléculas [44,47–49]. Aunque el EDC promueve la interacción entre el carboxilo y el grupo amino, no promueve la formación selectiva de un enlace C–N, en específico con el carbono α . Por lo tanto, se obtiene una mezcla de diferentes fases de materiales cuando EDC interactúa con aminoácidos básicos (compuestos con dos grupos amina) [44].

Se ha reportado que los grupos epóxido ubicados en GO presentan alta capacidad de reacción para generar un enlace C–N [50–53], incluso si la reacción es asistida con EDC [46]. La reacción específica entre el grupo epóxido de GO y el carbono α de los AA mejorará la funcionalización química y la reducción de las nanoláminas de GO.

De acuerdo con lo anterior, el presente capítulo describe la formación de especies zwitteriónicas en la superficie de nanoláminas de GO, utilizando aminoácidos básicos alifáticos (Arg y Lys) en condiciones específicas de pH (8 y 9.8), a temperatura ambiente. Esta condición permite que la reacción selectiva ocurra solo con los grupos epóxido presentes en el plano basal de las nanoláminas de GO, mientras ataca el ácido carboxílico ubicado en la periferia de GO por otros procesos (que está en menor concentración). Este comportamiento mejora la funcionalización química en la superficie GO para formar en enlace C–N, con el objetivo de obtener un material con características zwitteriónicas, con potencial aplicación para la eliminación de colorantes orgánicos en el tratamiento de aguas residuales.

2.2 Metodología

2.2.1 Materiales

La síntesis de GO se llevó a cabo utilizando hojuelas de grafito (99 % de contenido de carbono, <325 μm) de Sigma Aldrich, exfoliado por ultrasonido a temperatura ambiente [54]. El permanganato de potasio (KMnO_4), el ácido sulfúrico (H_2SO_4), el peróxido de hidrógeno (H_2O_2) y el ácido clorhídrico (HCl), son grado reactivo, de la marca Fermont. Para la funcionalización GO, se obtuvieron L-arginina (Arg) y L-lisina (Lys) de Sigma Aldrich. Todos los productos químicos tenían certificación de grado analítico.

2.2.2 Preparación de GO

La síntesis de GO se realizó mediante el método convencional de Hummers [55–57]. Para tal efecto, se colocaron 125 mL de H_2SO_4 en un matraz de 1 L y se agregaron lentamente 15 g de KMnO_4 y se mezclaron durante 5 min. Posteriormente, se agregaron 5 g de grafito exfoliado y se mezcló a 0 °C por 10 min. La mezcla se calentó a 35 °C durante 3 h para producir la oxidación del GO. Después de la reacción, la mezcla se colocó en un matraz de 2 L con 500 mL de agua destilada y se agitó durante 15 min. Se colocaron 5 alícuotas de H_2O_2 (10 mL) en la solución de GO para detener la reacción de oxidación. Finalmente, el GO se lavó con una solución $\text{HCl}/\text{H}_2\text{O}$ (1:2) varias veces hasta obtener un pH final de 7; luego el GO se secó en un horno a 70 °C durante 24 h.

2.2.3 Modificación GO con aminoácidos básicos AAs

Se utilizaron AAs como arginina (Arg) y lisina (Lys) para la modificación de GO, considerando su pH específico para activar la amina primaria respectiva y promover su interacción con los grupos epóxido en las nanoláminas de GO. Para la arginina, el pH se ajustó a 8 y para la lisina a 9.8. Primero, se colocó 1 g de GO en un matraz de 500 mL con 200 mL de agua destilada y se sonificó durante 1 h; por separado, se disolvieron 3 g de cada uno de los AAs en 100 mL de agua destilada y se agitó durante 10 min. El pH de cada solución de AAs se ajustó con NaOH y HCl (0.1 M). La solución GO se ajustó en las mismas condiciones para cada AAs. Las soluciones de GO y AAs se mezclaron a temperatura ambiente (25 °C) y se agitaron durante 24 h. Posteriormente, GO-Arg (GO modificado con arginina) y GO-Lys (GO modificado con lisina) modificados se lavaron con una solución de etanol/agua 1:1 y se secaron a 60 °C durante 24 h.

2.2.4 Caracterización del GO, GO-Arg y GO-Lys

La composición química del grafito, GO y su interacción con los AAs se realizó mediante FTIR, en un espectrofotómetro Perkin Elmer equipado con un accesorio ATR en un rango de 4000–600 cm^{-1} . El porcentaje atómico y las interacciones químicas se monitorearon mediante un espectrómetro Thermo Scientific K-Alpha™ de Espectroscopía de Fotoelectrones de Rayos X con una presión interna de 10⁻⁹ mbar en la cámara de análisis, utilizando una fuente de rayos X monocromática Al K α ($h\nu = 1486.6$ eV) con un tamaño de punto de 400 μm , energía de paso de 20 eV y un total de 10 escaneos. Los espectros de C1s, O1s y N1s se deconvolucionaron utilizando la función Gaussian [58]. Las transiciones energéticas de las suspensiones GO, GO-Arg y GO-Lys (1 mg/mL) se obtuvieron utilizando el espectrofotómetro UV-Vis Shimadzu, de 200 a 800 nm. El punto isoeléctrico (IEP) y la carga superficial de las suspensiones GO, GO-Arg y GO-Lys (0,1 mg/mL) se calcularon en un Zeta-Nanosizer en diferentes condiciones de pH (de 2 a 12) con soluciones de NaOH y HCl (0.1 M) como agentes titulantes. Los análisis termogravimétricos se realizaron en un TA Instruments Q50, de 30 a 600 °C, a 5 °C/min bajo atmósfera de N₂. La morfología de las nanoláminas GO, GO-Arg y GO-Lys se observó mediante Microscopía Electrónica de Transmisión (en un equipo Jeol JEM-1010 a 60–80 kV; donde, una gota de cada muestra (0.02 mg/mL) se colocó en rejillas de cobre (malla 300) para su observación microscópica.

Los cambios en la estructura cristalina del grafito, GO, GO-Arg y GO-Lys se estudiaron por Espectroscopía Raman utilizando un Dilor Labram II a 632.8 nm, obteniendo la relación ID/IG del grafito, GO y sus respectivas modificaciones. Las medidas de difracción de rayos X se realizaron utilizando un difractómetro Rigaku ULTIMA IV, con una irradiación Cu-K α ($k = 1.54$ Å) de 5 a 80 en 2θ . La distancia interplanar (d) se calculó a partir de la Ley de Bragg (Ec. (1)) y el tamaño del cristal (L_c) se calculó a partir de la ecuación de Debye-Scherrer (Ec. (3)). El número de hojas (NS) de grafito, GO, GO-Arg y GO-Lys se obtuvieron a partir de la ecuación 4 [59].

$$\lambda = 2d\sin(\theta) \quad \text{Ecuación 1}$$

Donde;

λ = Es la longitud de onda de los rayos X (1.54 Å)

θ = Es el ángulo de difracción

d = Distancia interplanar de las láminas de GO

$$d = \frac{\lambda}{2\sin(\theta)} \quad \text{Ecuación 2}$$

$$L_c = \frac{K*\lambda}{\beta*\cos(\theta)} \quad \text{Ecuación 3}$$

Donde;

L_c = Longitud media del cristal a lo largo del eje X

K = Factor de Forma adimensional = 0.9

β = Altura media del pico máximo (FWHM) en radianes

$$N = \frac{L_c}{d} \quad \text{Ecuación 4}$$

Donde;

N = Número de capas

2.3 Resultados y discusión

2.3.1 Síntesis de GO

La síntesis de GO a partir de grafito exfoliado (Sigma Aldrich) se analizó mediante FTIR y XPS. Las mediciones FTIR (Fig. 1a) muestran la banda característica del grafito, considerando una estructura química inerte [60,61]. La oxidación del grafito produce los cambios superficiales específicos ubicados en $3500\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$, 2981 cm^{-1} , 1715 cm^{-1} , 1615 cm^{-1} , 1225 cm^{-1} , 1039 cm^{-1} y 973 cm^{-1} , atribuidos a las vibraciones O–H, C–H, C=C y C–O de grupos hidroxilo, carboxilo, carbonilo y epóxido formados en nanoláminas GO, lo que sugiere la modificación de la superficie del grafito con grupos oxigenados [62]. La técnica XPS determinó la composición de la superficie de las nanoláminas de grafito y GO. El estudio general (Fig. 1b) muestra los espectros de alta resolución de las nanoláminas GO con dos picos ubicados en 533 y 285 eV, atribuidos al aumento de especies de oxígeno (533 eV) [63]. La deconvolución de C1s (Fig. 1c) demuestra la señal característica de carbono grafitico ubicada en $284.5 \pm 1\text{ eV}$, que corresponde al 81.40 % (Ver Tabla 1). Sin embargo, para la deconvolución del C 1s muestra seis contribuciones a 285.9 ± 0.1 , 286.5 ± 0.3 , 287.7 ± 0.5 y $288.8 \pm 0.2\text{ eV}$ respectivamente, asociadas con C–OH (hidroxilo), C–O–C (epoxi), C=O (carbonilo) y enlaces C(=O)–O (carboxilo) [64], que representan la correcta funcionalización con oxígeno de las nanoláminas de GO.

Para determinar los cambios estructurales inducidos por la oxidación del grafito, se realizaron mediciones de espectroscopia Raman y difracción de rayos X. La Fig. 1d muestra la banda G predominante asociada con la característica hibridación sp^2 del grafito [65]. Después del proceso de oxidación, aumenta la banda D atribuida a la hibridación sp^3 de GO, lo que sugiere la correcta funcionalización de las nanoláminas de GO [27,56]. Los patrones XRD (Fig. 1e) muestran el pico característico del grafito ubicado a 26.3° en 2θ asociado al plano (002), mientras que GO muestra un desplazamiento en ángulo inferior (10.93° en 2θ) atribuido a la intercalación de grupos de oxígeno entre en las capas de grafito [55].

Para completar la caracterización de las nanoláminas de GO, se realizaron análisis termogravimétricos de grafito y GO (Fig. 1f). Se puede ver la estabilidad térmica a 600 °C del grafito exfoliado, mientras que las nanoláminas de GO muestran dos temperaturas de descomposición a 52.76 °C y 201.6 °C, lo que sugiere la pérdida de agua (aprox. 10.68 %) y grupos de oxígeno de las nanoláminas de GO (aprox. 28.80%) [44,56] lo que sugiere la oxidación adecuada del grafito para obtener nanoláminas GO.

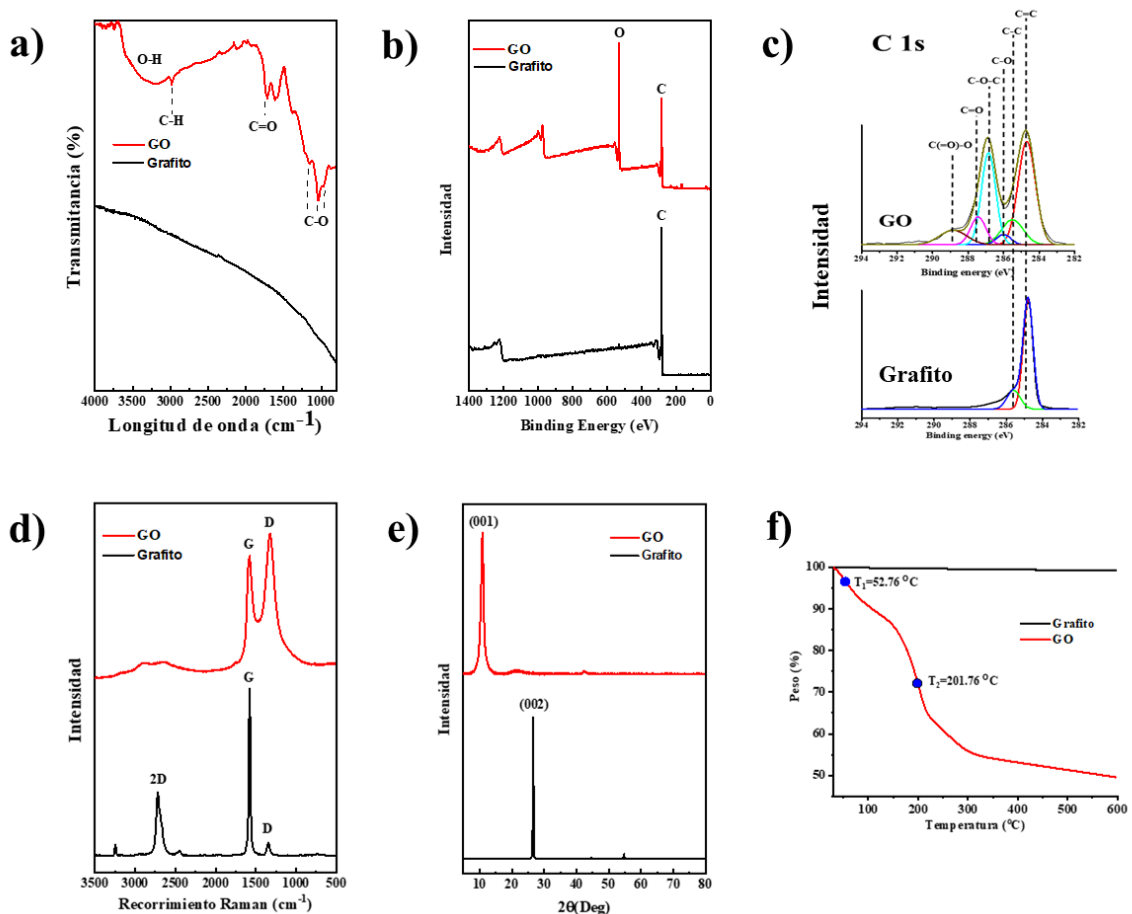


Figura 1. Caracterización de la obtención del GO a partir de grafito; a) FTIR, b) Espectro general de XPS, c) C1s -XPS, d) Espectro Raman, e) Patrón de XRD y f) Análisis termogravimétrico (TGA).

Tabla 1. Porcentaje atómico elemental del grafito exfoliado y las nanoláminas de GO obtenidas por la técnica de XPS.

Muestra	Porcentaje atómico (%)	
	C	O
Grafito	97.4	2.6
GO	66.3	33.7

2.3.2 Funcionalización de GO con AAs

2.3.2.1 Funcionalización química de nanoláminas GO con AAs

Se realizaron análisis FTIR de nanoláminas GO modificadas para determinar la funcionalización química con AAs, como se presenta en la Fig. 2a y 2b. Los picos característicos de GO ubicados en $3500\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$ están asociados con el estiramiento del enlace O–H, lo que indica la presencia de hidroxilos, en 2981 cm^{-1} con vibraciones C–H. Los picos a 1715 cm^{-1} están asociados con los grupos carboxilo y carbonilo, y los picos a 1615 cm^{-1} pueden asignarse a la resonancia de las moléculas de agua presentadas en las nanoláminas GO y también a la contribución de las vibraciones esqueléticas de los dominios grafiticos no oxidados (C=C) (Fig. 2a). Es importante notar que las señales a 1225 cm^{-1} , 1039 cm^{-1} y 973 cm^{-1} asignados a la vibración C–O de los grupos epóxido y alcoxi (Fig. 2b) [59,62,66]. En particular, la señal de 1225 cm^{-1} de los grupos epóxido, juega un papel clave en la interacción con los AAs. Por el contrario, en los espectros FTIR de nanoláminas de GO modificadas con AAs disminuye la señal asociada a la presencia de picos de enlaces de oxígeno, aparece la señal a 1580 cm^{-1} , atribuida al estiramiento C=C, 1367 cm^{-1} para el estiramiento del N–C aromático y 1039 cm^{-1} asociado con la vibración C–O de los grupos alcoxi que están presentes en el óxido de grafeno reducido [50]. El estiramiento a 1367 cm^{-1} sugiere una funcionalización química covalente de las nanoláminas GO con AAs básicos alifáticos (Arg y Lys) como resultado de la formación de enlaces C–N [67]. Una comparación de los espectros FTIR de GO y nanoláminas GO modificadas (Fig. 2b) mostró que los picos del grupo epóxido (1225 y 973 cm^{-1}) desaparecen, lo que se asocia a una interacción química exitosa [50].

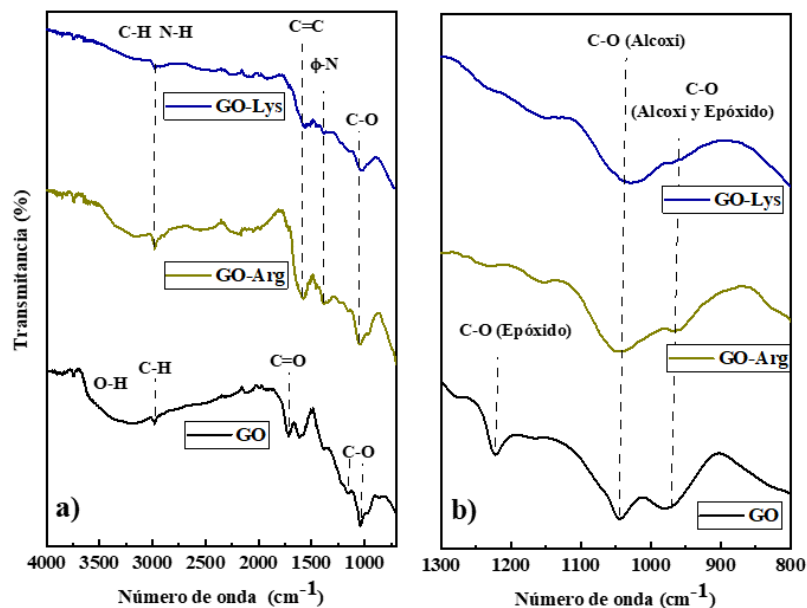


Figura 2. Espectro FTIR de GO, GO-Arg y GO-Lys en un rango de a) 4000-800 cm^{-1} y b) 1300-800 cm^{-1} .

Para verificar la funcionalización química y la composición superficial de las nanoláminas GO-Arg y GO-Lys, se realizaron análisis XPS de alta resolución. La Fig. 3a muestra el estudio general de GO, con picos característicos ubicados en 533 eV (especies O) y 285 eV (especies C), respectivamente [63]. Se puede observar la incorporación de especies de nitrógeno para GO-Arg (Fig. 3b) y GO-Lys (Fig. 3c), atribuidas al pico ubicado en 399 eV, lo que demuestra la funcionalización apropiada de AAs con las nanoláminas de GO [68]. Además, se puede ver la presencia de sodio (Na 1s y Na KLL) para el GO-Lys (Fig. 3b), ubicados a 1071 y 496 eV, lo que indica la presencia de especies de Na en la estructura de nanoláminas GO modificadas [69].

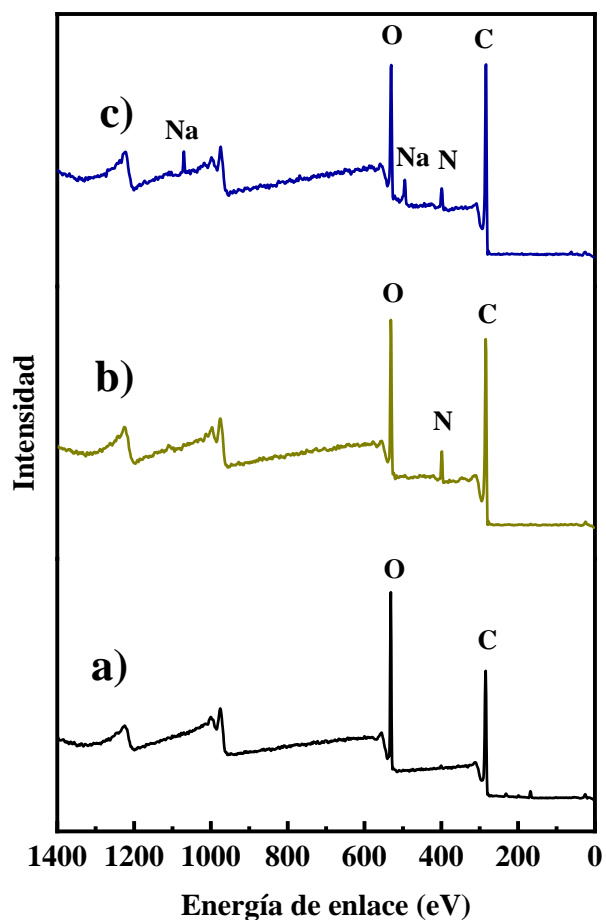


Figura 3. Espectro general de XPS donde; a) GO, b) GO-Arg, y c) GO-Lys.

La Tabla 2 muestra el porcentaje atómico de C, O y N de GO, GO-Arg y GO-Lys obtenido por mediciones de XPS. Observamos que las especies C aumentan con la modificación de GO, junto con una disminución importante de las especies O. Este comportamiento se asocia a la interacción de GO con AAs que presentan dos grupos amino-terminales, llevándose a cabo simultáneamente la funcionalización covalente de GO y su reducción [70–73].

Tabla 2. Porcentaje atómico del GO, GO-Arg y GO-Lys.

Muestra	Porcentaje atómico (%)			
	C	O	N	Na
GO	66.3	33.7	*	*
GO-Arg	72.9	21.3	5.8	*
GO-Lys	75.0	18.9	4.1	1.9

La composición superficial de las especies de C, N y O se obtuvo mediante espectros deconvolucionados de C1s, O1s y N1s, como se muestra en la Fig. 4. En el espectro C1s del GO (Fig. 4a), se ubicaron las contribuciones a 284.5 ± 0.1 , 285.5 ± 0.1 , 285.9 ± 0.1 , 286.5 ± 0.3 , 287.7 ± 0.5 y 288.8 ± 0.2 eV; que corresponden a C=C (hibridación sp^2), C-C (hibridación sp^3) [74], C-OH, C-O-C, C=O y C=O-O, respectivamente [64]. Al comparar GO-Arg (Fig. 4d) y GO-Lys (Fig. 4g) (análisis XPS), se observa una disminución de los grupos epóxido (286.5 ± 0.3 eV), así como un aumento en la contribución individual asociada con el enlace C-N (285.9 ± 0.1 eV); corroborando así la funcionalización química superficial de las nanoláminas de GO a partir de la interacción de los grupos epóxido de GO y la amina primaria de moléculas alifáticas (Arg y Lys) [50,70]. Es importante notar que las señales de superposición características de los enlaces C-N y C-OH son producidas por la modificación de la superficie de las nanoláminas GO [64,73,75], por lo que es necesario deconvolucionar el O 1s. En particular, las contribuciones individuales del espectro O1s de GO (Fig. 4b) se ubican en 531.2 ± 0.3 , 532.5 ± 0.2 y 534.2 ± 0.4 eV; que corresponden al enlace C=O (carbonilo y carboxilo), C-O (hidroxilo y epóxido) y la presencia de agua [64]. Se observa una disminución de las señales de OH y epóxido ubicadas en 532.5 ± 0.2 eV en nanoláminas de GO modificadas con AAs (Fig. 4e y 4h, respectivamente), con un aumento de la contribución ubicada en 531.2 ± 0.3 eV, que corresponden a los grupos carboxilo y carbonilo, con la formación de enlaces C-N [70,72]. Por lo tanto, los resultados sugieren la funcionalización química simultánea y la reducción de nanoláminas GO con Arg y Lys. Finalmente, la deconvolución de N1s de GO-Arg (Fig. 4f) y GO-Lys (Fig. 4i) mostró una contribución ubicada en 399.6 ± 0.2 eV,

atribuida al enlace C–NH–C [76], como resultado de la interacción entre grupos epóxido de GO con la amina primaria de AAs. Asimismo, la presencia de la señal ubicada en 401.4 ± 0.7 eV, se atribuye a la amina protonada (C–NH₃) [64], como carga positiva del GO modificado. Este resultado sugiere que, en condiciones de pH controlado, la amina primaria de Arg interactúa con los ácidos carboxílicos en la periferia de las nanoláminas de GO, promoviendo la formación de enlaces C(=O)–N [77] combinados con el enlace C–NH–C, como resultado de las interacciones del epóxido en el plano basal. Este comportamiento se produce en la superficie de GO, con mayor preferencia por los grupos epóxido, en particular con GO-Arg. Sin embargo, en el caso de Lys se observa una menor interacción con los ácidos carboxílicos de las nanoláminas de GO, asociada a la ubicación de la amina primaria en Lys, donde la interacción electrostática juega un papel clave en la funcionalización de GO. Las contribuciones porcentuales individuales de C1, O1 y N1 se presentan en Información de respaldo (Tabla 3).

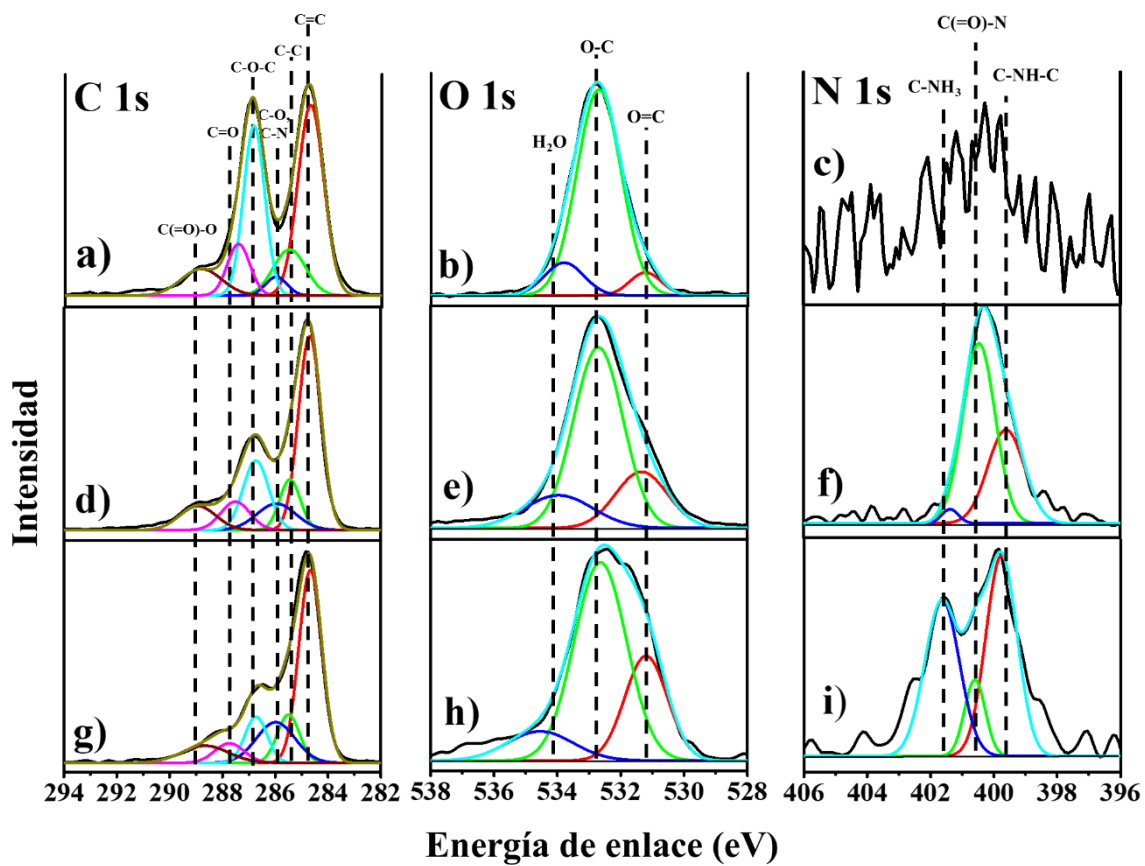


Figura 4. Deconvoluciones XPS de GO, GO-Arg and GO-Lys. Espectro del C1s a) GO, d) GO-Arg and g) GO-Lys; Espectro del O1s b) GO, e) GO-Arg and h) GO-Lys; Espectro del N1s c) GO, f) GO-Arg and i) GO-Lys.

Tabla 3. =Contribuciones individuales del C 1s, O 1s y N 1s para el GO, GO-Arg y GO-Lys.

Elemento	Energía de enlace (eV)	Enlace	GO (%)	GO-Arg (%)	GO-Lys (%)
C 1s	284.5± 0.1	C=C	38.83	44.13	47.17
	285.5± 0.1	C-C	11.77	9.86	11.32
	285.9 ± 0.1	C-OH, C-N	3.18	13.15	16.51
	286.5 ± 0.3	C-O-C	28.29	17.84	10.85
	287.7 ± 0.5	C=O	9.42	7.98	5.66
	288.8 ± 0.2	C(=O)-O	8.51	7.04	8.49
O 1s	531.2 ± 0.3	O=C	6.60	20.76	26.35
	532.5 ± 0.2	O-C	81.83	63.34	62.12
	534.2 ± 0.4	H ₂ O	11.57	15.90	11.53
N 1s	399.6±0.2	C-NH-C	0	36.13	47.20
	400.3±0.2	C(=O)-N	0	61.43	11.98
	401.6±0.7	C-NH ₃	0	2.44	40.82

Con el objetivo de corroborar la funcionalización/reducción química de la superficie de las nanoláminas GO, se realizaron espectros UV-vis de una suspensión acuosa de GO, GO-Arg y GO-Lys (Fig. 5). Para las nanoláminas GO, el pico de absorción se presenta a 206 nm, mientras que la funcionalización GO con AAs, muestra un cambio de señal ubicado en 255–260 nm. Este comportamiento demuestra cambios importantes en las señales de transición $\pi-\pi^*$ atribuidas a la hibridación sp^2 del enlace C-C [78], asociada con la modificación/reducción covalente de las nanoláminas GO, lo que coincide con la literatura reportada [78,79].

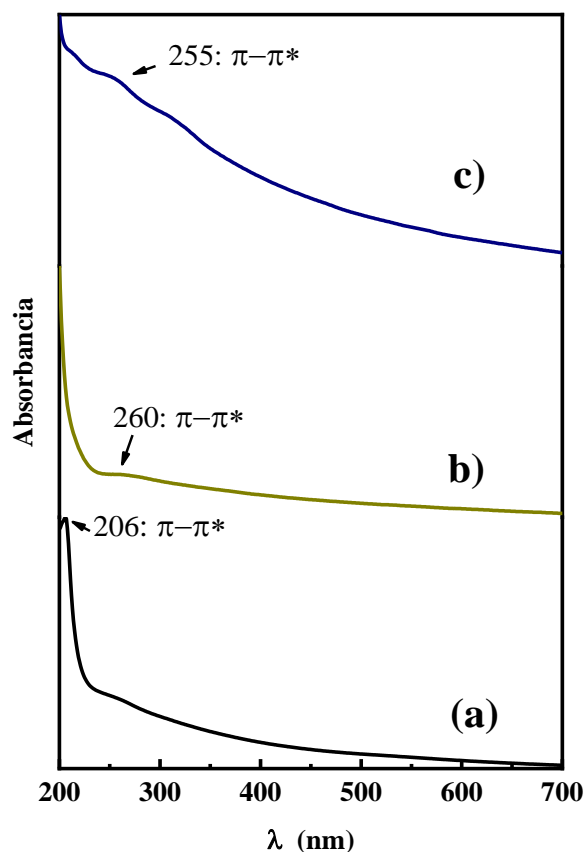


Figura 5. Espectro UV-vis; a) GO, b) GO-Arg, y c) GO-Lys.

2.3.2.2 Morfología de nanoláminas GO modificadas con AAs por TEM

Los cambios de morfología estructural producidos por la modificación química de la superficie de las nanoláminas GO con AAs fueron evaluados por TEM, como se muestra en la Fig. 6. Las nanoláminas GO obtenidas por el método de Hummers (Fig. 6a) exhiben la morfología característica similar a una lámina con la presencia de ligeras arrugas [56]. Sin embargo, la modificación de GO con Arg (Fig. 6b) y Lys (Fig. 6b) mostró una disminución importante en el tamaño de la hoja con una mayor delaminación de la capa y con la presencia de aglomerados. Este comportamiento sugiere la formación de vacantes y defectos producidos por la funcionalización química combinada y la exfoliación con AAs [80]. Como resultado, los cambios estructurales inducidos en las nanoláminas GO con AA se asociarán con la disposición cristalina de los materiales obtenidos.

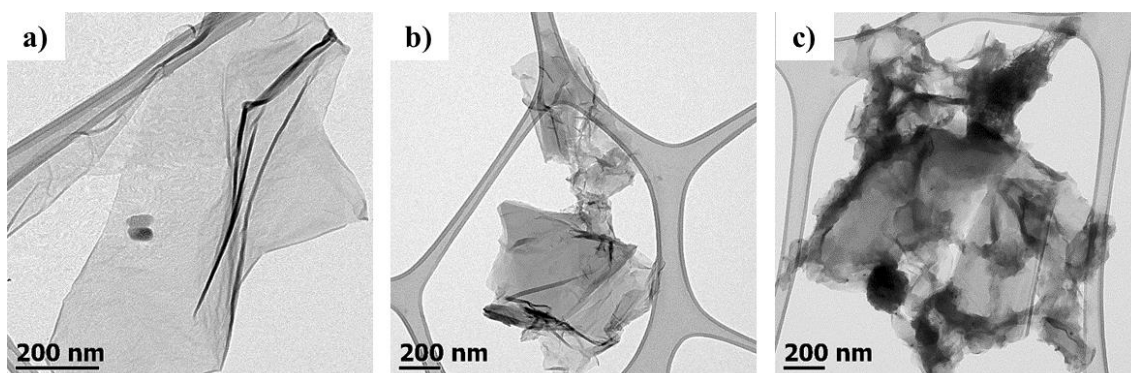


Figura 6. Micrografías TEM; a) GO, b) GO-Arg y GO-Lys.

2.3.2.3 Estructura cristalina de nanoláminas GO modificadas

La Fig. 7 muestra los patrones XRD de GO sintetizado a partir de grafito exfoliado y su modificación con AAs. El grafito (Fig. 7a) muestra un pico característico ubicado a 26.3° en 2θ , correspondiente al plano (002), con una distancia interplanar (indicada como d) de 3.33 \AA . En comparación, el GO obtenido (Fig. 7b) muestra un desplazamiento a 10.93° a 2θ , que corresponde a la presencia de especies de oxígeno intercaladas entre las capas exfoliadas [55,81] con un aumento de la distancia interplanar a 8.08 \AA , como se observa en la Tabla 4. Además, las diferencias en el ancho del pico principal entre el grafito y GO indican la reducción del tamaño del cristal a lo largo del eje c (L_c) [82] lo que resulta en la disminución de capas [59]. La funcionalización química de GO con Arg (Fig. 7c) mostró la presencia de un pico ubicado a 10.44° y GO-Lys (Fig. 7d) a 10.56° , respectivamente; ambas señales corresponden al plano (001), y su d no se ve afectada por la incorporación química de AAs, lo que sugiere la posible orientación plana de Arg y Lys en la superficie de GO [52]. En comparación, el ancho del pico en GO-Arg y GO-Lys mostró una disminución en la intensidad en comparación con GO, asociada con la reducción de L_c [82] atribuida a la disminución de la capa, sin modificar la distancia entre capas. GO-Arg y GO-Lys modificados mostraron un pico ubicado a 22.08° en 2θ , como resultado de la funcionalización/reducción química simultánea de las nanoláminas de GO [66]. Además, es importante notar que GO-Arg y GO-Lys mostraron la presencia de una señal leve a 42.68° (ausente en grafito y GO) que corresponde al plano (100), sugiriendo la disminución y orientación en el plano cristalino en el eje X (L_a) [59,83]. En la Tabla 4 se presenta una comparación de los parámetros cristalinos de los análisis XRD de fusión de grafito, GO, GO-Arg y GO-Lys.

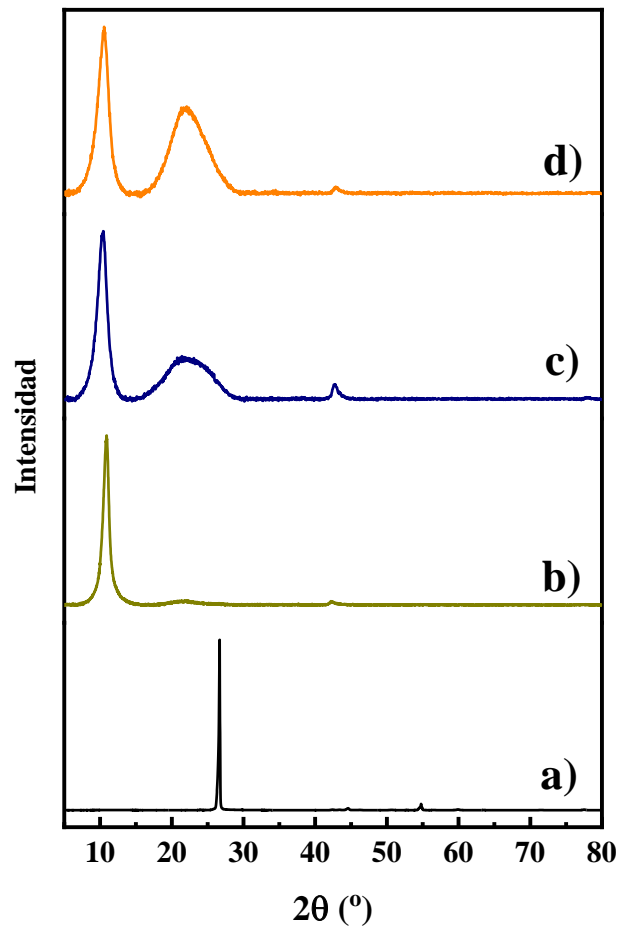


Figura 7. Difractogramas XRD de: a) grafito, b) GO, c) GO-Arg y d) GO-Lys.

Tabla 4. Comparación de los parámetros cristalinos de: grafito, GO, GO-Arg y GO-Lys analizando los espectros de DRX.

Muestra	Plano (001)					Plano (100)		
	2 θ (deg)	FWHM L_c (deg)	L_c (Å)	d (Å)	N	2 θ (deg)	FWHM L_a (deg)	L_a (Å)
Grafito	26.67	0.1544	528.58	3.33	158	*	*	*
GO	10.93	0.9236	86.36	8.08	11	42.20	0.6280	135.53
GO-Arg	10.44	1,5616	51.06	8.46	6	42.68	0.8286	102.88
GO-Lys	10.56	1,7184	46.40	8.36	6	42.88	0.6984	122.20

*No se observa.

Para estudiar los cambios estructurales en GO por la incorporación de AAs, el espectro Raman se presenta en la Fig. 8. Las nanoláminas GO (Fig. 8b) presentan la banda característica D en 1345 cm^{-1} (atribuida a la simetría vibratoria de segundo orden A_{1g} del grado de desorden en la estructura cristalina en la hibridación sp^3 de las capas GO) y la banda G a 1580 cm^{-1} (atribuida al modo vibratorio primario en el plano E_{2g} de la estructura sp^2 del carbono) [84–87]. En comparación, el grafito (Fig. 8a) mostró un aumento en la banda G, atribuido al predominio de la hibridación atómica sp^2 [65], a diferencia de las nanoláminas GO, donde la hibridación sp^3 aumenta [56,67]. En particular, la relación I_G/I_D en el GO es un parámetro que indica modificaciones en los dominios sp^2 [85] cambios en el tamaño de los cristales, inducidos por la funcionalización química de las nanoláminas de GO [88] y aumento del desorden por la reducción de GO [89,90]. Las nanoláminas GO (Fig. 8b) mostraron un I_G/I_D de 1.16, mientras que GO-Arg (Fig. 8c) y GO-Lys (Fig. 8d) mostraron un I_G/I_D más alto (1.26 y 1.30, respectivamente). Esto sugiere un aumento en los defectos de las nanoláminas GO por la funcionalización [91,92], inducida por la modificación química con AAs, así como la formación de un enlace covalente en la superficie GO. Además, el aumento de la relación I_G/I_D está asociado con un aumento del desorden de la estructura de las nanoláminas de GO, como resultado de la posible reducción de GO modificado con AAs [93]. De acuerdo con lo reportado con diversos autores, se ha demostrado que los aminoácidos alifáticos (Arg y Lys) producen una reducción de las nanoláminas de GO [72,73]. Además, la banda 2D es una señal característica asociada al número aproximado de láminas [94] que se ve disminuida en GO (Fig. 8b) y modificada en GO con AAs (Fig. 8c y 8d) en comparación con el grafito (Fig. 8a).

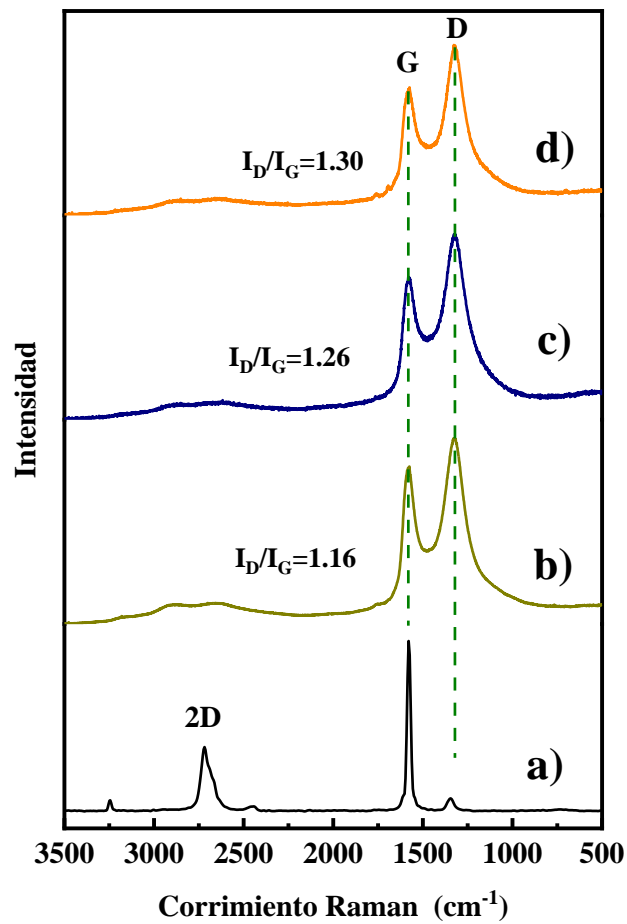


Figura 8. Espectro Raman de: a) Grafito, b) GO, c) GO-Arg y d) GO-Lys

2.3.2.4. Estabilidad térmica

La descomposición térmica de GO y GO modificado con AAs se realizó mediante análisis termogravimétricos (Fig. 9). Para las nanoláminas GO, se observaron dos pérdidas de temperatura características, la primera a 52.7 °C, asignada al contenido de agua (aprox. 10.68 % en peso) y la segunda a 201.56 °C (pérdida de aprox. 28.30 % en peso), se atribuye a las especies oxigenadas en el GO [56,66]. Sin embargo, los materiales modificados (GO-Arg y GO-Lys) presentaron tres pérdidas. La primera pérdida se ubicó entre 57.03 y 55.88 °C, asociada al contenido de agua (ca. 5.87–5.97 % en peso). La segunda pérdida, para el GO-Arg, se produjo a 174.62 °C (aprox. 21.15 % en peso), mientras que GO-Lys se presentó a una temperatura de 167.95 °C (pérdida aprox. 17.21 % en peso); este comportamiento está asociado con la ruptura de grupos funcionales de GO modificado (reducción del GO)[44,70,72]. Finalmente, una tercera pérdida se presenta en GO-Arg a 302.79 °C (ca. 6.21 % en peso) y GO-Lys a 385.28 °C (ca. 14.21 % en peso), que se atribuye a la pérdida del enlace C–N [44]. El GO-Lys presentó una mayor estabilidad térmica en comparación con GO-Arg, asociada a la presencia del enlace C–N y la reducción del material, de acuerdo con los resultados de XPS (Fig. 4).

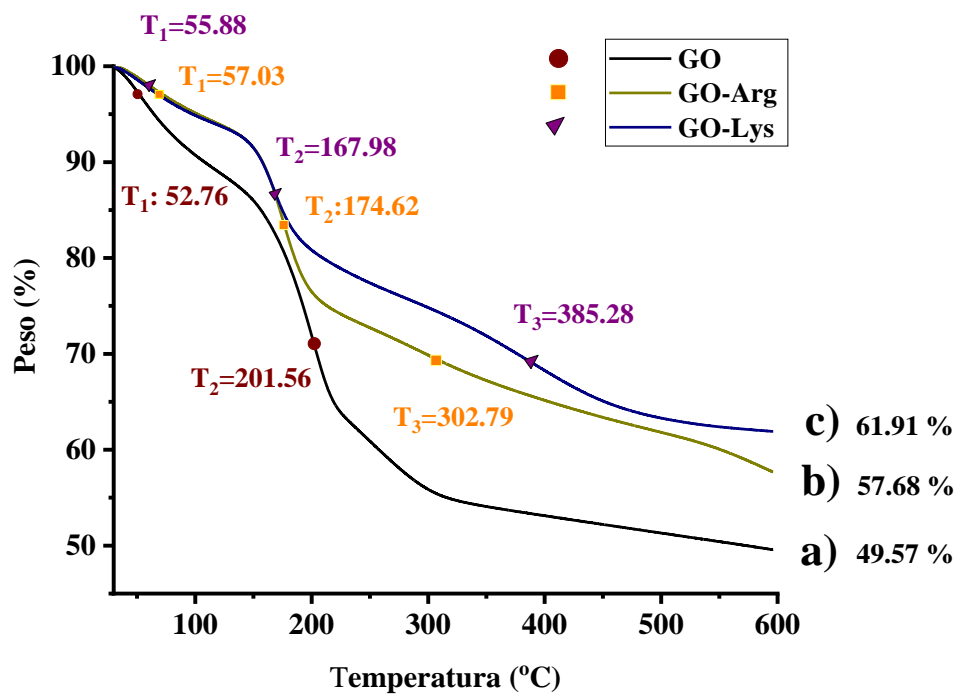


Figura 9. Análisis termogravimétrico (TGA) de: a) GO, b) GO-Arg y c) GO-Lys.

2.3.2.5. Comportamiento zwitteriónico de nanoláminas GO modificadas

Para corroborar la modulación de la densidad de carga de las nanoláminas de GO modificadas con AAs en función del pH, se realizaron mediciones de potencial zeta (Fig. 10). Para GO (Fig. 10a), se puede ver el potencial negativo a diferentes valores de pH (2 a 12), que aumentó con la desprotonación de especies de oxígeno ($-\text{COOH}$) [95]. El potencial zeta para GO-Arg (Fig. 10b) y GO-Lys (Fig. 10c) mostró valores positivos a pH inferiores a 2.5, producidos por la protonación de un grupo amina que no reaccionó con GO, formando el ion NH_3^+ , como observado en los resultados XPS (Fig. 4). El aumento de pH produce valores de potencial Zeta negativos, por la desprotonación de ácidos carboxílicos de AAs y GO que no reaccionaron durante la funcionalización [45]. En particular, el potencial zeta de GO-Arg (Fig. 10b) es negativo y baja a partir de pH 6, mientras que el potencial zeta de GO-Lys (Fig. 10c) exhibe un valor negativo aumentado a medida que aumenta el pH; este comportamiento para GO-Arg se atribuye a la disponibilidad de la amina primaria en la cadena principal de arginina. Para la lisina, la presencia de la amina primaria se ubica en el carbono α , con la presencia de un ácido carboxílico en la misma posición. Como resultado, ambos grupos funcionales (NH_2 y COO^-) podrían producir cargas electrostáticas repulsivas. Por lo tanto, Lys disminuye su interacción con los ácidos carboxílicos en la periferia de las nanoláminas GO. De acuerdo con lo anterior, GO-Arg establece un punto isoeléctrico (PI) a pH 2.14, mientras que GO-Lys muestra un IP a pH 2.41, asociado al comportamiento zwitteriónico de las nanoláminas GO modificadas [96].

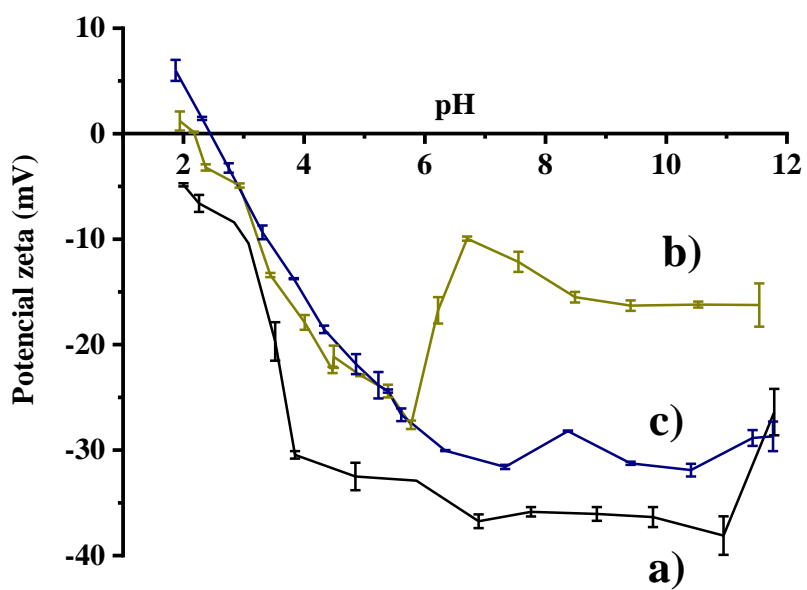


Figura 10. Potencial zeta de: a) GO, b) GO-Arg y GO-Lys.

2.3.2.6 Estabilidad química de los materiales modificados a cambios de pH

Para corroborar la integridad de los AAs en diferentes condiciones de pH, evaluamos los espectros FTIR de GO-Arg y GO-Lys después de 24 h, a pH 2, 7 y 10, respectivamente. No se observaron cambios en los picos característicos de GO-Arg y GO-Lys en diferentes condiciones de pH, en especial la vibración N-C aromático [67], lo que sugiere la estabilidad de los AAs funcionalizados en la superficie de las nanoláminas GO (Fig. 11).

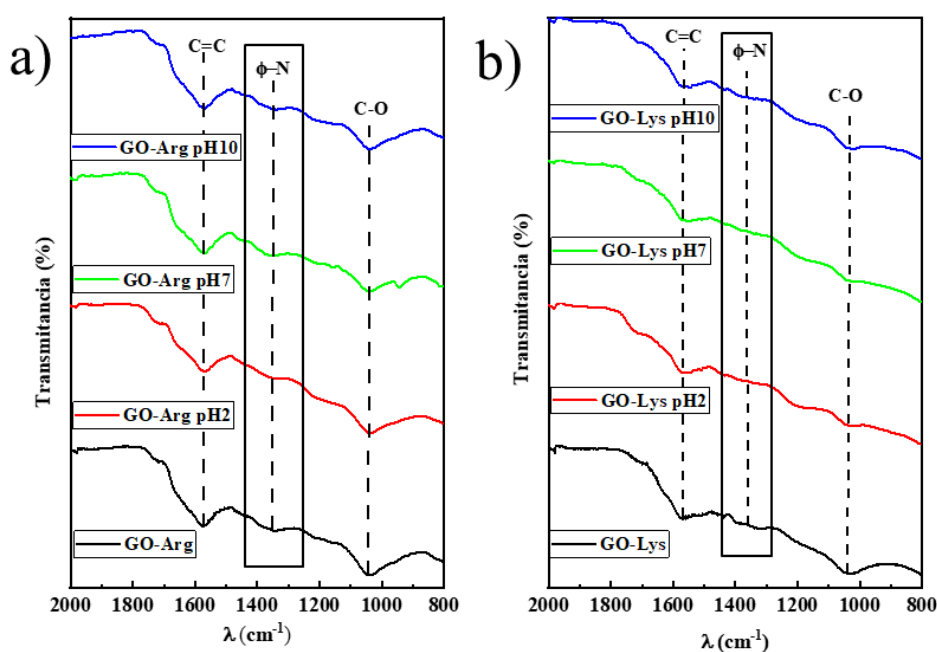


Figura 11. Espectros FTIR muestran la estabilidad química de los materiales modificados a pH 2, 7, 10 donde a) GO-Arg y b) GO-Lys.

2.3.2.7 Estabilidad en solventes orgánicos

Para evaluar la estabilidad en solventes orgánicos del GO y los materiales modificados se evaluaron diferentes tiempos ($t = 0, 1, 3, 20$ y 24 horas) en agua (H_2O), N-Metil-2-pirrolidone (NMP), N, N-dimetilformamida (DMF), dimetilsulfóxido (DMSO) y dimetilacetamida (DMAc). En la Fig. 12, se muestran los resultados de la dispersión del GO y el GO modificado (GO-Arg y GO-Lys). Para el GO después de la sonicación (T_0) muestra buena estabilidad en todos los solventes, esto es debido a los grupos oxigenados en su superficie, al pasar 20 horas este pierde la estabilidad DMSO y DMAc, debido a la polaridad de estos solventes ($-CH_3$). Los materiales modificados, como el GO-Arg presenta poca estabilidad en DMSO (1 hora), mientras que el GO-Lys presentan una mayor estabilidad que el GO y el GO-Arg al DMAc (24 horas), esto se puede atribuir a la reducción que presento material, como se mostró en los resultados XPS (Fig. 4), este presento una mayor reducción ($C=C$). También se observa una buena estabilidad en DMF después de 24 horas, es atribuida a los grupos amino [68], estos grupos se obtienen de la modificación de los materiales.

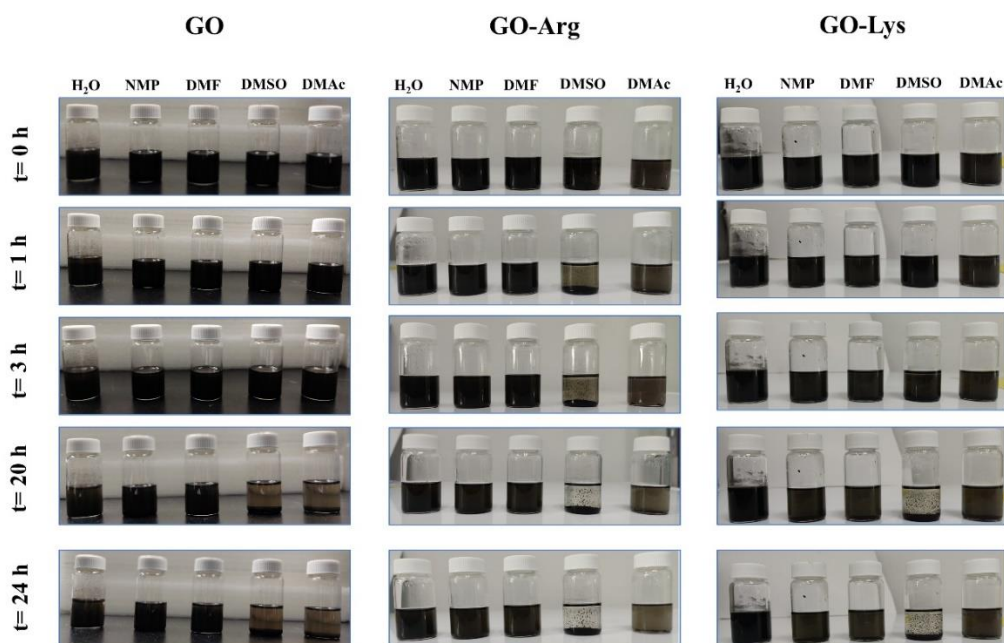


Figura 12. Estabilidad a solventes orgánicos de GO, GO-Arg y GO-Lys.

2.3.2.8 Mecanismo de funcionalización GO con AAs

De acuerdo con los resultados obtenidos, se propone un mecanismo de funcionalización para nanoláminas GO con AAs alifáticos con el objetivo de formar grupos zwitteriónicos en la superficie del GO (Fig. 13). Inicialmente, el ajuste de pH específico para GO y AAs, como Arg (pH 8.0) y Lys (pH 9.8), es fundamental para obtener la amina primaria. En ambos casos, estas condiciones de pH producen una amina protonada (NH^{+3}) en la cadena lateral y la desprotonación del ácido carboxílico (COO^-) a temperatura ambiente. En estas condiciones, es posible obtener un enlace C-N, como se observa en los resultados de XPS (Fig. 4), que se obtiene por la interacción de los grupos epóxido de las nanoláminas GO y la amina primaria de los AAs. Este enlace se produce por el ataque nucleofílico del nitrógeno (amina primaria), y atraído por el carbono del grupo epóxido del GO, formando un enlace covalente. El desequilibrio de carga que se produce en el carbono del grupo epóxido favorece la formación de enlaces C-O con carga negativa (O^-). El nitrógeno de los enlaces C-N es desprotonado y atraído por (O^-), formando grupos hidroxilo ($-\text{OH}$) y enlaces C-N estables. Este mecanismo ocurre en el plano basal de las nanoláminas GO. Es importante notar que en la funcionalización de GO-Arg, la posición de la amina primaria potencia la interacción con el ácido carboxílico de GO para obtener un enlace amida (C(=O)-N), de acuerdo con los resultados de la deconvolución de N1s (Fig. 4), en comparación con los resultados de GO-Lys. Este comportamiento está de acuerdo con las mediciones del potencial zeta (Fig. 10), donde el potencial de GO-Arg disminuye cerca del pH 6 por la desprotonación de los ácidos carboxílicos antes de la formación del enlace amida. Por otro lado, para la funcionalización de GO-Lys, la presencia de sodio (como se observa en la Fig. 3), sugiere que la nula interacción de la amina primaria con los ácidos carboxílicos se produce debido a la atracción de especies Na^+ , induciendo la formación de acetato de sodio (COONa).

Los fenómenos de reducción/funcionalización de las nanoláminas GO con AAs se confirmaron mediante estudios de caracterización XPS (Fig. 4), XRD (Fig. 7) y Raman (Fig. 8). Esto ocurrió a través de la transferencia de un protón, mediante los grupos hidroxilo, lo que resulta en una posible formación de agua y el cierre de anillos aromáticos. De acuerdo con lo anterior, el mecanismo sugerido se presenta a continuación en la Fig. 13.

El comportamiento zwitteriónico de las nanoláminas GO ha llamado la atención como la nueva generación de materiales antiincrustantes para aguas residuales, debido a su modulación de densidad de carga selectiva en tintes orgánicos específicos liberados por las industrias textiles [43]. La funcionalización de aminoácidos alifáticos (Lys y Arg) de nanoláminas de GO a través de enlaces covalentes podría mejorar la dispersión de GO en matrices poliméricas, con el objetivo de producir membranas multifuncionales con una posible aplicación en aguas residuales.

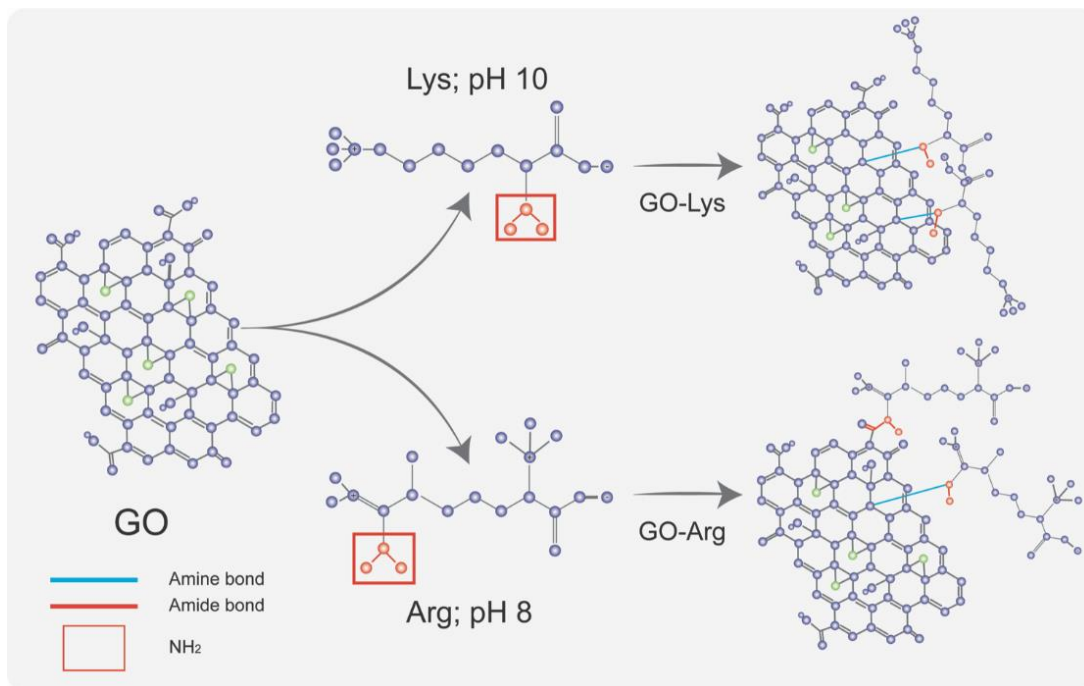


Figura 13. Mecanismo de reacción de GO con AAs para la formación de grupos zwitteriónicos.

2.4 Conclusiones parciales

Se logró una funcionalización/reducción química combinada de nanoláminas de óxido de grafeno (GO) con aminoácidos alifáticos (AAs) en condiciones específicas de pH para producir grupos zwitteriónicos en la superficie GO a temperatura ambiente. Según análisis FTIR y XPS, la funcionalización/reducción combinada de GO con la incorporación de AAs (Arg y Lys) se produce por formación de enlaces C–N y N–H, junto con una disminución de especies de oxígeno. Este comportamiento está determinado por la posición de la amina primaria de cada AAs, en función del pH. Además, los resultados de Raman, XRD y UV-Vis demuestran la reducción de GO por la incorporación de AAs. Los AAs decorados en la superficie de las nanoláminas GO muestran un punto isoeléctrico a pH 2,14 (GO-Arg) y 2,41 (GO-Lys), respectivamente, lo que sugiere la formación de grupos zwitteriónicos por la formación de enlaces C–N. Las nanoláminas GO decoradas con AAs alifáticos pueden generar nanomateriales funcionales con aplicación potencial en la eliminación selectiva de colorantes orgánicos.

Como material incrustante se usará GO-Arg, en comparación del GO-Lys, presento menor reducción (XPS) y un mayor porcentaje de funcionalización (TGA).

Capítulo 3. Fabricación de membranas por inversión de fase

3.1 Antecedentes

Una membrana es una capa delgada cuya función principal es la selectividad al restringir el paso de ciertas sustancias. Estas se clasifican de acuerdo con su origen, en naturales y sintéticas. Las membranas sintéticas están hechas de materiales cerámicos y poliméricos, estos últimos son más comunes debido a su bajo costo, manipulación, además son ampliamente utilizadas en el tratamiento de aguas residuales [97].

Las membranas poliméricas presentan propiedades significativas, las cuales dependen de la matriz polimérica, por lo tanto, la selección del polímero es un parámetro determinante para la elaboración de membranas en el tratamiento de aguas residuales [98]. Los factores determinantes para la elección del material incluyen la distribución del tamaño de los poros, la susceptibilidad a la humectación, la porosidad, la resistencia mecánica, la resistencia térmica, el costo, la flexibilidad del polímero, la resistencia a la suciedad, la estabilidad, la durabilidad y la resistencia química [99]. Este último puede incluir resistencia al pH, oxidantes y cloración (que es de particular importancia para el agua potable) [100]. Un polímero que cumple con las características antes mencionadas y es ampliamente utilizado en el tratamiento de aguas residuales de la industria textil es el poli-éter-sulfona (PES) [101].

El PES tiene en su estructura química un difenil sulfona y éter aromático en las unidades repetidas, como se muestra en Fig. 14 [99]. Este polímero se clasifica como termoplástico amorfo, posee una alta temperatura de transición vítrea (T_g) y buena resistencia mecánica. También poseen excelente estabilidad y resistencia al calor, oxidación, hidrólisis y ambientes químicos (estabilidad al pH) [102]. En virtud de estas propiedades, se ha estado ampliando el campo de aplicación de dichas membranas para el tratamiento de aguas residuales [101]. En este sentido, una desventaja del PES es su carácter hidrofóbico lo que hace que el flujo de la membrana pueda ser bajo, además presenta problemas de ensuciamiento por lo que su nivel de vida útil disminuye [99].

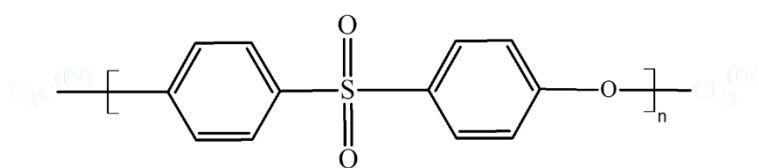


Figura 14. Estructura química del PES.

Para mejorar las propiedades del PES, se ha desarrollado la adición de aditivos durante su formulación [103]. El uso de nanomateriales como aditivos en las membranas de matrices poliméricas han producido mejoras en las propiedades físicas y químicas de estas, tales como la permeabilidad del agua, resistencia a las incrustaciones, selectividad, mayores propiedades mecánicas y térmicas, mayores flujos de trabajo, así como la auto limpieza [100]. Los materiales más atractivos para usar en las matrices poliméricas son los nanomateriales a base de carbón (fullerenos, nanotubos de carbono y óxido de grafeno), ya que este tiene una gran área superficial [103]. Como es el caso del GO [104].

Al incrustar un nanomaterial a una matriz polimérica, la concentración de este cambia el rendimiento de la membrana, por lo que se debe determinar la concentración óptima que influya en un apropiado desempeño físico mecánico. Las concentraciones altas por encima del valor óptimo dan como resultado una deficiencia en el rendimiento de las membranas, por la agregación del aditivo (nanomaterial) [105]. En membranas con incrustaciones de carbono se han usado concentraciones menores al 1% en porcentaje en peso [15]. Cabe destacar el uso de polivinilpirrolidona (PVP), para dispersar los nanomateriales en la matriz polimérica, así evitar aglomeraciones [106].

Además del tamaño de poro, otro factor para hacer selectiva a una membrana es la distribución y geometría de poros, por lo que es posible obtener membranas con morfología simétricas y asimétricas. Las membranas con poros de tamaño uniformes en las caras de la membrana son simétricas, mientras que las membranas asimétricas el diámetro de poro tiende a variar. En la industria textil se han empleado membranas asimétricas de nanofiltración ya que han mostrado una alta eficiencia de permeación de sales y retención de colorantes [107]. Un método de elaboración de membranas que cumple con las características antes mencionadas es el método de inversión de fase.

En la elaboración de membranas por inversión de fase, el procedimiento consta de tres componentes (polímero, solvente y no-solvente), tal como lo indica la Fig.15, donde las esquinas del triángulo representan cada uno de los componentes [108]. Para entender el diagrama de inversión de fase, partimos de la obtención de una solución homogénea compuesta por polímero y disolvente, a la cual se le agrega el no-solvente (solución con los tres componentes), la mezcla con los tres componentes está representada por la línea A-B. En el punto C, la composición del sistema alcanzará la brecha de miscibilidad y dos fases comenzarán a formarse: una fase rica en polímeros representada por la parte superior límite de la brecha de miscibilidad y una fase pobre en polímero representada por el límite inferior de la brecha de miscibilidad.

En una cierta composición de la mezcla de los tres componentes, la concentración del polímero en la región de la fase rica en polímero será lo suficientemente alta como para ser considerada sólida. Esta composición es representada por el punto D en la Figura 15. En este punto, la estructura de la membrana es determinada. Un mayor intercambio de disolventes y no disolventes conducir a la formación final de la membrana, cuya porosidad es determinado por el punto B, que representa la mezcla de la fase rica en polímeros (B') y la fase líquida que está virtualmente libre de polímero y solvente (B'') [109]. A partir de los tres componentes anteriores, se han obtenido membranas de diferente morfología (membranas esponja y dedos) donde se puede observar el efecto de los parámetros mencionados (Fig. 16)[110].

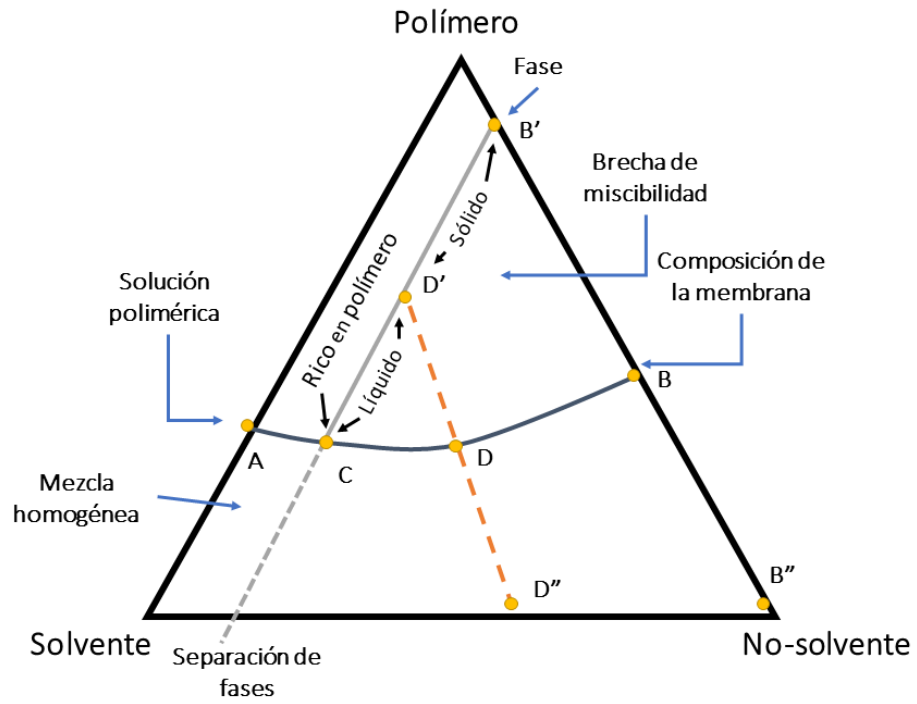
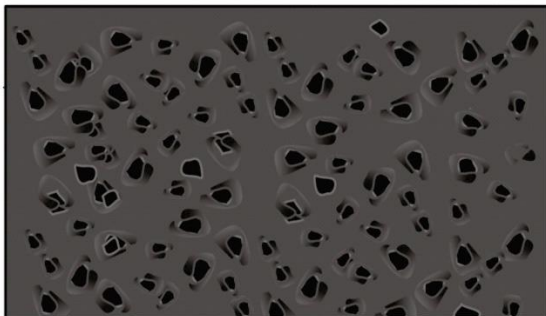
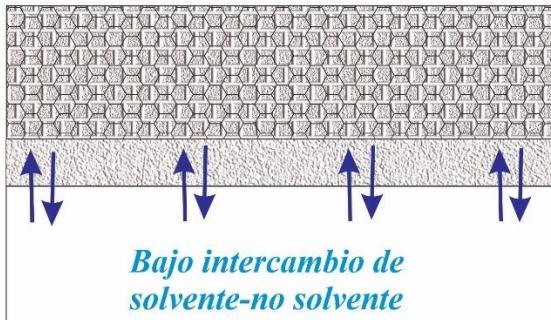
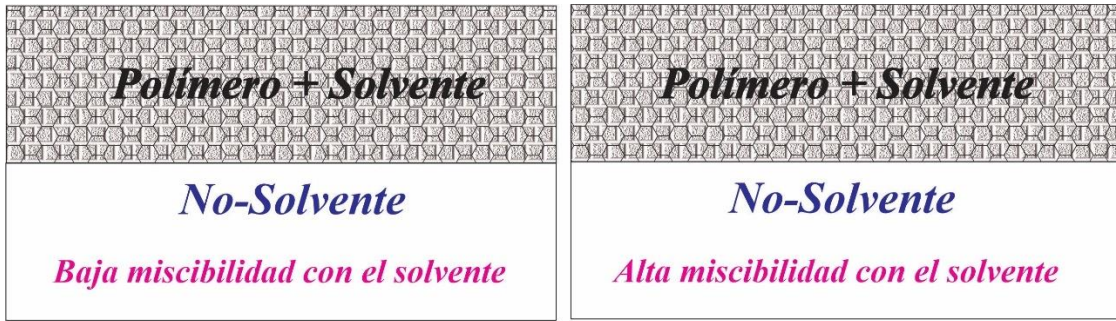


Figura 15. Diagrama de tres componentes para la formación de membranas por inversión de fases.



Morfología tipo esponja



Morfología tipo dedos

Figura 16. Formación de diferentes morfologías por el método de inversión de fases.

3.2 Metodología

3.2.1 Materiales

En la elaboración de las membranas se utilizó Polí-éter sulfona (PES), Dimetilsulfóxido (DMSO) y Polivinilpirrolidona (PVP) de la marca Sigma Aldrich. Además de GO-Arg, como aditivo.

3.2.2 Métodos

3.2.2.1 Evaluación de la dispersión de GO-Arg en solventes orgánicos usando agente dispersante (PVP)

Se tomó la concentración de la Tabla 5, en la evaluación de la estabilidad del GO-Arg con el uso de agentes dispersantes (PVP), (experimento 5), en diferentes solventes orgánicos (DMF, DMSO, DMC_A y NMP), a un tiempo máximo de 24 h.

3.2.2.2 Elaboración de membranas por Inversión de Fase

Se usó el método de inversión de fase [108], en la fabricación de las membranas, donde se utilizó PES como material soporte, DMSO como solvente, agua desionizada como no-disolvente y el GO-Arg como aditivo, además del PVP como dispersante del nanomaterial en la matriz polimérica. La formulación de la solución de fundición se presentó en la Tabla 5. Para la obtención de las membranas, primero se pesó el aditivo. Posteriormente, se agregó DMSO, cada suspensión fue dispersada con ultrasonido durante una hora. Bajo agitación continua, se añadió el PES y el PVP a la mezcla de aditivo/DMSO y se dejó en agitación por 24 h a 60 °C. Disueltos los polímeros, la solución de fundición se sonificó en baño por 10 minutos para eliminar burbujas de aire restantes. Finalmente, se dejó enfriar a temperatura ambiente (25 °C). Posteriormente, cada solución se vertió en una placa de vidrio y se homogenizó utilizando una cuchilla de fundición con un espesor de 200 µm. La película sobre el vidrio se dejó en exposición al aire (5 s) y posteriormente se sumergió en el baño de coagulación no disolvente (agua a 25 °C). La placa de vidrio se mantuvo en baño de coagulación por 10 minutos para

garantizar una inversión de fase completa. Por último, la membrana obtenida se lavó con agua desionizada para eliminar el exceso de solvente.

Tabla 5. Concentración en Peso de las membranas elaboradas.

Experimento	PES (porcentaje en peso)	PVP (porcentaje en peso)	DMSO (porcentaje en peso)	Aditivo (porcentaje en peso)
1	19.00%	0.00%	81.00%	0.00%
2	19.00%	1.00%	80.00%	0.00%
3	19.00%	1.00%	79.75%	0.25%
4	19.00%	1.00%	79.50%	0.50%
5	19.00%	1.00%	79.00%	1.00%

3.2.3 Caracterización de membranas

3.2.3.1 Caracterización de la solución de polimérica antes de la realización de las membranas

La viscosidad de la solución polimérica se obtuvo por un viscosímetro marca BROOKFIELD, modelo DV3TLVTJ0. La concentración en porcentaje en peso de las soluciones se calculó con respecto a la Tabla 5.

3.2.3.2 Hidrofilicidad

La hidrofilicidad de las membranas se determinó por la técnica de ángulo de contacto, adsorción de agua y porcentaje de porosidad.

En la obtención del ángulo de contacto se utilizó un goniómetro, marca KRUSS modelo DSA30, donde se cortó 1 cm² de membrana para la análisis, se usó agua desionizada para la formación de la gota, la cual se midió a los 40 segundos de haber tocado la superficie.

En la determinación de la adsorción de agua de las membranas, primero se cortaron en un área de 2 cm². Posteriormente, se secaron a 30 °C por 24 h. Después, la membrana se sumergió en agua desionizada durante 24 h y se registró el peso de la membrana húmeda (m₁), cuya superficie fue colocada con un papel secante para eliminar el exceso de agua. Finalmente, las membranas se secaron de nuevo a 30 °C por 24 horas, y se registró el peso en seco (m₂). La absorción de agua (W_u) se calculó usando la siguiente ecuación:

$$W_u = \frac{m_1 - m_2}{m_2} * 100\% \quad \text{Ecuación 5}$$

Donde m₁ es el peso de la membrana húmeda, m₂ es peso de la membrana seca y W_u la adsorción de agua.

El porcentaje de porosidad fue determinado por el método gravimétrico [111], aplicando la siguiente ecuación:

$$\varepsilon = \frac{(W_1 - W_2) / d_w}{\frac{W_1 - W_2}{d_w} + \frac{W_2}{d_p}} * 100 \quad \text{Ecuación 6}$$

Donde W₁ es el peso húmedo, W₂ el peso en seco, d_w la densidad del agua (0.998 g/cm³), d_p la densidad del PES (1.37 g/cm³) y ε el porcentaje de porosidad.

3.2.3.3 Morfología de las membranas

Para observar la morfología de las membranas se empleó microscopía electrónica de barrido (SEM). La morfología a analizar fue la superficie y la sección transversal de cada membrana, esta última se le realizó un corte transversal con N₂ líquido. El microscopio utilizado fue marca Jeol, modelo JSM-6610LV, en donde se trabajó a una distancia de 10 mm y un voltaje de 15 KV.

3.2.3.4 Parámetros de rugosidad

La técnica de microscopía de fuerza atómica (AFM) se usó para determinar los parámetros rugosidad (Rugosidad promedio (Ra) y Rugosidad cuadrática media (RMS)), las mediciones se realizaron en un área de 1 μm², en un equipo marca BRUKER.

3.2.3.5 Carga superficial y punto isoeléctrico

La carga superficial de las membranas se realizó por medio de la técnica de potencial zeta, antes de realizar las mediciones las membranas se hidrataron con solución de KCl (0.1 M) por 24 h. Posteriormente, se cortaron en 0.5 cm de ancho y 1.2 cm de largo y se inmovilizaron en la celda de medición. Para realizar el análisis se usó una solución de KCl (0.001 M) variando el pH (2 a 10) donde se usó agentes titulantes NaOH y HCl (0.1 M), para realizar el ajuste. Mediante un equipo SurPass de la marca Anton Paar.

3.2.3.6 Estabilidad de las membranas (térmicas, mecánicas y cambios de pH)

Se evaluaron tres parametros en la estabilidad de las membranas: estabilidad térmica, mecánica y cambios de pH.

Para la estabilidad térmica se realizó por análisis termogravimétrico, usando un TA Instruments Q50, con un barrido de temperatura de 30 a 800 °C, a una velocidad de 5 °C/min en una atmósfera de N₂.

La estabilidad mecánica se determino por la La fuerza de tensión y la elongación fueron medidas usando un Zwick/Roell modelo Z005, a una velocidad de 50 mm/min.

Para la estabilidad a los cambios de pH, se cortaron membranas de 1*1 cm², después se colocaron en tres soluciones a un pH de 2, 7 y 12 respectivamente, en donde visualmente se determinaron cambios en la solución despues de permanecer sumergidas durante dos semanas.

3.3 Resultados y discusión

3.3.1 Evaluación de la dispersión de GO-Arg en solventes orgánicos usando agentes dispersantes (PVP).

El tipo del solvente y su interacción con el polímero y el no-solvente al momento al realizar la inversión de fase, determina los tiempos de precipitación por lo tanto el tipo de morfología [109]. Para la fabricación de membranas de PES, el uso de DMSO genera morfología tipo esponja, asociada a altos flujos de trabajo, comparada con otros solventes [112,113]. Los materiales modificados (GO-Arg y GO-Lys) tiene poca estabilidad a este solvente (Fig. 12), al agregarle PES, van a presentar poca dispersión (aglomeraciones), afectando las propiedades de las membranas. Una alternativa para aumentar la dispersión es el uso de PVP [106], en la Fig.17 se muestra la alta dispersión de GO-Arg en todos los solventes a tiempos largos (24 h.), incluido el DMSO.

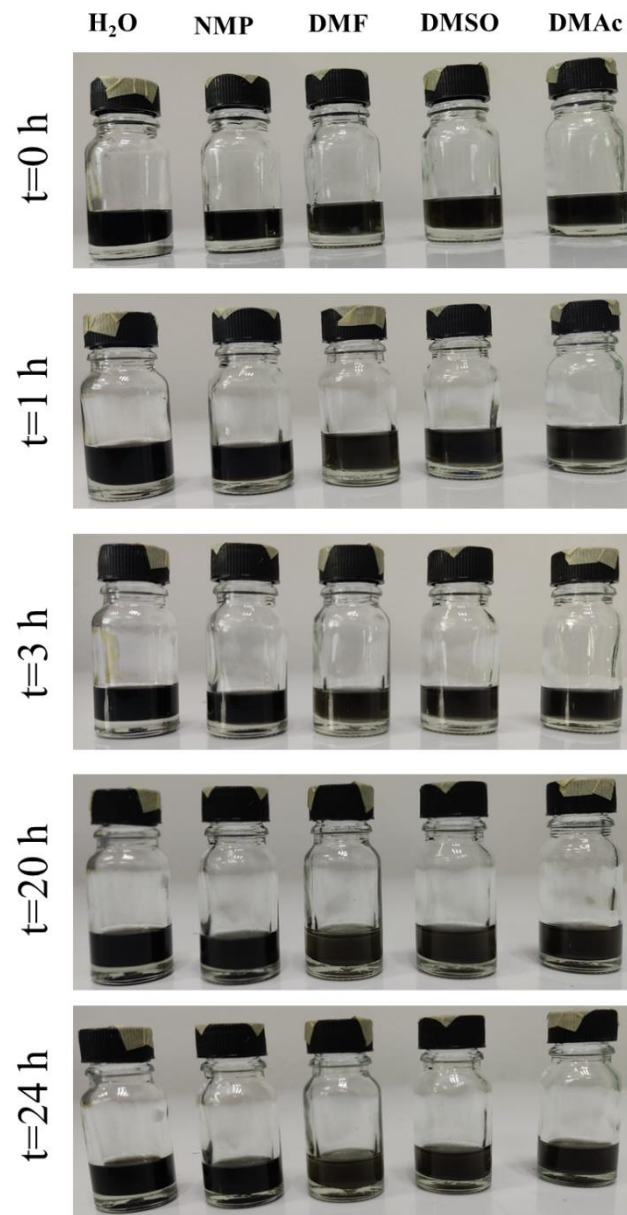


Figura 17. Uso de PVP en la dispersión de GO-Arg en diferentes solventes orgánicos.

3.3.2 Caracterización de la solución polimérica previa a la fabricación de membranas

La viscosidad se describe como una medida de la resistencia al flujo, cuanto más lento se mueve una solución, presenta mayor viscosidad [114]. La viscosidad de una solución polimérica es dependiente de la concentración (porcentaje de polímero), el peso molecular del polímero, la temperatura ambiente y la presencia de impurezas en la solución [115]. En la fabricación de membranas por inversión de fase, la viscosidad actúa en la difusión del solvente, por lo tanto, es uno de los parámetros que determinan la morfología de una membrana [109]. En la Fig. 18, se muestran la viscosidad de las soluciones poliméricas (Tabla 5), antes de la elaboración de las membranas por la técnica de inversión de fase, la viscosidad para la solución de PES (solución 1) fue de 334 ± 0.8 cP, al agregarle PVP la magnitud de la viscosidad aumenta a 551 ± 0.92 cP, debido al aumento de la concentración de polímero (solución 2). En las soluciones con óxido de grafeno modificado con arginina (0.25, 0.50 y 1.00%) la viscosidad aumenta conforme se aumenta la concentración del aditivo. Este fenómeno está relacionado con la respuesta de las nanoestructuras con la intercalación a la matriz poliméricas [108,116].

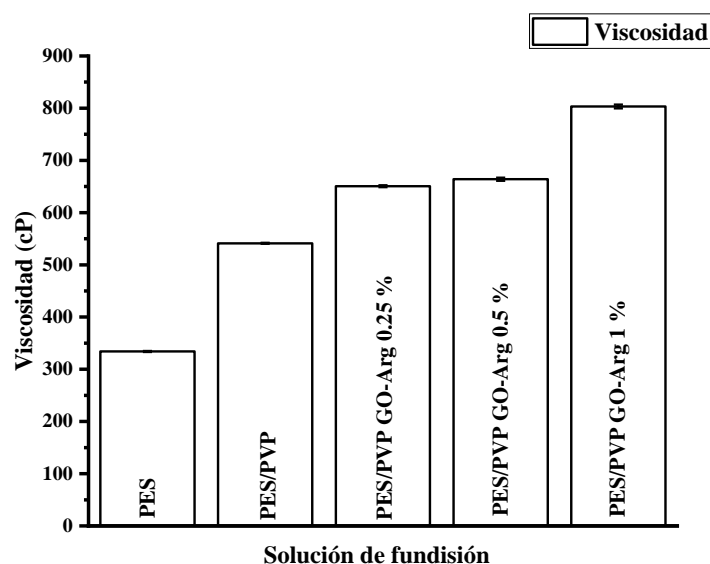


Figura 18. Viscosidad de las soluciones poliméricas.

3.3.3 Caracterización de las membranas obtenidas por inversión de fases

3.3.3.1 Hidrofilicidad (Ángulo de contacto, Absorción de Agua y Porosidad de las membranas)

La hidrofilicidad de las membranas se caracterizó mediante ángulo de contacto, absorción de agua y porcentaje de porosidad (Fig. 19). De acuerdo con lo presentado en la Fig. 19, la membrana de PES presentó un ángulo de contacto de $57.70 \pm 3.64^\circ$, al compararla con la membrana PES/PVP el ángulo de contacto disminuye ($52.35 \pm 1.88^\circ$), atribuido al carácter hidrofílico del PVP [117]. Al agregar el GO modificado con grupos zwitteriónicos (GO-Arg), se aprecia que el valor de ángulo de contacto se afectado por la concentración del nanomaterial, al aumentar la concentración de GO-Arg el ángulo de contacto aumenta, haciendo a las membranas más hidrofóbicas. Este proceso ocurre debido a las cargas electrostáticas del GO-Arg, ya que este material presentó una reducción en su superficie además de una aportación catiónica (Tabla 3), por lo que el material es menos negativo, esto afecta la hidrofilicidad de la membrana haciéndola más hidrofóbica [118].

Otros parámetros que se ven influenciados por la hidrofilicidad es la absorción de agua y el porcentaje de porosidad. La absorción de agua muestra el contenido máximo de humedad que puede ser absorbido por una membrana, los resultados muestran que la membrana de PES (Fig. 18) tiene la menor capacidad de absorción de agua, al agregar el PVP (PES/PVP) aumenta la absorción mientras que la membrana de PES/PVP GO-Arg 0.25%, mostró la máxima absorción de agua, al incrementar la concentración del nanomaterial (GO-Arg 0.5 % y GO-Arg 1%) la absorción de agua disminuyó en comparación a la membrana de PES/PVP GO-Arg 0.25%. El porcentaje de porosidad tiene el mismo comportamiento que la absorción de agua (Fig. 8). Lo anterior se atribuye a la carga electrostática del PVP y la reducción del GO, tal como se discutió en la técnica de ángulo de contacto.

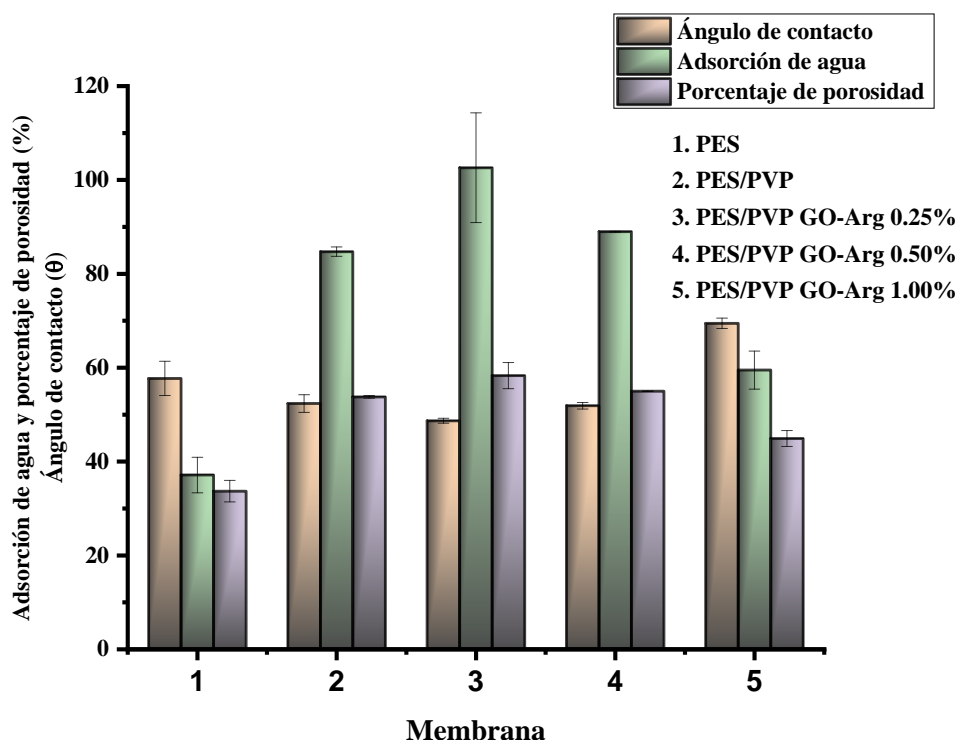


Figura 19. Hidrofilicidad de las membranas.

El cambio de la hidrofilicidad de la membrana se atribuye a las cargas electrostáticas del aditivo, durante el intercambio de solvente y no-solventes en el proceso de inversión de fase por la afinidad que pueda presentar el GO-Arg hacía el no-disolvente (agua), debido a su naturaleza hidrofílica. Esta característica hace que los nanomateriales incrustantes se muevan hacia la superficie de la membrana durante la fase no soluble (agua) y por lo tanto prefiere que esté presente en la superficie de la membrana [119]. EL GO-Arg presenta una reducción (menos carga negativa) disminuyo la cantidad de grupos oxigenados, por lo que presentan menos afinidad agua, por lo que las membranas tienen hacer más hidrofóbicas en comparación a las membranas de PES/PVP [118], este efecto se ve al aumentar la concentración del aditivo (0.5 y 1.0 %).

La hidrofilicidad de las membranas está relacionada con los flujos de trabajo de las membranas, a una mayor adsorción de agua son mayores los flujos de trabajo por lo que se puede considerar al incorporar el GO-Arg los flujos de vean modificados.

3.3.3.2 Morfología de las membranas

Para analizar la morfología de las membranas, se realizaron análisis de superficie y cortes transversales de las membranas obtenidas y se analizaron mediante microscopía electrónica de barrido (SEM). En la Fig. 20 se muestra la morfología de la superficie de las membranas, para la membrana de PES se observa una superficie con poros circulares, al compararla con la membrana de PES/PVP los poros de su superficie son circulares muestran un mayor tamaño (Fig. 21), el aumento de tamaño de poro es afectado por la hidrofiliidad del PVP, ya que genera un mayor intercambio del solvente y no-solvente [120,121], generando un mayor tamaño de poro. Para las membranas de GO-Arg (0.25, 0.50 y 1.00 % en peso), la morfología de sus poros cambia, ya que estos se asemejan a un bastón, además de presentarse en mayor proporción. Una diferencia notable al aumentar la concentración del aditivo es el aumento en el tamaño de poro en la superficie de la membrana tal como se muestra en la Fig. 21.

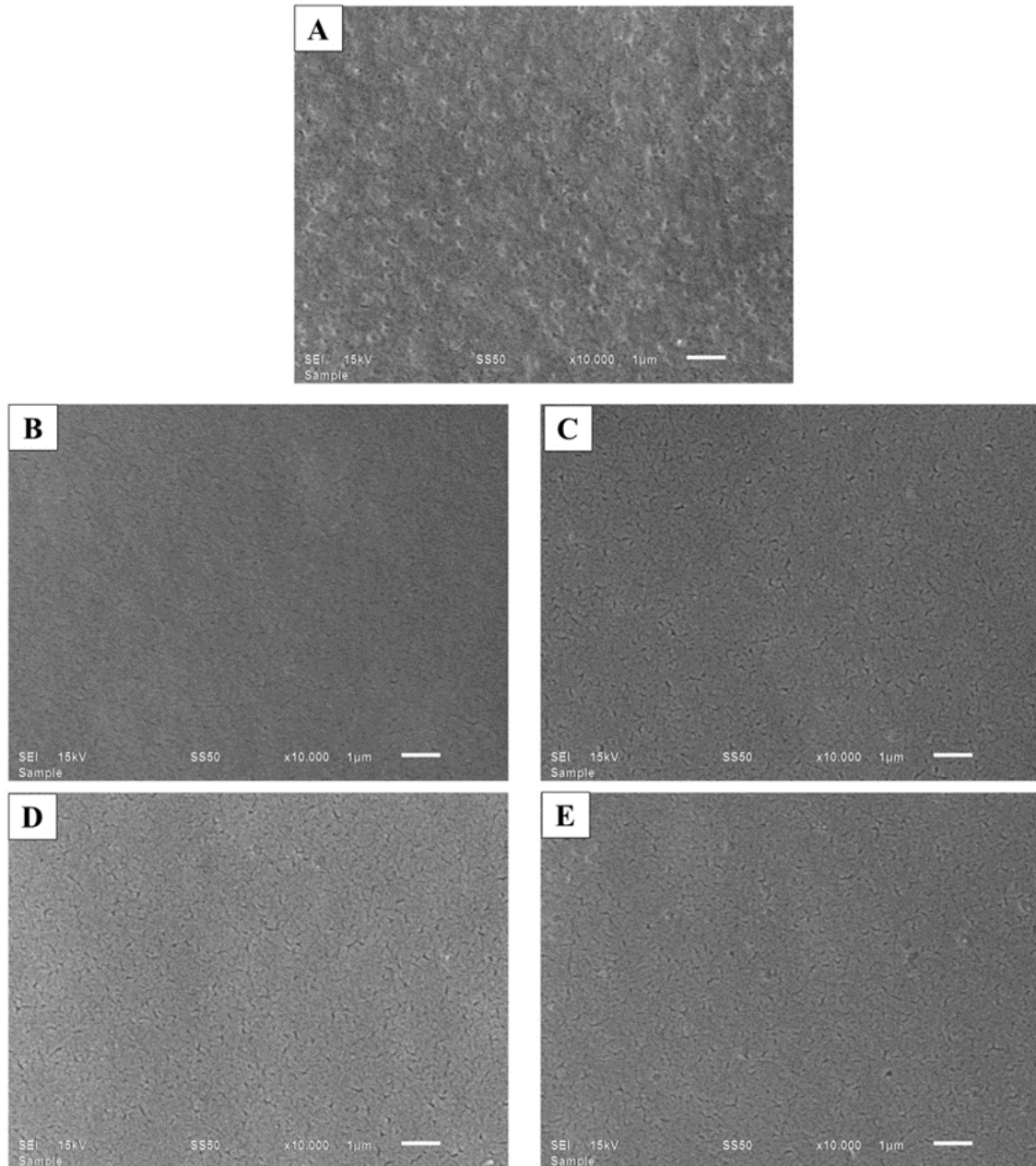


Figura 20. SEM de la superficie de la membrana, donde; A) PES, B) PES/PVP, C) PES/PVP GO-Arg 0.25 %, D) PES/PVP GO-Arg 0.50 % y E) PES/PVP GO-Arg 1.0 %.

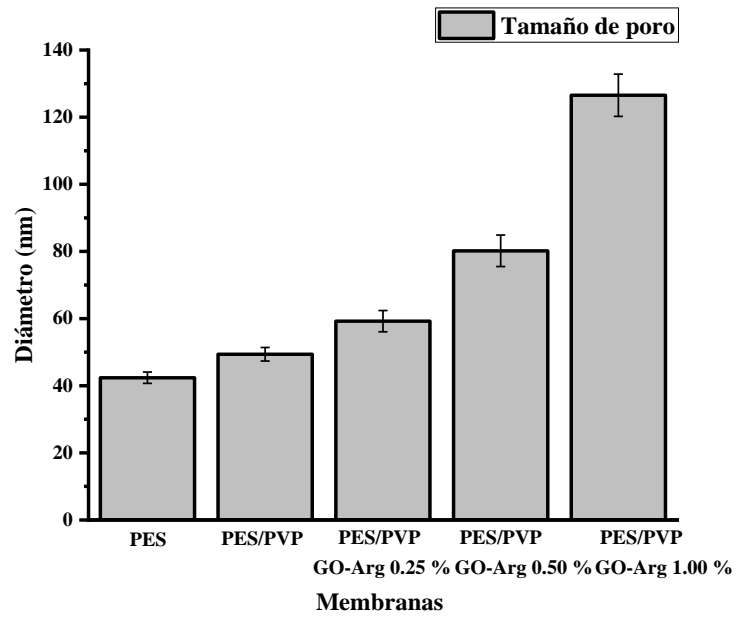


Figura 21. Tamaño de poro de la superficie de las membranas.

La Fig. 22 muestra la morfología de la sección transversal de las membranas obtenidas, todas las membranas son tipo dedo, lo que cambia es la forma de los dedos y el tamaño de estos (Tabla 6). Para la membrana de PES los dedos son ondulados (semicurvas o canales laterales) con cavidades grandes en la parte inferior, donde la formación de estas últimas se atribuye a la dificultad del no-solvente de pasar a través de la membrana [122]. Para la membrana de PES/PVP los dedos siguen siendo ondulados pero las cavidades en parte inferior ya no se forman, además que los dedos tienen a inclinarse. La eliminación de las cavidades y la inclinación de los dedos es por la carga electrostática del PVP (negativa), el no-solvente tiene mayor afinidad por el solvente, y la inversión de fase se hace en un menor tiempo, dando como resultado dedos inclinados, sin cavidades grandes en la parte inferior [103,120]. Cabe destacar que este tipo de morfología presenta mayores flujos de trabajo al evaluar las membranas [23]. La morfología de las membranas con las incrustaciones de GO-Arg 0.25% y GO-Arg 0.50%, presentan dedos paralelos y de menor tamaño (Tabla 6) a comparación de las membranas anteriores, esto se pudo atribuir a la carga electrostática del GO-Arg (más hidrofóbico debido a la reducción) y la viscosidad de la solución, ya que el solvente pudo difundir a una menor velocidad través de la matriz polimérica, la única diferencia entre ambas membranas es el tamaño de dedos, donde la membrana de PES/PVP GO-Arg 0.50 % presento mayores tamaños de dedos. A la mayor concentración del aditivo (PES-GO Arg 1%) los dedos vuelven a ser ondulados, presentan un mayor tamaño de dedo, tanto en la parte superior e inferior y en los poros de la sección transversal (Tabla 6). El aumento del tamaño de los dedos de la sección transversal y su morfología indican que, al incrementar el porcentaje de aditivo, incrementan los flujos de trabajo [103] por lo que este tipo de morfología favorece la aplicación en el tratamiento de aguas residuales [110].

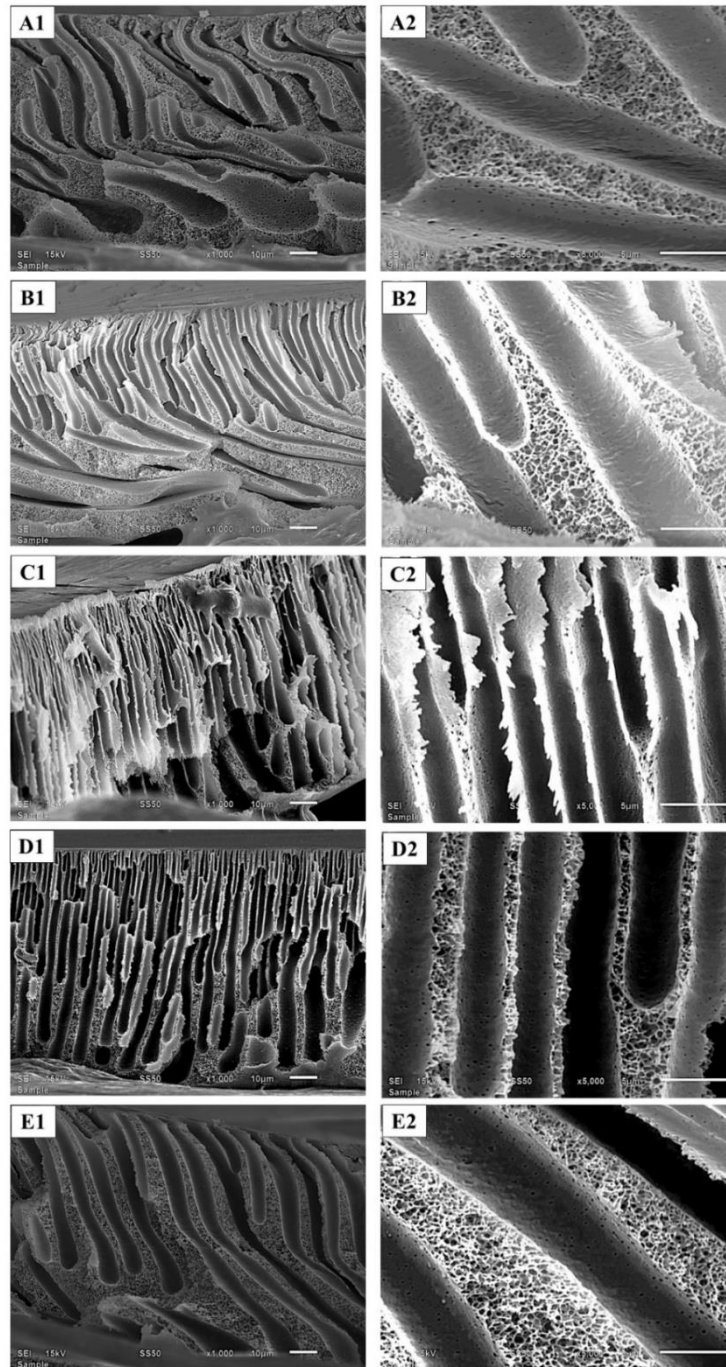


Figura 22. SEM de la sección transversal, donde; A) PES, B) PES/PVP, C) PES/PVP GO-Arg 0.25 %, D) PES/PVP GO-Arg 0.50 % y E) PES/PVP GO-Arg 1.0%. El número 1 es equivalente a 1000x y el 2 a 5000x.

Tabla 6. Tamaño de dedos y poros de la sección transversal de las membranas.

Membrana	Dedo Superior(μm)	Dedo Inferior (μm)	Poros (μm)
PES	6.24 \pm 0.54	16.81 \pm 2.48	0.4120 \pm 0.018
PES/PVP	3.24 \pm 0.15	4.26 \pm 0.62	0.3737 \pm 0.030
PES/PVP GO-Arg 0.25%	2.02 \pm 0.13	2.72 \pm 0.10	0.2472 \pm 0.010
PES/PVP GO-Arg 0.50%	3.34 \pm 0.07	5.15 \pm 0.56	0.3391 \pm 0.014
PES/PVP GO-Arg 1.00%	3.75 \pm 0.26	9.20 \pm 2.22	0.4412 \pm 0.017

3.3.3.3 Rugosidad de las membranas

Para evaluar la topografía superficial y el análisis de rugosidad de las membranas, se efectuaron análisis de microscopia de fuerza atómica. En la Fig. 23, muestra las imágenes tridimensionales de las cinco membranas donde las áreas brillantes exhiben los puntos más altos y las zonas oscuras representan los valles o poros de las membranas[123]. En la Tabla 7 se presentan los diferentes parámetros de rugosidad de las membranas. La rugosidad de la membrana de PES es menor que la PES/PVP al agregar el GO-Arg (0.25, 0.50 y 1.00 %) disminuye la rugosidad, incluso menor que las membranas de PES. La disminución de la rugosidad en las membranas con las incrustaciones de GO-Arg, es atribuido al carácter zwitteriónico del nanomaterial presente en la superficie de la membrana, debido a la migración del GO durante el proceso de inversión de fase, con lleva a formar una superficie más lisa [124]. Al reducir la rugosidad en la superficie mejoran las propiedades antiincrustantes [21] se espera una mayor eficiencia de estas membranas al evaluar, dicha propiedad.

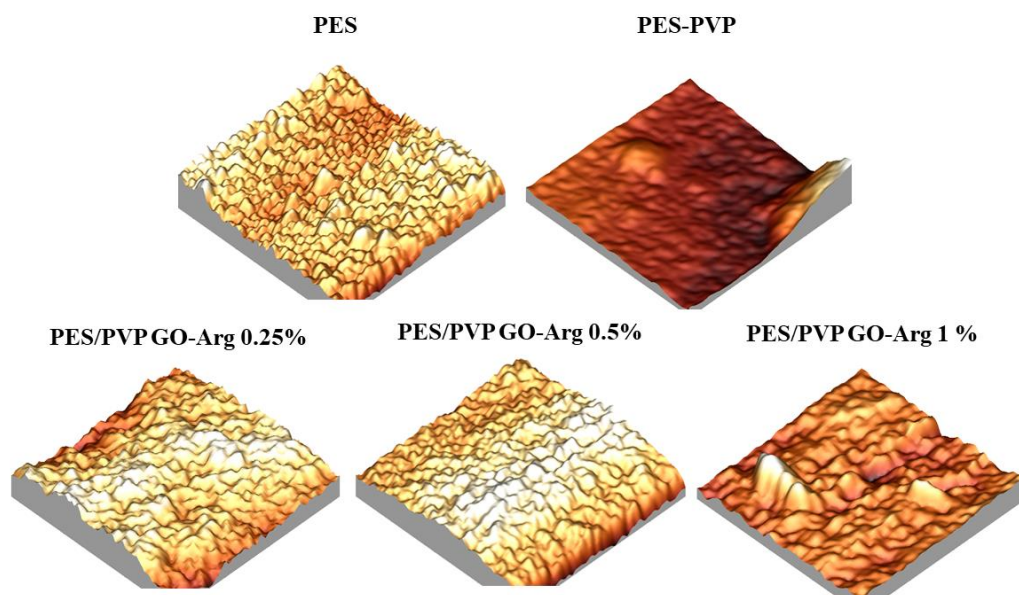


Figura 23. Topografía 3D de las membranas de PES con incrustaciones de GO analizadas mediante AFM.

Tabla 7. Parámetros de rugosidad de las membranas

Membrana	Ra (nm)	RMS (nm)
PES	8,1454	6,4813
PES/PVP	22,792	15,5083
PES/PVP GO-Arg 0,25%	5,3653	4,2491
PES/PVP GO-Arg 0,5%	6,2902	5,004
PES/PVP GO-Arg 1,0%	5,7826	4,0114

Ra=Rugosidad promedio; RSM= Rugosidad cuadrática media.

3.3.3.4 Carga superficial de las membranas

Para medir la carga superficial de las membranas se utilizó la técnica de potencial zeta (Fig. 24), en la membrana de PES se puede apreciar que un pH menor a 3.5 esta presento una carga superficial positiva, después de este pH su carga se convierte en negativa, lo anterior se debe a la desprotonación de los grupos $-\text{SO}_3\text{H}$ [125]. Para las membranas de PES/PVP estas membranas muestran una carga negativa a un barrido mayor de pH 2.8 debido a la incorporación PVP, ya que presenta una carga electrostática negativa [126]. Al comparar las membranas de PES y PES/PVP con las membranas que tienen la incorporación del nanomaterial (GO-Arg 0.25, 0.50 y 1.00 %), las membranas de GO-Arg presentan una mayor densidad de carga en todo el barrido de pH, incrementa en función de la concentración de GO-Arg (0.25, 0.50 y 1.00 %), debido a la incorporación del GO-Arg a los grupos funcionales presentes en su estructura, otras de las diferencias entre las membranas es la ubicación del punto isoeléctrico (Tabla 8), para las membranas con el GO-Arg , este tiene ser más a pH neutro, este comportamiento se puede atribuirse a la reducción de GO durante la modificación. El punto isoeléctrico de las membranas con la incorporación del GO-Arg está dado por la protonación y desprotonación de los grupos NH_2 y COOH incorporados al GO (aminoácido), los grupos oxigenados del GO que no reaccionaron y la reducción del material [25].

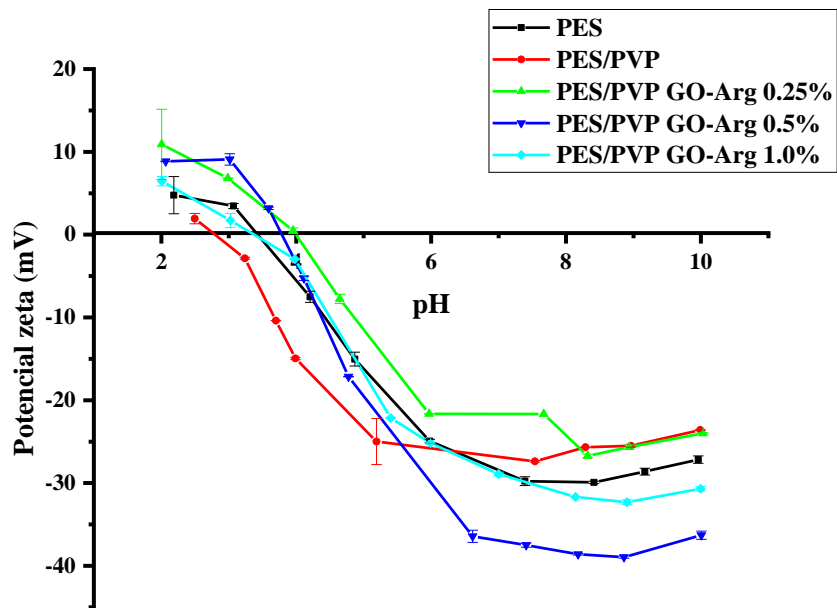


Figura 24. Potencial zeta de las membranas.

Tabla 8. Punto Isoeléctrico de las membranas.

Membrana	Punto Isoeléctrico
PES	3.45
PES/PVP	2.80
PES/PVP GO-Arg 0,25%	4.00
PES/PVP GO-Arg 0,5%	3.80
PES/PVP GO-Arg 1,0%	3.30

3.3.3.5 Estabilidad de las membranas (Térmica, mecánica y química)

La estabilidad térmica de las membranas se realizó por la técnica de TGA, la temperatura de descomposición (T_d) de la membrana de PES fue de $543.3\text{ }^\circ\text{C}$, para las membranas con incrustaciones de GO modificado, aumenta la estabilidad térmica de las membranas en $10\text{ }^\circ\text{C}$, aproximadamente (Fig. 25), sin importar la concentración de GO-Arg (Tabla 9), lo antes mencionado es atribuido a que el GO-Arg actúa como refuerzo a la degradación térmica, incrementando su estabilidad [127].

Las propiedades mecánicas se presentan en Fig. 26, la membrana de PES presentó un esfuerzo a la tensión de $4.89\pm 0.61\text{ MPa}$ y una elongación de $11.98\pm 0.99\%$, al agregar el PVP aumento la tensión ($6.33\pm 0.32\text{ MPa}$), disminuyó la elongación ligeramente (10.98 ± 1.15). Al incrustar el GO-Arg se observaron cambios en el esfuerzo a la tensión y elongación, pero estos cambios dependen de la carga del aditivo (GO-Arg). La membrana con la concentración más baja de aditivo (PES/PVP GO-Arg 0.25%) no presentó cambios significativos en la tensión ($4.78\pm 0.02\text{ MPa}$), pero la elongación disminuye ($4.57\pm 1.07\%$), para las membranas con la concentración media (PES/PVP GO-Arg 0.50%) y alta (PES/PVP GO-Arg 1.00%) la tensión aumenta (7.47 ± 0.47 y $7.41\pm 0.67\text{ MPa}$, respectivamente) y la elongación disminuye (7.67 ± 1.44 y $7.88\pm 1.44\%$, respectivamente). El aumento de las propiedades mecánicas (tensión) a la concentración media (GO-Arg 0.25%) y alta (GO-Arg 0.50%) en las membranas con incrustaciones de GO-Arg, es atribuido a la formación de una estructura intercalada entre el aditivo y la matriz polimérica, que depende de una buena dispersión y compatibilidad [128,129], así como la interacción de estos durante el proceso de elaboración de la membrana con el no-solvente (inversión de fase) [23]. La combinación de la rigidez del GO-Arg y la flexibilidad del PES, crean un material híbrido con más resistencia a la ruptura.

Para conocer la estabilidad de las membranas a los cambios de pH se evaluaron tres valores de pH (2, 7 y 10). La Fig. 27, muestra que después de 2 semanas las membranas no sufrieron ningún cambio significativo a los cambios de pH (degradación), debido a la estructura química del PES [99,130]. El conjunto de las propiedades (térmicas, mecánicas y cambios a pH) evaluadas, le otorgan a la membrana una potencial aplicación en el tratamiento de aguas residuales.

Tabla 9. Temperatura de degradación

Muestra	Td (°C)
PES	543.30
PES/PVP GO-Arg 0.25%	553.13
PES/PVP GO-Arg 0.50%	555.16
PES/PVP GO-Arg 1.00%	554.16

Td= Temperatura de degradación

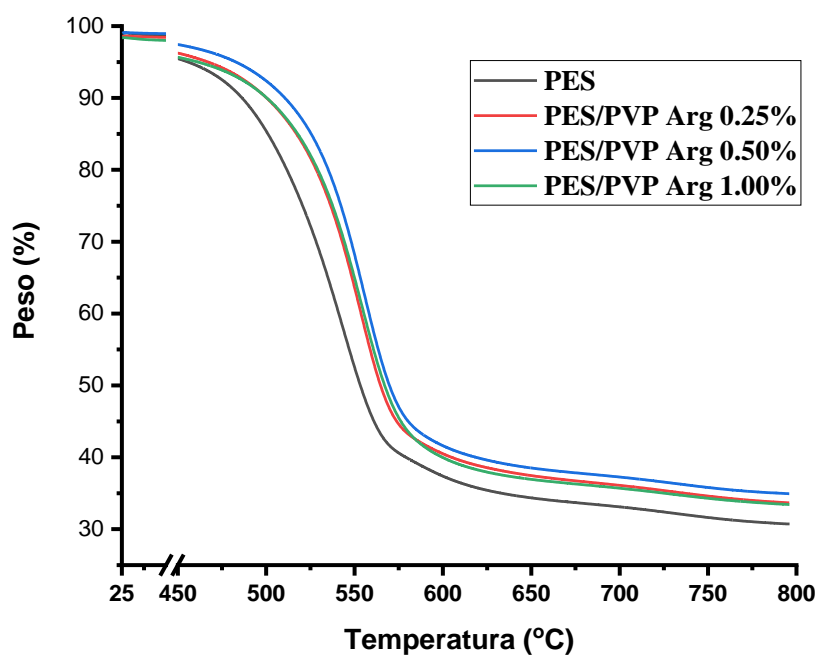


Figura 25. Análisis termogravimétrico de las membranas de PES con incrustaciones de GO modificado con AAs.

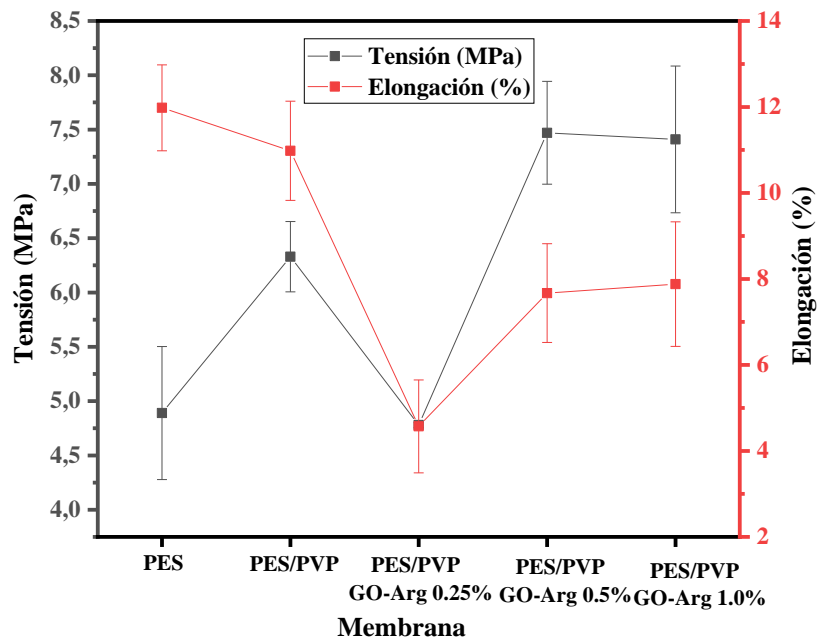


Figura 26. Propiedades mecánicas de las membranas.

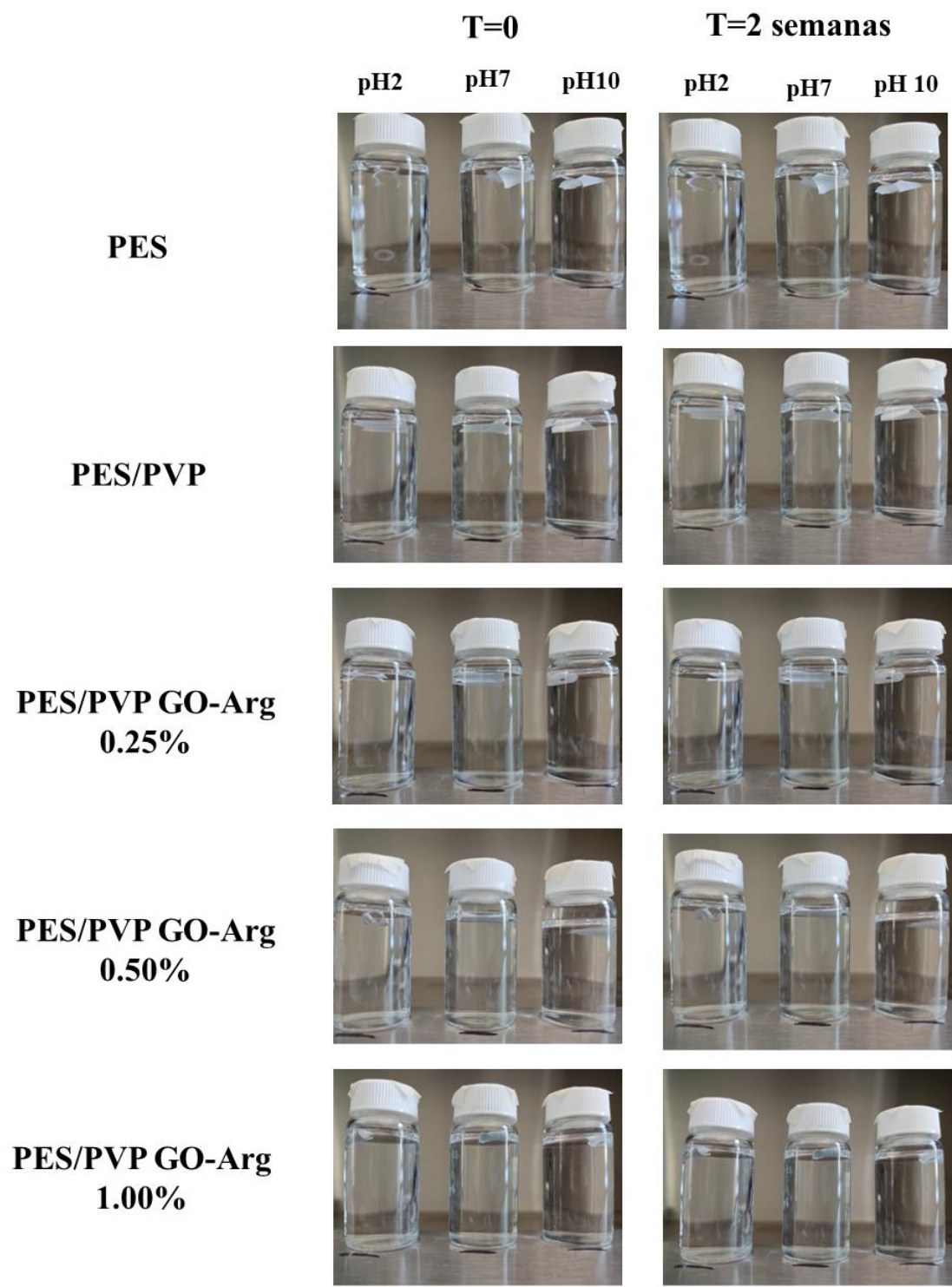


Figura 27. Estabilidad a cambios de pH (2, 7 y 10) de las membranas.

3.3.4 Mecanismo de nanoestructuración propuesto

Para analizar la interacción del nanomaterial con la matriz polimérica (mecanismo de nanoestructuración) se realizó la técnica FTIR, se partió de la estructura química del PES, contiene tres grupos funcionales importantes; benceno, éter y sulfona. La presencia de anillos aromáticos (benceno) se encuentra en un rango de 1600 cm^{-1} a 1400 cm^{-1} , el estiramiento de C-O a 1244 cm^{-1} , es atribuido al enlace éter, los grupos sulfónicos se encuentran a 1322 cm^{-1} (estiramiento CSO₂C) y 1150 cm^{-1} (estiramiento S=O) (Fig. 28a) [131,132]. En las membranas elaboradas se observan tres cambios principales con respecto a la membrana de PES, las cuales se presentan en 1672 cm^{-1} , $3600\text{-}3200\text{ cm}^{-1}$ y $2982\text{-}2885\text{ cm}^{-1}$, tal como se muestran en los cuadros de la Fig. 28a. Para analizar los resultados de las membranas de PES/PVP se observan dos señales, las cuales se presentan a 1672 cm^{-1} y a $3600\text{-}3200\text{ cm}^{-1}$, la primera es atribuida a la vibración C=O de anillo piridina del PVP, el cual se muestra en el resto de las membranas, indicando la presencia de este polímero en la matriz polimérica (Fig. 28b). La segunda señal es atribuida a la vibración O-H (Fig. 28c) [131], indicando la interacción de estos dos polímeros en la matriz polimérica, por cargas electrostáticas O-H, cabe mencionar que al agregar el aditivo la señal disminuye en comparación a la membrana de PES, pero incrementa en función de la concentración, indicando una interacción O-H, del aditivo con los polímeros antes mencionados. Al incorporar GO-Arg a la matriz polimérica, se incrementan las señales a 2982 , 2974 y 2885 cm^{-1} corresponden al estiramiento C-H y N-H (Fig.28d) [132,133], correspondientes a la concentración del aditivo y la interacción de nanomaterial con la matriz polimérica (Fig. 29), indicando una interacción N-H, debido a la modificación del GO, esta interacción, junto con la carga electrostática de los materiales y la densidad de la solución de fundición, fueron parámetros que intervinieron en la fabricación de membranas (tiempo de precipitación), dando como resultados membranas tipos dedos, aumentando sus propiedades mecánicas y térmicas.

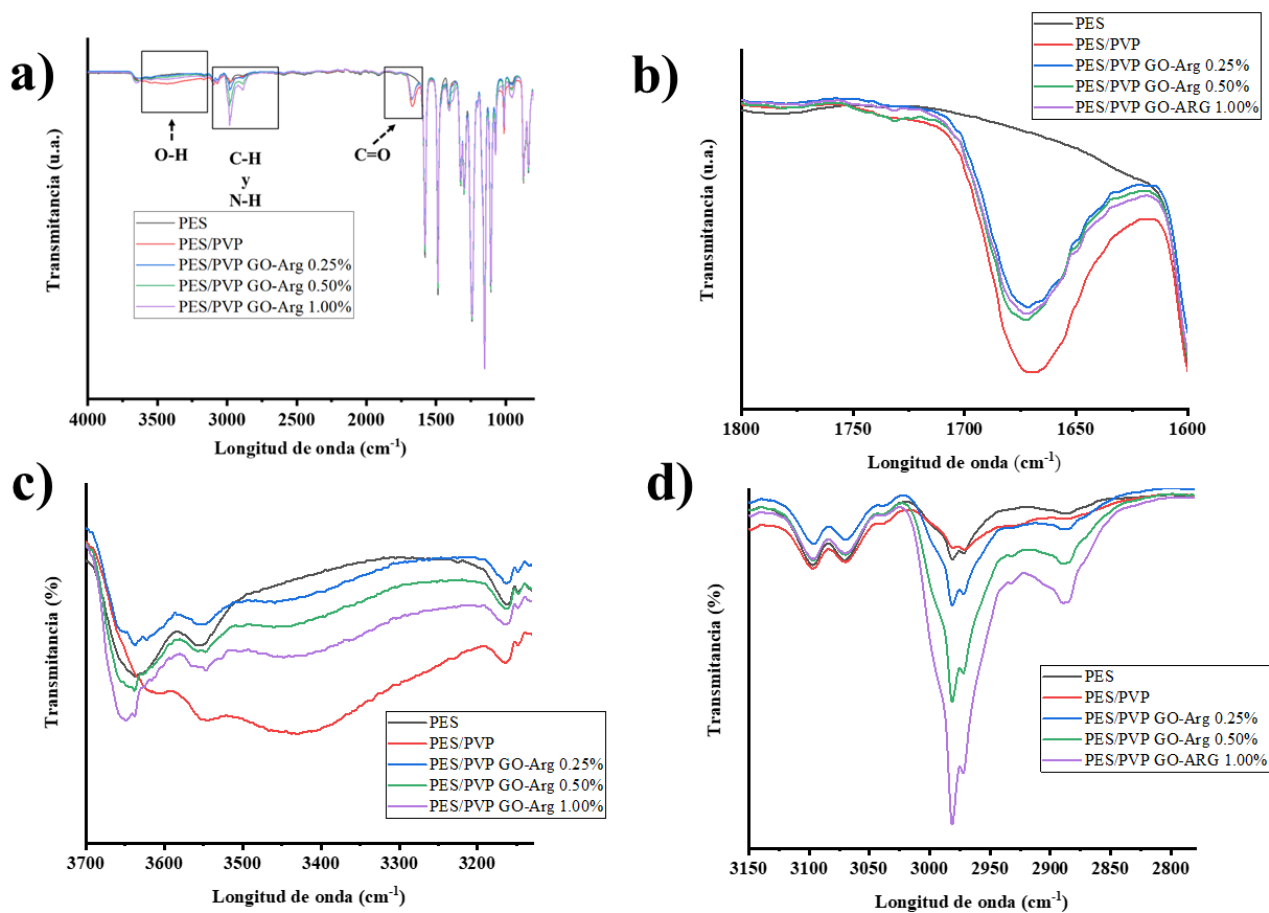


Figura 28. Espectros FTIR de las membranas obtenidas donde; a) espectro general, b) espectro del rango de $1800-1600\text{ cm}^{-1}$, c) espectro del rango de $3700-3000\text{ cm}^{-1}$ y d) espectro del rango de $3150-2700\text{ cm}^{-1}$.

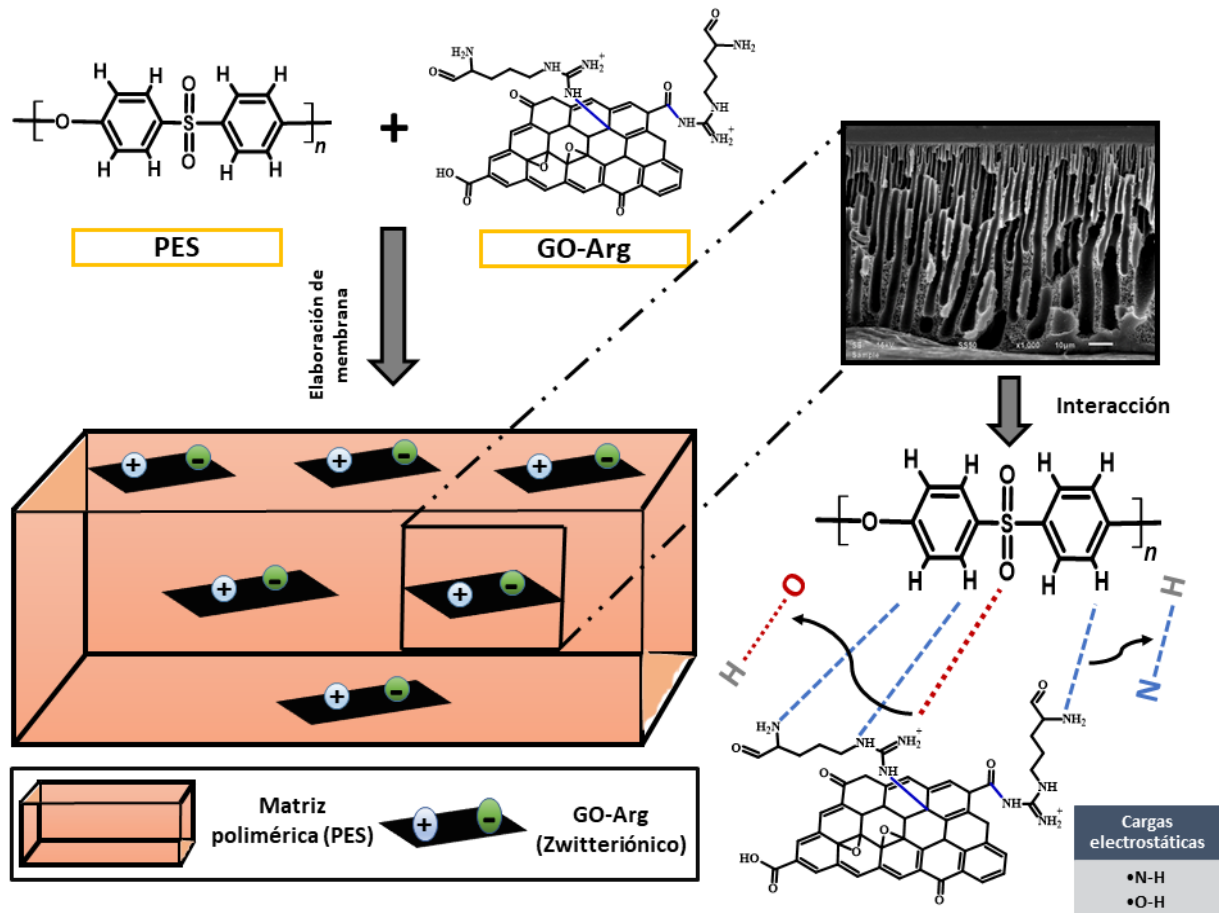


Figura 29. Mecanismo de nanoestructuración del GO-Arg con la matriz polimérica PES/PVP.

3.4 Conclusiones parciales

Caracterización de la solución de fundición

- La viscosidad de la solución de fundición incrementa al aumentar la cantidad de aditivo (GO-Arg 0.25%, 0.50% y 1.00%), el aumento de esta propiedad influye en el mecanismo de nanoestructuración de la membrana.

Caracterización de las membranas obtenidas por inversión de fase

- △ La hidrofiliidad de las membranas fue determina por tres metodologías diferentes, donde se concluye que la membrana más hidrofílica es la de PES/PVP y PES/PVP GO-Arg .25%, al aumentar la concentración de aditivo la membrana tiende a ser hidrofóbica.
- △ De la técnica SEM se concluye que el tamaño y la morfología de poro de la superficie de las membranas fue diferente para cada una de ellas, las membranas de PES y PES/PVP presentaron un poro en forma circular y las membranas de GO-Arg fue en forma de bastón, cabe mencionar que al aumentar la concentración del aditivo aumento el tamaño de poro este efecto es atribuido por el aumento de la viscosidad de la solución de fundición.
- △ La morfología de la sección transversal fue de tipo dedos en todas las membranas, pero la diferencia radica en el tamaño, dirección y forma de dedos., debido a la viscosidad de la solución.
- △ La rugosidad de las membranas con incrustaciones de GO-Arg es menor que las membranas de PES y PES/PVP, debido a que el GO-Arg tiende a migrar a la superficie de la membrana durante la inversión de fases. Esta propiedad, puede otorgarles a las membranas mejores propiedades antiincrustantes.
- △ El punto isoeléctrico demostró la doble polaridad (zwitteriónico) de las membranas, pero este fue diferente para cada una de ellas, para la membrana Dependiendo de la carga electrostática y la concentración del aditivo.
- △ Al añadir GO-Arg a las membranas se ve un aumentó en la estabilidad térmica, mecánica y mantiene sus propiedades a cambios de pH.

Capítulo 4. Validación de la funcionalidad de membranas nanoestructuradas de PES con incrustaciones de GO modificado en procesos de filtración

4.1 Antecedentes

Los parámetros determinantes en la validación de las membranas son con el tamaño de poro presente en la superficie y la magnitud de la fuerza impulsora de trabajo (presión). De acuerdo con su tamaño y presión aplicada estos procesos se clasifican en microfiltración, ultrafiltración, nanofiltración y ósmosis inversa [134–136]. En la Tabla 10 se muestran los parámetros en la clasificación de los procesos de filtración.

Tabla 10. Clasificación de los procesos de filtración.

Características	Proceso			
	Microfiltración	Ultrafiltración	Nanofiltración	Ósmosis inversa
Tamaño de poro (nm)	100-10000	2-100	0.5-2	<0.5
Peso molecular	5-100 KDa	4-30 KDa	350-400 Da	<350 Da
Material Retenido	Sólidos suspendidos, bacterias.	Macromoléculas, proteínas.	Micro contaminantes, sal, glucosa y lactosa.	Sales disueltas.
Influencia de la presión	Despreciable	Despreciable	Moderada	Alta
Presión aplicada (bar)	0.1-3	0.5-10	2-40	7-75

Además del tamaño de poro otro factor para hacer selectiva a una membrana es la distribución y geometría de estos, por lo que es posible obtener membranas con morfología simétricas y asimétricas. Las membranas con poros de tamaño uniformes en las caras de la membrana son simétricas mientras que las membranas asimétricas el diámetro de poro varia. En la industria textil se han empleado membranas asimétricas de nanofiltración ya que han mostrado una alta eficiencia de permeación de sales y retención de colorantes [15,43,137,138]. En la Tabla 11 se hace una comparativa de membranas poliméricas con GO modificado con grupos de doble polaridad, donde se puede observar fuerza impulsora (presión), los flujos de trabajo y la eficiencia de retención para colorantes catiónicos y aniónicos.

Tabla 11. Parámetros operacionales de diferentes membranas con GO modificado con grupos zwitteriónicos para el tratamiento de aguas residuales.

Membrana	Tipo de membrana	Colorante	Presión (bar)	Flujo (L/m ² h)	Eficiencia de retención (%)	Referencia
Psf-poly (MBAAm-Co-SBMA)	UF	Negro reactivo 5 Naranja reactivo 16	1	56	98/80.7	[137]
PES/PEI (polietileno cuartenizado)	NF	Negro reactivo 5 Rojo reactivo 49	4	50	82/87	[138]
PES/GO-PSBMA	NF	Rojo reactivo 49 Negro reactivo 5	4	48	80/78	[23]
psf/ GO-poly (MBAAm-Co-SBMA)	UF	Negro reactivo 5 Naranja reactivo 16	1	49.5	99/74	[43]

4.2 Metodología

4.2.1 Flujos de trabajo

Los flujos de trabajo se evaluaron con una celda de filtración de la marca STRELITECH, modelo HP4750 a la cual se aplicó una diferencia de presión de 7 bar. A partir de los valores medidos, se calculó el flujo J_0 usando la siguiente fórmula:

$$J_0 = \frac{V \text{ permeado (l)}}{A \text{ (m}^2\text{)} \times t \text{ (h)}} \quad \text{Ecuación 7}$$

Donde V (l) es el volumen permeado de agua, A es el área (m²) de membrana y t (h) el tiempo en el que pasa el permeado a través de la membrana.

4.2.2 Intercambio de sales

La medición de la resistencia eléctrica de las membranas es una medida indirecta de la permeabilidad de sales [139], la medición se realizó en una celda H, tal como se muestra en la Figura 30. Antes de realizar las mediciones, las membranas se hidrataron en una solución de NaCl a 0.1 y 0.3 M por 24 horas, respectivamente. Como primer paso se midió la resistencia eléctrica de la solución electrolítica para cada concentración (NaCl a 0.1 y 0.3 M) por medio de la técnica de impedancia electroquímica, aplicando una corriente alterna con frecuencia de 1500 Hz (Potenciostato, AUTOLAB), la cual se registró como resistencia del electrolito ($R_{\text{Electrolito}}$), el siguiente paso es colocar la membrana en medio de la celda H, medir la resistencia bajo las condiciones antes mencionadas, la medición se registró como R_2 . La resistencia de la membrana se puede calcular usando la diferencia entre las resistencias medidas, donde a R_2 se le resta la $R_{\text{Electrolito}}$ y se divide entre el área de la membrana, tal como se muestra en la siguiente ecuación:

$$R_t = \frac{R_2 - R_{\text{Electrolito}}}{A} \quad \text{Ecuación 8}$$

Donde R_t (Ω/cm^2) es la resistencia total de la membrana, R_2 (Ω) es la resistencia del electrolito con membrana, $R_{\text{Electrolito}}$ (Ω) es la resistencia del electrolito y A (cm^2) el área de la membrana.



Figura 30. Celda H, para la medición de la resistencia de las membranas obtenidas por inversión de fase.

4.2.3 Retención de colorantes

Para evaluar la retención de colorantes de las membranas elaboradas, se utilizó un colorante catiónico y aniónico, como moléculas modelo. El colorante catiónico y aniónico fue el azul de metileno (320 Da) y el naranja de metilo (327 Da), respectivamente. Para determinar la concentración y la eficiencia de la retención de colorantes, a través de la membrana, se determinó la longitud de onda máxima a la cual absorben los colorantes, para ello se preparó una solución de azul de metilo y naranja de metilo a una concentración conocida (50 ppm). La máxima absorbancia para el azul de metileno fue a 668 nm (Figura 31a), mientras que para el naranja de metilo fue a 463 nm (Figura 31b). Para la evaluación de las membranas se realizó una mezcla de ambos

colorantes, a una concentración de 50 ppm cada uno, en la Figura 31c, se muestra la absorbancia de la mezcla de los colorantes, donde se observa el pico de máxima absorbancia descrito anteriormente (668 y 463 nm).

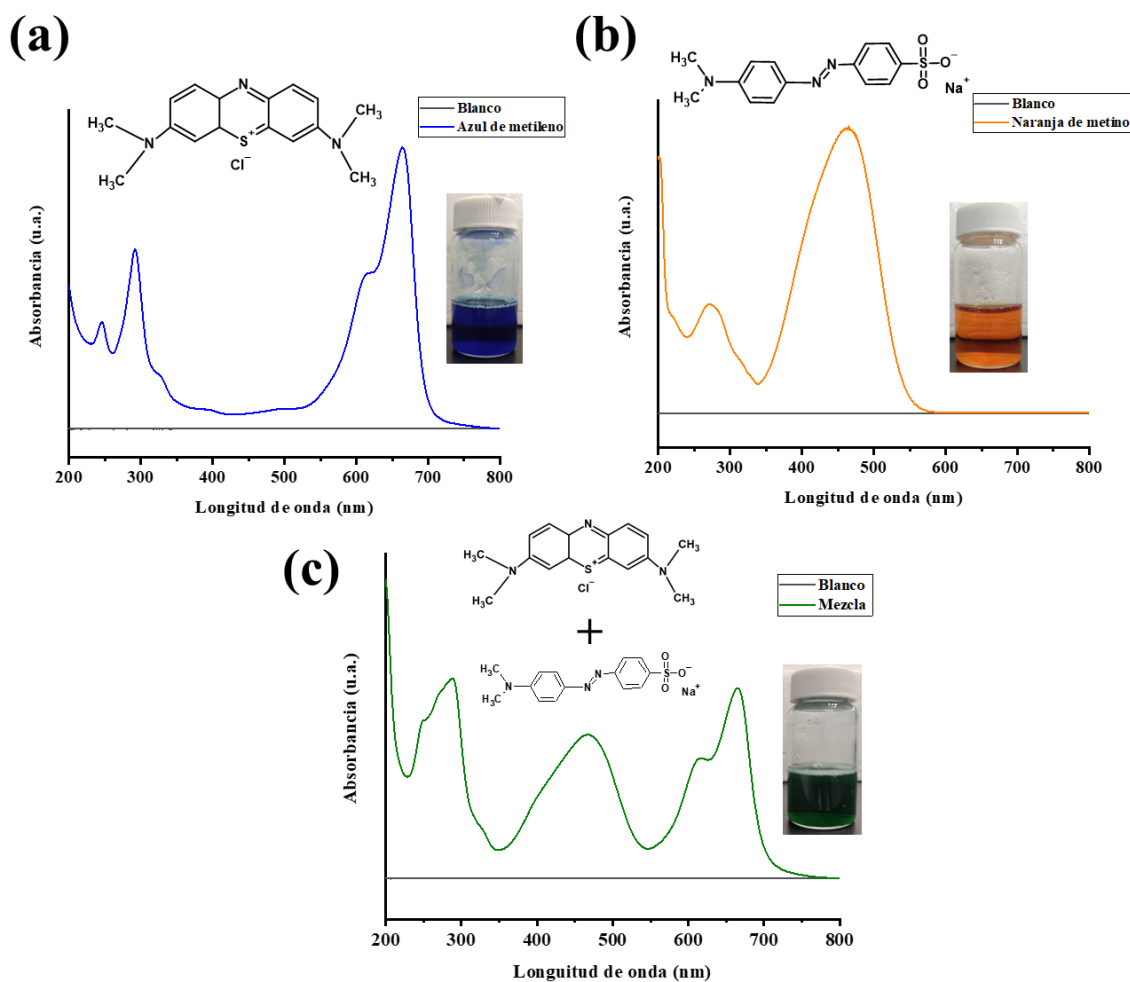


Figura 31. Espectros UV-vis de los colorantes; a) azul de metileno, b) naranja de metilo y c) mezcla de ambos colorantes.

Conocida la máxima absorbancia de la mezcla de ambos colorantes se procedió a obtener la eficiencia de retención de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$Ef = \frac{Abs_{Ent} - Abs_{Sal}}{Abs_{Ent}} * 100 \quad \text{Ecuación 9}$$

Donde E_f (%) es la eficiencia en la retención de colorantes, Abs_{Ent} la absorbancia inicial y Abs_{Sal} la absorbancia de los colorantes que pasaron a través de la membrana.

4.2.4 Evaluación de las propiedades antiincrustantes

Para determinar el ensuciamiento reversible de las membranas se preparará una solución de albúmina de suero bovino (BSA), a 1 g/l utilizando una solución buffer de fosfatos a pH 7, el cual se añadió al depósito de alimentación para ser filtrado.

Primero se calculó el flujo de agua pura (J_0) durante 24 h a un diferencial de presión de 7 bar. Después se midió el flujo de la solución BSA (J_1) por un período de 24 h de filtración. Posteriormente, se limpió la membrana con agua destilada para eliminar las proteínas retenidas. Se volvió a cambiar el agua de alimentación con agua pura para calcular el flujo de agua pura después de BSA (J_2) haciendo pasar el flujo durante 24 h a la misma diferencia de presión. El cálculo de recuperación de flujo (FR) se obtuvo a partir la siguiente ecuación:

$$FR (\%) = \left(\frac{J_2}{J_0} \right) \times 100 \quad \text{Ecuación 10}$$

El cálculo de ensuciamiento total (R_t), ensuciamiento irreversible (R_{ir}) y ensuciamiento reversible (R_r) se realizaron de la siguiente manera

$$R_t = \left(1 - \frac{J_1}{J_0} \right) \quad \text{Ecuación 11}$$

$$R_{ir} = \left(\frac{J_0 - J_2}{J_0} \right) \times 100 \quad \text{Ecuación 12}$$

$$R_r = \left(\frac{J_2 - J_1}{J_0} \right) \times 100 \quad \text{Ecuación 13}$$

4.3 Resultados y discusión

4.3.1 Flujos de trabajo

Se evaluaron los flujos de trabajo de las membranas obtenidas, donde la Fig. 32 muestran un flujo de 0.35 l/m²h para la membrana de PES, al agregar al PVP (la membrana PES/PVP) presenta el mayor flujo de trabajo de 1.66 l/m²h debido a la carga electrostática del PVP [126], como lo demuestran los análisis de ángulo de contacto, esta membrana tiene mayor afinidad al agua. Al incorporar el GO-Arg el flujo de trabajo disminuye, con respecto al blanco (membrana PES) y a la membrana de PES/PVP, pero conforme aumenta la concentración del GO-Arg, incrementa el flujo, esto se le puede atribuir al aumento del tamaño del poro de las membranas obtenidas (Fig. 21), ya que presentan un mayor grado de hidrofobicidad.

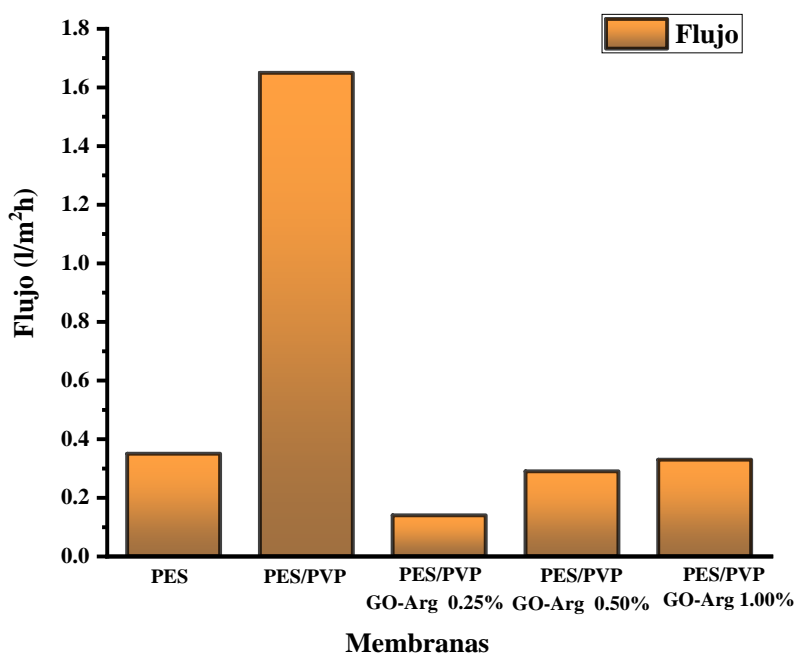


Figura 32. Flujos de trabajo de las membranas elaboradas.

4.3.2 Intercambio de sales

La resistencia de las membranas es una medida indirecta del transporte de sales, a mayor resistencia es menor transporte [139]. En la Fig. 33, se presenta la evaluación de las membranas a dos diferentes concentraciones de NaCl (0.1 y 0.3 M), donde se observa el mismo comportamiento, pero en diferente magnitud (lo que comprueba su reproducibilidad) [140]. Analizando la Fig. 33, la mayor resistencia la presenta la membrana PES, al mezclar el PES con el PVP (membrana de PES/PVP) la resistencia disminuye, esta es menor comparando todas las membranas. Al agregar el aditivo (GO-Arg), la resistencia es menor respecto al blanco, pero mayor al compararlo con la membrana de PES/PVP, además, se puede observar que la concentración del aditivo juega un papel importante en la resistencia, ya que, al tener una mayor concentración, la resistencia disminuye. La disminución de la resistencia de la membrana de PES/PVP en comparación con la membrana de PES se puede atribuir a la carga electrostática del PVP, al agregar el aditivo la resistencia aumenta debido a que el material presenta una reducción al momento de su funcionalización, la disminución de la resistencia al aumentar la concentración se puede atribuir al tamaño de poro de la membrana o al carácter zwitteriónico del GO-Arg, ya que estos grupos funcionan como canales iónicos [15].

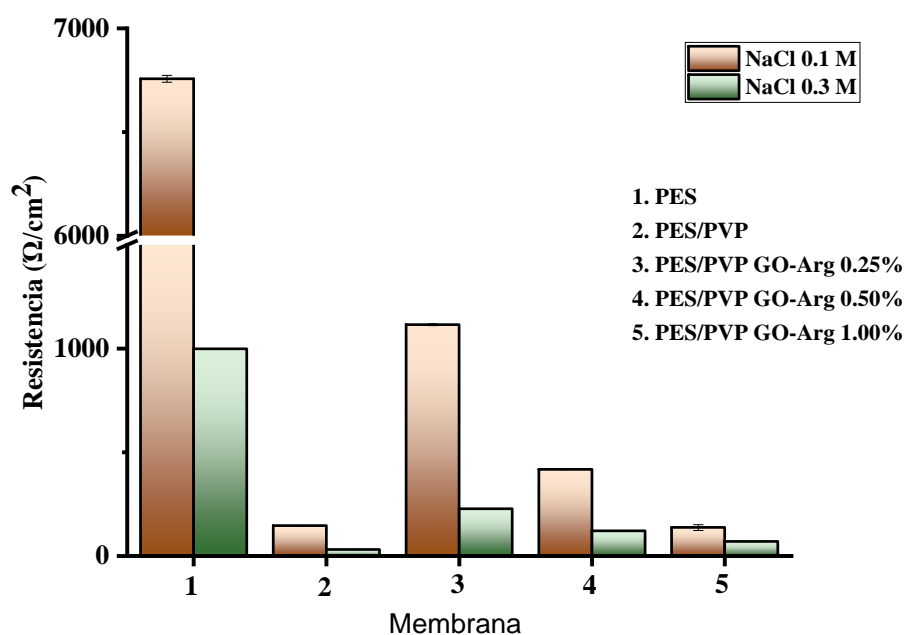


Figura 33. Evaluación de la resistencia de las membranas obtenidas.

4.3.3 Retención de colorantes

Para analizar la retención de colorantes se utilizó azul de metileno (catiónico) y naranja de metilo (aniónico). La Fig. 34 muestra la eficiencia en la permeabilidad de los colorantes, para el colorante azul de metileno la eficiencia en la retención aumenta con el contenido de aditivo, excepto para la máxima concentración. Un efecto contrario pasa para el naranja de metilo, al agregar el aditivo disminuye la eficiencia, donde la mayor eficiencia se presenta para la membrana de PES/PVP. Lo anterior se puede explicar por la carga electrostática tanto de los colorantes y las membranas, el colorante azul de metileno es catiónico, al agregar el GO-Arg la membrana tiende a ser más hidrofóbico, por lo que hay un mayor rechazo de este colorante, mientras que el naranja de metilo es aniónico el mayor rechazo lo presenta la membrana de PES/PVP, cuando tiende a ser más hidrofílica [141,142].

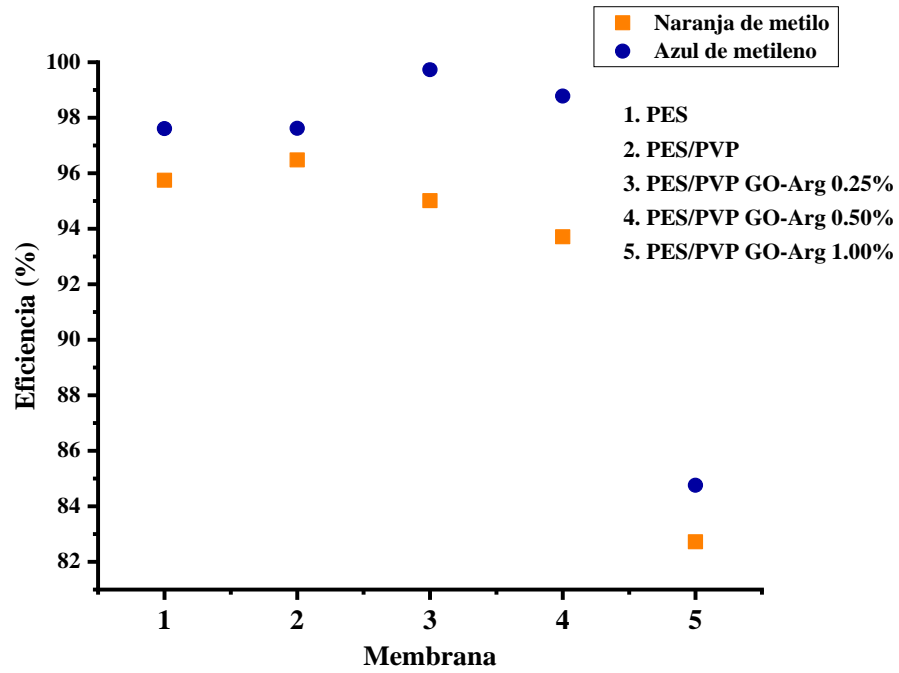


Figura 34. Evaluación en la retención de colorantes de las membranas obtenidas.

En la Tabla 11, se muestra la eficiencia de retención de diferentes membranas zwitteriónicas, donde las membranas de este trabajo de investigación presentan, una mayor eficiencia de retención, pero al comparar los flujos de trabajo estos son menores.

Tabla 12. Eficiencia de la retención de colorantes de diferentes membranas zwitteriónicas.

Membrana	Tipo de membrana	Colorante	Presión (bar)	Flujo (L/m ² h)	Eficiencia de retención (%)	Referencia
Psf-poly (MBAAm-Co-SBMA)	UF	Negro reactivo 5 Naranja reactivo 16	1	56	98/80.7	[137]
PES/PEI (polietileno cuartenizado)	NF	Negro reactivo 5 Rojo reactivo 49	4	50	82/87	[138]
PES/GO-PSBMA	NF	Rojo reactivo 49 Negro reactivo 5	4	48	80/78	[23]
psf/ GO-poly (MBAAm-Co-SBMA)	UF	Negro reactivo 5 Naranja reactivo 16	1	49.5	99/74	[43]
PES/PVP	NF	Naranja de metilo Azul de metileno	7	1.66	97.62/96.48	Este estudio
PES/PVP GO-Arg 0.25%	NF	Naranja de metilo Azul de metileno	7	0.30	95.01/99.73	Este estudio

Analizando los resultados obtenidos (Tabla 12), se observa un porcentaje alto en la retención de colorantes, tanto catiónicos como aniónicos en comparación a lo reportado en la literatura, se logra obtener una membrana zwitteriónica con potencial aplicación en el tratamiento de aguas residuales.

4.3.4 Evaluación de las propiedades antiincrustantes

Las propiedades antiincrustantes de una membrana se definen como la capacidad que tiene para no retener iones, partículas y moléculas en su superficie (efecto torta), dicha propiedad es de suma importancia para su operación (evaluación), ya que de estas depende la eficiencia en la retención y remoción de contaminantes, además de la disminución de los flujos de trabajo [143]. La evaluación de las propiedades antiincrustantes de las membranas se presenta en la Fig. 35, donde se determinó la recuperación de flujo (**Fr**), el ensuciamiento total (**Rt**), el ensuciamiento reversible (**Rr**) y el ensuciamiento irreversible (**Rir**). Para la membrana de PES la **Fr** (77%) fue menor en comparación de las membranas con incrustaciones de GO modificado (GO-Arg), para cualquier concentración del aditivo. El **Rt** en la membrana de PES (44%) fue mayor que en la membrana de PVP (39%), al incrustar el GO-Arg esta propiedad aumenta en función de la concentración del aditivo. El ensuciamiento reversible (**Rr**) fue mayor en las membranas con incrustaciones de GO modificado, mientras que el irreversible el mayor porcentaje fue para las membranas de PES y PES/PVP.

Un valor de **Fr** más alto, indica mayores propiedades antiincrustantes los mejores resultados fueron para las membranas con incrustaciones de GO-Arg, el aumento de esta propiedad puede atribuirse a los grupos de doble polaridad del GO-Arg, estos grupos podrían absorber moléculas de agua y formar una capa de agua [16], retardando la absorción de BSA, este mecanismo se presenta en la Fig. 36. El ensuciamiento total (**Rt**), es menor para la membrana PES-PVP, esto se atribuye a la carga electrostática del PVP, ya que permite el rechazo de la proteína (BSA), mientras que al agregar el GO-Arg, se observa un aumento en la **Rt**, conforme aumenta la concentración, a mayor concentración mayor es el **Rt**, el aumento en el **Rt** es debido a la hidrofobicidad de los materiales modificados, tal como lo muestran el ángulo de contacto, estos tienden a ser más hidrofóbicos por la reducción del GO. A pesar de que de la membrana de PES/PVP, tiene las mejores propiedades de ensuciamiento total, la mayoría de este es reversible, las membranas con incrustaciones de GO-Arg muestran un mayor porcentaje de ensuciamiento reversible, también atribuido a los grupos zwitteriónicos [24].

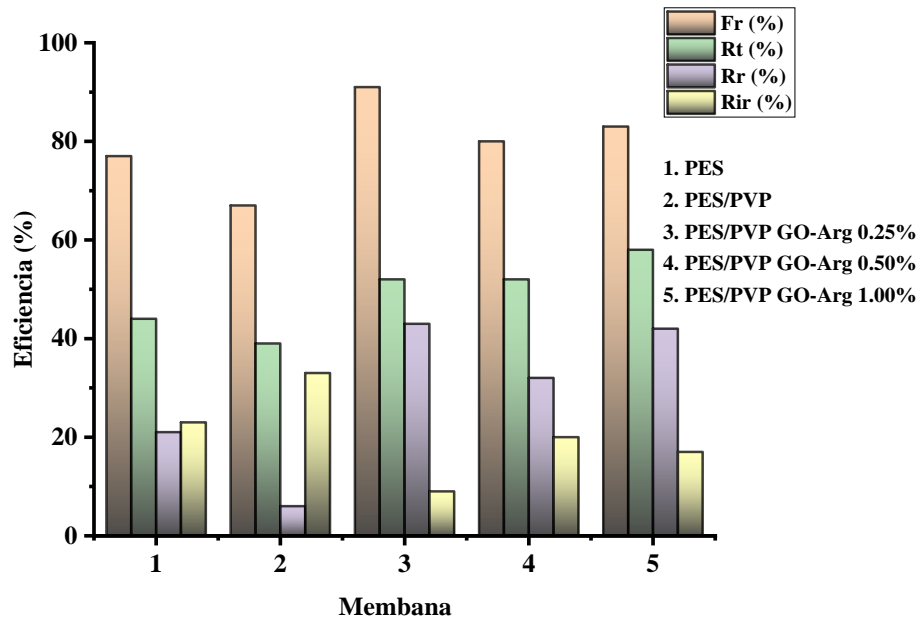


Figura 35. Propiedades antiincrustantes de las membranas obtenidas

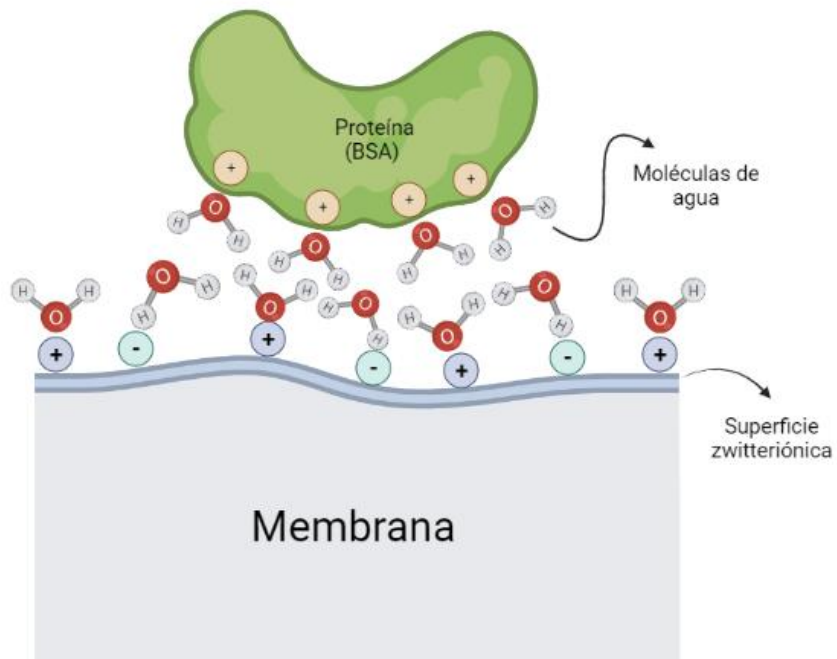


Figura 36. Interacción de la superficie zwitteriónica de una membrana con proteínas.

4.4 Conclusiones parciales

- Para determinar la eficiencia de las membranas de PES/GO y la incrustación de GO con grupos zwitteriónicos, se realizaron los análisis de 0.25, 0.50 y 1.00 %, en donde se concluyó lo siguiente:
- Los flujos de trabajo son mayores para la membrana de PES/PVP, mientras que las membranas con la incorporación de GO-Arg, aumenta el flujo conforme se aumenta la concentración del aditivo (0.25, 0.50 y 1.00%).
- La resistencia es una medida indirecta de la permeabilidad de sales, en los resultados obtenidos la menor resistencia se obtiene para la membrana de PES/PVP, se observa que al añadir el GO-Arg la resistencia disminuye conformé se aumenta la concentración (0.25, 0.50 y 1.00 %), se puede atribuir al tamaño de poro o los grupos zwitteriónicos contenidos dentro de la membrana.
- La eficiencia en la retención de colorantes fue selectiva de acuerdo con el colorante y la membrana, para el colorante azul de metileno la mayor eficiencia la presento para la membrana de PES con incrustaciones de GO-Arg (PES/PVP GO-Arg 0.25%), mientras que para el colorante naranja de metilo fue la membrana de PES/PVP, atribuido a las cargas electrostática de los colorantes y la hidrofobicidad de las membranas.
- La evaluación de las propiedades antiincrustantes estuvo de la siguiente manera, la ***Fr*** fue mayor para las membranas de PES/PVP-GO Arg a una menor concentración del aditivo, al igual que el ensuciamiento reversible (***Rr***), mientras que el irreversible presento un mayor porcentaje para las membranas de PES Y PES/PVP. Estos resultados se atribuyen a la carga electrostática de las membranas (carácter Zwitteriónico) y a su hidrofobicidad.

Capítulo 5. Conclusiones Generales

En este trabajo se presentó la interacción del GO modificado con grupos de doble polaridad (zwitteriónico) en una membrana de matriz polimérica. Se concluye de manera general, que la interacción (mecanismo de nanoestructuración) depende de las propiedades de la matriz polimérica y el nanomaterial (GO-Arg), en la que destacan las propiedades electrostáticas (carácter zwitteriónico) y hidrofiliidad.

Las propiedades del aditivo (GO-Arg) están dadas por funcionalización/reducción química, presente en el material al incorporar arginina en condiciones específicas de pH para producir grupos zwitteriónicos en la superficie del GO a temperatura ambiente. La funcionalización/reducción del GO con la arginina, se produce por formación de enlaces C-N (estudios FTIR y XPS), junto con una disminución de especies de oxígeno (reducción).

La reducción de material al incorporar la arginina se demostró por los resultados de Raman, XRD y UV-Vis. La formación de grupos zwitteriónicos en la superficie del GO -Arg se puede comprobar por la técnica de potencial zeta, se presenta un punto isoeléctrico a pH 2.14 (GO-Arg). Las características antes mencionadas del GO-Arg, fueron determinantes en las propiedades de las membranas al incorporarlo a la matriz polimérica, donde se observó que la hidrofiliidad aumenta al incrementar la concentración de GO-Arg (0.25, 0.50 y 1.00%, porcentaje en peso), con respecto al PES, debido a su reducción. También al aumentar la concentración aumenta el tamaño de poro en la superficie de las membranas al igual que el tamaño de dedos de la sección transversal, atribuido principalmente a la hidrofobicidad y al carácter zwitteriónico del GO-Arg.

El carácter zwitteriónico del GO-Arg disminuyó la rugosidad de las superficies de las membranas (AFM), al evaluar la membrana le otorgó mejoras en las propiedades antiincrustantes, lo cual se demostró en los estudios de permeabilidad de BSA, al evaluar la retención de colorantes el uso de GO-Arg fue selectivo para los colorantes catiónicos. El uso de GO-Arg como aditivo en una matriz polimérica de PES, cambia sus propiedades, las nuevas propiedades tienen una potencial aplicación en el tratamiento de aguas residuales.

Capítulo 6. Trabajo a futuro

Como trabajo a futuro se determina lo siguiente;

- o Evaluar las membranas con diferentes presiones de trabajo, para determinar los flujos óptimos de las membranas con incrustaciones del nanomaterial (GO-Arg).
- o Usar una mezcla de colorantes más complejos y una concentración mayor de sales, para simular aguas reales de la industria textil, para evaluar el comportamiento de la membrana.
- o Evaluar la eficiencia de retención y permeabilidad a diferentes ciclos de operación.
- o Determinar el tiempo de vida de las membranas.
- o Determinar los parámetros de operación, para pruebas piloto. Realizar un escalamiento del proceso.

Capítulo 7. Productos obtenidos

Congresos (8)

- Síntesis y modificación de óxido de grafeno con aminoácidos básicos, para generación de grupos zwitteriónicos, Nanocoloquio-UCEMICH 2019, presentación oral, 4 de octubre del 2019.
- Modificación de óxido de grafeno con aminoácidos básicos, 3^{er} congreso AMEXCarb, presentación oral, 5-8 de noviembre de 2019.
- Elaboración de membranas de poli (éter sulfona) con incrustación de óxido de grafeno modificado con grupos zwitteriónicos, IX Congreso Anual de la Sociedad Mexicana de Ciencia y Tecnología de Membranas, presentación oral, 22 y 23 de octubre del 2020.
- Elaboración de membranas híbridas por el método de inversión de fase para su posible aplicación en el tratamiento de aguas residuales de la industria textil, 2do simposio anual del capítulo estudiantil SMMater-CIDETEQ, póster, 27-28 de mayo de 2021.
- FABRICATION OF HYBRID MEMBRANES BASED IN PES/GO NANOCOMPOSITES BY PHASE INVERSION WITH POTENTIAL APPLICATION IN WASTEWATER TREATMENT, XXIX International Materials Research Congress, Poster, 15 a 20 de Agosto del 2021.
- Análisis en la dependencia del pH en la modificación de óxido de grafeno empleando lisina, Cuarto Taller Latinoamericano de Materiales de Carbono, póster, 16-20 de noviembre de 2021.
- Reducción verde de óxido de grafeno usando histidina, Cuarto Taller Latinoamericano de Materiales de Carbono, póster, 16-20 de noviembre de 2021.
- Elaboración de membranas de poli (éter sulfona) con incrustación de óxido de grafeno modificado para el tratamiento de las aguas residuales de la industria textil, XI Congreso Anual de la Sociedad Mexicana de Ciencia y Tecnología de Membranas, presentación oral, 19-21 de octubre de 2022.

Artículos (4)

- Zwitterion-decorated graphene oxide nanosheets with aliphatic amino acids under specific pH conditions, Applied Surface Science, Volume 555, 2021, <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.149723>. (Primer autor)
- Electrospun Casein fibers obtained from revalued milk with mechanical and antibacterial properties, Arabian Journal of Chemistry, Volume 15, Issue 11, <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2022.104201>. (Colaborador)
- pH dependency in Graphene oxide functionalization/reduction using Lysine, revision. (Primer autor).Revisión.
- Antibacterial and electrochemical evaluation of electrospun Polyethersulfone/Silver composites as highly persistent nanomaterials. (Colaborador). Revisión.-

Estancias (2)

- Laboratorio Nacional de Materiales Grafénicos (LNMG), CIQA, 5 de enero a 30 abril del año 2019, Saltillo, Coahuila, México.
- Laboratorio de Membranas del CICY, 7 de junio al 1 de septiembre de 2021, Mérida, Yucatán, México.

Co-dirección de tesis (2)

- Alejandro López Amador (Ingeniería en Nanotecnología). Tesis: “Fabricación de membranas por inversión de fases con aplicación en intercambio protónico”, obtención del grado junio del 2021.
- Atxayacalt Oneida Flores Rocha (Técnico Superior Universitario (TSU) en nanotecnología). Reporte “Aplicaciones biomédicas de polímeros zwitteriónicos”, obtención del grado agosto del 2021.

Capítulo 8. Referencias bibliográficas

- [1] A. Pérez, T. Poznyak, I. Chairez, Effect of Inorganic additives in the textile dyes removal by ozonation, in: Textile wastewater treatment, InTech, 2016. <https://doi.org/10.5772/62286>.
- [2] A. Pérez, T. Poznyak, I. Chairez, Effect of additives on ozone-based decomposition of reactive black 5 and direct red 28 dyes, Water Environment Research. 85 (2013) 291–300. <https://doi.org/10.2175/106143013x13596524515988>.
- [3] A. Pérez, T. Poznyak, I. Chairez, Effect of inorganic additives in the textile dyes removal by ozonation, Textile Wastewater Treatment. (2016). <https://doi.org/10.5772/62286>.
- [4] M. Muthukumar, D. Sargunamani, N. Selvakumar, D. Nedumaran, Effect of salt additives on decolouration of acid black 1 dye effluent by ozonation, 2004.
- [5] B. Bbnson, E.P. Lanosb, The effect of sodium sulphate on the absorption of acid dyes by wool, n.d. www.nrcresearchpress.com.
- [6] Y. Wang, K. Lu, C. Feng, Influence of inorganic anions and organic additives on photocatalytic degradation of methyl orange with supported polyoxometalates as photocatalyst, Journal of Rare Earths. 31 (2013) 360–365. [https://doi.org/10.1016/S1002-0721\(12\)60286-5](https://doi.org/10.1016/S1002-0721(12)60286-5).
- [7] R. Al-Tohamy, E-R. Kenawy, J. Sun, S. Ali, Performance of a newly isolated salt-tolerant yeast strain sterigmatomyces halophilus SSA-1575 for azo dye decolorization and detoxification, Frontiers in Microbiology, 11 (2020). <https://doi.org/10.3389/fmicb.2020.01163>.

- [8] X. Feng, D. Peng, J. Zhu, Y. Wang, Y. Zhang, Recent advances of loose nanofiltration membranes for dye/salt separation, *Separation and Purification Technology*, 285 (2022) 120228. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2021.120228>.
- [9] M.P. Shah, Azo Dye Removal Technologies, *Austin Journal of Biotechnology & Bioengineering*. 5 (2018) 1–6. <https://austinpublishinggroup.com/biotechnology-bioengineering/fulltext/ajbtbe-v5-id1090.php>.
- [10] N.A. Alenazi, M.A. Hussein, K.A. Alamry, A.M. Asiri, Modified polyether-sulfone membrane: A mini review, *Des Monomers Polym.* 20 (2017) 532–546. <https://doi.org/10.1080/15685551.2017.1398208>.
- [11] S. Ida, PES (Poly(ether sulfone)), Polysulfone, in: *Encyclopedia of Polymeric Nanomaterials*, Springer Berlin Heidelberg, 2014: pp. 1–8. https://doi.org/10.1007/978-3-642-36199-9_238-1.
- [12] A. Marjani, A.T. Nakhjiri, M. Adimi, H.F. Jirandehi, S. Shirazian, Effect of graphene oxide on modifying polyethersulfone membrane performance and its application in wastewater treatment, *Sci Rep.* 10 (2020). <https://doi.org/10.1038/s41598-020-58472-y>.
- [13] J.M. Luque-Alled, A. Abdel-Karim, M. Alberto, S. Leaper, M. Perez-Page, K. Huang, A. Vijayaraghavan, A.S. El-Kalliny, S.M. Holmes, P. Gorgojo, Polyethersulfone membranes: From ultrafiltration to nanofiltration via the incorporation of APTS functionalized-graphene oxide, *Sep Purif Technol.* 230 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.115836>.
- [14] N.F.D. Junaidi, N.A. Khalil, A.F. Jahari, N.Z.K. Shaari, M.Z. Shahrudin, N.H. Alias, N.H. Othman, Effect of Graphene Oxide (GO) on the Surface Morphology & Hydrophilicity of Polyethersulfone (PES), in: *IOP Conf Ser Mater Sci Eng*, Institute of Physics Publishing, 2018. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/358/1/012047>.

- [15] J. Zhu, Y. Zhang, M. Tian, J. Liu, Fabrication of a mixed matrix membrane with in situ synthesized quaternized polyethylenimine nanoparticles for dye purification and reuse, *ACS Sustain Chem Eng.* 3 (2015) 690–701. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.5b00006>.
- [16] J.B. Schlenoff, Zwitteration: Coating surfaces with zwitterionic functionality to reduce nonspecific adsorption, *Langmuir.* 30 (2014) 9625–9636. <https://doi.org/10.1021/la500057j>.
- [17] R. Lalani, L. Lui, Synthesis characterization and electrospinning of zwitterionic poly (sulfobetaine methacrylate), *Polymer*, 52 (2011) 5344-5354. <https://doi.org/10.1016/j.polimer.2011.09.015>.
- [18] R. Lalani, L. Lingyun, Electrospun zwitterionic poly(sulfobetaine methacrylate) for nonadherent, superabsorbent, and antimicrobial wound dressing applications, *Biomacromolecules*, 13 (2012) 1853-1863. <https://doi.org/10.1021/bm300345e>.
- [19] S. Guo, D. Janczewski, X. Zhu, R. Quintana, T. He, K. G. Neoh, Surface charge control for zwitterionic polymer brushes: Tailoring surface properties to antifouling applications, *Journal of Colloid and Interface Science*, 452 (2015) 43-53. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2015.04.013>.
- [20] R. Zhou, P-F. Ren, H-C. Yang, Z-K. Xu, Fabrication of antifouling membrane surface by poly (sulfobetaine methacrylate)/polydopamine co-deposition, *Journal of Membrane Science*, 466 (2014) 18-25. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2014.04.032>.
- [21] J. Wang, M. Qiu, C. He, A zwitterionic polymer/PES membrane for enhanced antifouling performance and promoting hemocompatibility, *Journal of Membrane Science*, 606 (2020) 118119. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2020.118119>.

- [22] Q. Shi, Y. Su, W. Zhao, C. Li, Y. Hu, Z. Jiang, S. Zhu, Zwitterionic polyethersulfone ultrafiltration membrane with superior antifouling property, *Journal of Membrane Science*, 319 (2008) 271-278. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2008.03.047>.
- [23] J. Zhu, M. Tian, J. Hou, J. Wang, J. Lin, Y. Zhang, J. Liu, B. van der Bruggen, Surface zwitterionic functionalized graphene oxide for a novel loose nanofiltration membrane, *J Mater Chem A Mater*. 4 (2016) 1980–1990. <https://doi.org/10.1039/c5ta08024j>.
- [24] J. Zhao, Y. Zhu, G. He, R. Xing, F. Pan, Z. Jiang, P. Zhang, X. Cao, B. Wang, Incorporating Zwitterionic Graphene Oxides into Sodium Alginate Membrane for Efficient Water/Alcohol Separation, *ACS Appl Mater Interfaces*. 8 (2016) 2097–2103. <https://doi.org/10.1021/acsami.5b10551>.
- [25] R. Castellanos Espinoza, U. Sierra-Gómez, C. Magdaleno López, L.V. González-Gutiérrez, B. Estela Castillo, G. Luna Bárcenas, E.A. Elizalde Peña, J.J. Pérez Bueno, S. Fernández Tavizón, B.L. España Sánchez, Zwitterion-decorated graphene oxide nanosheets with aliphatic amino acids under specific pH conditions, *Applied Surface Science*, 555 (2021) 149723. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.149723>.
- [26] W. Gao, *Synthesis, structure, and characterizations*, 2015. https://doi.org/10.1007/978-3-319-15500-5_1.
- [27] K. Krishnamoorthy, M. Veerapandian, K. Yun, S.J. Kim, The chemical and structural analysis of graphene oxide with different degrees of oxidation, *Carbon* N Y. 53 (2013) 38–49. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2012.10.013>.
- [28] D.S. Shin, H.G. Kim, H.S. Ahn, H.Y. Jeong, Y.J. Kim, D. Odkhuu, N. Tsogbadrakh, H.B.R. Lee, B.H. Kim, Distribution of oxygen functional groups of graphene oxide obtained from low-temperature atomic layer deposition of titanium oxide, *RSC Adv*. 7 (2017) 13979–13984. <https://doi.org/10.1039/c7ra00114b>.

- [29] J. Chen, Y. Zhang, M. Zhang, B. Yao, Y. Li, L. Huang, C. Li, G. Shi, Water-enhanced oxidation of graphite to graphene oxide with controlled species of oxygenated groups, *Chem Sci.* 7 (2016) 1874–1881. <https://doi.org/10.1039/c5sc03828f>.
- [30] Y.C.G. Kwan, G.M. Ng, C.H.A. Huan, Identification of functional groups and determination of carboxyl formation temperature in graphene oxide using the XPS O 1s spectrum, *Thin Solid Films.* 590 (2015) 40–48. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2015.07.051>.
- [31] D.R. Dreyer, S. Park, C.W. Bielawski, R.S. Ruoff, The chemistry of graphene oxide, *Chem Soc Rev.* 39 (2010) 228–240. <https://doi.org/10.1039/b917103g>.
- [32] S.P. Lonkar, Y.S. Deshmukh, A.A. Abdala, Recent advances in chemical modifications of graphene, *Nano Res.* 8 (2015) 1039–1074. <https://doi.org/10.1007/s12274-014-0622-9>.
- [33] Z. Jia, Y. Wang, Covalently crosslinked graphene oxide membranes by esterification reactions for ions separation, *J Mater Chem A Mater.* 3 (2015) 4405–4412. <https://doi.org/10.1039/c4ta06193d>.
- [34] Z. Yu, L. Lv, Y. Ma, H. Di, Y. He, Covalent modification of graphene oxide by metronidazole for reinforced anti-corrosion properties of epoxy coatings, *RSC Adv.* 6 (2016) 18217–18226. <https://doi.org/10.1039/c5ra23595b>.
- [35] Z. Yu, H. Di, Y. Ma, L. Lv, Y. Pan, C. Zhang, Y. He, Fabrication of graphene oxide-alumina hybrids to reinforce the anti-corrosion performance of composite epoxy coatings, *Appl Surf Sci.* 351 (2015) 986–996. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.06.026>.
- [36] F. Liu, S. Chung, G. Oh, T. Seo, Three-dimensional graphene oxide nanostructure for fast and efficient water-soluble dye removal, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 4 (2012) 922–927. <https://doi.org/10.1021/am201590z>.

- [37] D. Robati, B. Mirza, M. Rajabi, O. Moradi, I. Tyagi, S. Agarwal, V.K. Gupta, Removal of hazardous dyes-BR 12 and methyl orange using graphene oxide as an adsorbent from aqueous phase, *Chemical Engineering Journal*, 284 (2016) 687-697. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.08.131>.
- [38] C. Guo, G.P. Holland, Investigating lysine adsorption on fumed silica nanoparticles, *Journal of Physical Chemistry C*. 118 (2014) 25792–25801. <https://doi.org/10.1021/jp508627h>.
- [39] C. Vilela, C. Moreirinha, A. Almeida, A.J.D. Silvestre, C.S.R. Freire, Zwitterionic nanocellulose-based membranes for organic dye removal, *Materials*. 12 (2019). <https://doi.org/10.3390/ma12091404>.
- [40] R.Y. Zhou, J.X. Yu, R.A. Chi, Simultaneous removal of cationic and anionic dyes from aqueous solution by double functional groups modified bagasse, *Water Science and Technology*. 82 (2020) 2159–2167. <https://doi.org/10.2166/wst.2020.486>.
- [41] T.U. Rehman, L.A. Shah, M. Khan, M. Irfan, N.S. Khattak, Zwitterionic superabsorbent polymer hydrogels for efficient and selective removal of organic dyes, *RSC Adv*. 9 (2019) 18565–18577. <https://doi.org/10.1039/c9ra02488c>.
- [42] S.F. Azha, M.S. Shamsudin, M. Shahadat, S. Ismail, Low cost zwitterionic adsorbent coating for treatment of anionic and cationic dyes, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 67 (2018) 187–198. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2018.06.029>.
- [43] G.P. Syed Ibrahim, A.M. Isloor, A.F. Ismail, R. Farnood, One-step synthesis of zwitterionic graphene oxide nanohybrid: Application to polysulfone tight ultrafiltration hollow fiber membrane, *Sci Rep*. 10 (2020). <https://doi.org/10.1038/s41598-020-63356-2>.

- [44] M. Tavafoghi, N. Brodusch, R. Gauvin, M. Cerruti, Hydroxyapatite formation on graphene oxide modified with amino acids: Arginine versus glutamic acid, *J R Soc Interface*. 13 (2016). <https://doi.org/10.1098/rsif.2015.0986>.
- [45] J. Cui, J. Li, H. Qiu, G. Yang, S. Zheng, J. Yang, Zwitterionic graphene oxide modified with two silane molecules for multiple applications, *Chem Phys Lett*. 706 (2018) 543–547. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2018.07.004>.
- [46] I.A. Vacchi, C. Spinato, J. Raya, A. Bianco, C. Ménard-Moyon, Chemical reactivity of graphene oxide towards amines elucidated by solid-state NMR, *Nanoscale*. 8 (2016) 13714–13721. <https://doi.org/10.1039/c6nr03846h>.
- [47] J. hua Li, S. shuang Wang, D. bin Zhang, X. xing Ni, Q. qing Zhang, Amino acids functionalized graphene oxide for enhanced hydrophilicity and antifouling property of poly(vinylidene fluoride) membranes, *Chinese Journal of Polymer Science (English Edition)*. 34 (2016) 805–819. <https://doi.org/10.1007/s10118-016-1808-2>.
- [48] R. Imani, S.H. Emami, S. Faghihi, Nano-graphene oxide carboxylation for efficient bioconjugation applications: a quantitative optimization approach, *Journal of Nanoparticle Research*. 17 (2015) 1–15. <https://doi.org/10.1007/s11051-015-2888-6>.
- [49] M. Yan, Q. Liang, W. Wan, Q. Han, S. Tan, M. Ding, Amino acid-modified graphene oxide magnetic nanocomposite for the magnetic separation of proteins, *RSC Adv*. 7 (2017) 30109–30117. <https://doi.org/10.1039/c7ra05114j>.
- [50] A. Kumar, M. Khandelwal, Amino acid mediated functionalization and reduction of graphene oxide-synthesis and the formation mechanism of nitrogen-doped graphene, *New Journal of Chemistry*. 38 (2014) 3457–3467. <https://doi.org/10.1039/c4nj00308j>.

- [51] H. Yang, C. Shan, F. Li, D. Han, Q. Zhang, L. Niu, Covalent functionalization of polydisperse chemically-converted graphene sheets with amine-terminated ionic liquid, *Chemical Communications*. (2009) 3880–3882. <https://doi.org/10.1039/b905085j>.
- [52] A.B. Bourlinos, D. Gournis, D. Petridis, T. Szabó, A. Szeri, I. Dékány, Graphite oxide: Chemical reduction to graphite and surface modification with primary aliphatic amines and amino acids, *Langmuir*. 19 (2003) 6050–6055. <https://doi.org/10.1021/la026525h>.
- [53] J.E. Ehlers, N.G. Rondan, L.K. Huynh, T.N. Truong, Theoretical Study on Mechanism of Epoxy- Amine Cure Reactions, (2016).
- [54] U. Sierra, A. Mercado, E. Cuara, E. Barriga-Castro, A. Cortés, C. Gallardo-Vega, S. Fernández, Coke-derived few layer graphene-like materials by mild planetary milling exfoliation, *Fuel*, 262 (2020) 116455. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.116455>.
- [55] N.I. Zaaba, K.L. Foo, U. Hashim, S.J. Tan, W.W. Liu, C.H. Voon, Synthesis of Graphene Oxide using Modified Hummers Method: Solvent Influence, *Procedia Eng.* 184 (2017) 469–477. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2017.04.118>.
- [56] F. Pendolino, N. Armata, Graphene Oxide in Environmental Remediation Process, (2017). <https://doi.org/10.1007/978-3-319-60429-9>.
- [57] W. Wang, H. Cao, X. Zhou, Z. Liu, Synthesis of graphene, *Graphene: Energy Storage and Conversion Applications*. 6 (2014) 21–63. <https://doi.org/10.1201/b17757>.
- [58] F.C. Tai, S.C. Lee, C.H. Wei, S.L. Tyan, Correlation between I_D/I_G ratio from visible Raman spectra and sp^2/sp^3 ratio from XPS spectra of annealed hydrogenated DLC film, *Mater Trans.* 47 (2006) 1847–1852. <https://doi.org/10.2320/matertrans.47.1847>.

- [59] D. Roy Chowdhury, C. Singh, A. Paul, Role of graphite precursor and sodium nitrate in graphite oxide synthesis, *RSC Adv.* 4 (2014) 15138–15145. <https://doi.org/10.1039/c4ra01019a>.
- [60] D. Galpaya, M. Wang, G. George, N. Motta, E. Waclawik, C. Yan, Preparation of graphene oxide/epoxy nanocomposites with significantly improved mechanical properties, *J Appl Phys.* 116 (2014). <https://doi.org/10.1063/1.4892089>.
- [61] M. Bera, Chandravati, P. Gupta, P.K. Maji, Facile One-Pot Synthesis of Graphene Oxide by Sonication Assisted Mechanochemical Approach and Its Surface Chemistry, *J Nanosci Nanotechnol.* 18 (2017) 902–912. <https://doi.org/10.1166/jnn.2018.14306>.
- [62] D. He, Z. Peng, W. Gong, Y. Luo, P. Zhao, L. Kong, Mechanism of a green graphene oxide reduction with reusable potassium carbonate, *RSC Adv.* 5 (2015) 11966–11972. <https://doi.org/10.1039/c4ra14511a>.
- [63] B.S. Ge, T. Wang, H.X. Sun, W. Gao, H.R. Zhao, Preparation of mixed matrix membranes based on polyimide and aminated graphene oxide for CO₂ separation, *Polym Adv Technol.* 29 (2018) 1334–1343. <https://doi.org/10.1002/pat.4245>.
- [64] J. Ederer, P. Janoš, P. Ecorchard, J. Tolasz, V. Štengl, H. Beneš, M. Perchacz, O. Pop-Georgievski, Determination of amino groups on functionalized graphene oxide for polyurethane nanomaterials: XPS quantitation vs. functional speciation, *RSC Adv.* 7 (2017) 12464–12473. <https://doi.org/10.1039/c6ra28745j>.
- [65] S. Reich, C. Thomsen, Raman spectroscopy of graphite, *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences.* 362 (2004) 2271–2288. <https://doi.org/10.1098/rsta.2004.1454>.

- [66] S.N. Alam, N. Sharma, L. Kumar, Synthesis of Graphene Oxide (GO) by Modified Hummers Method and Its Thermal Reduction to Obtain Reduced Graphene Oxide (rGO)*, *Graphene*. 06 (2017) 1–18. <https://doi.org/10.4236/graphene.2017.61001>.
- [67] C. Shan, H. Yang, D. Han, Q. Zhang, A. Ivaska, L. Niu, Water-soluble graphene covalently functionalized by biocompatible poly-L-lysine, *Langmuir*. 25 (2009) 12030–12033. <https://doi.org/10.1021/la903265p>.
- [68] J.L. Yan, G.J. Chen, J. Cao, W. Yang, B.H. Xie, M.B. Yang, Functionalized graphene oxide with ethylenediamine and 1, 6-hexanediamine, *Xinxing Tan Cailiao/New Carbon Materials*. 27 (2012) 370–376. [https://doi.org/10.1016/S1872-5805\(12\)60022-5](https://doi.org/10.1016/S1872-5805(12)60022-5).
- [69] M.K. Rabchinskii, A.T. Dideikin, D.A. Kirilenko, M. v. Baidakova, V. v. Shnitov, F. Roth, S. v. Konyakhin, N.A. Besedina, S.I. Pavlov, R.A. Kuricyn, N.M. Lebedeva, P.N. Brunkov, A.Y. Vul', Facile reduction of graphene oxide suspensions and films using glass wafers, *Sci Rep*. 8 (2018) 1–11. <https://doi.org/10.1038/s41598-018-32488-x>.
- [70] J. Che, L. Shen, Y. Xiao, A new approach to fabricate graphene nanosheets in organic medium: Combination of reduction and dispersion, *J Mater Chem*. 20 (2010) 1722–1727. <https://doi.org/10.1039/b922667b>.
- [71] B. Yu, X. Wang, X. Qian, W. Xing, H. Yang, L. Ma, Y. Lin, S. Jiang, L. Song, Y. Hu, S. Lo, Functionalized graphene oxide/phosphoramidate oligomer hybrids flame retardant prepared via in situ polymerization for improving the fire safety of polypropylene, *RSC Adv*. 4 (2014) 31782–31794. <https://doi.org/10.1039/c3ra45945d>.
- [72] O.C. Compton, D.A. Dikin, K.W. Putz, L.C. Brinson, S.T. Nguyen, Electrically conductive “alkylated” graphene paper via chemical reduction of amine-functionalized graphene oxide paper, *Advanced Materials*. 22 (2010) 892–896. <https://doi.org/10.1002/adma.200902069>.

- [73] M. de Sousa, C.H.Z. Martins, L.S. Franqui, L.C. Fonseca, F.S. Delite, E.M. Lanzoni, D.S.T. Martinez, O.L. Alves, Covalent functionalization of graphene oxide with d-mannose: Evaluating the hemolytic effect and protein corona formation, *J Mater Chem B*. 6 (2018) 2803–2812. <https://doi.org/10.1039/c7tb02997g>.
- [74] C. Blanco, M. Granda, R. Santamarí, U. Sierra, A. Patricia, R. Mene, New alternatives to graphite for producing graphene materials, 3 (2015) 0–6. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2015.05.105>.
- [75] M.C. Hsiao, S.H. Liao, M.Y. Yen, P.I. Liu, N.W. Pu, C.A. Wang, C.C.M. Ma, Preparation of covalently functionalized graphene using residual oxygen-containing functional groups, *ACS Appl Mater Interfaces*. 2 (2010) 3092–3099. <https://doi.org/10.1021/am100597d>.
- [76] G.G. Lara, G.F. Andrade, M.F. Cipreste, W.M. da Silva, P.L. Gastelois, D.A. Gomes, M.C. de Miranda, W.A. de Almeida Macedo, M.J. Neves, E.M.B. de Sousa, Protection of normal cells from irradiation bystander effects by silica-flufenamic acid nanoparticles, *J Mater Sci Mater Med*. 29 (2018). <https://doi.org/10.1007/s10856-018-6134-5>.
- [77] S. Chakraborty, S. Saha, V.R. Dhanak, K. Biswas, M. Barbezat, G.P. Terrasi, A.K. Chakraborty, High yield synthesis of amine functionalized graphene oxide and its surface properties, *RSC Adv*. 6 (2016) 67916–67924. <https://doi.org/10.1039/c6ra12844k>.
- [78] S. Rani, M. Kumar, R. Kumar, D. Kumar, S. Sharma, G. Singh, Characterization and dispersibility of improved thermally stable amide functionalized graphene oxide, *Mater Res Bull*. 60 (2014) 143–149. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2014.07.019>.
- [79] H. Hu, J.H. Xin, H. Hu, X. Wang, X. Lu, Organic liquids-responsive β -cyclodextrin-functionalized graphene-based fluorescence probe: Label-free selective detection of tetrahydrofuran, *Molecules*. 19 (2014) 7459–7479. <https://doi.org/10.3390/molecules19067459>.

- [80] Y. Yan, J. Li, F. Kong, K. Jia, S. He, B. Wang, L-Lysine-grafted graphene oxide as an effective adsorbent for the removal of methylene blue and metal ions, *Beilstein Journal of Nanotechnology*. 8 (2017) 2680–2688. <https://doi.org/10.3762/bjnano.8.268>.
- [81] J. Chen, B. Yao, C. Li, G. Shi, An improved Hummers method for eco-friendly synthesis of graphene oxide, *Carbon N Y*. 64 (2013) 225–229. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2013.07.055>.
- [82] M. Inagaki, F. Kang, *Materials Science and Engineering of Carbon*, 2016. <https://doi.org/10.1016/c2014-0-03769-0>.
- [83] L. Stobinski, B. Lesiak, A. Malolepszy, M. Mazurkiewicz, B. Mierzwa, J. Zemek, P. Jiricek, I. Bieloshapka, Graphene oxide and reduced graphene oxide studied by the XRD, TEM and electron spectroscopy methods, *J Electron Spectros Relat Phenomena*. 195 (2014) 145–154. <https://doi.org/10.1016/j.elspec.2014.07.003>.
- [84] S. Eigler, A. Hirsch, Chemistry with graphene and graphene oxide - Challenges for synthetic chemists, *Angewandte Chemie - International Edition*. 53 (2014) 7720–7738. <https://doi.org/10.1002/anie.201402780>.
- [85] A.C. Ferrari, Raman spectroscopy of graphene and graphite: Disorder, electron-phonon coupling, doping and nonadiabatic effects, *Solid State Commun*. 143 (2007) 47–57. <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2007.03.052>.
- [86] J. bin Wu, M.L. Lin, X. Cong, H.N. Liu, P.H. Tan, Raman spectroscopy of graphene-based materials and its applications in related devices, *Chem Soc Rev*. 47 (2018) 1822–1873. <https://doi.org/10.1039/c6cs00915h>.
- [87] C.S.S.R. Kumar, Raman spectroscopy for nanomaterials characterization, *Raman Spectroscopy for Nanomaterials Characterization*. 9783642206 (2012) 1–645. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-20620-7>.

- [88] O.A. Maslova, M.R. Ammar, G. Guimbretière, J.N. Rouzaud, P. Simon, Determination of crystallite size in polished graphitized carbon by Raman spectroscopy, *Phys Rev B Condens Matter Mater Phys.* 86 (2012). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.86.134205>.
- [89] N. Janudin, L.C. Abdullah, N. Abdullah, F.M. Yasin, N.M. Saidi, N.A.M. Kasim, Characterization of amide and ester functionalized multiwalled Carbon Nanotubes, *Asian Journal of Chemistry.* 30 (2018) 1613–1616. <https://doi.org/10.14233/ajchem.2018.21274>.
- [90] F.T. Johra, J.W. Lee, W.G. Jung, Facile and safe graphene preparation on solution based platform, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry.* 20 (2014) 2883–2887. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2013.11.022>.
- [91] B. Ahmadi-Moghadam, M. Sharafimasooleh, S. Shadlou, F. Taheri, Effect of functionalization of graphene nanoplatelets on the mechanical response of graphene/epoxy composites, *Mater Des.* 66 (2015) 142–149. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2014.10.047>.
- [92] D. Dasler, R.A. Schäfer, M.B. Minameyer, J.F. Hitzemberger, F. Hauke, T. Drewello, A. Hirsch, Direct Covalent Coupling of Porphyrins to Graphene, *J Am Chem Soc.* 139 (2017) 11760–11765. <https://doi.org/10.1021/jacs.7b04122>.
- [93] W. Hailiang, R. Joshua Tucker, L. Xiaolin, D. Hongjie, Solvothermal reduction of chemically exfoliated graphene sheets, *J Am Chem Soc.* 131 (2009) 9910.
- [94] S. Mallakpour, A. Abdolmaleki, S. Borandeh, Covalently functionalized graphene sheets with biocompatible natural amino acids, *Appl Surf Sci.* 307 (2014) 533–542. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.04.070>.
- [95] B. Konkena, S. Vasudevan, Understanding aqueous dispersibility of graphene oxide and reduced graphene oxide through pKa measurements, *Journal of Physical Chemistry Letters.* 3 (2012) 867–872. <https://doi.org/10.1021/jz300236w>.

- [96] D. Breite, M. Went, A. Prager, A. Schulze, The critical zeta potential of polymer membranes: How electrolytes impact membrane fouling, *RSC Adv.* 6 (2016) 98180–98189. <https://doi.org/10.1039/c6ra19239d>.
- [97] T.A. Saleh, V.K. Gupta, Synthesis of Nanomaterial–Polymer Membranes by Polymerization Methods, *Nanomaterial and Polymer Membranes.* (2016) 135–160. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-804703-3.00005-x>.
- [98] T.A. Saleh, V.K. Gupta, *Nanomaterial and Polymer Membranes*, 2016. <https://doi.org/10.1016/c2013-0-19381-6>.
- [99] R. Silva, Aline Floriando, S. Lima, E. Araújo, V. Nóbrega, H. Lucena, Treatment of effluents from the textile Industry through polyethersulfone membranes, *Water*, 11 (2019) 1-11. <https://doi.org/10.3390/w11122540>.
- [100] D. M. Warsinger, S. Chakraborty, E. W. Tow, M. H. Plumlee, C. Bellona, S. Loutatidou, L. Karimi, A. M. Mikelonis, A. Achilli, A. Ghassemi, L. P. Padhye, S. A. Snyder, S. Curcio, C. D. Vecitis, H. A. Arafat, J. H. Lienhard, A review of polymeric membranes and processes for potable water reuse, *Progress in Polymer Science*, 81 (2018) 209-237. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2018.01.004>.
- [101] S. Velu, L. Muruganandam, G. Arthanareeswaran, Preparation and performance studies on polyethersulfone ultrafiltration membranes modified with gelatin for treatment of tannery and distillery wastewater, *Brazilian Journal of Chemical Engineering.* 32 (2015) 179–189. <https://doi.org/10.1590/0104-6632.20150321s00002965>.
- [102] I. Ahmed, F. Kormin, A. Idris, R.B.M. Yunus, Z. bin Hassan, R. Prasad, Preparation of PES UF membranes using novel modified MW casting solution technique, *Applied Sciences.* <https://doi.org/10.3390/app10172733> (2010) 2733–2736.

- [103] R. Rezaee, S. Nasser, A.H. Mahvi, R. Nabizadeh, S.A. Mousavi, A. Rashidi, A. Jafari, S. Nazmara, Fabrication and characterization of a polysulfone-graphene oxide nanocomposite membrane for arsenate rejection from water, *J Environ Health Sci Eng.* 13 (2015) 1–11. <https://doi.org/10.1186/s40201-015-0217-8>.
- [104] G. Bottari, M. Ángeles Herranz, L. Wibmer, M. Volland, L. Rodríguez-Pérez, D.M. Guldi, A. Hirsch, N. Martín, F. D'Souza, T. Torres, Chemical functionalization and characterization of graphene-based materials, *Chem Soc Rev.* 46 (2017) 4464–4500. <https://doi.org/10.1039/c7cs00229g>.
- [105] Y. Wen, J. Yuan, X. Ma, S. Wang, Y. Liu, Polymeric nanocomposite membranes for water treatment: a review, *Environ Chem Lett.* 17 (2019) 1539–1551. <https://doi.org/10.1007/s10311-019-00895-9>.
- [106] J. Huang, Z. Shu, Y. Zhang, Fabrication and performance of a polyethersulfone nanofiltration membrane impregnated with a mesoporous silica–poly(1-Vinylpyrrolidone) nanocomposite, *Polym Compos.* 38 (2017) 908–917. <https://doi.org/10.1002/pc.23652>.
- [107] I. Petrinic, N. Bajraktari, C Hélix-Nielsen, Membrane technologies for water treatment and reuse in the textile industry. <https://dx.doi.org/10.1016/B978-1-78242-121-4.00017-4>.
- [108] M. Irfan, H. Basri, M. Irfan, An experimental investigation: Effect of phase inversion methods on membrane structure and Its performance on PEG filtration, *Journal of Applied Membrane Science & Technology.* 17 (2017) 17–23. <https://doi.org/10.11113/amst.v17i1.11>.
- [109] H. Strathmann, Production of microporous media by phase inversion processes., *ACS Symposium Series.* (1985) 165–195. <https://doi.org/10.1021/bk-1985-0269.ch008>.

- [110] G.R. Guillen, Y. Pan, M. Li, E.M.V. Hoek, Preparation and characterization of membranes formed by nonsolvent induced phase separation: A review, *Ind Eng Chem Res.* 50 (2011) 3798–3817. <https://doi.org/10.1021/ie101928r>.
- [111] Y. Zhao, Z. Xu, M. Shan, C. Min, B. Zhou, Y. Li, B. Li, L. Liu, X. Qian, Effect of graphite oxide and multi-walled carbon nanotubes on the microstructure and performance of PVDF membranes, *Sep Purif Technol.* 103 (2013) 78–83. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2012.10.012>.
- [112] K. Fan, C. Liu, H. Yang, Z. Hou, Effects of solvent sort on casting solution and morphology of poly(ether sulfones) filtration membrane, *Water Pract Technol.* 16 (2021) 146–153. <https://doi.org/10.2166/wpt.2020.107>.
- [113] R. Zhou, J. Yu, R. Chi, Simultaneous removal of cationic and anionic dyes from aqueous solution by double functional groups modified bagasse, *Water Science & Technology*, 82 (2020) 2159-2167. <https://doi.org/10.2166/wst.2020.486>.
- [114] H.B. Bohidar, *Fundamentals of Polymer Physics and Molecular Biophysics*, n.d.
- [115] B. Robb, B. Lennox, *The electrospinning process, conditions and control*, Woodhead Publishing Limited, 2011, 51-66.
- [116] A. Ya. Malkin, M. Yu. Polyakova, A. V. Andrianov, I. V. Meshkov, A. M. Muzafarov, Viscosity and viscoelasticity of liquid nanoparticles with polymeric matrix", *Physics of Fluids*, 31 (2019) 083104. <https://doi.org/10.1063/1.5116344>
- [117] K.A. Faneer, R. Rohani, A. Wahab Mohammad, Polyethersulfone nanofiltration membrane incorporated with silicon dioxide prepared by phase inversion method for xylitol purification, *Polymers and Polymer Composites.* 24 (2016) 803–808. <https://doi.org/10.1177/096739111602400918>.

- [118] R. Castellanos Espinoza, U. Sierra-Gómez, C. Magdaleno López, L.V. González-Gutiérrez, B. Estela Castillo, G. Luna Bárcenas, E.A. Elizalde Peña, J.J. Pérez Bueno, S. Fernández Tavizón, B.L. España Sánchez, Zwitterion-decorated graphene oxide nanosheets with aliphatic amino acids under specific pH conditions, *Applied Surface Science*, 555 (2021) 149723. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.149723>.
- [119] T. Xiang, T. Lu, Y. Xie, W.F. Zhao, S.D. Sun, C.S. Zhao, Zwitterionic polymer functionalization of polysulfone membrane with improved antifouling property and blood compatibility by combination of ATRP and click chemistry, *Acta Biomater.* 40 (2016) 162–171. <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2016.03.044>.
- [120] B. Chakrabarty, A.K. Ghoshal, M.K. Purkait, Preparation, characterization, and performance studies of polysulfone membranes using PVP as an additive, *Journal of Membrane Science*, 315 (2008) 36-47. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2008.02.027>.
- [121] Y. Han, S. Nam, Thermodynamic and rheological variation in polysulfone solution by PVP and its effect in the preparation of phase inversion membrane, *Journal of Membrane Science*, 202 (2002) 55-61. [https://doi.org/10.1016/S0376-7388\(01\)00718-9](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(01)00718-9).
- [122] M.A.U.R. Alvi, M.W. Khalid, N.M. Ahmad, M.B.K. Niazi, M.N. Anwar, M. Batool, W. Cheema, S. Rafiq, Polymer concentration and solvent variation correlation with the morphology and water filtration analysis of polyether sulfone microfiltration membrane, *Advances in Polymer Technology*. 2019 (2019). <https://doi.org/10.1155/2019/8074626>.
- [123] S. Mulyati, S. Muchtar, M. Yusuf, N. Arahman, S. Sofyana, C.M. Rosnelly, U. Fathanah, R. Takagi, H. Matsuyama, N. Shamsuddin, M.R. Bilad, Production of high flux poly(Ether sulfone) membrane using silica additive extracted from natural resource, *Membranes (Basel)*. 10 (2020). <https://doi.org/10.3390/membranes10010017>.

- [124] S. Zinadini, A.A. Zinatizadeh, M. Rahimi, V. Vatanpour, H. Zangeneh, Preparation of a novel antifouling mixed matrix PES membrane by embedding graphene oxide nanoplates, *J Memb Sci.* 453 (2014) 292–301. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2013.10.070>.
- [125] A. Zirehpour, A. Rahimpour, Membranes for wastewater treatment, *Nanostructured Polymer Membranes: Vol (2)*, 159-208.
- [126] Z. Guo, X. Xu, Y. Xiang, S. Lu, S.P. Jiang, New anhydrous proton exchange membranes for high-temperature fuel cells based on PVDF-PVP blended polymers, *J Mater Chem A Mater.* 3 (2015) 148–155. <https://doi.org/10.1039/c4ta04952g>.
- [127] R. Abedini, Enhanced antifouling properties of poly(ethersulfone) nano-composite membrane filled with nano-clay particles. *Polym. Bull.* 76, 1737–1753 (2019). <https://doi.org/10.1007/s00289-018-2464-1>
- [128] R. d. S. Barbosa, A. Florindo, A.; S. Lima; M. Araújo, V. Nóbrega, H. de Lucena, Treatment of Effluents from the Textile Industry through Polyethersulfone Membranes. *Water*, 11 (2019) 2540. <https://doi.org/10.3390/w11122540>.
- [129] A. Azeez, K. Rhee, S. Park, D. Hui, Epoxy clay nanocomposites – processing, properties and applications: A review, *Composites Part B: Engineering*, 45 (2013) 308-320. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2012.04.012>.
- [130] M. Tilahun, S. Velizarov, B. V. der Bruggen, Stability of polyethersulfone membranes to oxidative agents: A review, *Polymer Degradation and Stability*, 157 (2018) 15-33. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2018.09.004>.
- [131] A. Rahma, M.M. Munir, Khairurrijal, A. Prasetyo, V. Suendo, H. Rachmawati, Intermolecular Interactions and the Release Pattern of Electrospun Curcumin-Polyvinyl(pyrrolidone) Fiber, *Biol Pharm Bull.* 39 (2016) 163–173. <https://doi.org/10.1248/bpb.b15-00391>.
- [132] F.R. Callejas, *Tablas de Espectroscopía Infrarroja*, n.d.

- [133] Typical Infrared Absorption Frequencies Stretching Vibrations Bending Vibrations Functional Class Range (nm) Intensity Assignment Range (nm) Intensity Assignment, n.d.
- [134] I. Abdulkarem, Y. Ibrahim, V. Naddeo, F. Banat, S. Hasan, Development of Polyethersulfone/ α -Zirconium phosphate (PES/ α -ZrP) flat-sheet nanocomposite ultrafiltration membranes, *Chemical Engineering Research and Design*, 161 (2020) 206-217. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2020.07.006>.
- [135] A. Cassano; C. Conidi, R. Ruby-Figueroa, R. Castro-Muñoz, Nanofiltration and Tight Ultrafiltration Membranes for the Recovery of Polyphenols from Agro-Food, By-Products. *Int. J. Mol.* 19 (2018) 351. <https://doi.org/10.3390/ijms19020351>
- [136] O.W. Reif, Microfiltration membranes: Characteristics and manufacturing, *Adv Biochem Eng Biotechnol.* 98 (2006) 73–103. <https://doi.org/10.1007/b104245>.
- [137] G.P.S. Ibrahim, A.M. Isloor, Inamuddin, A.M. Asiri, N. Ismail, A.F. Ismail, G.M. Ashraf, Novel, one-step synthesis of zwitterionic polymer nanoparticles via distillation-precipitation polymerization and its application for dye removal membrane, *Sci Rep.* 7 (2017) 1–16. <https://doi.org/10.1038/s41598-017-16131-9>.
- [138] J. Zhu, Y. Zhang, M. Tian, J. Liu, Fabrication of a Mixed Matrix Membrane with in Situ Synthesized Quaternized Polyethylenimine Nanoparticles for Dye Purification and Reuse, (2015). <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.5b00006>.
- [139] D. Pintossi, M. Saakes, Z. Borneman, K. Nijmeijer. Tailoring the Surface Chemistry of Anion Exchange Membranes with Zwitterions: Toward Antifouling RED Membranes, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 13 (2021) A-J. <https://doi.org/10.1021/acscami.1c02789>

- [140] S.M. Hosseini, S.S. Madaeni, A.R. Khodabakhshi, The electrochemical characterization of ion exchange membranes in different electrolytic environments: Investigation of concentration and pH effects, *Sep Sci Technol.* 47 (2012) 455–462. <https://doi.org/10.1080/01496395.2011.615046>.
- [141] H. Han, W. Wei, Z. Jiang, J. Lu, J. Zhu, J. Xie, Removal of cationic dyes from aqueous solution by adsorption onto hydrophobic/hydrophilic silica aerogel, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 509 (2016) 539-549. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2016.09.056>.
- [142] Y. Song, Y. Sun, M. Chen, P. Huang, T. Li, X. Zhang, K. Jiang, Efficient removal and fouling-resistant of anionic dyes by nanofiltration membrane with phosphorylated chitosan modified graphene oxide nanosheets incorporated selective layer, *Journal of Water Process Engineering*, 34 (2020) 101086. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2019.101086>.
- [143] R. R. Choudhury, J. M. Gohil, S. Mohantya, S. K. Nayak, Antifouling, fouling release and antimicrobial materials for surface modification of reverse osmosis and nanofiltration membranes, *J. Mater. Chem. A*, 6 (2018) 313. <https://doi.org/10.1039/C7TA08627J>