Revista de Ciencias Tecnológicas (RECIT). Universidad Autónoma de Baja California ISSN 2594-1925. Volumen 8 (2): e398. Abril-Junio, 2025. https://doi.org/10.37636/recit.v8n2e404

Artículo de investigación

Membranas poliméricas dopadas con nanopartículas de cobre sintetizadas por química verde empleando un extracto de azafrán

Polymeric membranes doped with copper nanoparticles synthesized by green chemistry using a saffron extract

Alfonso David Ibarra-Aguilar[1], Lucía Z. Flores-López[1,*], Heriberto Espinoza-Gomez[2,*], Jonatán Joel Aguirre-Camacho[2]

[1]Tecnológico Nacional de México/I.T. Tijuana, Centro de Graduados e Investigación en Química, Blvd. Alberto Limón Padilla S/N, Mesa de Otay, Tijuana, 22500, Baja California, México
[2]Universidad Autónoma de Baja California/Facultad de Ciencias Químicas e Ingeniería, Calz. Universidad 14418, P. Industrial Internacional, Tijuana, 22390, Baja California, México

Autor para correspondencia: Lucía Z. Flores-López, Centro de Graduados e Investigación en Química, Instituto Tecnológico de Tijuana/Tecnológico Nacional de México. Correo electrónico: lzflores@tectijuana.edu.mx. ORCID: 0000-0001-5461-7573.

Autor para correspondencia: Heriberto Espinoza-Gómez, Facultad de Ciencias Químicas e Ingeniería, Universidad Autónoma de Baja California. Correo electrónico: hespinoza@uabc.edu.mx. ORCID: 0000-0001-9398-7008.

Recibido: 25 de Febrero del 2025 **Aceptado**: 25 de Abril del 2025 **Publicado:** 1 de Mayo del 2025

Resumen. - *Recientemente, el interés por las nanopartículas metálicas (MNPs) se ha incrementado significativamente, debido a las propiedades especiales y aplicaciones potenciales que presentan en áreas diversas. Las nanopartículas de cobre (CuNPs) en particular, han atraído considerablemente la atención debido a sus propiedades conductoras, catalíticas, ópticas, eléctricas y antibacterianas. En la presente investigación se desarrolló una metodología para soportar, por métodos in situ y ex situ, las CuNPs, sintetizadas por química verde empleando el extracto acuoso de azafrán (ExCs), en membranas poliméricas de ultrafiltración. Los nanocompositos de CuNPs/ExCs se caracterizaron por ATR-FTIR, microscopia electrónica de barrido de emisión de campo (FESEM-EDS), XRD, análisis termogravimétrico (TGA) y análisis de permeabilidad y grado de ensuciamiento. Los resultados de permeabilidad obtenidos muestran que el método empleado para soportar las CuNPs en la membrana polimérica, afecta la permeabilidad y la velocidad de ensuciamiento de las mismas. Los compositos obtenidos empleando el método in situ (utilizando borohidruro de sodio o ácido ascórbico como agente reductor) presentaron los mejores resultados de permeabilidad ($1.14x10^{-8}$ m/Pa·s y $1.94x10^{-9}$ m/Pa·s, respectivamente) y un grado ensuciamiento superficial de la membrana del 28.2 y 2.89% respectivamente. Lo anterior demuestra que las CuNPs, repelen el material orgánico que provoca el ensuciamiento de las membranas poliméricas.*

Palabras clave: Nanopartículas de cobre; Química verde; Nancompositos cobre-membrana; Ensuciamiento superficial.

Abstract.- *Recently, interest in metal nanoparticles (MNPs) has increased significantly, due to the special properties and potential applications they present in diverse areas. Copper nanoparticles (CuNPs) in particular have attracted considerable attention due to their conductive, catalytic, optical, electrical and antibacterial properties. In the present research work, a methodology has been developed to support, by in situ and ex situ methods, CuNPs, synthesized by green chemistry using an aqueous extract of saffron (ExCs), on polymeric ultrafiltration membranes. The obtained nanocomposites (CuNPs/ExCs) were characterized by FTIR/ATR, field emission scanning electron microscopy (FESEM-EDS), XRD, thermogravimetric analysis (TGA), and permeability and fouling rate analysis. The permeability results obtained show that the method used to support the CuNPs/ExCs on the polymeric membrane, affects their permeability and fouling degree. The composites obtained using the in situ methodology (using sodium borohydride or ascorbic acid, as reducing agents), presented higher permeability ($1.14x10^{-8}$ m/Pa·s and $1.94x10^{-9}$ m/Pa·s, respectively) and membrane surface fouling rates of 28.2 and 2.89%, respectively. The results demonstrate that CuNPs repel organic matter, thus reducing fouling of the polymeric membrane surface.*

Keywords: Copper nanoparticles; Green chemistry; Copper-membrane nanocomposites; Fouling surface.

1. Introducción

ISSN 2594-1925

Las nanopartículas de cobre (CuNPs) son de gran interés científico debido a su fácil disponibilidad, costo bajo y las propiedades específicas que presentan; por lo anterior, son empleadas como sensores, sistemas de trasferencias de calor, y electricidad (pilas de combustión y celdas solares), así como catalizadores en reacciones químicas, además de ser agentes bactericidas y antimicrobianos eficientes [1], [2]. En la literatura se encuentran reportados diversos métodos para la síntesis de CuNPs. Por ejemplo, las CuNPs se pueden obtener mediante métodos físicos y químicos, con tamaño, morfología y polidispersidad definidas; sin embargo, estos métodos no son rentables ni ecológicos, debido al elevado consumo de energía y al uso de reactivos químicos tóxicos. Por lo anterior, el método de química verde es una alternativa para sintetizar CuNPs con baja citotoxicidad [3]–[6].

La definición de química verde se refiere al diseño de productos y procesos químicos que tienen como objetivo principal minimizar o eliminar la generación y utilización de sustancias peligrosas en las etapas de diseño, fabricación y aplicación de productos químicos. En consecuencia, durante la última década, la química verde ha sido reconocida como una alternativa, para la protección del medioambiente con base científica [5], [7], [8].

Considerando lo anterior, el uso de extractos acuosos de plantas o partes de plantas son empleados como agentes reductores o estabilizantes (AREs) o ambos en la síntesis verde de CuNPs [5], [9]. Por ejemplo, se han utilizado extractos (Ex) de *Ginkgo biloba* [10], *Azadirachta indica* [11], [12], *Citrus medica* [13], [14], *Tinosporia cardifolia* [15] y Rosa Andeli y flor de gardenia [7] como AREs en la síntesis verde de CuNPs.

La planta *Crocus sativus* (Cs), comúnmente conocida como azafrán, es una hierba sin tallo que se cultiva ampliamente en Irán y otros países como India y Grecia [16], [17] [18]. El extracto acuoso de azafrán (ExCs) y sus componentes activos, crocetina y crocina, pueden ser útiles en el tratamiento de trastornos neurodegenerativos que acompañan al deterioro de la memoria [19]. Además, los extractos de azafrán o sus componentes fitoquímicos tienen efectos antitumorales, así como propiedades de captación de radicales, antiinflamatorias y anticonvulsivas; y finalmente, efectos antidepresivos en humanos y animales [20],[21]. En la medicina tradicional, los estigmas de esta planta se han utilizado como expectorante. Los compuestos fitoquímicos presentes en el ExCs poseen propiedades antioxidantes; por lo tanto, este puede ser un buen candidato para su uso como agente estabilizante en la síntesis verde de CuNPs (CuNPs/ExCs).

Por otra parte, la tecnología de membranas es un campo multidisciplinario que ha suscitado el interés de los investigadores en décadas recientes, debido a que es una opción sustentable para la eliminación de contaminantes presentes en fuentes de agua, sobre todo considerando la escasez de agua potable que se presenta a nivel mundial [22]. Los procesos de separación empleando membranas poliméricas, se catalogan en función del tamaño del material que puede ser transportado a través de ellas; es decir, en microfiltración, ultrafiltración, nanofiltración y ósmosis inversa [23]. Sin embargo, estos procesos de separación tienen el reto de prevenir o eliminar el ensuciamiento superficial de la membrana, el cual provoca una disminución del flujo permeado, perdida de remoción y aumento en el consumo de energía del proceso [24].

El ensuciamiento superficial de la membrana es un problema común en todos los sistemas de tratamiento de agua basados en membranas, y se define como la sedimentación superficial y/o en el interior de los poros de la membrana de sólidos, disueltos o en suspensión, con lo cual se disminuye la capacidad de rechazo, el flujo

ISSN 2594-1925

permeado y, finalmente la vida útil de las mismas [25]. El ensuciamiento superficial de las membranas puede clasificarse como coloidal, inorgánico, orgánico y biológico; siendo un proceso reversible o irreversible [26]. El ensuciamiento biológico de las membranas (MBF) es el más complicado de revertir, debido a que los microorganismos que lo causan forman biopelículas fuertemente adheridas a la superficie de la membrana, por lo que el lavado de la misma debe ser más frecuente, y con esto disminuye la eficiencia y estabilidad del proceso [27],[28].

Un método comúnmente utilizado para minimizar el ensuciamiento superficial de las membranas, consiste en adicionar nanopartículas metálicas (MNPs) a la disolución polimérica con la cual se fabricará la membrana [29],[30]. En particular, las nanopartículas de metales nobles, han demostrado ser bactericidas y fungicidas eficaces; debido a que forman una barrera en la superficie de la membrana, con lo cual inhiben la adhesión de proteínas y bacterias. [31]. Además, las MNPs incrementan la hidrofilicidad de la membrana, reduciendo en ello el ensuciamiento superficial de la misma [32]. Por lo anterior, en la literatura se encuentran reportados diversos trabajos sobre el soporte de CuNPs en membranas poliméricas [33], [34], [35]. Específicamente, los iones de cobre son ampliamente utilizados para inhibir el crecimiento de bacterias como *Escherichia* y *Listeria* [36].

Margarito y colaboradores, estudiaron las propiedades anti ensuciamiento de compositos de tioamida polimérica-cobre. Los compositos obtenidos demostraron ser altamente hidrofóbicos, con densidad de carga superficial positiva y una superficie relativamente plana; sin embargo, presentaron una disminución de agua filtrada del 98.75%. [37]

Liu y colaboradores emplearon una elevada concentración de CuNPs como recubrimiento superficial de una membrana de TFC (Thin-Film Composite), con lo cual se incrementó la propiedad bactericida de la membrana, disminuyendo el crecimiento de *E. coli* en un 76% [38].

Por su parte, Rodríguez et al., reportaron el efecto anti ensuciamiento y bactericida al adicionar cobre a membranas de osmosis inversa; en este caso, el ensuciamiento disminuyó en un 99%, mientras que el flujo permeado a través de la membrana se incrementó en un 33%, con respecto a la membrana prístina [39]. Por otra parte, Quezada y colaboradores, reportaron una disminución del MBF de osmosis inversa de capa fina, al adicionar un 4% de CuNPs a la disolución polimérica[40]. Misdan y su equipo de trabajo, agregaron CuNPs a matrices poliméricas de polisulfona, con lo cual obtuvieron un incremento en el flujo permeado y la hidrofilicidad de la membrana de nanofiltración [41].

En base a lo anterior, el objetivo de este trabajo es soportar CuNPs, sintetizadas por química verde utilizando ExCs, (CuNPs/ExCs) como agente estabilizante en la superficie de membranas poliméricas de ultrafiltración, por métodos in situ y ex situ, así como determinar el efecto anti ensuciamiento del composito (CuNPs/ExCs-membrana polimérica) obtenido.

2. Metodología

2.1 Materiales y Equipo

El polvo de azafrán, marca Carmencita® se adquirió en una tienda departamental local, mientras que los reactivos sulfato de cobre (II) ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$), borohidruro de sodio ($NaBH_4$) y ácido ascórbico (Ac. Asc., $C_6H_8O_6$) son de Sigma-Aldrich, y agua destilada (DI).

Por otra parte, en la caracterización del ExCs, CuNPs y los compositos poliméricos (CuNPs/ExCs-membrana polimérica), se emplearon los siguientes equipos:

ISSN 2594-1925

espectrofotómetro de ultravioleta visible (UV-Vis, 200 nm a 800 nm, resolución 1 nm) Agilent Cary 60 UV-Vis, espectrofotómetro de infrarrojo con transformada de Fourier y reflectancia total atenuada (FTIR/ATR, 4000 a 600 cm^{-1}, 32 barridos, espaciado de 0.482 cm^{-1}) PerkinElmer Spectrum 400 FT-IR/FT-NIR, Difractometro de rayos X (XRD, 2θ de 40° a 80°, paso de 0.022°/s) PANanalytic Aeris difractometer, Análisis termogravimétrico (TGA, 100 °C a 800 °C, rampa de calentamineto de 10 °C/min, y flujo de 100 mL/min O_2) SDT Q600 DSC-TGA, Microscopio electrónico de barrido (SEM, 21 KeV, 3000x, sin recubrimiento) con espectrómetro de energía dispersiva de rayos X (EDS) Vega 3 Tescan.

2.2 Síntesis y caracterización de las CuNPs estabilizadas con ExCs

Inicialmente, se preparó el extracto acuoso de azafrán (ExCs) de la siguiente forma. En un vaso de precipitado se agregaron 10 g de polvo de *Crocus sativus* a 100 mL de DI (100 °C, 15 minutos) con agitación constante; posteriormente, se dejó enfriar, se filtró y se almacenó a 5 °C en un vial ámbar. El ExCs se caracterizó por UV-Vis (200 a 800 nm, y FTIR/ATR.

Por su parte, las CuNPs estabilizadas con ExCs (CuNPs/ExCs) se prepararon a partir de una disolución de $CuSO_4$ (1mM, 50 mL, 80° C) a la cual se le adicionó el ExCs (1%, 50 mL, temperatura ambiente, TA) gota a gota. Posteriormente, se agregó gota a gota Ac. Asc. (1 mM, 50 mL, TA). Después de 3 h de reacción a 80 °C, se dejó enfriar a TA. La mezcla de reacción se centrifugó (4000 rpm, 10 minutos).

El material precipitado se lavó con agua destilada (9 mL x 4, TA) y con etanol (3 mL x 2, TA). Finalmente, las CuNPs/ExCs se almacenaron en un vial ámbar. Las CuNPs/ExCs se caracterizaron por FTIR-ATR, SEM-EDS y XRD.

2.2.1 Análisis cristalográfico de las CuNPs/ExCs

Las características cristalográficas de las CuNPs/ExCs sintetizadas se determinaron con los siguientes parámetros: el espacio interplanar entre átomos (*espacio-d*), el cual fue calculado empleando la ley de Bragg (ecuación 1); y el tamaño promedio del cristalito (*D*), el cual fue calculado con la ecuación de Debye-Scherrer (ecuación 2).

$$2d\ sin\theta = n\lambda \qquad (1)$$

donde $\lambda=0.15418\ nm$ para Cu Ka, *d* es el espacio interplanar entre átomos y, *n* es un factor de integración (en este caso en particular $n=1$).

$$D = \frac{K\,\lambda}{FWHM\ cos\theta} \qquad (2)$$

donde la constante numérica *K* (0.89), el ancho del pico a la mitad de la altura máxima *FWHM*, el ángulo de difracción θ, y el tamaño promedio del cristalito *D*.

2.3 Síntesis de los compositos de CuNPs/ExCs-membranas poliméricas (CuNPs/ExCs-membrana polimérica).

Los compositos de CuNPs/ExCs soportadas en membranas poliméricas (CuNPs/ExCs-membrana polimérica) se elaboraron por dos métodos diferentes, in situ y ex situ. En ambos casos, los compositos se prepararon por el método de inversión de fases.

Primeramente, se preparó la disolución de colado prístina, la cual consiste en disolver 25 g de acetato de celulosa (39.8% en peso de contenido de acetilo, M_n ~ 30000kDa por cromatografía de permeación en gel) en 100 mL de N-metilpirrolidona (NMP); esta disolución se mantuvo en agitación a TA hasta homogenizarla. Posteriormente, a la disolución se le agregaron 0.6957 g de ácido etilendiaminotetraacético

ISSN 2594-1925

(EDTA) y 4 g de polisulfona (Psf), la mezcla se homogenizó usando ultrasonido (Figura 1).

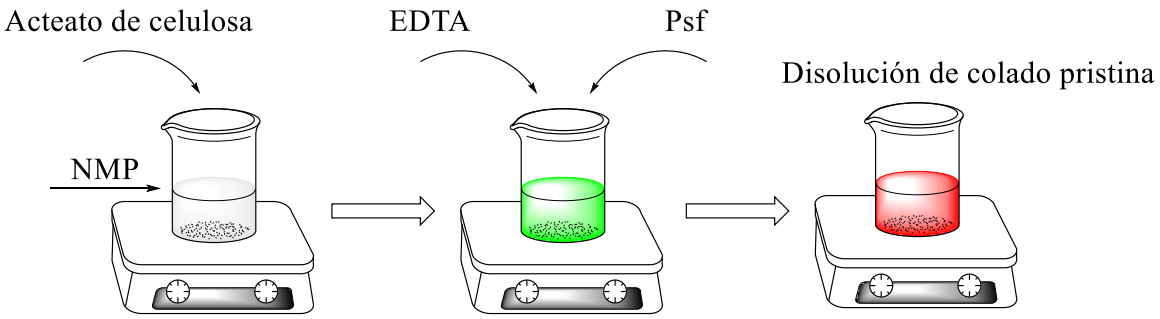


Figura 1. Preparación la disolución de colado pristina utilizada para la elaboración de los compositos de CuNPs/ExCs-membranas poliméricas in situ y ex situ.

2.3.1 Síntesis *in situ* de los compositos de CuNPs/ExCs-membranas poliméricas

A la disolución de colado pristina, se agregó una disolución de $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ (50 mL, 1mM, TA). Una vez homogenizada la disolución de colado se preparó la membrana polimérica por el método de inversión de fases en húmedo. Este método consiste en distribuir uniformemente y con un espesor determinado ($1.778x10^{-4}$ m), la disolución de colado en un soporte, para su posterior inmersión en una disolución acuosa de Ac. Asc. (1 L, 1mM, 4 °C) ó $NaBH_4$ (1L, 1mM, 4 °C) durante 30 min. La membrana inmersa en Ac. Asc. se denominó CuNPs/ExCs-membrana Ac. Asc. (*in situ*), mientras que la inmersa en $NaBH_4$ se denominó CuNPs/ExCs-membrana $NaBH_4$ (*in situ*) (Figura 2). Una vez preparados ambos compositos se almacenaron por separado en bolsas de plástico a TA, hasta su caracterización y uso. Los compositos fueron caracterizados por FTIR-ATR, SEM-EDS y TGA.

2.3.2 Síntesis *ex situ* de los compositos CuNPs/ExCs-membranas poliméricas

Inicialmente, se preparó la membrana polimérica, según la metodología descrita en la sección 2.3.1; con la siguiente modificación, en lugar de adicionar la disolución de $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ (50 mL, 1mM), se agregó 0.5 g de las CuNPs/ExCs previamente sintetizadas según la sección 2.2. Una vez homogenizada la disolución de colado se preparó la membrana polimérica por el método de inversión de fases en húmedo; para lo cual, la mezcla homogénea se distribuyó uniformemente sobre el papel soporte y fue inmersa en agua destilada (1 L, 4 °C). El composito preparado por este método se denominó CuNPs/ExCs-membrana (ex situ) (Esquema 2) y almacenada en una bolsa plástica a TA, para caracterización y posterior uso. Los compositos fueron caracterizados por FTIR-ATR, FE-SEM-EDS y TGA.

ISSN 2594-1925

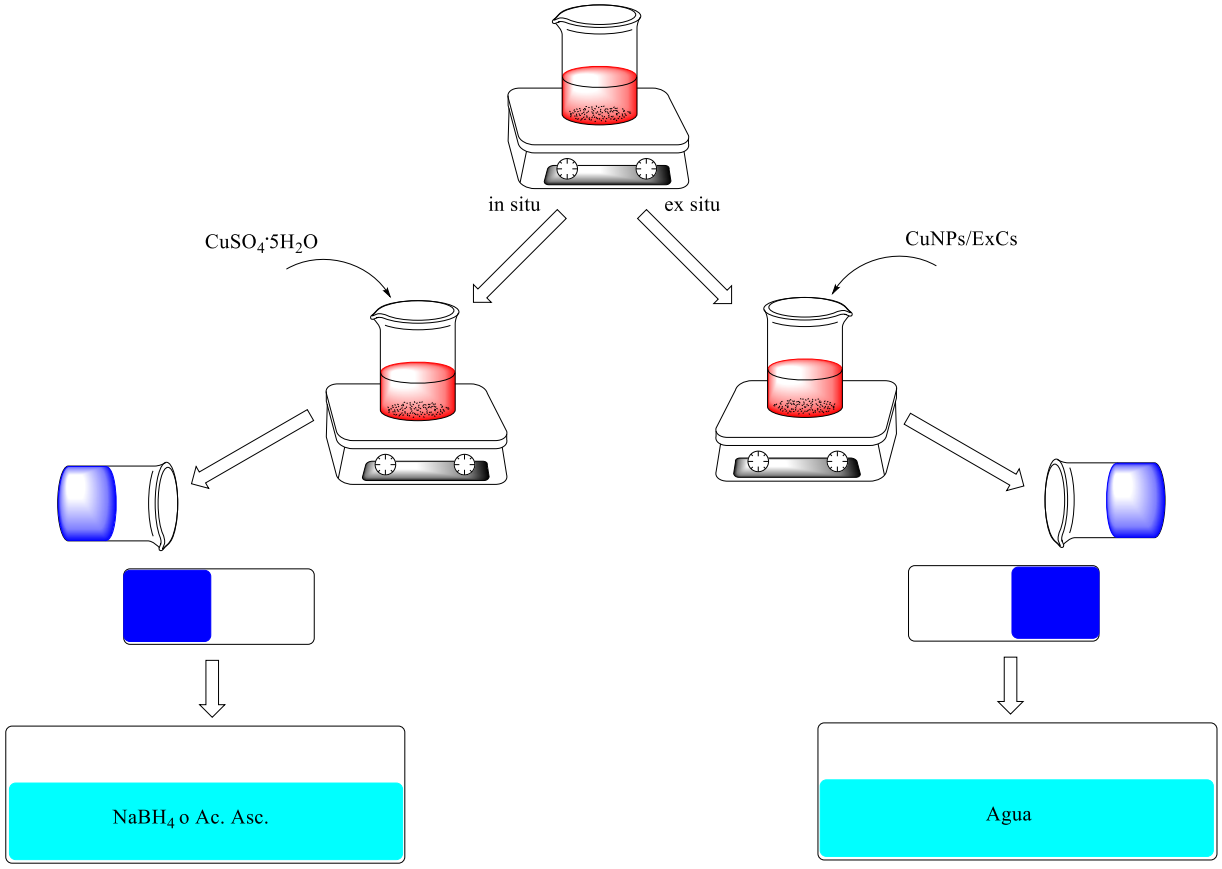


Figura 2. Metodología para la preparación de los compositos *in situ* y *ex situ*.

2.4 Evaluación de la humedad en la membrana

La humedad de los compositos se determinó tomando secciones de 5x2 cm^2, los cuales se secaron con papel absorbente para remover el exceso de agua; subsecuentemente, se calentaron a diferentes temperaturas y se calculó la diferencia de peso entre el material húmedo y el material seco (ecuación 3), hasta obtener peso constante.

$$Pérdida\ de\ humedad\ (\%) = \left(\frac{W_h - W_s}{W_h}\right) x100 \qquad (3)$$

donde W_h es el peso del composito húmedo (g) y W_s es el peso del composito seco (g).

2.5 Determinación de permeabilidad de los compositos y grado de ensuciamiento

Las mediciones de permeación del agua para las membranas dopadas con CuNPs se llevaron a cabo usando agua bidestilada, sin ajustar el pH de la misma y a 25°C. El influente se mantuvo en 2 atm, mientras que del lado permeado se evacuó con ayuda de una bomba de vacío. La caída de presión entre el influente y el permeado se mantuvo en 2 atm. El flujo permeado (mL/s) a través de la membrana se determinó cada 15 minutos; este procedimiento continúo hasta que el flujo se mantuvo constante. El volumen permeado se almacenó en un envase de vidrio para determinar el flujo total. La permeabilidad (m/Pa·s) se determinó mediante (ecuación 4)

$$Permeabilidad = \frac{flujo\ permeado}{(área\ de\ la\ membrana)(presión)} \qquad (4)$$

ISSN 2594-1925

Por otra parte, el grado de ensuciamiento de los compositos, se determinó mediante la diferencia entre el flujo permeado inicial y el flujo posterior a 15 minutos de operación (ecuación 5).

$$\%\ de\ ensuciamiento = \left(1 - \frac{f_f}{f_o}\right) x100 \quad (5)$$

donde f_f y f_o son los flujos (mL/min) después de 15 minutos de operación e inicial, respectivamente.

3. Resultados

A continuación, se presentan y discuten los resultados obtenidos de la síntesis verde de CuNPs empleando un extracto acuoso de *C. sativus* (CuNPs/ExCs), así como la caracterización y aplicación de los compositos in situ y ex situ de CuNPs/ExCs-membrana polimérica.

3.1 Caracterización de las CuNPs/ExCs

El espectro de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR/ATR) del ExCs y de las CuNPs/ExCs, se presenta en la Figura 3. En el caso del espectro FTIR/ATR del ExCs, se observa una banda de estiramiento vibracional a los 3353 cm^{-1}, correspondiente a grupos hidroxilo (O-H) presentes en los compuestos característicos del *C. sativus* (crocetina y crocina). También, se encuentra una banda en los 2927 cm^{-1}, atribuida al estiramiento vibracional de enlace de las cadenas alifáticas (C-H). Además, se presenta una banda en los 1652 cm^{-1} y otra banda en los 1379 cm^{-1}, correspondientes a los estiramientos de enlace C=O y C-O-C, respectivamente. Por último, se observa una banda en los 1077 cm^{-1}, asociada a la flexión del enlace C-O-C. Sin embargo, en espectro de las CuNPs/ExCs, no se observan las señales de los compuestos fitoquímicos del ExCs, lo cual puede atribuirse a que las NPs están puras y sin recubrimiento orgánico.

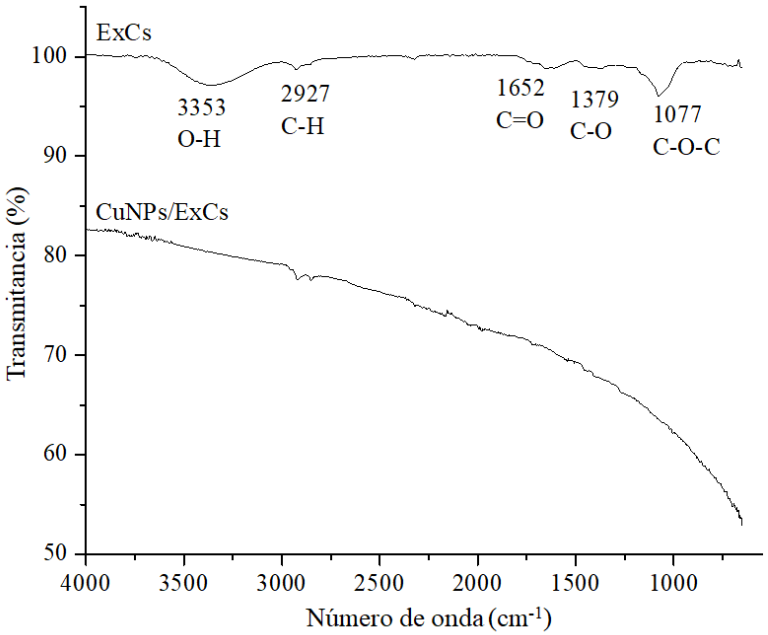


Figura 3. Espectro de FTIR-ATR del ExCs y de las CuNPs/ExCs.

ISSN 2594-1925

El difractograma de rayos X (XRD) de las CuNPs (Figura 4), corresponde a trabajos previamente reportados [3], [7]; lo cual confirma que el proceso de síntesis se llevó a cabo exitosamente. Los resultados del análisis de XRD, tales como el espacio interplanar entre átomos (*espacio-d*), el tamaño promedio del cristalito (*D*), se presentan en la Tabla 1.

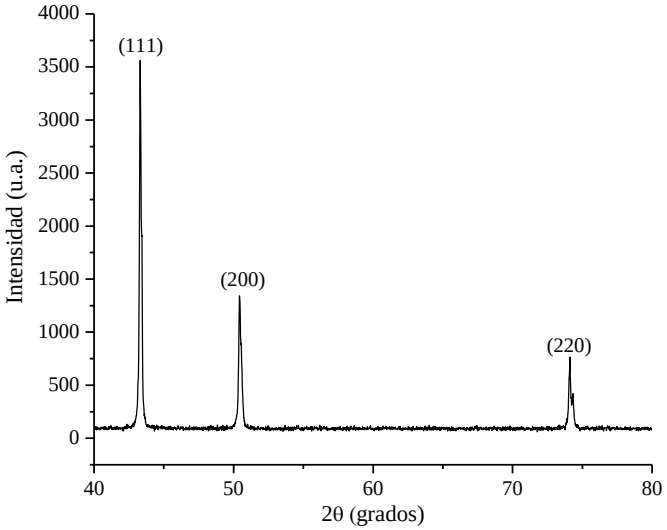


Figura 4. Difractograma de rayos X de las CuNPs/ExCs.

Los resultados del análisis de XRD confirman que las CuNPs sintetizadas tienen una estructura cristalina tipo cúbica de cara centrada, del grupo espacial *Fm3m* y una constante de red (*a*) de 0.3617 nm.

Tabla 1. Resultados de los análisis de XRD de las CuNPs/ExCs.

Pico	**2θ**	**hkl plano**	***Espacio-d, nm***	***D, nm***	***a, nm***
P1	43.32	111	0.2089	37.23	0.3618
P2	50.45	200	0.1808	36.43	0.3616
P3	74.09	220	0.1279	55.05	0.3618

3.2 Caracterización de los compositos de CuNPs/ExCs-membrana polimérica

Los resultados de las caracterizaciones de las membranas poliméricas soportadas con CuNPs por métodos *in situ* y *ex situ*, se discuten acontinuación.

3.2.1 CuNPs/ExCs-membrana poliméricas método: *in situ* y *ex situ.*

Los espectros de FTIR/ATR de los tres compositos sintetizados (Figura 5), son muy similares entre sí, esto se debe a que (1) no hay interacción química entre las CuNPs y los grupos funcionales de los componentes poliméricos de la disolución de colado de las membranas, y (2) los tres compositos se elaboraron utilizando la misma disolución de colado. Por lo anterior, comparando los espectros de FTIR/ATR, se puede observar que las bandas solo sufren ligeros desplazamientos en el número de onda y disminución en la intensidad de las mismas.

En el intervalo de 2968-2970 cm^{-1} aparece una banda de estiramiento vibracional, atribuida a la presencia de los enlaces C-H. Asimismo, se observa la banda de estiramiento vibracional entre 1747 y 1750 cm^{-1}, correspondiente al grupo carbonilo (C=O). La banda en 1586 cm^{-1} se

ISSN 2594-1925

asigna al estiramiento asimétrico del enlace C-O del grupo carboxilato y las bandas que aparecen en el intervalo de 1488-1490 cm^{-1}, se deben al estiramiento del enlace C-O simétrico del mismo grupo carboxilato. Por último, se observa una banda en 1241 cm^{-1}, asociada a los anillos fenólicos presentes en los compuestos poliméricos de la disolución de colado de las membranas.

Por otra parte, con el objetivo de demostrar la presencia de las CuNPs en la superficie de la membrana polimérica, se realizó el mapeo superficial de las mismas empleando la técnica de microscopía electrónica de barrido (SEM) acoplado a espectroscopia de rayos X de energía dispersiva (EDS).

A continuación, se presentan los resultados obtenidos por la caracterización de SEM-EDS de las membranas preparadas por métodos in situ y ex situ respectivamente. Las micrografías de SEM presentan una vista perpendicular a la superficie de las membranas (Figura 5a y 5d). Los resultados de la caracterización por EDS de la membrana polimérica muestran la presencia de Cu en la superficie del composito, como se muestra en las Figura 5b y 5e. Las Figuras 4c (CuNPs/ExCs-membrana Ac. Asc. in situ) y 4f (CuNPs/ExCs-membrana ex situ) muestran la composición elemental de las membranas poliméricas soportada con CuNPs, los elementos detectados fueron cobre y oxígeno.

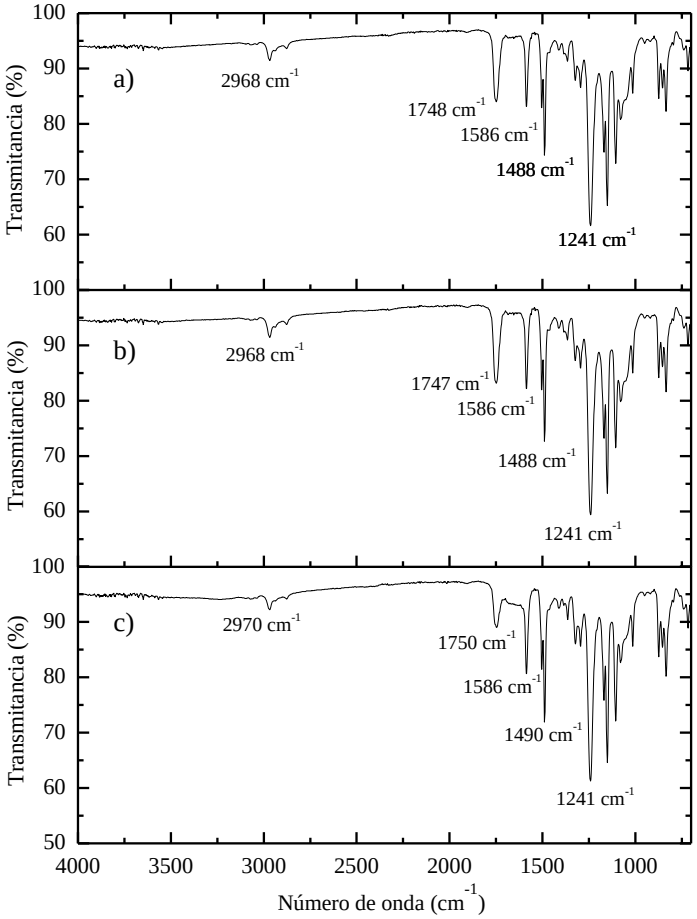


Figura 5. FT-IR de los compositos a) CuNPs/ExCs-membrana $NaBH_4$ (*in situ*); b) CuNPs/ExCs-membrana Ac. Asc (*in situ*); c) CuNPs/ExCs-membrana (*ex situ*).

ISSN 2594-1925

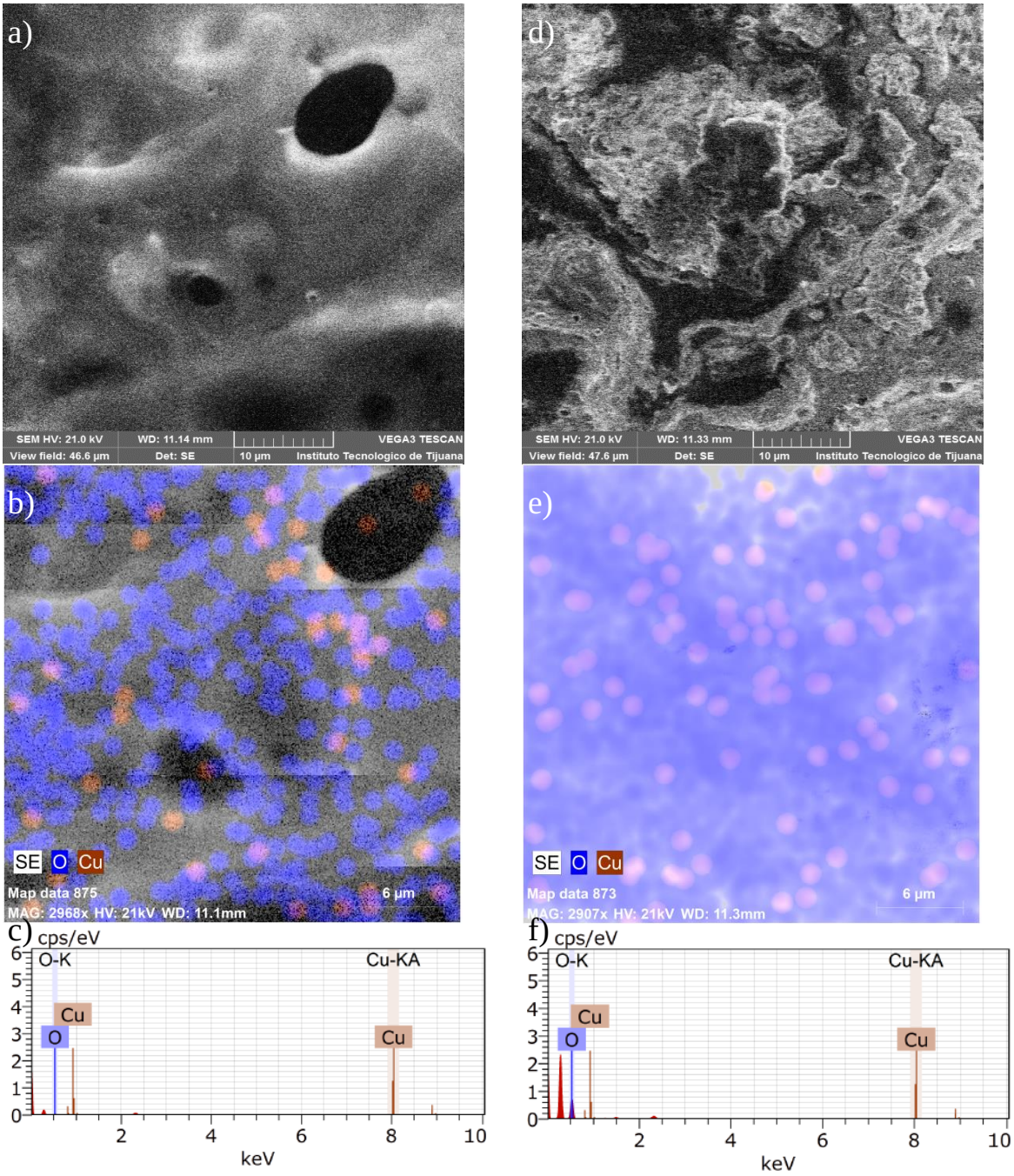


Figura 6. a) Micrografía, b) mapeo y c) EDS composito de CuNPs/ExCs-membrana polimérica Ac. Asc. (in situ). d) Micrografía, e) mapeo y f) EDS composito de CuNPs/ExCs-membrana polimérica (ex situ).

La pérdida de humedad (%) en función de la temperatura (°C) se muestra en la Figura 7. Las membranas poliméricas sintetizadas en este trabajo son de ultrafiltración, por lo tanto son porosas y tienen una determinada cantidad de agua (contenido de humedad) en el interior de sus poros. Los tres compositos se prepararon empleando la misma disolución de colado pristina, por lo tanto, tienen el mismo tipo, la misma cantidad y proporción de polímeros y, por consecuencia, la humedad contenida es la misma para los tres compositos sintetizados (4.14%).

ISSN 2594-1925

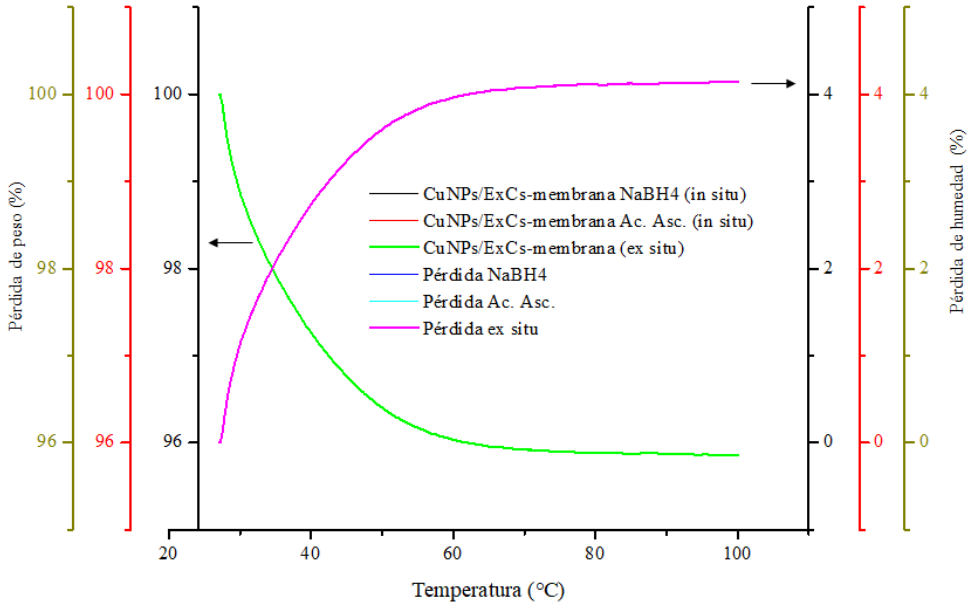


Figura 7. Pérdida de peso (%) y contenido de humedad (%) en función de la temperatura (°C)

Por otra parte, se efectuó el estudio termogravimétrico de los compositos, con el objetivo de cuantificar el contenido de CuNPs presente. Los resultados obtenidos del análisis termogravimétrico de las CuNPs/ExCs-membrana sintetizadas in situ ($NaBH_4$ y Ac. Asc) y ex situ, se muestran en la Figura 8.

El composito que presentó el mayor porcentaje residuo fue la CuNPs/ExCs-membrana $NaBH_4$ (*in situ*), con un 28.6% de residuo, el cual se atribuye a la formación de CuO, durante el proceso de combustión. Por su parte, la membrana composito sintetizada ex situ, presentó el menor contenido de CuO final (25.7%).

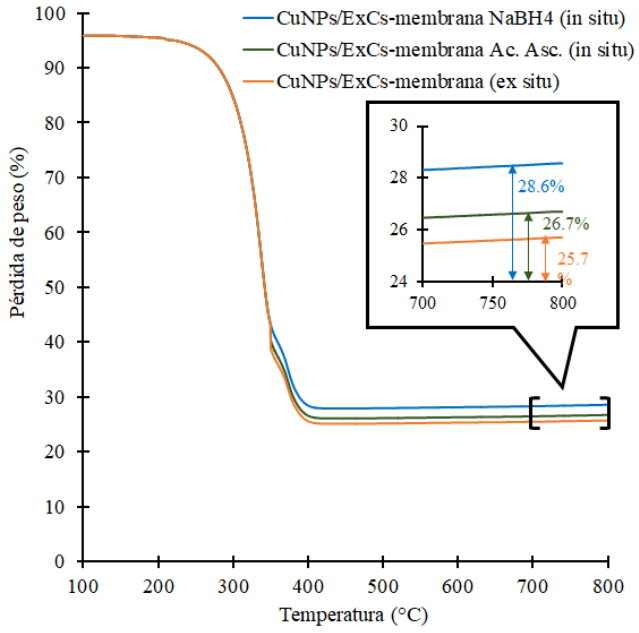


Figura 8. Termograma de los compositos de membranas poliméricas con CuNPs/ExCs.

ISSN 2594-1925

3.2.2 Permeabilidad de los compositos CuNPs/ExCs-membrana polimérica

La presión transmembrana y la temperatura deben permanecer constantes durante la determinación del flujo permeado y la permeabilidad, para evitar la posible dilatación y/o deformación de los poros del composito, ya que afectaría el resultado obtenido.

El composito CuNPs/ExCs-membrana $NaBH_4$ (in situ), presentó el flujo permeado (16.65 mL/s), permeabilidad ($1.14x10^{-8}$ m/Pa·s), y ensuciamiento (28.2%) mayor, en comparación con los otros dos compositos. Lo anterior se debe a que este composito tiene un tamaño de poro mayor (mayor flujo), lo cual permite que las CuNPs/ExCs sintetizadas in situ, ingresen al interior de los poros dejando un menor contenido de las mismas en la superficie; por lo cual disminuye su capacidad de repulsión del material de ensuciamiento.

Por su parte, el composito CuNPs/ExCs-membrana Ac. Asc. (in situ), presentó un flujo de 1.96 mL/s, permeabilidad de $1.94x10^{-9}$ m/Pa·s y un ensuciamiento del 2.89%. El composito CuNPs/ExCs-membrana Ac. Asc. (*in situ*) presentó un ensuciamiento menor, lo cual se debe a que presentan una mejor distribución homogénea de las CuNPs/ExCs en la superficie, por lo cual presentó una menor velocidad de permeado y de ensuciamiento, en comparación CuNPs/ExCs-membrana $NaBH_4$ (*in situ*). En la Figura 9 se presenta el flujo normalizado para los tres compositos, como se puede observar, la CuNPs/ExCs-membrana Ac. Asc. (*in situ*) presentó una pendiente de disminución de flujo menor con comparación con CuNPs/ExCs-membrana $NaBH_4$ (*in situ*) y CuNPs/ExCs-membrana (*ex situ*).

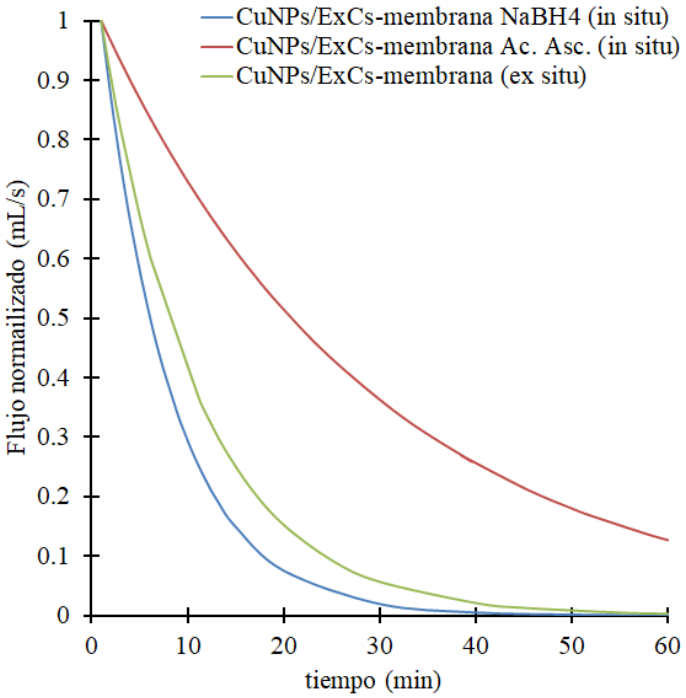


Figura 9. Flujo permeado normalizado de los compositos de CuNPs/ExCs-membrana.

Por otra parte, la cantidad de CuNPs/ExCs adheridas a la superficie de las CuNPs/ExCs-membrana $NaBH_4$ (*in situ*) es menor, en comparación con CuNPs/ExCs-membrana Ac. Asc. (*in situ*); lo anterior se debe a que la cantidad de $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ adicionado a la disolución de

ISSN 2594-1925

colado es la misma para ambos agentes reductores ($NaBH_4$ y Ac. Asc.). Por lo tanto, a mayor porosidad, mayor es la cantidad de CuNPs/ExCs que ingresan al interior de los poros del composito y se depositan en el interior de estos, por lo que habrá una menor la cantidad de CuNPs disponible en la superficie del composito (Figura 10), permitiendo un mayor grado de ensuciamiento.

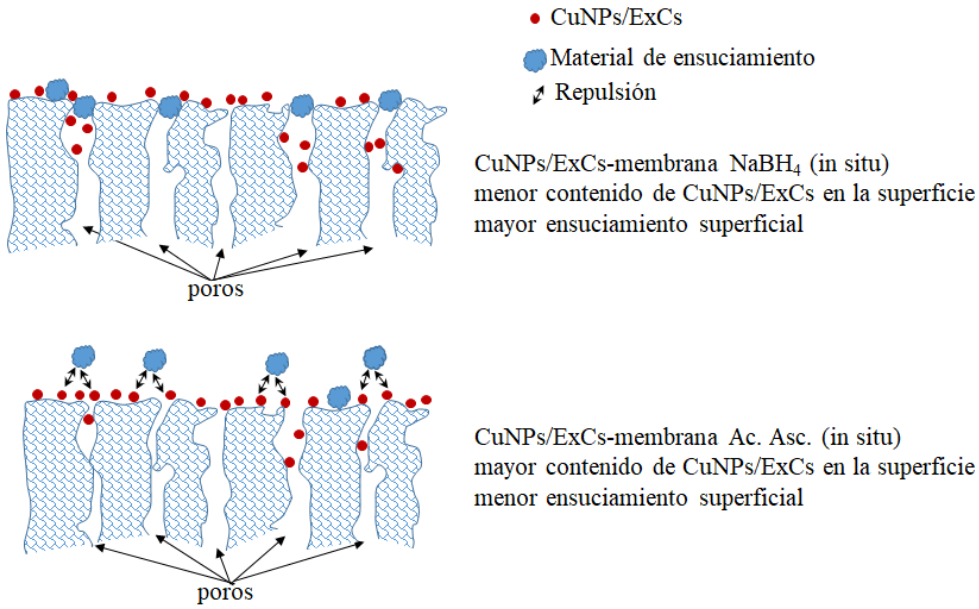


Figura 10. Representación de la permeabilidad y ensuciamiento superficial de los compositos *in situ*.

El composito CuNPs/ExCs-membrana (*ex situ*), presentó un flujo de 5.26 mL/s, una permeabilidad de $3.44x10^{-9}$ m/Pa·s y un ensuciamiento del 8.89%. Los resultados son intermedios con respecto a los dos compositos sintetizados in situ. Lo anterior, representa una ventaja en la síntesis de los compositos, dado que es más fácil sintetizar las CuNPs y posteriormente adicionarlas a la disolución polimérica. Finalmente, en los tres compositos, el flujo alcanzó el estado estacionario después de 90 minutos de iniciado el análisis, en las condiciones experimentales mencionadas.

4. Conclusiones

El extracto de azafrán (ExCs), demostró ser un agente estabilizante efectivo en la síntesis verde de CuNPs. Las CuNPs/ExCs sintetizadas se soportaron exitosamente en membranas poliméricas, tanto por métodos in situ como *ex situ*. Los compositos de CuNPs/ExCs-membrana $NaBH_4$ (*in situ*), presentaron un flujo permeado mayor, debido a que tienen un tamaño de poro mayor. El tamaño de poro mayor permitió que las CuNPs/ExCs ingresaran al interior de los poros y se acumularan en su estructura interna; sin embargo, el contenido de CuNPs/ExCs en la superficie fue menor y por consecuencia tuvo un mayor ensuciamiento superficial. Por otro lado, los compositos de CuNPs/ExCs-membrana Ac. Asc. (*in situ*), presentaron el menor porcentaje de ensuciamiento, debido a que tienen un mayor contenido de CuNPs en la superficie; lo anterior, se debe a que poseen un tamaño de poro menor, por lo que el contenido de CuNPs en el interior de los poros de la membrana es menor.

Por su parte, el método *ex situ*, para la elaboración de los compositos, es recomendable, debido a que se garantiza una distribución homogénea de las CuNPs/ExCs en la superficie y

ISSN 2594-1925

en el interior de la estructura (poros). La síntesis ex situ de las CuNPs permite tener control sobre el tamaño y morfología de las mismas. Sin embargo, los compositos sintetizados ex situ presentaron el menor contenido de CuNPs/ExCs residual.

El uso de este tipo de compositos CuNPs/ExCs-membrana polimérica, puede utilizarse a nivel industrial como un pretratamiento a sistemas de ósmosis inversa (RO), lo cual mejoraría el rendimiento y vida útil de RO, disminuyendo costos de mantenimiento y reemplazo de los mismos.

Finalmente, como trabajo futuro podría modificarse tanto el contenido de CuNPs como la proporción de los polímeros, en la composición de la disolución polimérica de colado, para determinar su efecto en el flujo del permeado y el ensuciamiento de los compositos CuNPs/ExCs-membrana polimérica; así como evaluar su actividad bactericida.

5. Reconocimiento de autoría

Alfonso David Ibarra-Aguilar: metodología, procesamiento de datos y discusión de resultados. *Lucía Z. Flores-López:* conceptualización, administración del proyecto, redacción del borrador original, supervisión, revisión y edición. *Heriberto Espinoza-Gómez:* procesamiento de datos, discusión de resultados, redacción del borrador original, supervisión, revisión y edición. *Jonatán Joel Aguirre-Camacho*: procesamiento de datos, discusión de resultados.

Referencias

[1] A. Arya, K. Gupta, T. S. Chundawat, and D. Vaya, “Biogenic synthesis of copper and silver nanoparticles using green alga Botryococcus braunii and its antimicrobial activity,” *Bioinorg. Chem. Appl.*, vol. 2018, no. 1, p. 7879403, January 2018, https://doi.org/10.1155/2018/7879403.

[2] S. J. Ahmadi, M. Outokesh, M. Hosseinpour, and T. Mousavand, “A simple granulation technique for preparing high-porosity nano copper oxide(II) catalyst beads,” *Particuology*, vol. 9, no. 5, pp. 480–485, October 2011, https://doi.org/10.1016/j.partic.2011.02.010.

[3] J. Suárez-Cerda, H. Espinoza-Gómez, G. Alonso-Núñez, I. A. Rivero, Y. Gochi-Ponce, and L. Z. Flores-López, “A green synthesis of copper nanoparticles using native cyclodextrins as stabilizing agents,” *J. Saudi Chem. Soc.*, vol. 21, no. 3, March 2017, https://doi.org/10.1016/j.jscs.2016.10.005.

[4] G. F. Galal, B. T. Abd-Elhalim, K. A. Abou-Taleb, A. A. Haroun, and R. F. Gamal, “Toxicity assessment of green synthesized Cu nanoparticles by cell-free extract of Pseudomonas silesiensis as antitumor cancer and antimicrobial,” *Ann. Agric. Sci.*, vol. 66, no. 1, pp. 8–15, June 2021, https://doi.org/10.1016/j.aoas.2021.01.006.

[5] S. Adewale, A. Kolawole, S. Charles, and D. Felix, “Green chemistry approach towards the synthesis of copper nanoparticles and its potential applications as therapeutic agents and environmental control,” *Curr. Res. Green Sustain. Chem.*, vol. 4, no. July, p. 100176, 2021, https://doi.org/10.1016/j.crgsc.2021.100176.

[6] S. A. Akintelu, A. S. Folorunso, F. A. Folorunso, and A. K. Oyebamiji, “Green synthesis of copper oxide nanoparticles for biomedical application and environmental remediation,” *Heliyon*, vol. 6, no. 7, p. e04508, July 2020, https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2020.e04508.

[7] A. Nieto-Maldonado *et al.*, “Green synthesis of copper nanoparticles using different plant extracts and their antibacterial activity,” *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 10, no. 2, April 2022, https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.107130.

[8] V. Kumar, R. Saha, S. Chatterjee, and V. Mishra, “From traditional to greener alternatives: potential of plant resources as a biotransformation tool in organic synthesis,” *React. Chem. Eng.*, vol. 8, no. 11, pp. 2677–2688,

ISSN 2594-1925

September 2023, https://doi.org/10.1039/D3RE00346A.

[9] I. Jabeen *et al.*, "Green synthesis and biological applications of Peganum harmala mediated copper oxide nanoparticles," *J. Mol. Struct.*, vol. 1325, no. October 2024, p. 140838, 2025, https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2024.140838.

[10] M. Nasrollahzadeh and S. Mohammad Sajadi, "Green synthesis of copper nanoparticles using Ginkgo biloba L. leaf extract and their catalytic activity for the Huisgen [3+2] cycloaddition of azides and alkynes at room temperature," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 457, pp. 141–147, November 2015, https://doi.org/10.1016/j.jcis.2015.07.004.

[11] A. Thirumurugan, P. Aswitha, C. Kiruthika, S. Nagarajan, and A. N. Christy, "Green synthesis of platinum nanoparticles using Azadirachta indica- An eco-friendly approach," *Mater. Lett.*, vol. 170, pp. 175–178, May 2016, https://doi.org/10.1016/j.matlet.2016.02.026.

[12] N. Nagar and V. Devra, "Green synthesis and characterization of copper nanoparticles using Azadirachta indica leaves," *Mater. Chem. Phys.*, vol. 213, pp. 44–51, 2018, https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2018.04.007.

[13] Y. Wei, Z. Fang, L. Zheng, L. Tan, and E. P. Tsang, "Green synthesis of Fe nanoparticles using Citrus maxima peels aqueous extracts," *Mater. Lett.*, vol. 185, no. 9, pp. 384–386, December 2016, https://doi.org/10.1016/j.matlet.2016.09.029.

[14] S. Shende, A. P. Ingle, A. Gade, and M. Rai, "Green synthesis of copper nanoparticles by Citrus medica Linn. (Idilimbu) juice and its antimicrobial activity," *World J. Microbiol. Biotechnol.*, vol. 31, no. 6, pp. 865–873, March 2015, https://doi.org/10.1007/s11274-015-1840-3.

[15] P. Sharma, S. Pant, V. Dave, K. Tak, and V. Sadhu, "Green synthesis and characterization of copper nanoparticles by Tinospora cardifolia to produce nature-friendly copper nano-coated fabric and their antimicrobial evaluation," *J. Microbiol. Methods*, vol. 160, no.1 , pp. 107–116, January 2019, https://doi.org/10.1016/j.mimet.2019.03.007.

[16] T. Abu-Izneid *et al.*, "Nutritional and health beneficial properties of saffron (Crocus sativus L): a comprehensive review," *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.*, vol. 62, no. 10, pp. 2683–2706, April 2022, https://doi.org/10.1080/10408398.2020.1857682.

[17] X. Li *et al.*, "Stigma and petals of Crocus sativus L.: Review and comparison of phytochemistry and pharmacology," *Arab. J. Chem.*, p. 104918, August 2023, https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2023.104918.

[18] J. Tian *et al.*, "Geographical origin verification of Crocus sativus L. grown using 'two-segment' cultivation," *Ind. Crops Prod.*, vol. 215, p. 118611, September 2024, https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2024.118611.

[19] B. M. Razavizadeh and S. M. Ziaratnia, "Ultrasound treatment on saffron (Crocus sativus L.) corm: Impact on textural, morphological, and microbial properties and stigma-derived metabolite compositions," *Heliyon*, vol. 10, no. 22, pp. 1–12, November 2024 https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2024.e40548.

[20] M. Anguera-Tejedor *et al.*, "Exploring the therapeutic potential of bioactive compounds from selected plant extracts of Mediterranean diet constituents for cardiovascular diseases: A review of mechanisms of action, clinical evidence, and adverse effects", *Food Biosci.*, vol. 62, p. 105487, December 2024., https://doi.org/10.1016/j.bio.2024.105487.

[21] J. Tan *et al.*, "Extracts from petal of the Crocus sativus (saffron) possesses detoxification effects on acetaminophen induced liver injury by inhibiting hepatocyte apoptosis via regulating Nrf2/HO-1 signaling," *Fitoterapia*, vol. 182, p. 106452, April 2025, https://doi.org/10.1016/j.fitote.2025.106452.

[22] S. Liu, H. Guo, Z. Kong, X. Han, Y. Gao, and Y. Zhang, "Performance improvement and application of copper-based nanomaterials in membrane technology for water treatment : A

ISSN 2594-1925

review," *J. Environ. Manage.*, vol. 370, no. 10, p. 122755, November 2024, https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2024.122755.

[23] A. García *et al.*, "Copper-modified polymeric membranes for water treatment: A comprehensive review," *Membranes (Basel).*, vol. 11, no. 2, January 2021, https://doi.org/10.3390/membranes11020093.

[24] M. Rabbani *et al.*, "Nanocomposite membranes for water separation and purification : Fabrication , modification , and applications," vol. 213, no. 9, pp. 465–499, April 2019, https://doi.org/10.1016/j.seppur.2018.12.050.

[25] A. Hosseinzadeh, J. L. Zhou, A. H. Navidpour, and A. Altaee, "Progress in osmotic membrane bioreactors research: Contaminant removal, microbial community and bioenergy production in wastewater," *Bioresour. Technol.*, vol. 330, p. 124998, June 2021, https://doi.org/10.1016/j.biortech.2021.124998.

[26] F. Saffarimiandoab, B. Yavuzturk, and R. Sengur, "A review on membrane fouling : membrane modification," vol. 216, pp. 47–70, March 2021, https://doi.org/10.5004/dwt.2021.26815.

[27] A. Kim, J. Hak, and R. Patel, "Modification strategies of membranes with enhanced anti-biofouling properties for wastewater treatment : A review," *Bioresour. Technol.*, vol. 345, no. 10, p. 126501, February 2022, https://doi.org/10.1016/j.biortech.2021.126501.

[28] N. M. Chauke, T. S. Munonde, and N. Mketo, "A critical review of the anti-biofouling properties of biogenic-based silver nanoparticles (AgNPs) embedded on polymer membranes for wastewater treatment," *J. Ind. Eng. Chem.*, to be published, https://doi.org/10.1016/j.jiec.2025.02.012.

[29] N. Wang *et al.*, "Application of nanomaterials in antifouling : A review," *Nano Mater. Sci.*, no. 6, pp 672-700, December 2024, doi: 10.1016/j.nanoms.2024.01.009.

[30] A. H. Sadek *et al.*, "Polysulfone-based mixed matrix membranes loaded with a multifunctional hierarchical porous Ag-Cu dendrites@SiO_2 core-shell nanostructure for wastewater treatment," *Process Saf. Environ. Prot.*, vol. 175, pp. 677–691, July 2023, https://doi.org/10.1016/j.psep.2023.05.085.

[31] M. M. Armendáriz-Ontiveros, A. García-García, A. Mai-Prochnow, and G. A. Fimbres Weihs, "Optimal loading of iron nanoparticles on reverse osmosis membrane surface to reduce biofouling," *Desalination*, vol. 540, p. 115997, October 2022, https://doi.org/10.1016/j.desal.2022.115997.

[32] L. Pang *et al.*, "Antibiofouling thin-film nanocomposite membranes for sustainable water purification," *Adv. Sustain. Syst.*, vol. 5, no. 6, p. 2000279, June 2021, https://doi.org/10.1002/adsu.202000279.

[33] M. Armendariz Ontiveros *et al.*, "Anti-biofouling and desalination properties of thin film composite reverse osmosis membranes modified with copper and iron nanoparticles," *Materials*, vol. 12, no. 13. June 2019, https://doi.org/10.3390/ma12132081.

[34] Z. J. Parkerson, T. Le, P. Das, S. N. Mahmoodi, and M. R. Esfahani, "Cu-MOF-polydopamine-incorporated functionalized nanofiltration membranes for water treatment: effect of surficial adhesive modification techniques," *ACS ES&T Water*, vol. 1, no. 2, pp. 430–439, February 2021, https://doi.org/10.1021/acsestwater.0c00173.

[35] K. Szymański *et al.*, "Novel polyethersulfone ultrafiltration membranes modified with Cu/titanate nanotubes," *J. Water Process Eng.*, vol. 33, p. 101098, February 2020, https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2019.101098.

[36] A. El-Gendi, F. A. Samhan, N. Ismail, and L. A. N. El-Dein, "Synergistic role of Ag nanoparticles and Cu nanorods dispersed on graphene on membrane desalination and biofouling," *J. Ind. Eng. Chem.*, vol. 65, pp. 127–136, September 2018, https://doi.org/10.1016/j.jiec.2018.04.021.

[37] M. T. Margarito *et al.*, "Fabrication of polythiourea-copper complex composite

ISSN 2594-1925

membrane and its anti-fouling property," in *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.*, vol. 778, p. 012178, May 2020, https://doi.org/10.1088/1757-899X/778/1/012178.

[38] C. Liu *et al.*, "Electroless deposition of copper nanoparticles integrates polydopamine coating on reverse osmosis membranes for efficient biofouling mitigation," *Water Res.*, vol. 217, p. 118375, June 2022, https://doi.org/10.1016/j.watres.2022.118375.

[39] B. Rodríguez, D. Oztürk, M. Rosales, M. Flores, and A. García, "Antibiofouling thin-film composite membranes (TFC) by in situ formation of Cu-(m-phenylenediamine) oligomer complex," *J. Mater. Sci.*, vol. 53, no. 9, pp. 6325–6338, January 2018, https://doi.org/10.1007/s10853-018-2039-4.

[40] R. Quezada, Y. Quintero, J. C. Salgado, H. Estay, and A. García, "Understanding the phenomenon of copper ions release from copper-modified TFC membranes: A mathematical and experimental methodology using shrinking core model," *Nanomaterials*, vol. 10, no. 6, pp. 1–18, June 2020, https://doi.org/10.3390/nano10061130.

[41] N. Misdan *et al.*, "CuBTC metal organic framework incorporation for enhancing separation and antifouling properties of nanofiltration membrane," *Chem. Eng. Res. Des.*, vol. 148, pp. 227–239, August 2019, https://doi.org/10.1016/j.cherd.2019.06.004.

Derechos de Autor (c) 2025 Alfonso David Ibarra-Aguilar, Lucía Z. Flores-López, Heriberto Espinoza-Gómez, Jonatán Joel Aguirre-Camacho

Este texto está protegido por una licencia Creative Commons 4.0.

Usted es libre para compartir —copiar y redistribuir el material en cualquier medio o formato — y adaptar el documento — remezclar, transformar y crear a partir del material— para cualquier propósito, incluso para fines comerciales, siempre que cumpla la condición de:

Atribución: Usted debe dar crédito a la obra original de manera adecuada, proporcionar un enlace a la licencia, e indicar si se han realizado cambios. Puede hacerlo en cualquier forma razonable, pero no de forma tal que sugiera que tiene el apoyo del licenciante o lo recibe por el uso que hace de la obra.

Resumen de licencia - Texto completo de la licencia

ISSN 2594-1925