Tulio A. Lerma^{1,2}, Gabriel Martínez², Manuel Palencia^{2*}

¹ Mindtech Research Group (Mindtech-RG), Mindtech S.A.S., Cali – Colombia

² Departamento de Química, Facultad de Ciencias Naturales y Exactas, Universidad del Valle, Cali – Colombia

Corresponding author: manuel.palencia@correounivalle.edu.co

Graphical abstract

Generación de superficies porosas tioladas mediante redes poliméricas interpenetrantes: estudio de sus propiedades superficiales

Resumen

La generación de redes poliméricas interpenetrantes (RPIs) es un método de síntesis de polímeros, que surge como una estrategia eficiente para la modificación de membranas, a partir de la generación de estructuras poliméricas entrecruzadas o interpenetradas total o parcialmente, sin poseer uniones de tipo covalente entre sí. Permitiendo entonces, con una adecuada planificación, el desarrollo de membranas que combinen tanto las propiedades del polímero de soporte y como del agente modificante, y por consiguiente la obtención de materiales con propiedades definidas. Por lo anterior, la modificación superficial de membranas mediante RPIs, permite el desarrollo de superficies con grupos tioles como potenciales puntos de estabilización de nanopartículas metálicas. Así, el objetivo de este trabajo fue desarrollar superficies porosas tioladas vía RPIs y el estudio de sus propiedades superficiales. Para esto, RPIs se desarrollaron usando 4-clorometil estireno en el interior de discos de polipropileno y fibra de vidrio. Después, se incorporaron grupos tioles sobre

Palabras claves

Sustitución nucleofílica
Ángulo de contacto
Polimerización radicalaria
Cisteamina
Cisteína

la superficie de los materiales previamente modificados mediante reacciones de sustitución. Finalmente, las propiedades superficiales de los materiales obtenidos se analizaron por FT-IR/ATR, análisis de permeabilidad y medidas de ángulo de contacto. La generación de superficies porosas tioladas fue satisfactoria, evidenciando que la formación de las RPIs y la inserción de las diversas moléculas con grupos tioles puede tener lugar tanto al interior de los poros de los materiales como a nivel superficial, respectivamente. Además, los resultados muestran que mediante el procedimiento empleado es posible obtener superficies porosas con grupos cloro fácilmente sustituibles mediante reacciones de sustitución nucleofílicas, lo cual sugiere la posibilidad de controlar y modular, mediante este procedimiento, las propiedades superficiales de los materiales.

Generation of thiolated porous surfaces by interpenetrating polymeric networks: study of their surface properties

Abstract

The generation of interpenetrating polymer networks (RPIs) is a method of polymer synthesis, which emerges as an efficient strategy for the modification of membranes, from the generation of polymeric structures crisscrossed or interpenetrated totally or partially, without having unions type covalent. Allowing then, with adequate planning, the development of membranes that combine both the properties of the support polymer and the modifying agent, and therefore the obtaining of materials with defined properties. Therefore, the surface modification of membranes by means of RPIs allows the development of surfaces with thiol groups as potential points of stabilization of metallic nanoparticles. Thus, the objective of this work was to develop thiolated porous surfaces via RPIs and the study of their surface properties. For this, RPIs were developed using 4-chloromethyl styrene inside polypropylene and fiberglass discs. Then, thiol groups were incorporated on the surface of the materials previously modified by substitution reactions. Finally, the surface properties of the materials obtained were analyzed by FT-IR / ATR, permeability analysis and contact angle measurements. The generation of thiolated porous surfaces was satisfactory, evidencing that the formation of the RPIs and the insertion of the various molecules with thiol groups can take place both within the pores of the materials and at the surface level, respectively. In addition, the results show that by means of the method employed it is possible to obtain porous surfaces with chlorine groups readily substitutable by means of nucleophilic substitution reactions, which suggests the possibility of controlling and modulating, by this method, the surface properties of the materials.

Keywords

Nucleophilic substitution
Contact angle
Radical polymerization
Cysteamine
Cysteine

Received: 08-09-2017

Accepted: 02-10-2017

Publishing date: 15 - Noviembre - 2017

Revision Code: 20160908-MSPL [Pag. 56-65]

Corresponding author:

manuel.palencia@correounivalle.edu.co

Generación de superficies porosas tioladas mediante redes poliméricas interpenetrantes: estudio de sus propiedades superficiales

Tulio A. Lerma^{1,2}, Gabriel Martínez², Manuel Palencia^{2*}

¹ Mindtech Research Group (Mindtech-RG), Mindtech S.A.S., Cali - Colombia

² Departamento de Química, Facultad de Ciencias Naturales y Exactas, Universidad del Valle, Cali – Colombia

Corresponding author: manuel.palencia@correounivalle.edu.co

Resumen

La generación de redes poliméricas interpenetrantes (RPIs) es un método de síntesis de polímeros, que surge como una estrategia eficiente para la modificación de membranas, a partir de la generación de estructuras poliméricas entrecruzadas o interpenetradas total o parcialmente, sin poseer uniones de tipo covalente entre sí. Permitiendo entonces, con una adecuada planificación, el desarrollo de membranas que combinen tanto las propiedades del polímero de soporte y como del agente modificante, y por consiguiente la obtención de materiales con propiedades definidas. Por lo anterior, la modificación superficial de membranas mediante RPIs, permite el desarrollo de superficies con grupos tioles como potenciales puntos de estabilización de nanopartículas metálicas. Así, el objetivo de este trabajo fue desarrollar superficies porosas tioladas vía RPIs y el estudio de sus propiedades superficiales. Para esto, RPIs se desarrollaron usando 4-clorometil estireno en el interior de discos de polipropileno y fibra de vidrio. Después, se incorporaron grupos tioles sobre la superficie de los materiales previamente modificados mediante reacciones de sustitución. Finalmente, las propiedades superficiales de los materiales obtenidos se analizaron por FT-IR/ATR, análisis de permeabilidad y medidas de ángulo de contacto. La generación de superficies porosas tioladas fue satisfactoria, evidenciando que la formación de las RPIs y la inserción de las diversas moléculas con grupos tioles puede tener lugar tanto al interior de los poros de los materiales como a nivel superficial, respectivamente. Además, los resultados muestran que mediante el procedimiento empleado es posible obtener superficies porosas con grupos cloro fácilmente sustituibles mediante reacciones de sustitución nucleofílicas, lo cual sugiere la posibilidad de controlar y modular, mediante este procedimiento, las propiedades superficiales de los materiales.

Palabras Claves

Espectroscopia de infrarrojo
Transformada de Fourier
Transformación de datos
Absorbancia

1. Introducción

En la actualidad, los sistemas de separación por membranas son ampliamente utilizados en una variedad de sectores, tales como la medicina, en la industria alimentaria y farmacéutica, para el

tratamiento de aguas residuales, recuperación de insumos, pretratamiento de muestras analíticas, entre otros; como consecuencia de su alta eficiencia, bajo consumo energético, fácil escalamiento industrial y acoplamiento a otros procesos el uso de membranas cada vez más se ha ampliado a nuevas

aplicaciones (por ejemplo, el estudio de interacciones entre polímeros y especies de bajo peso molecular) [1]. Las membranas pueden ser fabricadas a partir de diversos materiales, como lo son la cerámica, metales y polímeros. Sin embargo, las membranas basadas en estos últimos han adquirido especial interés comercial, a causa de su gran versatilidad molecular, facilidad de síntesis, modificación y moldeado [2].

Recientemente, dada la necesidad de desarrollar procesos de separación más selectivos, eficientes y duraderos, diversas investigaciones se han centrado en la modificación de membranas poliméricas con grupos específicos, con el objetivo de obtener de esta forma novedosos materiales funcionales, donde la membrana no solamente actúa como una barrera que permite únicamente el paso de compuestos de un tamaño definido, sino que, también tiene la capacidad de interaccionar de forma no covalente con estos, pasando de esta forma de un componente pasivo en la separación a un componente activo [3-4]. No obstante, este no es el único objetivo, también se han modificado membranas para el control del fouling o ensuciamiento, en especial para aquellas membranas empleadas en aplicaciones médicas y para el tratamiento de aguas residuales, donde la prevención del biofouling adquiere particular interés, ya que las incrustaciones de microorganismos en las membranas generan la liberación de sustancias poliméricas extracelulares, las cuales pueden generar bloqueos del poro, y por ende la disminución del flujo, incremento del consumo energético y una marcada disminución del tiempo de vida útil de las membranas [5-6].

Entre las estrategias empleadas para la prevención del biofouling, se encuentra la incorporación de sustancias con actividad antimicrobiana, por ejemplo, nanopartículas de plata [7]. Estas nanopartículas generan alteraciones a nivel intracelular debido a la liberación de iones plata, los cuales pueden interaccionar especialmente con los grupos tiol presentes en diversas biomoléculas, mediante la formación de enlaces S-Ag o disulfuro, generando daños en las proteínas celulares y consecuentemente la muerte del microorganismo [8-9]. Sin embargo, este no es el único mecanismo de interacción, ya que mediante el contacto directo entre las bacterias y las nanopartículas se ha propuesto que estas pueden generar alteraciones en la membrana, provocando un colapso osmótico y la liberación del material intracelular [10].

Actualmente, se han reportado diversas técnicas de modificación de membranas poliméricas, las cuales se pueden dividir principalmente en dos estrategias, la primera consiste en la modificación del polímero precursor previa a la síntesis de la membrana; mientras que la segunda estrategia se basa en la modificación de la matriz polimérica post-síntesis de la membrana [2, 11]. De este modo, una técnica de modificación post-síntesis es la generación de redes poliméricas interpenetrantes (RPIs), la cual surge como una estrategia simple, eficiente y de fácil implementación para la generación de estructuras poliméricas entrecruzadas o interpenetradas total o parcialmente, caracterizadas por no poseer uniones de tipo covalente entre sí [3, 12]. De esta forma es posible el desarrollo de membranas que combinen tanto las propiedades del polímero de soporte como del agente modificante, obteniéndose membranas con propiedades superiores, tales como resistencia térmica, mecánica, entre otras [2-3].

Por otro lado, la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC) define a los tioles como aquellos compuestos que poseen en su estructura grupos funcionales donde un átomo de azufre se encuentra unido por un extremo a una cadena carbonada y por el otro a un hidrógeno, R-S-H [13]. Estos compuestos poseen características químicas similares a los alcoholes, sin embargo, los tioles poseen una mayor acidez y capacidad de oxidación, lo cual causa que posean una mayor reactividad y por ello sean ampliamente empleados en síntesis orgánica e intervengan en procesos biológicos de catálisis, plegamiento proteico estructural y señalización [14]. Estudios han demostrado la capacidad de estos compuestos de interaccionar con nanopartículas de metales nobles, como son el oro y la plata, contribuyendo en su estabilización. Además, el desarrollo de compuesto antimicrobianos a base de tioles y nanopartículas metálicas ha adquirido especial interés de estudio [15-16].

Por lo anterior, la modificación superficial de membranas mediante RPIs, donde se incorporen grupos tioles con potencial capacidad de estabilizar nanopartículas metálicas, surge como un primer paso para el desarrollo de membranas con potenciales propiedades antibiofouling. Por lo tanto, el objetivo del presente trabajo fue desarrollar superficies porosas tioladas vía RPIs y el estudio de sus propiedades a nivel superficial. Para ello, se modificaron superficies porosas mediante RPIs empleando el 4-clorometil estireno (4-CIME), para

posteriormente mediante reacciones de sustitución con cisteína y cisteamina llevar a cabo la obtención de superficies porosas tioladas.

2. Sección experimental

2.1 Reactivos y materiales

4-clorometil estireno (4-CIME, Aldrich, USA), N,N'-metilenbisacrilamida (Merck, Alemania) y persulfato de amonio (Merck, Alemania) se emplearon para la obtención de las superficies cloradas intermedias, a partir de la modificación de superficies porosas de polipropileno (Millipore, USA) y fibra de vidrio. Cisteína (Merck, Alemania), cisteamina (Merck, Alemania) y las superficies cloradas intermedias se emplearon en la generación de superficies porosas tioladas.

Etilenglicol (Merck, Alemania) y 1,3-propanodiol (Aldrich, Alemania) se usaron en las medidas de ángulo de contacto. Dioxano (Aldrich, USA), dimetilsulfóxido (DMSO, Merck, Alemania) y agua bidestilada se usaron como solvente.

2.2 Generación de superficies porosas cloradas

La modificación de filtros de polipropileno y fibra de vidrio se llevó a cabo mediante la técnica de RPIs. Para ello, se tomó 0,5 mL de 4-CIME y se realizó cuatro extracciones sucesivas con 1,0 mL de solución de NaOH 0,1 M con el fin de retirar el inhibidor de polimerización 4-terc-butil-catecol. Posteriormente, se tomó el monómero libre de inhibidor y se disolvió en 5,0 mL de dioxano. Seguido, se adicionó a la mezcla de reacción como agente de entrecruzamiento N,N'-metilenbisacrilamida, seguido de la adición de persulfato de amonio como agente iniciador de polimerización. Las relaciones molares usadas fueron 20 % y 2 %, respectivamente. Las mezclas de reacción fueron vertidas sobre las superficies porosas y se sometieron a ultrasonido por 15 minutos. A continuación, las mezclas reactantes se calentaron a 70 °C por 6 horas en atmósfera de N₂. Finalmente, las superficies cloradas intermedias obtenidas se lavaron con agua destilada y se secaron a 50 °C.

2.3 Formación de superficies porosas tioladas

La formación de las superficies porosas tioladas se llevó a cabo mediante reacciones de sustitución de

los grupos cloro de las superficies intermedias obtenidas, por los grupos amino de la cisteína y la cisteamina. Para ello, diferentes cantidades de cisteína y cisteamina se disolvieron en 5,0 mL de DMSO y 1,5 mL de NaOH 0,1 M. Posteriormente, en la mezcla de reacción se sumergieron los filtros previamente modificados. La reacción se llevó a cabo a 35 °C por 4 h. Finalmente, las superficies porosas tioladas se retiraron de la mezcla de reacción, se lavaron con agua destilada y secaron a 25 °C. El procedimiento anterior se empleó en las superficies de polipropileno y fibra de vidrio. La notación empleada para la identificación de las superficies obtenidas de acuerdo al tiol y la cantidad empleada se muestra en la tabla 1 (ver sección "Resultados y discusión").

2.4 Caracterización superficial

2.4.1 Porcentaje de modificación: Las superficies porosas modificadas se lavaron con agua bidestilada usando una celda de ultrafiltración y una presión de 100 kPa. Posteriormente, se secaron a temperatura ambiente hasta obtener una masa constante. Finalmente, se determinó la masa final de las superficies y se contrastaron con los obtenidos previa a cada modificación. Detalles de este procedimiento ha sido previamente publicado [3].

2.4.2 Análisis de grupos funcionales superficiales: Las superficies de polipropileno y fibra de vidrio, sin modificar y modificados (intermedios y final), se analizaron mediante espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier – Reflectancia Total Atenuada (FT-IR/ATR, IR-Affinity-1) para la identificación de grupos funcionales.

2.4.3 Análisis de permeabilidad: La permeabilidad de las superficies de polipropileno y fibra de vidrio, sin modificar y modificados (intermedios y final), se evaluó mediante la medición del flujo de agua permeada a diferentes presiones (50, 100, 150, y 200 kPa). Detalles de este procedimiento han sido previamente publicados [17].

2.4.4 Medidas de ángulo de contacto: Los cambios en la hidrofiliidad y energías superficiales se analizaron a partir de medidas método de ángulo de contacto, por el método de deposición de gota. Detalles de este procedimiento han sido previamente publicados [18].

Figura 1. Esquema de la estructura de las superficies porosas empleadas y RPI generada (A) y la incorporación de grupos tioles por reacción de los precursores tiolados con la superficie de la RPI (B).

3. Resultados y discusión

La formación de las superficies porosas intermedia cloradas se llevo a cabo mediante la generación de RPIs. Para ello, el 4-CIME reacciona vía radicales libres, debido al persulfato de amonio adicionado, junto con la N,N'-metilenbisacrilamida la cual actúa como agente de entrecruzamiento debido a que posee en cada uno de sus extremos grupos metileno que sirven como puntos reactivos que permiten el crecimiento de las cadenas poliméricas de 4-CIME y el consecuente entrecruzamiento de estas, generándose entonces una red polimérica al interior de los soportes porosos de polipropileno y de fibra de vidrio. Ya que el 4-CIME posee en su estructura un grupo metilo clorado el cual le otorga una alta reactividad, debido a que puede actuar como un buen electrófilo en reacciones de sustitución nucleofílica. Debido a lo anterior, mediante la reacción propuesta se obtienen RPIs con grupos cloro que pueden ser fácilmente

sustituídos. El esquema de la estructura de la RPI formada se muestra en la Figura 1A.

En la Figura 2A se muestran los resultados de los análisis por FT-IR/ATR de las superficies de polipropileno sin modificar (PP) y de la superficie modificada (PP-Cl). En el espectro de la superficie sin modificar se observó tres bandas características de la matriz de polipropileno, en las regiones de 2949 cm^{-1} , 1456 cm^{-1} y 1375 cm^{-1} , correspondientes a las vibraciones de tensión y de deformación asimétrica y simétrica de los enlaces C-H, respectivamente. En la superficie modificada se observó que las bandas características del soporte se conservaban, sin embargo, se identificó dos bandas adicionales características del generador de la RPI, 4-CIME, a 1546 cm^{-1} y 1223 cm^{-1} , correspondientes a las vibraciones de tensión de los enlaces C=C del anillo aromático y C-Cl del grupo metilo clorado, respectivamente. Por otro lado, en la Figura 2B se muestran los FT-IR/ATR de la superficie de fibra de vidrio sin modificar (FV) y modificada (FV-Cl).

Figura 2. Espectro FT-IR/ATR de las superficies iniciales y cloradas de los soportes de polipropileno, PP (A) y de fibra de vidrio, FV (B).

En el espectro de la superficie sin modificar, constituida por dióxido de silicio, se observó una banda característica en la región de 991 cm^{-1} correspondiente a la vibración de tensión de los

enlaces Si-O. En el espectro de FV-Cl se identificó la banda característica del soporte poroso, del enlace Si-O, a 991 cm^{-1} y dos bandas a 1544 cm^{-1} y 1230 cm^{-1} , representativas de las vibraciones de tensión de los enlaces C=C y C-Cl, respectivamente. Por lo tanto, los resultados indican que se modificó de forma satisfactoria las superficies de PP y FV mediante la formación de una RPI vía radicales libres, además las superficies cuentan con grupos sustituyentes cloro que pueden ser fácilmente sustituidos por nucleófilos y por tanto corresponden a puntos de inserción superficial.

En la Tabla 1 se muestran los valores del porcentaje de modificación, de permeabilidad (L) y permeabilidad relativa (L_{rel}) de cada uno de los filtros empleados en la generación de las superficies porosas cloradas. En general, los resultados evidencian que la inyección de la mezcla reactiva a través de los soportes formó RPIs de 4-CIME y la consecuente generación de las superficies cloradas. Por otro lado, todas las superficies presentaron variación en la permeabilidad en comparación al valor inicial. Sin embargo, los resultados obtenidos presentan una alta dispersión entre los valores de permeabilidad, tanto entre muestras de igual y diferente naturaleza del soporte, lo que sugiere que la modificación vía RPIs no es homogénea y, por lo tanto, es efectiva en la generación de estas, mas no en la reproducibilidad de la permeabilidad.

Tabla 1. Tipo de soporte, identificación de la muestra, tipo de tiol empleado, porcentaje de modificación en cada fase, permeabilidad (L) y permeabilidad relativa (L_{rel}) de cada una de las superficies porosas modificadas.

Tipo de soporte	Muestra	Tiol empleado	% modificación		$L \times 10^{-9}$ ($\text{m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$)		L_{rel}	
			Fase 1	Fase 2	Fase 1	Fase 2	Fase 1	Fase 2
Polipropileno	PP-CA	Cisteamina	24,00	22,82	1,43	10,10	0,09	7,06
	PP-CI	Cisteína	43,01	19,89	15,99	14,08	1,05	0,88
Fibra de vidrio	FV-CA	Cisteamina	74,26	25,65	52,01	44,62	0,98	0,86
	FV-CI	Cisteína	75,82	15,56	65,55	50,61	0,87	0,77

Por otro lado, el desarrollo de las superficies porosas tioladas se llevó a cabo mediante reacciones de sustitución nucleofílica entre los sustituyentes cloro, de las superficies desarrolladas en la fase 1, por los grupos amino de los agentes modificantes. Así, la cisteína y la cisteamina se hicieron reaccionar en DMSO y en medio básico, con el fin de optimizar las condiciones para que se de lugar a reacciones de sustitución nucleofílicas de segundo orden y por lo tanto, generándose la sustitución del

grupo cloro de la superficie por el grupo amino de los precursores y por consiguiente, la consecuente inserción de los grupos tioles presente en su estructura a la superficie de los filtros de polipropileno y fibra de vidrio. En la Figura 1B se muestra un esquema de la superficie tiolada generada.

En la Figura 3A se muestran los resultados de los análisis por FT-IR/ATR de las superficies tioladas de polipropileno sintetizadas con cisteamina (PP-

CA) y cisteína (PP-CI). En los espectros de infrarrojo de ambas superficies se observó las bandas características del soporte de polipropileno modificado con 4-CIME (ver Figura 2A). También se identificó dos bandas a 2359 cm^{-1} y 1505 cm^{-1} , típicas de las vibraciones de tensión de los enlaces S-H y N-H, respectivamente, en la superficie modificada con cisteína, así como también las bandas a 2358 cm^{-1} , 1734 cm^{-1} y 1506 cm^{-1} , características de las vibraciones de tensión de los enlaces S-H, C=O y N-H, respectivamente, de la superficie modificada con cisteína.

Por otro lado, la Figura 3B muestra los resultados de los análisis por FT-IR/ATR de las superficies de fibra de vidrio tioladas obtenidas con cisteína (FV-CA) y cisteína (FV-CI). En ambas superficies se observó una banda a 1016 cm^{-1} , representativa del enlace Si-O del soporte empleado. Además, para la superficie modificada a partir de cisteína se observó dos bandas a 2358 cm^{-1} y 1506 cm^{-1} , asociadas a los enlaces S-H y N-H provenientes de la cisteína sustituida. Además, en la superficie modificada con cisteína se identificaron tres bandas a 2358 cm^{-1} , 1734 cm^{-1} y 1506 cm^{-1} , características de los enlaces S-H, C=O y N-H de la cisteína incorporada. Por lo tanto, los resultados muestran que mediante el procedimiento descrito se obtuvo una satisfactoria sustitución de los átomos de cloro de las superficies obtenidas después de la construcción de las RPIs por las moléculas de cisteína y cisteína, mediante reacciones de sustitución nucleofílica. Estas reacciones tendrían lugar únicamente sobre la red secundaria de la RPI. En la tabla 1 se muestran los valores del porcentaje de modificación de los distintos filtros modificados con grupos tioles (Fase 2). En general, los resultados obtenidos en esta fase de modificación, sugieren que se logró, mediante reacciones de sustitución, la incorporación de las moléculas de cisteína y cisteína en la superficie del material. De igual modo, se observó que estos fueron inferiores a los

obtenidos en la Fase 1, lo cual sugiere que solo una fracción de la RPI generada tiene disponible los grupos cloro sustituibles.

Por otro lado, en la Tabla 1 también se muestran los valores de L y L_{rel} de cada una de las superficies porosas tioladas generadas. Se observó una disminución en la permeabilidad con respecto al valor obtenido en la Fase 1, específicamente en las muestras PP-CI, FV-CA y FV-CI, lo cual indica que parte de las reacciones de sustitución tuvieron lugar al interior de los poros del filtro y, por lo tanto, modificando el diámetro de los poros. En cuanto al filtro PP-CA, contrario a lo anterior se observó un incremento en la permeabilidad relativa del filtro con respecto a la obtenida en la Fase 1 de modificación.

Figura 3. Espectro FT-IR/ATR de las superficies porosas tioladas desarrolladas, a) soporte polipropileno y b) soporte fibra de vidrio.

Tabla 2. Ángulos de contacto determinados con tres solventes diferentes para cada una de las superficies porosas obtenidas.

Tipo de soporte	Muestra	Medida de ángulo de contacto (°)		
		Agua	Etilenglicol	1,3-propanodiol
Polipropileno	Polipropileno	$109,6 \pm 1,8$	$89,7 \pm 2,0$	$83,1 \pm 2,4$
	PP-CA	$81,8 \pm 4,2$	$63,1 \pm 0,8$	$88,8 \pm 4,15$
	PP-CI	$65,77 \pm 1,8$	$66,1 \pm 3,0$	$81,8 \pm 4,2$
Fibra de vidrio	Fibra de vidrio	$97,3 \pm 0,7$	$92,5 \pm 0,6$	$97,2 \pm 0,2$
	FV-CA	$75,7 \pm 4,7$	$49,8 \pm 2,2$	$68,8 \pm 7,2$
	FV-CI	$56,1 \pm 4,7$	$83,2 \pm 3,2$	$64,2 \pm 5,0$

Tabla 3. Trabajo de adhesión y energías superficiales calculadas para cada una de las superficies porosas obtenidas.

Muestra	W_{sa}	γ_s	γ_s^d	$\gamma_s^{(-)}$	$\gamma_s^{(+)}$
	(mN/m)				
Polipropileno	321,9 ± 15,2	688,6 ± 0,5	570,3 ± 5,2	16,6 ± 2,5	34,5 ± 12,0
PP-CA	573,7 ± 67,4	976,8 ± 169,8	684,1 ± 132,7	21,5 ± 2,2	996,4 ± 150,4
PP-CI	370,2 ± 16,4	408,9 ± 14,5	205,2 ± 8,4	24,8 ± 1,1	417,6 ± 6,8
Fibra de vidrio	68,1 ± 3,5	12,6 ± 2,6	0,3 ± 0,1	1,3 ± 0,6	32,4 ± 2,2
FV-CA	294,9 ± 25,3	192,1 ± 80,1	120,8 ± 31,2	3,3 ± 0,8	384,7 ± 98,9
FV-CI	506,9 ± 4,6	1068,5 ± 1,1	1024,5 ± 1,2	0,9 ± 0,1	510,1 ± 5,0

Este resultado puede explicarse como consecuencia del incremento de la porosidad superficial o diámetro de los poros del filtro, como consecuencia del proceso de modificación en la Fase 2, sugiriendo, posiblemente, que los poros del filtro se encontraban obstruidos por la adherencia del polímero generado en la Fase 1 de modificación.

En la Tabla 2, se muestran los resultados de la medida de ángulo de contacto de las superficies porosas iniciales y tioladas, indicativos de las variaciones de la hidrofiliidad del material.

Las superficies de polipropileno y fibra de vidrio evidencian valores de ángulo de contacto mayores a 90°, cuando se empleo agua como liquido de prueba, demostrando que poseen una alta hidrofobicidad. Sin embargo, en general, los materiales modificados mostraron valores de ángulo de contacto por debajo de ~ 82° cuando se empleo igual liquido de prueba. Lo cual demostró que hubo un aumento en la hidrofiliidad de las superficies a causa de la inserción de moléculas con grupos polares, capaces de generar enlaces de hidrogeno con el agua. También, al comprar los valores de los ángulos medidos en función del precursor empleado en la modificación, cisteamina o cisteína, esta última demostró, independiente de la naturaleza del soporte utilizado, tener un mayor efecto en la variación de la hidrofiliidad de la superficie del material, lo cual se explica como una consecuencia, de la presencia del grupo ácido carboxílico en la cisteína, confiriéndole una mayor polaridad a la molécula y capacidad de interaccionar con las moléculas de agua.

En la Tabla 3 se muestran los valores para el trabajo de adhesión (W_{sa}) y las energías superficiales de los soportes iniciales y obtenidos en Fase 2 de modificación. Estos valores fueron calculados a partir de los resultados de ángulo de contacto para los distintos líquidos de prueba y mediante la teoría ácido-base de van Oss-Chaudhury-Good [19, 20].

En general, para las superficies de polipropileno y fibra de vidrio modificadas, obtenidas en la Fase 2, y en comparación con la superficie inicial presentaron un aumento en el trabajo de adhesión (W_{sa}). Este incremento se puede explicar debido al aumento en las interacciones intermoleculares entre la fase sólida, de los soportes, y la fase liquida, en este caso agua, lo cual indica que se debe aplicar un mayor trabajo para la separación de ambas fases en presencia de una tercera [21]. Por otro lado, los resultados de las energías superficiales (γ_s) de las superficies tioladas, en general, mostraron un incremento en las contribuciones polares, básicas ($\gamma_s^{(-)}$) y ácidas ($\gamma_s^{(+)}$), lo cual es acorde a lo mencionado anteriormente, en cuanto a la disminución de la hidrofobicidad de las superficies.

4. Conclusiones

Es posible obtener superficies porosas tioladas mediante la generación de RPIs con grupos cloro, mediante reacciones vía radicales libres y posteriores reacciones de sustitución. En general, la formación de las RPIs y la inserción de las diversas moléculas con grupos tioles puede tener lugar al interior de los poros de los materiales empleados, lo cual genera una reducción del tamaño de los poros y, consecuentemente, una disminución de su permeabilidad independiente del tipo de soporte empleado. La modificación vía RPIs es efectiva en la generación de estas, mas no en la reproducibilidad de la permeabilidad obtenida. Además, la inserción de la cisteamina y cisteína tiene lugar principal-mente a nivel superficial, incrementando las propiedades de hidrofiliidad y el trabajo de adhesión sólido-líquido (superficie-agua), como resultado del incremento de las interacciones moleculares, siendo este resultado más marcado cuando se emplea cisteína.

Los resultados demuestran que mediante la metodología empleada es posible obtener superficies porosas con grupos cloro fácilmente sustituibles mediante reacciones de sustitución nucleofílicas, lo cual sugiere la posibilidad de controlar y modular, mediante este procedimiento, las propiedades superficiales del material.

Agradecimientos

Autores agradecen a Mindtech s.a.s. por los recursos suministrados. Program for Scientific Knowledge Diffusion of Mindtech s.a.s. (PSKD 2016-2020).

Conflicto de intereses

Los autores declaran no tener conflicto de intereses de ningún tipo en relación a la publicación.

Referencias

- [1] S. Rackley. Membrane separation systems, In Carbon Capture and Storage. 2 ed. Butterworth-Heinemann, Boston. 2017. p 187-225
- [2] N. Nady, M. Franssen, H. Zuilhof, M. Mohy, R. Boom, K. Schroën. Modification methods for poly(arylsulfone) membranes: A mini-review focusing on surface modification. *Desalination*. 2011;275(1-3) p 1-9
- [3] M. Palencia, M. Vera, B. Rivas. Modification of ultrafiltration membranes via interpenetrating polymer networks for removal of boron from aqueous solution. *Journal of Membrane Science*. 2014;466 p 192-199
- [4] C. Magnenet, F. Jurin, S. Lakard, C. Buron, B. Lakard. Polyelectrolyte modification of ultrafiltration membrane for removal of copper ions. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2013;435 p 170-177
- [5] E. Şimşek, A. Akdağ, P. Çulfaz-Emecen. Modification of poly(ether sulfone) for antimicrobial ultrafiltration membranes. *Polymer*. 2016;106 p 91-99
- [6] D. Rana, T. Matsuura. Surface Modifications for Antifouling Membranes. *Chemical Reviews*. 2010;110(4) p 2448-2471
- [7] X. Sun, J. Qin, P. Xia, B. Guo, C. Yang, C. Song, S. Wang. Graphene oxide-silver nanoparticle membrane for biofouling control and water purification. *Chemical Engineering Journal*. 2015;281 p 53-59
- [8] S. Palencia, A. Buelvas, M. Palencia. Interaction Mechanisms of Inorganic Nanoparticles and Biomolecular Systems of Microorganisms. *Current Chemical Biology*. 2015;9(1) p 10-22
- [9] K. Zodrow, L. Brunet, S. Mahendra, D. Li, A. Zhang, Q. Li, P. Alvarez. Polysulfone ultrafiltration membranes impregnated with silver nanoparticles show improved biofouling resistance and virus removal. *Water Research*. 2009;43(3) p 715-723
- [10] A. Panáček, L. Kvítek, R. Prucek, M. Kolář, R. Večeřová, N. Pizúrová, V. Sharma, T. Nevěčná, R. Zbořil. Silver Colloid Nanoparticles: Synthesis, Characterization, and Their Antibacterial Activity. *The Journal of Physical Chemistry B*. 2006;110(33), 16248-16253
- [11] C. Zhao, J. Xue, F. Ran, S. Sun. Modification of polyethersulfone membranes – A review of methods. *Progress in Materials Science*. 2013;58 p 76-150
- [12] Y. Tapiero, B. Rivas, J. Sánchez, M. Bryjak, N. Kabay. Polypropylene membranes modified with interpenetrating polymer networks for the removal of chromium ions. *Journal of Applied Polymer Science*. 2015;132 p 41953
- [13] IUPAC. Compendium of Chemical Terminology, 2 ed. Compiled by A. D. McNaught and A. Wilkinson. Blackwell Scientific Publications. Oxford. 1997.
- [14] L. Poole. The basics of thiols and cysteines in redox biology and chemistry. *Free Radical Biology and Medicine*. 2015;80 p 148-157
- [15] E. Pensa, E. Cortés, G. Corthey, P. Carro, C. Vericat, M. Fonticelli, G. Benítez, A. Rubert, R. Salvarezza. The Chemistry of the Sulfur-Gold Interface: In Search of a Unified Model. *Accounts of Chemical Research*. 2012;45(8) p 1183-1192
- [16] S. Tanimoghdam, A. Salabat. A microemulsion method for preparation of thiol-functionalized gold nanoparticles. *Particuology*. 2018;37 p 33-36
- [17] M. Palencia, M. Vera, E. Combatt. Polymer Networks Based in (4-Vinylbenzyl)-N-methyl-D-glucamine Supported on Microporous Polypropylene Layers with Retention Boron Capacity. *Journal Applied Polymer Science*. 2014;131(16) 40653
- [18] M. Palencia, T. Lerma, A. Arrieta. Desarrollo de compositos hidrofóbicos híbridos basados en bentonita y poli(vinilestearato). *Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales*. 2017;37(1) p 11-18
- [19] J. Salazar, J. Pacheco, M.J. Jimenez. Determinación de la resistencia a la tracción de ligantes asfálticos (abs) y el trabajo de adhesión (wal,s) de los ligantes asfálticos, mediante determinaciones de ángulo de contacto. *Métodos y materiales*. 2014;4(1) p 17-23
- [20] R. Good, C. van Oss. The Modern Theory of Contact Angles and the Hydrogen Bond Components of Surface Energies, In *Modern Approaches to Wettability*. Springer, Boston, MA. 1992 p 1-27
- [21] D. Everett. Manual of Symbols and Terminology for Physicochemical Quantities and Units, Appendix II: Definitions, Terminology and Symbols in Colloid and Surface Chemistry. *Pure and Applied Chemistry*. 1972;31(4) p 578-638.