



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

**FACULTAD DE QUÍMICA**

**PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE MEMBRANAS DE  
POLI (ALCOHOL VINÍLICO) (PVA) RETICULADAS CON ÁCIDOS  
DICARBOXÍLICOS AROMÁTICOS.**

**TESIS**

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE  
INGENIERA QUÍMICA**

**PRESENTA**

**LILIANA REYES GARCÍA**



**MÉXICO, D.F.**

**2015**



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

**JURADO ASIGNADO:**

**PRESIDENTE:**           **Profesor: Joaquín Palacios Alquisira**

**VOCAL:**               **Profesor: Eduardo Guillermo Ramón Marambio Dennett**

**SECRETARIO:**       **Profesor: Eduardo Vivaldo Lima**

**1er. SUPLENTE:**      **Profesor: José Luis López Cervantes**

**2° SUPLENTE:**       **Profesor: Federico Daniel Sandoval Ibarra**

**SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA: LABORATORIO 108 DE  
FISICOQUÍMICA MACROMOLECULAR, EDIFICIO D, FACULTAD DE QUÍMICA**

**ASESOR DEL TEMA:**

---

**DR. JOAQUÍN PALACIOS ALQUISIRA**

**SUSTENTANTE:**

---

**LILIANA REYES GARCÍA**

## Tabla de Contenido

### Resumen

<b>Introducción</b>	<b>1</b>
<b>Objetivo General</b>	<b>2</b>
<b>Objetivo Específicos</b>	<b>2</b>
<b>Hipótesis</b>	<b>2</b>
<b>1. Marco teórico y antecedentes</b>	<b>4</b>
<b>1.1 Proceso de Pervaporación</b>	<b>4</b>
1.1.1 Operación	4
1.1.2 Selección de la Membrana	5
1.1.3 Mecanismo de Transporte	8
1.1.4 Aplicaciones	10
1.1.5 Polímeros empleados en deshidratación de alcoholes.	13
<b>1.2 Poli (alcohol vinílico)</b>	<b>14</b>
1.2.1 Manufactura	14
1.2.2 Propiedades Físicas	16
<b>1.3 Reticulación</b>	<b>17</b>
1.3.1 Efecto de la reticulación en las propiedades	18
1.3.2 Reacciones para reticulación de PVA	20
<b>1.4 Microondas</b>	<b>25</b>
1.4.1 Naturaleza de las microondas	25
1.4.2 Mecanismo de calentamiento	26
1.4.3 Reticulación de PVA mediante microondas.	27
<b>2. Metodología experimental</b>	<b>30</b>
<b>2.1 Descripción general</b>	<b>30</b>
<b>2.2 Reactivos y disolvente</b>	<b>31</b>
<b>2.3 Preparación de membranas</b>	<b>32</b>
<b>2.4 Reticulación</b>	<b>33</b>
2.4.1 Calentamiento convencional	33
2.4.2 Tratamiento con microondas	33
2.4.3 Reacciones de reticulación	33
<b>2.5 Enfoque de química verde</b>	<b>35</b>
<b>2.6 Caracterización de Membranas</b>	<b>36</b>
2.6.1 Cinética de hinchamiento	36

2.6.2 FTIR	37
2.6.3 Calorimetría Diferencial de barrido	37
2.6.4 Densidad de las membranas	37
2.6.5 Solubilidad y prueba de extractables	38
2.6.6 Pérdida de masa	39
2.6.7 Microscopía electrónica de barrido	39
<b>3. Resultados y discusión</b>	<b>40</b>
<b>3.1 Membranas reticuladas por tratamiento térmico</b>	<b>40</b>
3.1.1 Formulación	40
3.1.2 Apariencia de las membranas	41
3.1.3 Caracterización FTIR	43
3.1.4 Pruebas de hinchamiento	54
3.1.5 Análisis Térmico	62
3.1.6 Densidad	67
3.1.7 Solubilidad y prueba de extractables	68
3.1.8 Cálculo del grado de reticulación	70
<b>3.2 Membranas reticuladas mediante microondas</b>	<b>73</b>
3.2.1 Apariencia	73
3.2.2 Pruebas de hinchamiento.	74
3.2.3 Análisis FTIR	79
<b>3.3 Morfología de las membranas</b>	<b>81</b>
<b>4. Conclusiones</b>	<b>87</b>
<b>5. Referencias</b>	<b>89</b>
<b>Apéndice A. Propiedades físicas y químicas del poli (alcohol vinílico)</b>	<b>94</b>
<b>Apéndice B. Espectros FTIR de los ácidos dicarboxílicos empleados como agentes reticulantes.</b>	<b>95</b>

## Resumen

En este trabajo de investigación se prepararon y caracterizaron membranas de poli (alcohol vinílico) (PVA) reticulado con la visión de que estas membranas puedan ser empleadas en el proceso de pervaporación para la deshidratación de alcoholes.

Con el objetivo de disminuir el hinchamiento del PVA, se emplearon cuatro ácidos dicarboxílicos aromáticos como agentes reticulantes: 4,4-Oxibis (ácido benzoico), 2,5-Ácido furandicarboxílico, Ácido bifenil-4,4'-dicarboxílico y ácido tereftálico.

Para efectuar la reticulación del PVA fueron empleadas y comparadas dos técnicas: el tratamiento térmico y el uso de microondas. Mediante el uso de microondas se ha pretendido reducir el tiempo de reacción y de esta manera reducir el consumo energético.

Las membranas resultantes fueron caracterizadas mediante las siguientes técnicas:

- Espectroscopía de Infrarrojo con Transformada de Fourier (FTIR)
- Calorimetría diferencial de barrido (DSC)
- Microscopía electrónica de barrido (SEM)
- Pruebas de hinchamiento
- Pruebas de solubilidad
- Determinación de densidad

Un análisis comparativo entre una membrana de PVA virgen y las membranas resultantes de las dos técnicas de reticulación, permitió identificar la influencia de la estructura química de los agentes reticulantes, del tiempo y potencia de reacción (en el caso de las microondas) y del tipo de calentamiento (convencional o dieléctrico) en las características de las membranas.

## Introducción

Una preocupación por implementar procesos en la industria química que no requieran de un alto consumo energético, ha llevado a considerar los procesos de separación por medio de membranas, como una alternativa útil debido a que además de un menor consumo de energía presentan ventajas tales como una alta selectividad, un diseño compacto y costos moderados.

La pervaporación es un tipo de proceso de separación por membranas que resulta adecuado para separar mezclas líquidas de compuestos que forman azeótropos, que presentan puntos cercanos de ebullición o que son sensibles al calor. La deshidratación de alcoholes y otros disolventes orgánicos como la acetona, el etilenglicol y el tetrahidrofurano, son ejemplos conocidos de este proceso. La pervaporación rara vez es utilizada como proceso único de separación puesto que tiene que competir con los procesos de infraestructura existente (destilación, extracción líquido-líquido, adsorción y stripping). Sin embargo los procesos híbridos que combinan la pervaporación con una de estas técnicas de separación tradicionales o con un reactor químico se están volviendo cada vez más frecuentes en la industria (Jonquières, 2002; Lipnizki, 1999). De esta manera la adición de la pervaporación permite la obtención de un rendimiento superior y la optimización del proceso (Chapman et al., 2008).

En las membranas empleadas en pervaporación se efectúa el transporte selectivo de alguno de los componentes de una mezcla debido a las diferencias en solubilidad, carga, afinidad o estructura química de los componentes. El Poli (alcohol vinílico) ha sido el polímero empleado con mayor frecuencia en membranas comerciales y en investigaciones para la deshidratación de alcoholes por pervaporación, ya que presenta buena estabilidad térmica, química y mecánica. Sin embargo debido a su carácter hidrofílico, las membranas de este material se hinchan con facilidad, disminuyendo así la efectividad del proceso. Debido a esto, múltiples investigaciones han centrado su atención en la modificación del PVA para disminuir su naturaleza hidrofílica.

## **Objetivo General**

Preparar y caracterizar membranas de poli (alcohol vinílico) reticuladas con diferentes ácidos dicarboxílicos aromáticos para disminuir el grado de hinchamiento con la visión de que estas membranas puedan emplearse en la separación de mezclas de agua-alcohol.

## **Objetivo Específicos**

- Emplear como agentes reticulantes a los reactivos: ácido 2,5-furandicarboxílico, 4,4-Oxibis (ácido benzoico), ácido bifenil-4,4'-dicarboxílico, y ácido tereftálico.
- Comparar el tratamiento térmico convencional con un tratamiento por medio de microondas para efectuar la misma reacción de reticulación.
- Observar la influencia de la concentración de reticulante, el tiempo de reacción y la potencia del equipo de microondas en las características de las membranas.
- Caracterizar a las membranas mediante análisis de Espectroscopía de Infrarrojo con Transformada de Fourier (FTIR), Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC), Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y la determinación del grado de hinchamiento.
- Realizar un análisis comparativo de las propiedades de las membranas que contienen a los diferentes agentes reticulantes y el poli (alcohol vinílico) sin reticular.

## **Hipótesis**

La reticulación del PVA con ácidos dicarboxílicos aromáticos ocasionará el consumo de los grupos hidroxilo del polímero, lo cual a su vez promoverá la disminución de la hidrofiliidad de las membranas y del grado de hinchamiento. Se obtendrán membranas con mayor estabilidad térmica debido a la formación de una estructura de red y la adición de anillos aromáticos que brindaran mayor

rigidez a la cadena polimérica. Además, es posible que empleando microondas se obtengan membranas con las mismas características que las membranas reticuladas mediante calentamiento convencional, empleando tiempos de reacción menores que permitan un ahorro energético.

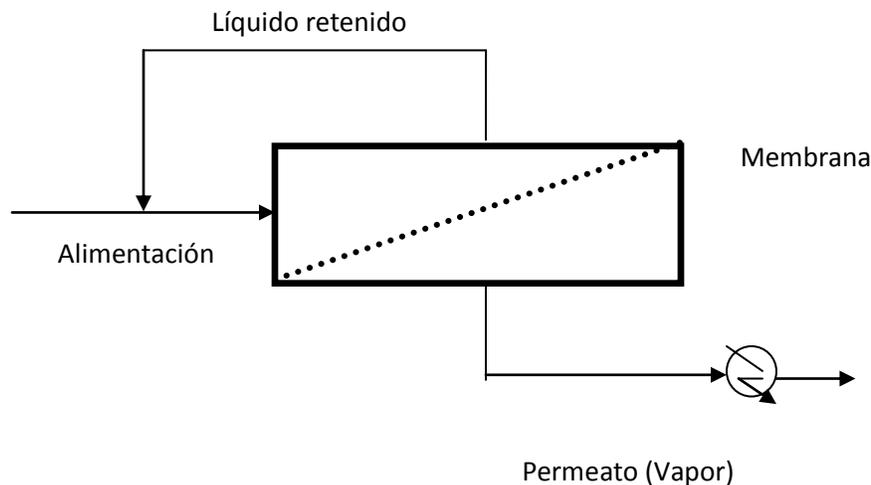
## 1. Marco teórico y antecedentes

### 1.1 Proceso de Pervaporación

#### 1.1.1 Operación

La pervaporación es un proceso de separación que emplea membranas y que implica la vaporización parcial de una mezcla líquida a través de una membrana, separando así una fase líquida (**retentato**) y una fase vapor (**permeato**) por medio de una transferencia de masa selectiva (Mulder, 1996).

La membrana es una barrera física que tiene la capacidad de transportar un componente de una mezcla de manera preferente debido a diferencias en las propiedades físicas y / o químicas entre la membrana y los componentes que permean.



*Figura 1.1 Esquema general del proceso de pervaporación*

La pervaporación es el único proceso de separación a través de membranas donde se presenta una transición de fase (Mulder, 1996). Generalmente la mezcla a separar se alimenta a una temperatura cercana a la temperatura de saturación lo que significa que se tiene que suministrar calor para evaporar una fracción de la mezcla; sin embargo, el consumo de calor latente es inferior al requerido en destilación.

La fuerza impulsora para la transferencia de materia a través de la membrana es un gradiente de potencial químico causado por una diferencia de presiones de vapor entre la disolución de alimentación y el vapor permeado. Esta diferencia de presiones se puede establecer mediante una bomba de vacío o mediante la condensación del vapor permeado, la cual crea un vacío parcial (Baker, 2004).

De esta manera el vapor obtenido como permeato que es rico en el componente que permea, se condensa para posteriores tratamientos; mientras, el líquido retenido se enriquece en el otro componente y puede ser realimentado o utilizado en otro proceso (Winston Ho y Sirkar, 1992). El proceso de pervaporación se usa comúnmente para remover el componente que se encuentra en menor proporción en la mezcla (contaminante), por ejemplo, en el caso donde se tiene una mezcla con etanol al 96 % y agua al 4 % en masa, el agua es retirada por medio de la pervaporación, obteniéndose así etanol de alta pureza.

### 1.1.2 Selección de la Membrana

Las membranas sintéticas pueden clasificarse en **orgánicas** (poliméricas) e **inorgánicas** (cerámicas, metálicas). También pueden clasificarse de acuerdo a su morfología, ya que ésta determina el mecanismo de separación y por lo tanto la aplicación. De tal manera que podemos encontrar **membranas porosas** (empleadas en micro y ultrafiltración) y **membranas densas** (empleadas en separación de gases) (Mulder, 1996; Carretier et al., 2010).

En las membranas porosas, el tamaño y la distribución de tamaño de poro, determinan cuáles partículas son retenidas y cuáles pasarán a través de la membrana. En contraste, las **membranas densas** son capaces de separar moléculas de aproximadamente el mismo tamaño entre sí, pues la separación se efectúa por las diferencias de solubilidad y difusividad (Mulder, 1996). Esto significa que las propiedades intrínsecas del material polimérico determinan el rendimiento de separación.

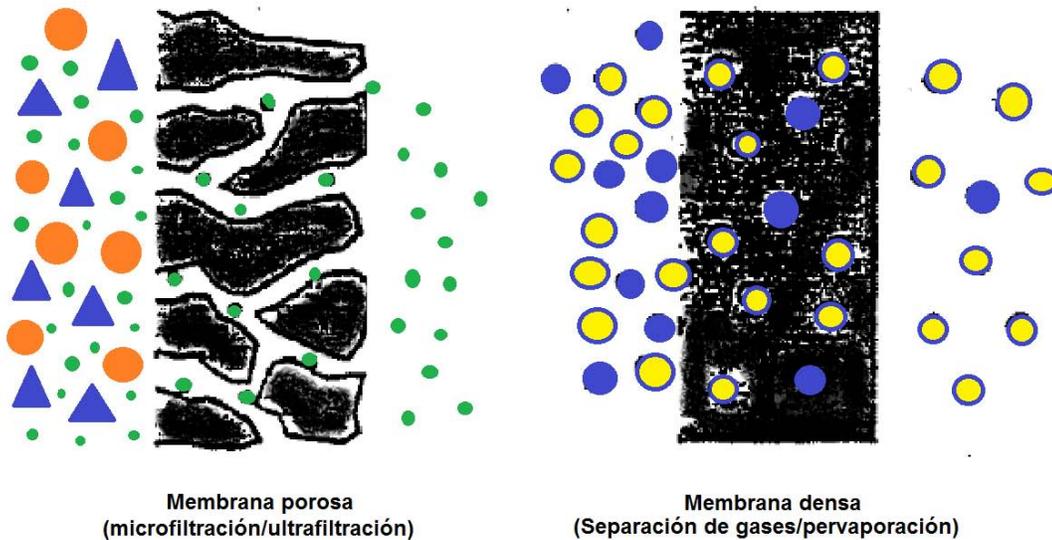


Figura 1.2 Membrana porosa y membrana densa (Mulder, 1996).

En pervaporación las membranas empleadas son densas y pueden ser orgánicas o inorgánicas. El éxito de la pervaporación reside en la elección de la membrana y para evaluar el rendimiento o eficiencia de una membrana se consideran dos parámetros: su **selectividad** y el **flux de permeación** ( $\text{kg}/\text{m}^2\text{h}$ ).

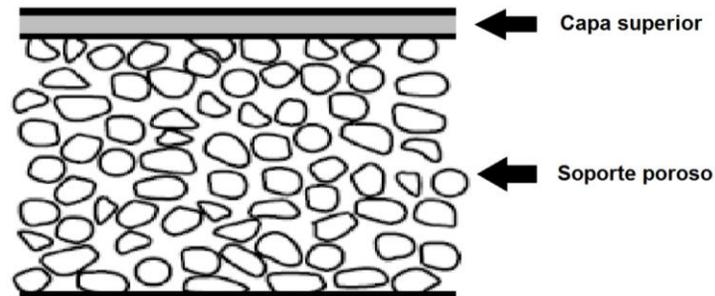
La **selectividad** de una membrana hacia mezclas de gases y mezclas de líquidos orgánicos se expresa habitualmente en términos del **factor de separación** ( $\alpha$ ). Para una mezcla que consiste de los componentes A y B, donde el componente A permea selectivamente la membrana, el factor de selectividad está dado por:

$$\alpha = \frac{y_A/y_B}{x_A/x_B}$$

Donde  $y_A$  y  $y_B$  son las concentraciones de los componentes A y B en el permeato y  $x_A$  y  $x_B$  son las concentraciones de los componentes en la alimentación, de esta manera un alto valor de  $\alpha$  ofrece mayor grado de eficiencia en la separación de la membrana.

Uno de los grandes avances para favorecer las aplicaciones industriales fue el desarrollo de **membranas asimétricas**, las cuales están conformadas por una capa densa de bajo espesor apoyada en una capa porosa más gruesa. Estas

membranas combinan la alta selectividad de una membrana densa con la alta tasa de permeación de una membrana porosa (Mulder, 1996). Las membranas asimétricas pueden estar conformadas de un mismo material o pueden ser **membranas compuestas**, en las que la capa superior e inferior se originan a partir de diferentes materiales poliméricos (Mulder, 1996).



*Figura 1.3 Membrana asimétrica*

El **material de una membrana** se selecciona para que existan interacciones entre la membrana y los componentes de la mezcla a separar tales como las interacciones dipolo-dipolo, ión-dipolo o puentes de hidrógeno. De tal manera que las interacciones y la estructura intramolecular del material proporcionen una sorción y difusión selectiva de las moléculas de permeato a través de la membrana.

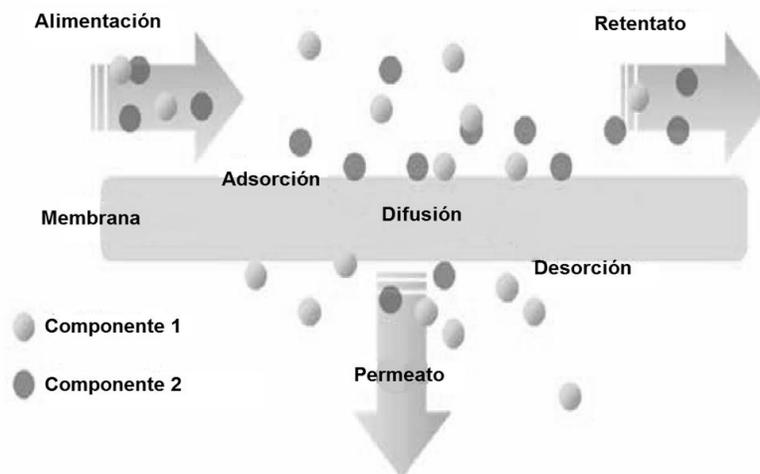
En el caso donde hay una baja concentración de agua que tiene que ser separada de un disolvente, se utilizan a menudo las **membranas hidrófilas**, ya que permiten que el agua penetre preferencialmente, produciendo así un permeato con un alto contenido de agua y la deshidratación del disolvente en el retenido.

Otro aspecto importante a considerar en la elección de una membrana es su grado de hinchamiento. El **hinchamiento de la membrana** durante la pervaporación afecta el rendimiento y la efectividad del proceso. Cuando la membrana se hincha, las cadenas del polímero se separan provocando un incremento en el volumen libre en la membrana, esto deriva en un incremento en el flujo a través de ella con una disminución de la selectividad, puesto que es más fácil que las moléculas más grandes pasen a través de la membrana.

### 1.1.3 Mecanismo de Transporte

Como se mencionó anteriormente la separación en el proceso de pervaporación se logra por diferencias de solubilidad y/o difusividad, de tal manera que el transporte a través de membranas no porosas puede ser descrito por el de **mecanismo solución-difusión** que consiste en lo siguiente:

- 1) Adsorción selectiva de los componentes de la alimentación en la membrana.
- 2) Difusión selectiva a través de la membrana.
- 3) Desorción del permeato.



*Figura 1.4 Mecanismo Solución-Difusión a través de una membrana densa (Chung y Wang, 2012).*

La adsorción y difusión en el polímero representan las etapas limitantes en el transporte de los componentes y son altamente dependientes de la composición.

En el transporte a través de la membrana, puede presentarse un **efecto de acoplamiento** (*coupling effect*), que se refiere a la intensa interacción entre las moléculas que componen la mezcla y que afecta de manera considerable la adsorción y la difusión a través de la membrana. Otro fenómeno que puede presentarse es el **efecto de hinchamiento** ocasionado por la interacción entre los componentes a separar y el material de la membrana, el cual generalmente

provoca la destrucción de la estructura compacta de las cadenas del polímero y reduce la capacidad de permeación selectiva (Guo et al.,2006)

En este apartado no se explicarán a detalle las ecuaciones que describen el transporte de materia en la membrana. Se pretende más bien explicar la influencia de las interacciones que se presentan entre la membrana y los componentes de mezclas de alcoholes en el transporte. Con esta finalidad se ha retomado el trabajo realizado por Van Baelen et al. (2005), quienes estudiaron la influencia del **peso molecular y la polaridad** en los flujos de permeación realizando experimentos de pervaporación con mezclas de agua-alcohol (metanol, etanol e isopropanol) y de agua-ácido acético empleando la membrana comercial Pervap 2201 de Sulzer.

Analizando el flux parcial de cada uno de los alcoholes, se observó que el etanol y el isopropanol tienen un comportamiento de permeación similar, mientras que el metanol muestra un comportamiento diferente debido a su alta polaridad, compitiendo así con la adsorción de agua. El metanol es relativamente más grande y menos polar que el agua, sin embargo, cuando hay un exceso de metanol en la alimentación, hay un aumento de la competencia por los lugares de adsorción, lo que resulta en una menor permeabilidad al agua y por lo tanto un bajo factor de separación (Burshe et al., 1997).

Por otro lado, se comparó el comportamiento del isopropanol con el del ácido acético, ya que ambos tienen aproximadamente el mismo peso molecular. Se observó que el flujo parcial de ácido acético es más alto que el flujo parcial del alcohol, puesto que el ácido acético contiene un grupo carbonilo, con una alta capacidad de formar puentes de hidrógeno con los grupos -OH del PVA . El comportamiento de las mezclas de ácido acético-agua muestra semejanzas con las mezclas de metanol-agua, sugiriendo que la polaridad y el grupo funcional de los diferentes componentes de la alimentación son más importantes que el tamaño molecular.

Por lo tanto, el artículo de Van Baelen et al. (2005) sugiere la distinción de dos mecanismos de transporte, el primer mecanismo es dominante para las moléculas pequeñas y/o polares, como el agua, el metanol y el ácido acético; y se caracteriza por la competencia para ocupar los lugares de adsorción y por una relación directa entre la permeación de un componente y su concentración en la alimentación. El segundo mecanismo se presenta en moléculas más grandes y menos polares (como el etanol y el IPA). La velocidad de transporte es proporcional al volumen libre de la membrana, y por lo tanto al hinchamiento de la membrana. En otras palabras, estos componentes no son lo suficientemente polares para absorberse de forma independiente en la membrana y solo se pueden absorber si hay una cantidad suficiente de agua.

#### **1.1.4 Aplicaciones**

El proceso de pervaporación tiene ventajas significativas en sistemas con azeótropos, ya que la destilación tradicional sólo es capaz de recuperar los disolventes puros con el uso de agentes de arrastre, que luego deben ser eliminados utilizando una etapa de separación adicional (Chapman et al., 2008). En contraste, en la pervaporación el vapor de un componente es selectivamente transferido a través de la membrana basándose en la polaridad y no en la diferencia de volatilidad (Baker, 2004), por lo que las limitaciones termodinámicas no son un obstáculo.

Actualmente la principal aplicación de la pervaporación es la deshidratación de disolventes orgánicos (**membranas hidrofílicas**) aunque también se ha empleado en el tratamiento de efluentes de agua para la eliminación de contaminantes orgánicos (**membranas organofílicas**) y en la separación de mezclas de compuestos orgánicos (**membranas organoselectivas**) como una alternativa a la destilación, sin embargo, esta tecnología aun se encuentra en desarrollo (Jonquières et al., 2002).

Las actuales instalaciones de pervaporación en su mayoría están destinadas a la deshidratación de etanol e isopropanol (Jonquières et al., 2002). El ejemplo más

común es la producción de etanol anhidro para la industria farmacéutica debido a que esta tecnología evita la contaminación de etanol por especies tóxicas como normalmente se había encontrado en el proceso de destilación azeotrópica.

La pervaporación para la deshidratación de alcoholes y su acoplamiento con procesos de destilación en sistemas híbridos ha sido estudiada en numerosos artículos, sin embargo, algunas investigaciones han centrado su atención en la deshidratación de otros disolventes como el tetrahidrofurano, acetona y etilenglicol.

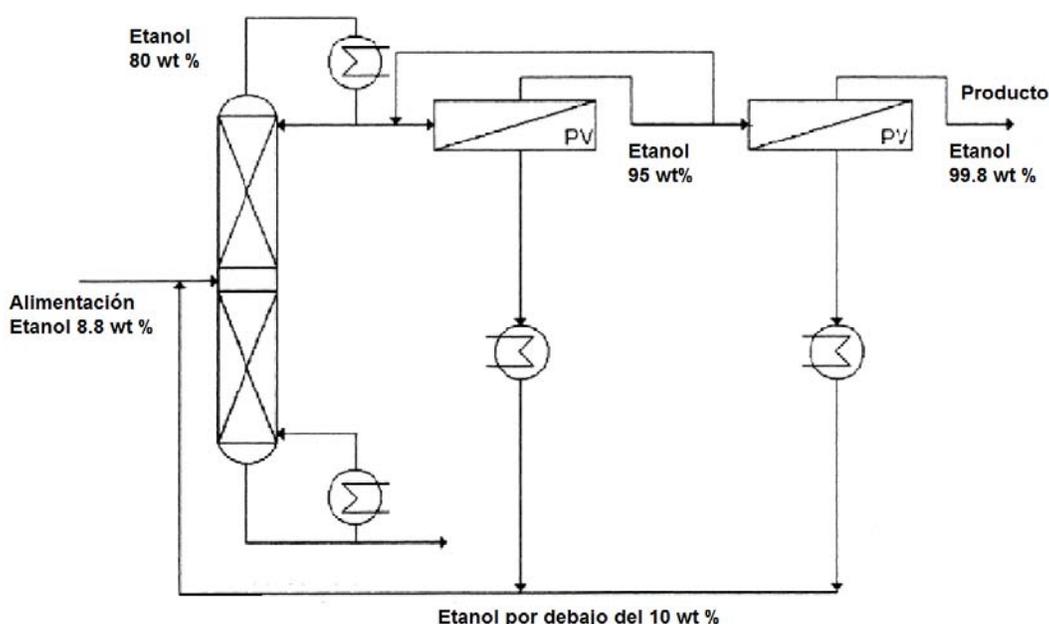


Figura 1.5 Purificación de etanol mediante sistema híbrido destilación-pervaporación (Lipnizki et al., 1999).

Otra aplicación industrial de la pervaporación ha sido el proceso híbrido combinando un reactor químico con un sistema de pervaporación con la finalidad de desplazar un equilibrio químico y aumentar la productividad, por ejemplo, en reacciones de esterificación donde el equilibrio es desplazado para promover la esterificación mediante una extracción continua del agua (Jonquière et al., 2002; Lipnizki et al., 1999; Mulder, 1996).

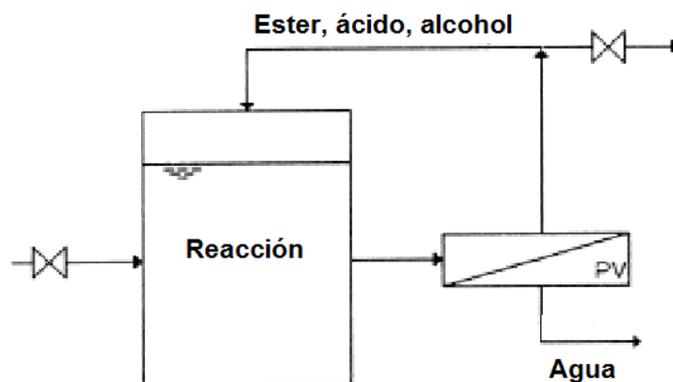


Figura 1.6 Proceso híbrido reactor químico-pervaporación para una reacción de esterificación (Lipnizki et al., 1999).

De acuerdo con un análisis realizado por Jonquières et al. (2002), cerca de un 90% de los sistemas de pervaporación que han sido comercializados fueron producidos por GFT (actualmente Sulzer) y asociados quienes tienen un monopolio casi exclusivo para la industrialización de esta tecnología en todo el mundo.

En los últimos 15 años, varios grupos de investigación han informado resultados prometedores en la separación de mezclas puramente orgánicas que son muy difíciles de tratar por procesos de separación comunes. Por ello la industria petroquímica está considerando estos nuevos procesos de separación como buenos candidatos para llevar a cabo la eliminación de compuestos aromáticos de la gasolina (Jonquières et al., 2002).

Hace unos años GFT y otras instituciones colaboraron para desarrollar membranas que pudieran emplearse en la pervaporación de mezclas de alcohol, éter e hidrocarburos. El objetivo específico era la purificación de ETBE, (Étil Ter-Butil Éter), empleado en Europa como promotor del octanaje para reemplazar a los antiguos derivados de plomo. El nuevo tipo de membranas fue probado a escala piloto en la purificación de ETBE encontrando resultados satisfactorios. Este trabajo permitió la comercialización de la primera membrana organoselectiva que actualmente es comercializada por Sulzer Chemtech para la eliminación de metanol o etanol a partir de mezclas orgánicas (Baker, 2004; Jonquières et al., 2002; Lipnizki et al., 1999).

### 1.1.5 Polímeros empleados en deshidratación de alcoholes.

Varios polímeros han sido empleados en la deshidratación de alcoholes por pervaporación y éstos han sido modificados de varias maneras con la finalidad de incrementar el rendimiento de separación. Así, diferentes experimentos se han realizado para encontrar una membrana que ofrezca un flujo adecuado y el factor de separación para un proceso dado. Algunos de estos polímeros son:

- El **quitosano**, el cual ha sido reticulado mediante tratamiento térmico y con agentes reticulantes como el glutaraldehído, además de que se han elaborado membranas compuestas utilizando polisulfona como soporte. Se ha empleado en varios experimentos para la deshidratación de alcoholes principalmente etanol y metanol.
- El **alginato de sodio**, el cual ha sido muy estudiado para su uso en la deshidratación de etanol e isopropanol, ofreciendo prometedores rendimientos pero formando membranas mecánicamente débiles. Se ha reticulado con glutaraldehído aunque se han encontrado resultados más favorables efectuando una reticulación iónica con  $\text{Ca}^{2+}$  o mezclando con PVA reticulado.
- Las **polisulfonas** que ofrecen una excelente resistencia química, mecánica y eléctrica pero que poseen una naturaleza hidrofóbica, por ello el objetivo de las investigaciones ha sido aumentar su hidrofiliidad.
- Las **poliimidias y poliamidas**, que han sido analizadas para la deshidratación de alcoholes empleando membranas compuestas con un soporte de polisulfona y membranas a partir de algunas variedades de Nylon.
- El **poli (alcohol vinílico) (PVA)**, que es el polímero empleado con mayor frecuencia en investigaciones y en membranas comerciales para la deshidratación de alcoholes.

Las características del PVA tales como su naturaleza hidrofílica, alta estabilidad térmica, química y mecánica, además del bajo costo de fabricación, lo convierten en un material atractivo para esta finalidad. Sin embargo, debido a la presencia de gran cantidad de grupos hidroxilo, el PVA no es estable en soluciones acuosas y

tiene que ser modificado por técnicas como la reticulación, la hibridación o el injerto para formar una membrana estable con buenas propiedades mecánicas y permeabilidad selectiva al agua (Bolto, 2009; Guo et al., 2006)

Algunas de las recientes investigaciones que implican membranas de PVA y su aplicación en el proceso de pervaporación se discuten con mayor profundidad en el apartado *1.3 Reticulación del PVA*.

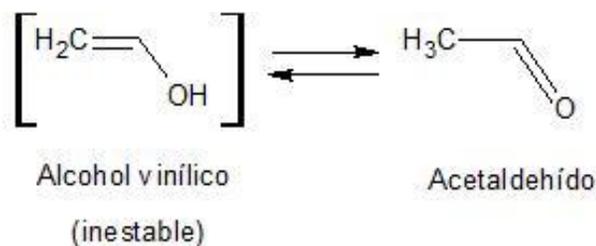
En esta sección se han mencionado los polímeros que se han empleado en la preparación de membranas para la deshidratación de alcoholes por medio de la pervaporación, sin embargo, con este objetivo también se han fabricado **membranas inorgánicas** a partir de materiales cerámicos o zeolitas. Aunque este tipo de membranas resultan más caras y más difíciles de producir a escala industrial, ofrecen ventajas como una mayor resistencia a los disolventes y la capacidad de operar a temperaturas más altas que las membranas poliméricas. También se han preparado membranas poliméricas compuestas que tienen partículas inorgánicas dispersas en su estructura polimérica, llamadas **membranas de matriz mixta** (Chung et al., 2006).

## **1.2 Poli (alcohol vinílico)**

### **1.2.1 Manufactura**

El poli (alcohol vinílico) no es preparado por medio de la polimerización del correspondiente monómero, ya que, el alcohol vinílico es inestable e isomeriza a acetaldehído por migración de un hidrógeno del oxígeno al carbono y el desplazamiento simultáneo del doble enlace (Fieser, 1981). Por lo tanto, el polímero debe prepararse por métodos indirectos.

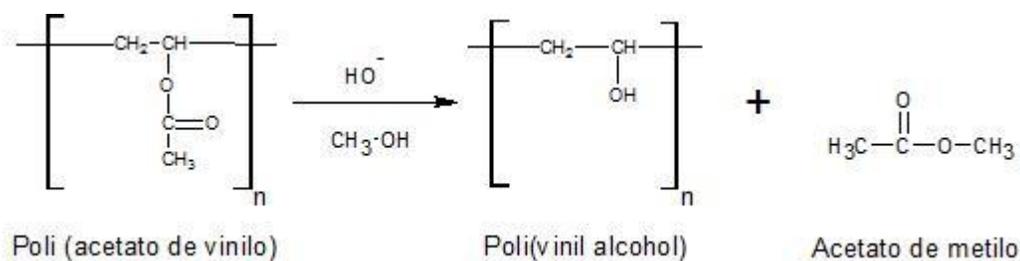
La materia prima que se utiliza en la fabricación del PVA es el acetato de vinilo, el cual es polimerizado vía radicales libres para dar origen al poli (acetato de vinilo) usualmente en una disolución alcohólica (metanol, etanol) (Marten, 2002)



*Figura 1.7 Isomerización del alcohol vinílico.*

El poli (acetato de vinilo) es convertido a poli (alcohol vinílico) por medio de una reacción de transesterificación, que se basa en la sustitución parcial del grupo éster en el acetato de vinilo por el grupo hidroxilo, esta reacción puede ser catalizada por ácidos o bases fuertes tales como ácido sulfúrico, hidróxido de sodio o hidróxido de potasio.

Industrialmente son empleados el proceso continuo y el proceso por lotes para la fabricación de PVA, dominando el proceso continuo. La reacción con un catalizador alcalino es más rápida, por lo que generalmente la transesterificación se realiza en metanol empleando metóxido de sodio como catalizador, teniendo así la formación de PVA y acetato de metilo (Marten, 2002; Ullmann, 1999).



*Figura 1.8 Transesterificación del poli (vinil acetato)*

El contenido de grupos acetato residuales en el PVA, expresado por medio del % de hidrólisis, es controlado por el tiempo de residencia, la concentración de catalizador, la temperatura y aditivos.

### 1.2.2 Propiedades Físicas

Las propiedades del PVA dependen en primera instancia de su masa molecular y del contenido residual de grupos acetato. Los procesos industriales son optimizados para un control preciso de estas dos características. El PVA comercial se clasifica en dos grupos: parcialmente hidrolizado (87-89 %) y totalmente hidrolizado (>98%).

La **temperatura de fusión ( $T_m$ )** y de **transición vítrea ( $T_g$ )** no sólo dependen del contenido y la distribución de los grupos acetato sino también de la tacticidad del polímero y el contenido de agua.

El PVA es soluble en disolventes polares tales como el agua, DMSO, acetamida y glicol. La **solubilidad** en agua depende del grado de polimerización y el % de hidrólisis, de tal manera que el PVA con alto porcentaje de hidrólisis solo es soluble en agua caliente. Los grupos hidroxilo (-OH) en el PVA contribuyen a fuertes interacciones intra e intermoleculares por puentes de hidrógeno que reducen la solubilidad en agua. Así mismo, la resistencia a disolventes orgánicos aumenta con el % de hidrólisis (Marten, 2002).

La **viscosidad** de soluciones acuosas depende del grado de polimerización y el % de hidrólisis, además de la concentración y la temperatura. El PVA totalmente hidrolizado da origen a soluciones más viscosas que el PVA parcialmente hidrolizado con el mismo grado de polimerización (Marten, 2002).

El poli (alcohol vinílico) es reconocido como uno de los pocos polímeros de vinilo que pueden tener alta rapidez de **biodegradación** debido a su naturaleza hidrofílica.

El destino ambiental del PVA se investigó principalmente debido a su gran utilización en la industria textil y del papel, que generan cantidades considerables de aguas residuales que contienen PVA. Recientemente, se informó que 55 especies de microorganismos (incluyendo bacterias, hongos, levaduras y mohos) participan en la degradación del PVA (Chiellini et al., 2003; Leja y Lewandowicz,

2010). Además se han estudiado diversas condiciones ambientales como el compostaje, el entierro en el suelo y medios acuosos que contienen los lodos de diferentes fuentes y microorganismos para evaluar la biodegradación del PVA (Chiellini et al., 2003).

### 1.3 Reticulación

La reticulación es el entrecruzamiento de cadenas poliméricas por medio de enlaces químicos, que da origen a una estructura de red tridimensional (Marten, 2002). La reticulación puede ocurrir durante el proceso de polimerización por el uso de monómeros apropiados y también puede llevarse a cabo después de la polimerización mediante diversas reacciones químicas (Odian, 2004).

Las reacciones de reticulación generalmente son irreversibles, dando origen a polímeros insolubles, con altos puntos de fusión y mecánicamente más resistentes. Una reacción simple de reticulación se presenta en la figura 1.9, ejemplificando un polímero con grupos funcionales A, que bajo las condiciones adecuadas, poseen la capacidad de reaccionar entre sí mismos y formar enlaces A-A.

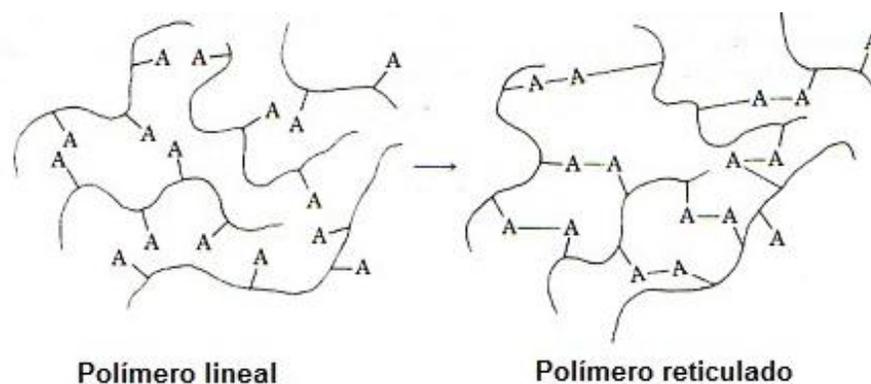


Figura 1.9 Reticulación intra e intermolecular (Marten, 2002).

La reticulación también puede ocurrir mediante el uso de un **agente reticulante**, un compuesto que posea en su estructura dos o más grupos capaces de reaccionar con los grupos funcionales en la cadena del polímero (Marten, 2002).

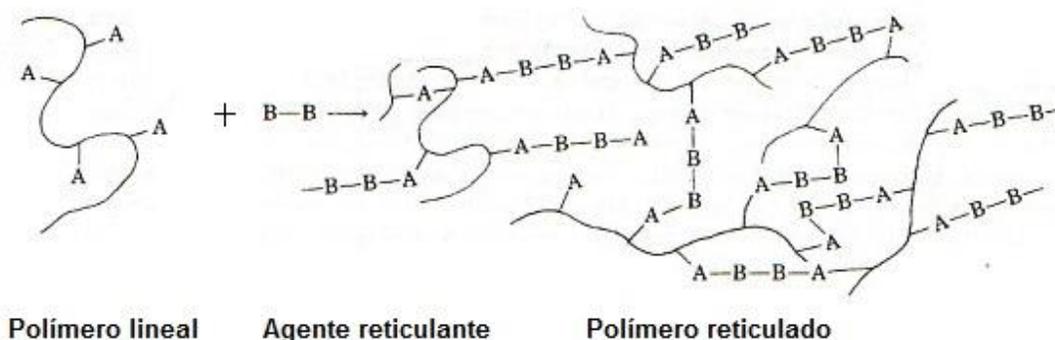


Figura 1.10 Reticulación con un agente reticulante (Marten, 2002).

Dependiendo del método de reticulación y las condiciones específicas empleadas, se puede variar la proporción de entrecruzamientos con la finalidad de obtener polímeros ligeros o altamente reticulados (Odian, 2004).

### 1.3.1 Efecto de la reticulación en las propiedades

Tras la reticulación, un polímero puede presentar cambios en su peso molecular, un incremento en su temperatura de transición vítrea y la mejora de sus propiedades mecánicas.

Además de la permeabilidad, la estabilidad química y térmica de los polímeros y/o membranas también están determinadas por los mismos factores estructurales. Por ello, este apartado se centra en brindar una explicación de la influencia de la estructura química para poder comprender mejor el efecto de la reticulación.

Se define como **temperatura de transición vítrea ( $T_g$ )** a aquella en la que se produce una transición del estado vítreo a un estado viscoelástico. A esta temperatura, la energía térmica es suficiente para superar la restricción en rotación debido a los grupos laterales voluminosos o para superar las interacciones entre las cadenas. En el estado viscoelástico los segmentos pueden girar libremente a lo largo de los principales enlaces de la cadena, lo que implica un alto grado de movilidad de la cadena.

La temperatura de transición vítrea está determinada por la **flexibilidad y la interacción de la cadena** (Mulder, 1996).

La flexibilidad de la cadena está en función de los siguientes aspectos:

- i) Naturaleza de la cadena principal
- ii) Presencia y naturaleza de las cadenas laterales o grupos secundarios.

En los polímeros de vinilo, la **cadena principal** consiste en su totalidad de enlaces C-C y es posible la rotación alrededor de cada enlace, lo que hace que la cadena sea bastante flexible. Sin embargo, cuando la cadena principal está completamente insaturada, es decir, construida de enlaces C=C, la rotación no es posible y se obtiene una cadena muy rígida. En el caso de una cadena que contiene enlaces tanto saturados como insaturados, la rotación alrededor del enlace sencillo C-C sigue siendo posible y esta cadena también es flexible.

Otros elementos, además de carbono, también pueden estar presentes en la cadena principal, tales como el oxígeno (en poliésteres y poliéteres) y el nitrógeno (en las poliamidas), quienes también proporcionan flexibilidad. La introducción de grupos aromáticos en la cadena principal reduce la capacidad de rotación y como consecuencia, estos tipos de polímeros muestran una excelente estabilidad química y térmica.

La flexibilidad de la cadena no está determinada únicamente por los grupos presentes en la cadena principal; la **cadena lateral (o grupos laterales)** también pueden ser muy importantes. Sin embargo, la influencia de la cadena lateral en la temperatura de transición vítrea sólo es apreciable cuando se tiene una cadena principal que es flexible. En el caso de un polímero con una cadena principal rígida, la influencia de los grupos secundarios no es muy considerable.

En los polímeros lineales y ramificados se presentan **interacciones entre las diferentes cadenas** (dipolo-dipolo, fuerzas de dispersión de London, puentes de hidrógeno) que además de su permeabilidad determinan la **crystalinidad del polímero**. En la estructura cristalina algunos polímeros lineales forman una estructura estrictamente ordenada debido a fuertes interacciones intermoleculares. Esta estructura cristalina proporciona mayor resistencia mecánica, mayor dureza y estabilidad térmica comparadas con los polímeros amorfos

Algunos polímeros no son completamente cristalinos, sino que consisten de una fracción amorfa y una fracción cristalina denominándose **polímeros semicristalinos**.

Los polímeros vinílicos atácticos son generalmente demasiado irregulares para permitir la cristalización pero cuando presentan fuertes interacciones moleculares, como puentes de hidrógeno, puede presentarse un arreglo cristalino entre las diferentes cadenas. Así, aunque el poli (alcohol vinílico) es un polímero atáctico, los puentes de hidrógeno permiten que presente una estructura semicristalina.

### **1.3.2 Reacciones para reticulación de PVA**

La alta capacidad de hinchamiento del PVA puede ser contrarrestada por reacciones de reticulación, que implican el consumo de algunos grupos -OH responsables del comportamiento hidrofílico. Todos los compuestos bi, tri o multifuncionales capaces de reaccionar con el grupo hidroxilo pueden ser utilizados como agente de reticulación del PVA.

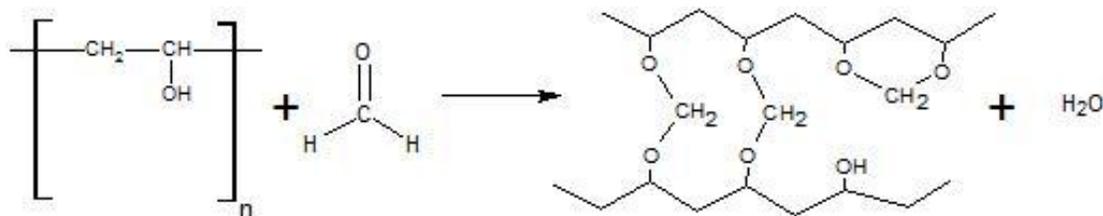
El grado de reticulación tiene una gran influencia en las diferentes propiedades de una membrana polimérica, como la resistencia mecánica y la capacidad de hinchamiento. El grado de reticulación se puede ajustar cambiando la concentración de agente reticulante y/o el tiempo de reacción para lograr un equilibrio conveniente entre hidrofiliidad e hidrofobicidad.

En general, los grupos hidroxilo del PVA reaccionan con los grupos aldehído formando acetales, por esta razón, algunos aldehídos se han empleado en reacciones de reticulación del PVA.

El **glutaraldehído** es el dialdehído que se ha empleado con mayor frecuencia en la reticulación del PVA. Una de las primeras investigaciones en las que se empleó glutaraldehído para la reticulación del PVA es la que realizaron Han et al. (1993) para estudiar los efectos del grado de reticulación en el hinchamiento de la membrana, el ángulo de contacto, la tensión superficial y las características en la pervaporación de una mezcla etanol-agua. Las membranas reticuladas con

glutaraldehído no sólo se han empleado en la purificación de alcoholes, ya que también se han realizado trabajos de investigación para la purificación de ácido acético y etilenglicol. (Guo et al., 2006, Lee y Yeom, 1995).}

A pesar de no ser un dialdehído, el **formaldehído** también ha sido empleado como agente reticulante del PVA, ya que puede formar una estructura de red al reaccionar con los grupos hidroxilo de dos cadenas distintas del polímero (Figura 1.11). En la investigación de Rao et al. (2007) se sintetizaron membranas a partir de la mezcla de PVA y quitosano, estas membranas fueron reticuladas con formaldehído y se emplearon en la deshidratación de isopropanol y tetrahidrofurano. Durmaz et al. (2011) compararon membranas reticuladas con glutaraldehído y formaldehído para la deshidratación de ácido acético y reportaron que las membranas reticuladas con glutaraldehído presentan una mayor selectividad.



*Figura 1.11 Reticulación del PVA con formaldehído*

El **glioxal** es otro dialdehído que se ha empleado para reticular el PVA (Zhang et al., 2010). En una reciente investigación realizada por Park et al. (2015) se prepararon membranas de PVA reticuladas en una primera etapa con **ácido poliacrílico** y posteriormente reticuladas con glioxal, para que reaccionaran los grupos  $-OH$  que no reaccionaron con el ácido poliacrílico. Las membranas resultantes presentaron una importante disminución del grado de hinchamiento en agua al compararse con una membrana reticulada sólo con ácido poliacrílico.

Por medio de una reacción de esterificación, el PVA puede ser reticulado con un **anhídrido de ácido**. Giménez et al. (1997) emplearon anhídrido ftálico y succínico para la reticulación del PVA, formando así copolímeros que contenían en su

estructura grupos carboxilo que podían reaccionar en una etapa adicional con otros compuestos y formar así una red tridimensional.

El PVA también puede ser reticulado por medio de una reacción de esterificación empleando un **ácido dicarboxílico**. El uso de ácidos dicarboxílicos como agentes reticulantes, incrementa la selectividad al agua, ya que los grupos carbonilos y los grupos carboxilos sin reaccionar pueden formar puentes de hidrógeno.

Como se mencionó anteriormente el **ácido poliacrílico (PAA)** también se ha empleado como agente reticulante. Las membranas obtenidas con este agente se han probado en la pervaporación de mezclas metanol- metil tert-butil éter y mezclas de etanol-agua (Lee et al., 1995). En una investigación realizada por Kumeta et al. (2003), se buscó mejorar el grado de reticulación, neutralizando el ácido poliacrílico con hidróxido de sodio de manera previa a la reacción. La reacción se efectuó por medio de un tratamiento térmico y se encontró que bajo las mismas condiciones de tiempo y temperatura, se obtuvo un mayor grado de reticulación con PAA parcialmente neutralizado en comparación con el PAA sin neutralizar. Esto debido a que el tratamiento con calor a una condición de pH bajo aumenta la degradación del grupo hidroxilo del PVA, lo cual provoca una disminución del número de sitios de reticulación por esterificación.

Kim et al. (1998) trabajaron con **ácido sulfosuccínico (SSA)** como agente reticulante empleando un tratamiento térmico e investigaron los efectos del grado de reticulación en la pervaporación de mezclas de agua-alcohol (metanol, etanol e isopropanol). Para esto, prepararon membranas al 3, 5 y 7 % en masa de SSA. La separación de mezclas de agua-metanol no presentó buenos resultados debido a que la membrana absorbe metanol con facilidad a causa de su alta hidrofiliidad por la presencia del grupo  $-\text{SO}_3\text{OH}$  en el agente reticulante. Sin embargo, estas membranas presentaron mejores resultados para la separación de mezclas agua-alcohol isopropílico.

Otro ácido dicarboxílico que ha sido empleado en la reticulación del PVA es el **ácido málico**. Tal como lo reportan Isiklan y Sanli (2005), su investigación la

realizaron con la finalidad de reducir la hidrofiliidad del PVA y emplear las membranas en la pervaporación de una mezcla agua-ácido acético. En esta investigación, se prestó atención en el grado de hinchamiento y en la mejora de la estabilidad térmica, además de realizar un análisis de las condiciones de operación en el proceso de pervaporación con estas membranas.

A partir de estudios en el hinchamiento de membranas reticuladas con **ácido maleico**, Gohil et al. (2005) determinaron que la proporción óptima de reticulante se encontraba entre 30 y 40 % masa respecto al PVA y que las condiciones más favorables para la reticulación por tratamiento térmico eran 140°C durante 90 minutos. En esta investigación también se realizaron pruebas de resistencia química encontrándose que las membranas reticuladas con ácido maleico eran bastante estables en diferentes disolventes polares y no polares, además de que no presentaban pérdida de peso en medios ácidos, sin embargo, mostraban poca resistencia en un medio alcalino. Finalmente, aunque las membranas reticuladas con ácido maleico mostraron una disminución importante en el hinchamiento al contacto con agua fría, estas membranas seguían mostrando un hinchamiento importante al sumergirse en agua caliente.

De manera similar al trabajo anteriormente mencionado, Gohil y Ray, (2009) realizaron un estudio de la reticulación del PVA empleando **ácido oxálico** a varias concentraciones entre 3 y 70% en masa, llevando a cabo la reacción a temperaturas entre 100 y 140 °C y a tiempo entre 20 y 120 minutos. La concentración de agente reticulante y las condiciones óptimas de reacción se evaluaron a través de pruebas de hinchamiento en agua caliente y agua fría.

Rachipudi et al. (2011) retomaron la investigación de Kim et al. (1998) y reticularon membranas de PVA con **ácido sulfoftálico** para la deshidratación del isopropanol. En los experimentos de pervaporación el flujo total y el flujo de agua resultaron prácticamente iguales, lo que sugirió que estas membranas son altamente selectivas al agua.

Heydari et al. (2013) reticularon membranas de PVA empleando **ácido fumárico**, para la separación de mezclas de agua / isopropanol. La reacción de reticulación se llevó a cabo a 150 ° C a tiempos de 10, 30 y 60 min. Se observaron los efectos del tiempo de reacción en las propiedades térmicas y mecánicas de las membranas, además de su rendimiento en el proceso de pervaporación.

De acuerdo con los artículos consultados, hay dos técnicas frecuentes para efectuar la reticulación de membranas de PVA:

La primera técnica consiste en la preparación de membranas de PVA y la preparación de una **disolución con agente reticulante** en la cual son sumergidas las membranas; como ejemplo de esta técnica está el trabajo realizado por Han et al. (1993) quienes prepararon membranas a partir de soluciones en agua con 15% en peso de PVA. Las membranas fueron sumergidas en una solución que contenía glutaraldehído, ácido sulfúrico y sulfato de sodio a 40°C durante 1 hora. Un procedimiento similar fue el que realizaron Guo et al. (2006) donde las membranas de PVA fueron sumergidas en una solución con glutaraldehído, acetona y ácido clorhídrico a 40°C durante 3 horas.

La segunda técnica consiste en mezclar PVA y el agente reticulante en un solo paso, de tal manera que se formen membranas homogéneas que posteriormente son reticuladas mediante un **tratamiento térmico** entre 120°C y 150°C. Esta técnica no emplea catalizador para efectuar la reacción de esterificación e implica que no hay residuos que deben recibir un tratamiento posterior. Los artículos que emplearon ácidos dicarboxílicos como reticulante y que se mencionaron anteriormente, emplean el tratamiento térmico para la reticulación de las membranas y afirman que la reacción de esterificación se lleva a cabo ya que realizaron un análisis FTIR en el que muestran que efectivamente las membranas presenta enlaces éster.

## 1.4 Microondas

### 1.4.1 Naturaleza de las microondas

Las microondas son un tipo de radiación electromagnética que se encuentra entre las frecuencias de 300 MHz a 300 GHz, con longitudes de onda de 1 mm a 1 m, encontrándose así entre las frecuencias de infrarrojo y de radio. Las microondas son empleadas principalmente en las telecomunicaciones y para calentar materiales en la industria, en el hogar o con fines médicos. Para evitar interferencias en las telecomunicaciones, los hornos domésticos y los reactores para síntesis química operan generalmente en la frecuencia de 2.45 GHz, correspondiente a la longitud de onda de 12.25 cm (Bogdal et al., 2003; Kappe y Stadler, 2005)

Las microondas ofrecen una serie de ventajas sobre el calentamiento convencional y esto ha atraído la atención de los químicos, quienes han comenzado a aplicar esta técnica de calentamiento, siendo probablemente la química de polímeros la disciplina donde las microondas se han empleado con mayor frecuencia.

#### Ventajas de las microondas

- El calentamiento es selectivo y homogéneo.
- El calor se genera desde el interior del cuerpo del material.
- Calentamiento sin contacto, lo cual evita que se genere un sobrecalentamiento de las superficies de los materiales.
- Rápida puesta en marcha y fácil de detener lo cual implica un mejor control del proceso.
- Reducción del tiempo de reacción y mayores rendimientos.
- Menor espacio requerido para la instalación.
- Puede ser empleado en un proceso por lotes o de manera continua.

### 1.4.2 Mecanismo de calentamiento

Cuando un objeto se expone a las microondas, éstas pueden ser reflejadas por su superficie (si se trata de metales, grafito, etc.), pueden penetrar en el material sin absorción (en el caso de buenos aislantes como el cuarzo), o pueden ser absorbidas por el material (dieléctricos). Así, el calentamiento en hornos de microondas se basa en la capacidad de algunos líquidos y sólidos para absorber y transformar la energía electromagnética en calor (Bogdal et al., 2003)

Las microondas consisten de un campo eléctrico y de un campo magnético. El componente eléctrico causa calentamiento por dos mecanismos: **polarización dipolar y conducción iónica.**

En la polarización dipolar las moléculas polares intentan alinearse a medida que el campo eléctrico oscila. Una sustancia debe poseer un momento dipolar para generar calor cuando es irradiada por microondas. Mientras el campo eléctrico oscila, el dipolo se reordena para alinearse con el campo eléctrico causando fricción molecular y colisiones, que dan lugar a calentamiento dieléctrico, de tal manera que la energía eléctrica se convierte en energía cinética que se libera en forma de calor.

La conducción iónica se presenta cuando hay especies iónicas libres en una disolución. El campo eléctrico genera un movimiento iónico mediante el cual las especies intentan orientarse al cambio del campo eléctrico de la radiación por microondas, y entonces se produce un calentamiento.

La capacidad de una sustancia específica para convertir la energía electromagnética en calor a una frecuencia y temperatura dadas, se determina por el factor llamado tangente de pérdidas  $\delta$ :

$$\tan \delta = \frac{\epsilon''}{\epsilon'}$$

Donde  $\epsilon'$  es la constante dieléctrica y  $\epsilon''$  es la pérdida dieléctrica. La pérdida dieléctrica cuantifica la eficiencia con la cual se genera calor a partir de la radiación electromagnética, mientras que la constante dieléctrica, proporciona una idea de la habilidad de una molécula para ser polarizada por un campo eléctrico. En reacciones químicas se requiere de un disolvente con un alto valor tan  $\delta$  para que la absorción sea eficiente y por consiguiente, se genere un calentamiento rápido.

*Tabla 1.1 Constante dieléctrica  $\epsilon'$ , pérdida dieléctrica  $\epsilon''$ , tan  $\delta$  para distintos disolventes (Leadbeater, 2010).*

Disolvente	$\epsilon'$	$\epsilon''$	Tan $\delta$
Etanol	24.3	22.9	0.941
DMSO	45.0	37.1	0.825
DMF	37.7	6.07	0.161
Agua	80.4	9.89	0.123
Acetonitrilo	37.5	2.32	0.062
Acetato de etilo	6.0	0.354	0.059
THF	7.4	0.348	0.047
Diclorometano	9.1	0.382	0.042
Tolueno	2.4	0.096	0.040
Hexano	1.9	0.038	0.020

El método más simple para la realización de reacciones asistidas por microondas implica la irradiación de los reactivos en un recipiente abierto con un disolvente polar y con alto punto de ebullición, aunque también se han efectuado reacciones con reflujo o presurizadas. Asimismo se han efectuado reacciones en ausencia de disolvente donde la principal ventaja es la disminución del riesgo de explosión si se trabaja en un recipiente cerrado además de que los disolventes con alto punto de ebullición son difíciles de retirar (Loupy, 2004).

#### **1.4.3 Reticulación de PVA mediante microondas.**

Existen pocos trabajos reportados en la literatura sobre la reticulación del PVA empleando microondas, uno de ellos es el que realizaron Petrova et al. (2005), en el que compararon el calentamiento por convección y la irradiación con

microondas para llevar a cabo la reticulación de películas de PVA. En este trabajo no se emplea un agente reticulante ya que los autores estudian la reticulación del PVA entre sí mismo por la formación de enlaces éter. Entre las conclusiones que se obtienen de este artículo, se consideran de importancia para este proyecto las siguientes:

- *La temperatura que alcanza la película después de aplicar microondas depende de su espesor.* Entre mayor sea el espesor de la película mayor será la temperatura que alcance. El intercambio de calor con el alrededor afecta en mayor proporción al perfil de temperaturas de una película delgada.
- *El grado de reticulación en el PVA es mayor cuando se irradia con microondas comparado con el calentamiento por convección.*
- *El contenido de dobles enlaces C=C en las muestras, es menor en las muestras reticuladas con microondas en comparación con las reticuladas mediante calentamiento convencional debido a que las reacciones de eterificación que implican grupos hidroxilo son más favorecidas tras la irradiación con microondas.*

Empleando calentamiento convencional, el PVA tiende a deshidratarse y a formar enlaces éter entre 100 y 150° C. Si se calienta a temperaturas entre 150 y 220 °C se forman dobles enlaces C=C que causan una coloración oscura o café en el polímero. En contraste al emplear microondas, una temperatura por debajo de 120°C es óptima para reticular el PVA por medio de enlaces éter.

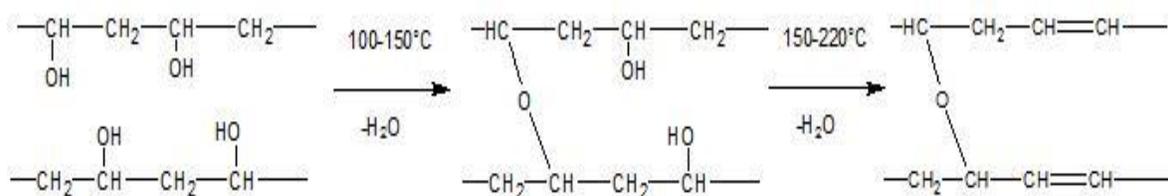


Figura 1.12 Reticulación del PVA mediante calentamiento convencional

Cuando se irradia con microondas, no es posible el movimiento de una molécula de PVA, sólo es factible la vibración de un segmento de la macromolécula pues el campo electromagnético provoca principalmente la rotación y vibración de grupos

polares. Debido a esto, aumenta la probabilidad de deshidratación principalmente a través de la reacción intermolecular de los grupos hidroxilo (Petrova et al., 2005).

En el calentamiento por convección, tanto los grupos metileno como los grupos hidroxilo participan en la deshidratación, aunque el proceso que involucra grupos metileno es más notable a temperaturas mayores de 150°C, cuando se presenta un color oscuro en el polímero (Petrova et al., 2005).

Otro trabajo en el que se han estudiado los efectos de las microondas en el PVA es el que realizaron Bernal et al. (2013) para estudiar su posible degradación. En este estudio se disolvió PVA en etilenglicol debido a su alto valor de  $\tan \delta$  (1,350 a 2,45 GHz) y alto punto de ebullición (196-198 °C). El PVA se sometió a radiación con microondas en un horno con frecuencia de 2,45 GHz y potencia de 700 W, durante tiempos desde 4 hasta 60 minutos.

Respecto a la deshidratación del PVA, los resultados coinciden con los obtenidos por Petrova et al. (2005) pues se identificaron bajas concentraciones de dobles enlaces C=C, predominando la reticulación por medio de enlaces éter.

Generalmente, el progreso de la degradación del PVA por medio de calentamiento convencional se observa con la aparición de una coloración amarilla que se intensifica hasta alcanzar un tono marrón debido a la formación de dobles enlaces C=C (polieno). En las soluciones PVA-etilenglicol sólo se observó la coloración amarilla, de tal manera que las microondas no son una opción para la degradación del PVA, pero lo son para una deshidratación selectiva mediante la formación de enlaces éter y probablemente para la formación de enlaces éster al introducir un agente reticulante, cuyo objetivo es el que persigue este proyecto.

## 2. Metodología experimental

### 2.1 Descripción general

La metodología experimental que se siguió para cumplir con los objetivos de este trabajo se dividió en dos etapas.

En la **primera etapa** se efectuó la reticulación del PVA con los cuatro ácidos dicarboxílicos mediante **calentamiento convencional**. Para seleccionar las condiciones de reacción, se compararon los espectros de infrarrojo de las membranas reticuladas a:

- 1) 120 °C durante 1 hora.
- 2) 130 °C durante 2 horas.

Los resultados mostraron que hay un mayor consumo de grupos –OH a 130°C durante 2 horas, por lo que estas condiciones de reacción se consideraron más favorables para efectuar la reticulación.

Las membranas obtenidas fueron caracterizadas y se compararon con una membrana de PVA sin reticular. En ésta etapa también se observó **el efecto de la concentración de reticulante** sobre el grado de hinchamiento, empleando concentraciones de 10, 20 y 30 % en masa para cada ácido dicarboxílico.

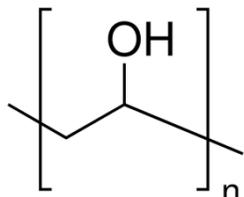
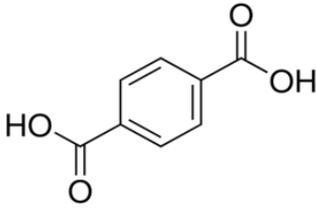
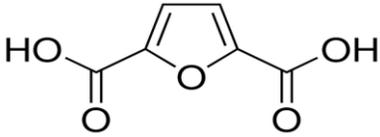
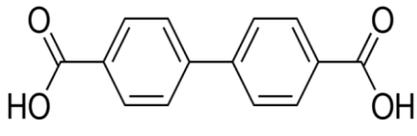
En la **segunda etapa** se efectuó la reticulación de membranas mediante microondas, para esto se seleccionó el agente reticulante que mostró mejores resultados en la primera etapa, de tal manera que se trabajó con membranas de PVA y ácido tereftálico al 10 % en masa en todos los experimentos. Para observar la **influencia de la potencia y el tiempo de reacción** se utilizaron tres potencias, 100, 200 y 300 Watts y tiempos de reacción entre 1 y 10 minutos para cada potencia.

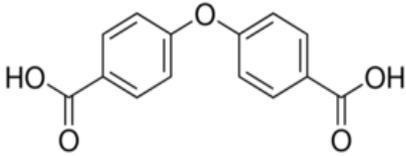
A continuación se presentan las características de los reactivos empleados y la descripción a detalle de la preparación, reticulación y caracterización de las membranas.

## 2.2 Reactivos y disolvente

En las tablas 2.1 y 2.2 se muestran las propiedades físicas, químicas y toxicológicas de los reactivos y del disolvente, respectivamente.

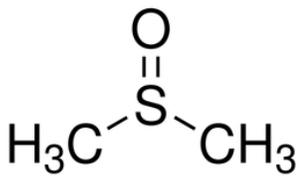
Tabla 2.1 Propiedades de los reactivos empleados

Nombre	Proveedor	Propiedades	Toxicidad
 <p><b>Poli (alcohol vinílico)</b></p>	Sigma Aldrich	$M_w = 89,000-98,000$ g/mol Masa molar del monómero: 44 g/mol Tg: 85 °C % de hidrólisis: 99-100 Punto de fusión: 200 °C Densidad 1.269 g/cm <sup>3</sup>	*DL <sub>50</sub> Oral (rata) > 20,000 mg/kg
 <p><b>Ácido tereftálico</b> C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>O<sub>4</sub></p>	Sigma Aldrich	Peso molecular: 166.13 g/mol Punto de Fusión: 250-260 °C Punto de sublimación: 270-280°C Pureza: 98% Densidad :1.58 g/cm <sup>3</sup> Soluble en DMSO	*DL <sub>50</sub> Oral > 15,380 mg/kg *DL <sub>50</sub> Cutáneo >2,000 mg/kg **CL <sub>50</sub> Inhalación 2 h > 2.02 mg/l
 <p><b>Ácido 2,5-furandicarboxílico</b> C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>O<sub>5</sub></p>	Sigma Aldrich	Peso molecular : 156.09 g/mol Punto de fusión: >200 °C Punto de sublimación: 230°C Pureza:97% Densidad:1.604 g/ml Soluble en: DMSO, cloroformo y metanol	Sin datos disponibles
 <p><b>Ácido bifenil-4,4'-dicarboxílico</b> C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub></p>	Sigma Aldrich	Peso molecular : 242.23 g/mol Punto de fusión: 320 °C Punto de sublimación: 480°C Pureza 97% Densidad: 1.347 g/cm <sup>3</sup>	*DL <sub>50</sub> Intraperitoneal (ratón) 500 mg/kg

 <p><b>4,4'-Oxibis(ácido benzoico)</b> C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub></p>	Sigma Aldrich	Peso molecular : 258.23 g/mol Punto de fusión: 329-332 °C Punto de sublimación: 360 °C Pureza: 99 % Densidad: 1.395g/cm <sup>3</sup> Insoluble en agua	Sin datos disponibles
---	------------------	--	-----------------------

\*DL<sub>50</sub>: Dosis letal media. \*\* CL<sub>50</sub>: Concentración letal media

Tabla 2.2 Propiedades del disolvente empleado

Nombre	Proveedor	Propiedades	Toxicidad
 <p><b>Dimetil Sulfóxido (DMSO)</b> (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO</p>	J. T. Baker	Peso Molecular: 78.13 g mol Pureza: 99-100% Punto de ebullición: 189°C Densidad 1.1 g/mL	*DL <sub>50</sub> (Rata): 14,500 mg/kg ** CL <sub>50</sub> (rata): Inhalación -4 h- 40250 ppm *DL <sub>50</sub> (conejo) Cutáneo > 5,000 mg/kg

\*DL<sub>50</sub>: Dosis letal media. \*\* CL<sub>50</sub>: Concentración letal media

### 2.3 Preparación de membranas

Para la preparación de las membranas se disolvieron 0.5 g de PVA y concentraciones específicas de reticulante (10, 20 y 30 % en masa respecto al PVA) en 4 ml de DMSO dentro de un matraz Erlenmeyer de 25 ml. Esta solución fue calentada en un baño de aceite a 90 °C durante 3 horas con agitación continua para obtener una mezcla homogénea y una buena integración de los reactivos.

En el caso de las membranas reticuladas por calentamiento convencional, la mezcla fue vertida sobre una placa de vidrio y debido a que el DMSO es poco volátil, fue necesario introducir la placa dentro de una estufa a 50 °C durante 24 h para evaporar el disolvente. Transcurrido este tiempo, la película formada fue desprendida de la base de vidrio y reticulada en una estufa eléctrica.

Para las membranas reticuladas por microondas, la mezcla de PVA y reticulante se colocó en cajas de Petri. Se observó que al exponer esta mezcla a la irradiación de las microondas, las películas que se obtenían estaban muy arrugadas o se formaba una película poco uniforme con agujeros en algunas zonas. Debido a esto, la mezcla permaneció a 50 °C durante 5 horas, lo cual permitió la formación de la película y una ligera evaporación del disolvente. Transcurrido este tiempo, las membranas fueron reticuladas en el horno de microondas y posteriormente, estas permanecieron a 50 °C durante 24 horas para la evaporación del disolvente restante.

## **2.4 Reticulación**

### **2.4.1 Calentamiento convencional**

Para la reticulación por calentamiento convencional, las membranas se colocaron en una estufa con temperatura de 130 °C durante 2 horas. Después del tiempo de reacción, se permitió el enfriamiento de las membranas dentro de la estufa y éstas fueron guardadas para su posterior caracterización.

### **2.4.2 Tratamiento con microondas**

Dentro del horno de microondas (horno multimodal modelo MS-0747C marca LG), cada membrana se colocó en una caja de Petri acompañada de un vaso con aceite para absorber las microondas que no eran absorbidas por la muestra a reticular. Se emplearon tres potencias: 100, 200 y 300 Watts y para cada una de estas potencias se probaron diferentes tiempos de reacción entre 1 y 10 minutos.

### **2.4.3 Reacciones de reticulación**

La reticulación del PVA ocurre por una reacción de esterificación con cada ácido dicarboxílico, a continuación se presentan las reacciones respectivas con cada reticulante:

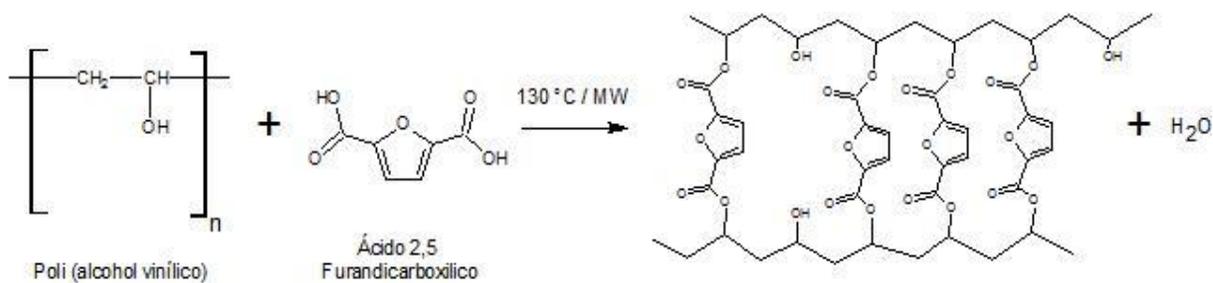


Figura 2.1 Reticulación del PVA con ácido 2,5-Furandicarboxílico

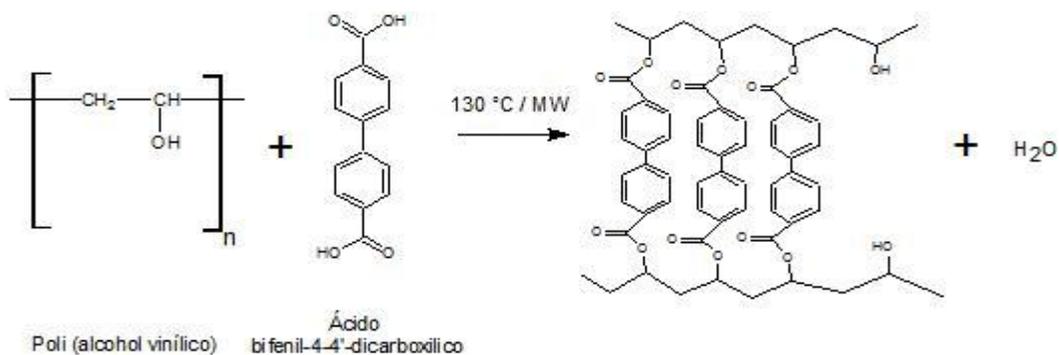


Figura 2.2 Reticulación del PVA con ácido bifenil-4-4'-dicarboxílico.

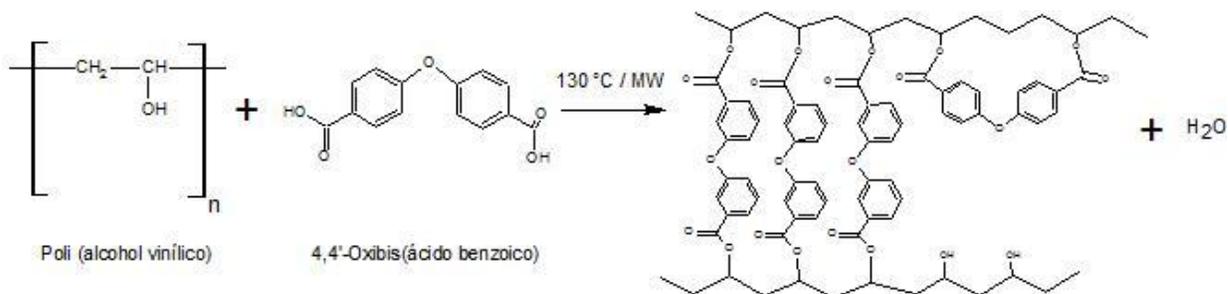


Figura 2.3 Reticulación del PVA con ácido 4-4'-Oxibis (ácido benzoico).

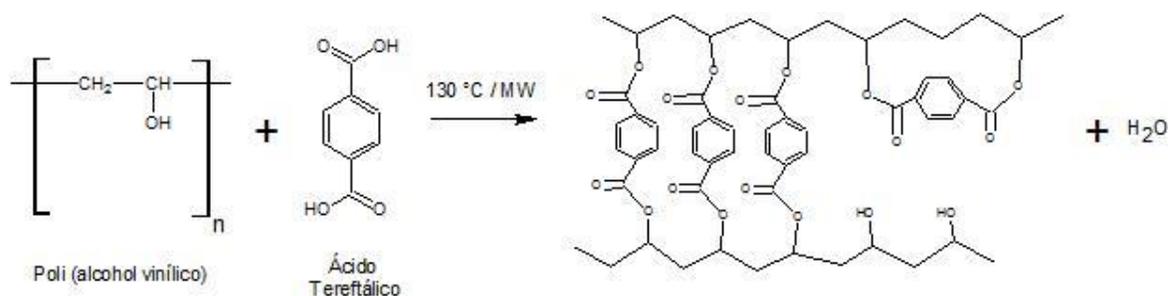


Figura 2.4 Reticulación del PVA con ácido tereftálico.

## 2.5 Enfoque de química verde

Debido a la importancia de evitar la generación de productos y procedimientos que sean perjudiciales para el medio ambiente en este proyecto se implementó el enfoque de química verde.

La filosofía de química verde se basa en una serie de principios orientados hacia el diseño de procesos y productos químicos que no generen residuos peligrosos para las personas y el medio ambiente y que además impliquen un consumo energético eficiente. A continuación se muestran los puntos que se estipulan en esta filosofía y aquellos que se cumplieron en esta experimentación.

*Tabla 2.3 Enfoque de química verde*

Filosofía de Química Verde	Experimentación
<b>1. Prevenir desechos.</b> Evitar la formación de residuos que requieran tratamiento tras su formación	La experimentación no genera residuos y el disolvente es evaporado por lo que no requiere un tratamiento.
<b>2. Economía atómica.</b> Máxima incorporación en el producto final de los materiales reactivos y evitar subproductos.	Al mezclar PVA y reticulante en un solo paso, los reactivos se integran físicamente en una mezcla homogénea. El subproducto de la reacción es agua y no representa un peligro.
<b>3. Baja toxicidad de reactivos</b>	Los reactivos poseen baja toxicidad. Ver tabla de reactivos.
<b>4. Generar productos eficaces pero no tóxicos</b>	Las membranas reticuladas no son tóxicas
<b>5.Reducir el uso de sustancias auxiliares</b>	En la preparación de membranas se emplea una pequeña cantidad de disolvente y al reticular por medio de tratamiento térmico o por microondas no se emplea catalizador.
<b>6. Disminución del consumo energético</b>	El uso de microondas para la reticulación implica una disminución de tiempo en la reacción y un ahorro energético importante.
<b>7. Utilización de materias prima de fuentes renovables.</b>	No se cumple este punto. El acetato de vinilo de donde surge el poli (alcohol vinílico) es obtenido a partir de procesos petroquímicos

<b>8. Minimizar derivaciones:</b> Evitar pasos extras para reducir los desechos.	La experimentación es muy simple y no hay generación de residuos, sin embargo, se debe tener precaución con la evaporación del disolvente.
<b>9. Potenciación de la catálisis.</b> Usar catalizadores reutilizables-	No se emplea catalizador.
<b>10. Generar productos biodegradables</b>	No se conoce con certeza la biodegradabilidad de las membranas. Sin embargo, numerosos artículos han puesto en evidencia la biodegradabilidad del PVA por medio de lodos activados y otros tratamientos.
<b>11. Desarrollar metodologías analíticas para la monitorización en tiempo real.</b>	No se realiza
<b>12. Minimizar el potencial de accidentes químicos.</b>	La experimentación se realiza empleando las medidas de seguridad indicadas por el proveedor de los reactivos y con equipo de protección personal adecuado (guantes, lentes y bata de laboratorio).

## 2.6 Caracterización de Membranas

### 2.6.1 Cinética de hinchamiento

Muestras de las membranas con dimensiones de 2 cm x 2 cm se sometieron a pruebas de hinchamiento en agua fría (a 25 °C) y agua caliente (a 50 °C).

Cada muestra fue secada previamente en una estufa a 50°C durante 1 hora, y enseguida fue pesada. Este valor fue registrado como la **masa de la membrana seca ( $W_S$ )**.

En un pequeño vaso de precipitados, la muestra de masa conocida fue sumergida en 30 ml de agua desionizada. Cada 5 minutos, el agua en la superficie de la muestra fue retirada mediante un papel filtro y enseguida la masa de la película fue medida con una balanza, registrando este valor como **la masa de la membrana húmeda ( $W_H$ )**. Este proceso se realizó durante una hora.

El grado de hinchamiento fue calculado de la siguiente manera:

$$\% \text{ hinchamiento} = \frac{W_h - W_s}{W_s} \times 100$$

### **2.6.2 FTIR**

El principal objetivo de realizar una caracterización FTIR en las membranas fue identificar la presencia de bandas características de los enlaces éter y éster como indicio de la reticulación del PVA. Para ello, se emplearon dos equipos; el espectrofotómetro Spectrum 400 de Perkin-Elmer y el espectrofotómetro ALPHA Platinum ATR de Bruker,

### **2.6.3 Calorimetría Diferencial de barrido**

La calorimetría diferencial de barrido o DSC (*Differential Scanning Calorimetry*), es una técnica que permite determinar la cantidad de calor que absorbe o libera una sustancia, cuando es calentada o enfriada a velocidad constante, en un determinado intervalo de temperaturas con el objetivo de estudiar la influencia del tratamiento térmico sobre la microestructura y las propiedades de un material.

Las membranas fueron sometidas a pruebas de DSC empleando un termoanalizador Mettler Toledo, a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min con la finalidad de identificar su temperatura de transición vítrea (Tg).

### **2.6.4 Densidad de las membranas**

Para estimar la densidad de cada una de las membranas se emplearon muestras de 1 cm x 1 cm, dimensiones adecuadas para utilizar un picnómetro de 2 ml, sin embargo, debido a que las muestras son pequeñas y de bajo espesor, la determinación de la densidad mediante un picnómetro presentó dificultades arrojando resultados poco satisfactorios. Por esta razón, la densidad de las membranas se estimó empleando disoluciones de dos líquidos miscibles entre sí, en los cuales las membranas no son solubles.

El objetivo de este método fue encontrar una disolución adecuada donde la muestra no se hundiera ni flotara completamente sino que estuviera en equilibrio con la solución. Para ello se siguió el siguiente procedimiento:

- 1) Se seleccionaron dos líquidos miscibles entre sí: dicloroetano y diclorometano, con densidades de 1.2968 g/ml y 1.369 g/ml, respectivamente.
- 2) Se preparó una bureta con el líquido más denso, en este caso, diclorometano.
- 3) En una probeta con el líquidos menos denso, en este caso dicloroetano, se colocó la muestra de tal manera que ésta se hundiera.
- 4) Mediante el goteo del líquido más denso, se observó cuidadosamente el momento en que la muestra se colocaba en el centro de la solución. La densidad de esta solución fue estimada de acuerdo con las proporciones de cada líquido, mediante la siguiente ecuación:

$$\rho_{Mezcla} = \rho_1 \frac{V_1}{V_T} + \rho_2 \frac{V_2}{V_T}$$

Donde:

$V_1$  = volumen de dicloroetano,  $\text{cm}^3$

$\rho_1$  = densidad de dicloroetano,  $\text{g}/\text{cm}^3$

$V_2$  = volumen de diclorometano,  $\text{cm}^3$

$\rho_2$  = densidad de diclorometano,  $\text{g}/\text{cm}^3$

$V_T$  = volumen total de la mezcla,  $\text{cm}^3$

De esta manera, se asumió que la densidad de la muestra correspondía a la densidad de la disolución donde se observó un equilibrio.

### 2.6.5 Solubilidad y prueba de extractables

Se determinó la solubilidad de las membranas obtenidas en varios disolventes, colocando una pequeña muestra de aproximadamente 30 mg en 2 ml de disolvente a 25 °C.

Con la finalidad de conocer la proporción de agente reticulante que no se integró químicamente a las membranas, se empleó dimetilformamida (DMF) para realizar

una prueba de extractables, en la cual se sumergieron muestras de las membranas en 10 ml de DMF durante 24 horas a 25 °C. Posteriormente las muestras fueron secadas durante 1 hora a 50 °C y se calculó la pérdida de masa.

### **2.6.6 Pérdida de masa**

Muestras de masa conocida permanecieron en agua desionizada durante 7 días a 25 °C, transcurrido este tiempo, las membranas fueron secadas a 50 °C y pesadas nuevamente. Para calcular la pérdida de masa que presentaban las membranas se empleó la siguiente fórmula:

$$\% \text{ Pérdida de masa} = \frac{\text{Masa Inicial (g)} - \text{Masa final(g)}}{\text{Masa Inicial (g)}} \times 100$$

Este cálculo se realizó también en la prueba de extractables, previamente descrita.

### **2.6.7 Microscopía electrónica de barrido**

Para conocer algunos detalles de la morfología de las membranas obtenidas y poder compararlas con la película de PVA sin reticular, se realizaron micrografías de la superficie y de corte transversal en cada una de ellas, mediante un microscopio electrónico de barrido JEOL-35CF operando a 15 kV.

### 3. Resultados y discusión

#### 3.1 Membranas reticuladas por tratamiento térmico

##### 3.1.1 Formulación

Las membranas fueron nombradas de acuerdo a su agente reticulante como: **Fur**, **Oxi**, **Bife** y **Ter**; y con un número que representa la concentración en la que se encuentra el ácido dicarboxílico, de tal manera que, la membrana Fur-10 contiene ácido furandicarboxílico a una concentración del 10 % en masa.

En la tabla 3.1 se muestran las proporciones de PVA y agente reticulante que fueron empleadas para la formulación de las membranas. Además se muestra una estimación de los moles de grupos hidroxilo que se encontraban disponibles en el polímero antes de la reticulación. De igual manera se presenta una estimación de los moles de grupos hidroxilo que podrían reaccionar con la cantidad de agente reticulante presente en cada membrana. Esta estimación se describe a continuación:

Considerando 0.5 g de PVA y 0.05 g de ácido tereftálico se tiene lo siguiente:

$$0.5 \text{ g de PVA} \left( \frac{1 \text{ mol de PVA}}{89000 \text{ g de PVA}} \right) = 5.618 \times 10^{-6} \text{ moles de PVA}$$

$$0.05 \text{ g de .Tereft lico} \left( \frac{1 \text{ mol de .Tereft lico}}{166 \text{ g de A. Tereft lico}} \right) = 0.0003 \text{ moles de .Tereft lico}$$

Ahora bien, en la reacción de esterificación suponemos que un mol de reticulante reacciona con 2 grupos –OH del PVA, de tal manera que si la reacción se efectuara idealmente y todo el reticulante reaccionara, la cantidad de grupos –OH reaccionantes sería:

$$\begin{aligned} 0.0003 \text{ moles de .Tereft lico} \left( \frac{2 \text{ mol} - \text{OH}}{1 \text{ mol de reticulante}} \right) \\ = 0.0006 \text{ moles de } ^-\text{OH que reaccionan} \end{aligned}$$

Para estimar la cantidad de grupos –OH que están disponibles en el PVA se prosiguió de la siguiente manera

$$n = \frac{\overline{Mw}}{Mm} = \frac{89000}{44} = 2023 \times 0.99 = 2003 \frac{-OH \text{ disponibles}}{\text{mol de PVA}}$$

Donde n corresponde al número de veces que se repite el monómero en la cadena y se considera un 99% de hidrólisis del PVA.

Considerando los moles en 0.5 g de PVA:

$$5.618 \times 10^{-6} \text{ moles de PVA} \left( \frac{2003 - OH \text{ disponibles}}{\text{mol de PVA}} \right) \\ = 0.01125 \text{ moles} - OH \text{ disponibles}$$

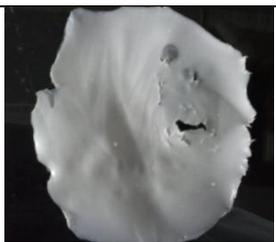
Tabla 3.1 Formulación de membranas reticuladas por tratamiento térmico

	PVA			Reticulante			
	Gramos	Moles	Moles OH disponibles	Gramos	Moles	Moles OH reaccionan	Moles OH restantes
<b>Oxi-10</b>	0.5	5.62E-06	0.01125	0.05	0.00019	0.00039	0.01086
<b>Bife-10</b>	0.5	5.62E-06	0.01125	0.05	0.00021	0.00041	0.01084
<b>Fur-10</b>	0.5	5.62E-06	0.01125	0.05	0.00032	0.00064	0.01061
<b>Ter-10</b>	0.5	5.62E-06	0.01125	0.05	0.0003	0.00060	0.01065
<b>Oxi-20</b>	0.5	5.62E-06	0.01125	0.1	0.00039	0.00077	0.01048
<b>Bife-20</b>	0.5	5.62E-06	0.01125	0.1	0.00041	0.00083	0.01042
<b>Fur-20</b>	0.5	5.62E-06	0.01125	0.1	0.00064	0.00128	0.00997
<b>Ter-20</b>	0.5	5.62E-06	0.01125	0.1	0.0006	0.00120	0.01005
<b>Oxi-30</b>	0.5	5.62E-06	0.01125	0.15	0.00058	0.00116	0.01009
<b>Bife-30</b>	0.5	5.62E-06	0.01125	0.15	0.00062	0.00124	0.01001
<b>Fur-30</b>	0.5	5.62E-06	0.01125	0.15	0.00096	0.00192	0.00933
<b>Ter-30</b>	0.5	5.62E-06	0.01125	0.15	0.0009	0.00181	0.00944

### 3.1.2 Apariencia de las membranas

De manera general todas las membranas reticuladas presentaron una apariencia homogénea y blanquecina, además continuaron siendo flexibles. En la tabla 3.2 se describen a detalle las características de cada membrana y se comparan con una membrana de PVA sin reticular.

*Tabla 3.2 Apariencia de la membrana de PVA sin reticular y de las membranas reticuladas por tratamiento térmico.*

Membrana	Observaciones
 <p>PVA sin reticular</p>	<p>La membrana es transparente y muy flexible. Adquiere un aspecto gelatinoso al contacto con agua.</p>
 <p>Bife-10</p>	<p>Esta membrana es la más rígida de las cinco membranas, continua siendo flexible pero puede llegar a romperse si se dobla demasiado, presenta un color blanco homogéneo y una superficie lisa.</p>
 <p>Ter-10</p>	<p>La membrana presenta un color blancuzco opaco y homogéneo, se puede estirar ligeramente.</p>
 <p>Fur-10</p>	<p>Esta membrana presenta un color blanquecino y es ligeramente transparente, su superficie es lisa y es más rígida en comparación con la membrana de PVA sin reticular pero continua siendo flexible.</p>
 <p>Oxi-10</p>	<p>Esta membrana posee un color blancuzco homogéneo, es flexible y se puede estirar ligeramente. Presenta una superficie lisa.</p>

### 3.1.3 Caracterización FTIR

En este apartado se presenta en la figura 3.1 el espectro de infrarrojo para la membrana de PVA sin reticular, el cual, es el punto de comparación con las membranas que fueron obtenidas mediante dos condiciones distintas de reacción:

- 1) 120 °C durante 1 hora. (Figuras 3.2 a 3.5)
- 2) 130 °C durante 2 horas. (Figuras 3.6 a 3.10)

Asimismo en las tablas 3.3 a 3.12, se encuentran las asignaciones para cada banda observada en los espectros. En el anexo B se encuentran disponibles los espectros de infrarrojo para los agentes reticulantes que fueron proporcionados por el proveedor Sigma Aldrich.

En la figura 3.1 correspondiente al espectro infrarrojo de la membrana de PVA sin reticular, se observa una banda ancha de alta intensidad en  $3272\text{ cm}^{-1}$ , correspondiente a los grupos OH del polímero, también se observan bandas en  $2900\text{ cm}^{-1}$ , correspondientes a los grupos metilenos y una banda de baja intensidad a  $1659\text{ cm}^{-1}$  que puede deberse a posibles grupos éster residuales del poli (acetato de vinilo).

La influencia de las condiciones de reacción que se emplearon es apreciable principalmente en la banda de los grupos hidroxilo, ya que esta aparece con gran intensidad en las muestras reticuladas a  $120^{\circ}\text{C}$  durante hora, por el contrario, en las membranas reticuladas a  $130^{\circ}\text{C}$  durante 2 horas, la intensidad de la banda de los grupos hidroxilos disminuye de manera considerable.

Por otro lado, en los espectros de las membranas reticuladas bajo las dos condiciones de reacción empleadas, se aprecian bandas entre  $1670\text{-}1690\text{ cm}^{-1}$ , las cuales se encuentran en la región característica de los ácidos carboxílicos y que son similares a las que aparecen en los espectros FTIR de los agentes reticulantes que se encuentran en el anexo B. Esto sugiere que probablemente la reacción de reticulación por esterificación no se haya llevado a cabo o que solo se haya formado una pequeña proporción de enlaces éster, sin embargo, la reticulación del polímero ocurrió mediante una reacción de esterificación entre los

grupos  $-OH$  intra e intermoleculares del polímero, ya que, en los espectros de las membranas aparecen bandas en la región de  $1070-1150\text{ cm}^{-1}$  la cual es característica de los enlaces éter.

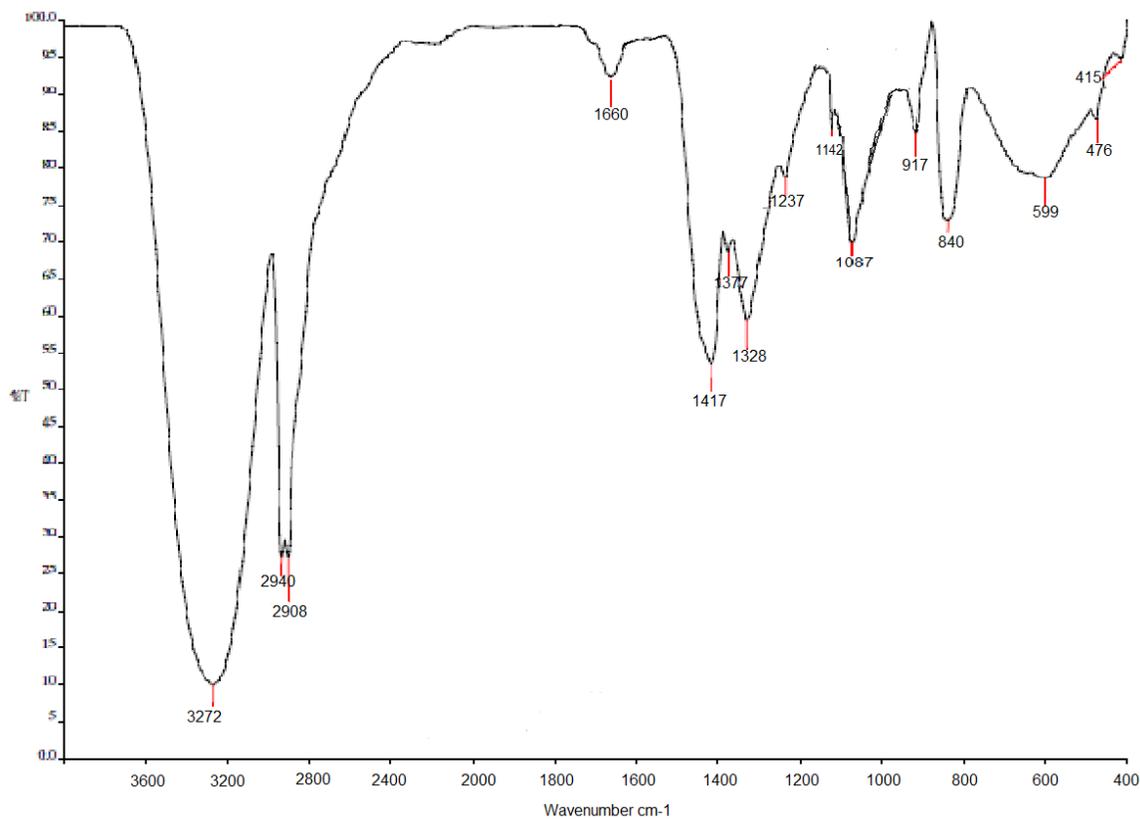


Figura 3.1 Espectro FTIR para membrana de PVA sin reticular.

Tabla 3.3 Bandas del espectro FTIR para la membrana de PVA sin reticular.

Reticulante	No. Onda ( $\text{cm}^{-1}$ )	Intensidad	Asignación
PVA sin reticular	3272	Alta	OH polimérico
	2940	Media	Grupos metilenos $-\text{CH}_2$
	2908	Media	
	1660	Baja	Carbonilo de éster (Probable acetato residual)
	1417.4	Media	Acoplamiento entre la flexión del $-\text{OH}$ y el estiramiento del carbonilo
	1328.26	Media	
	1237.45	Baja	

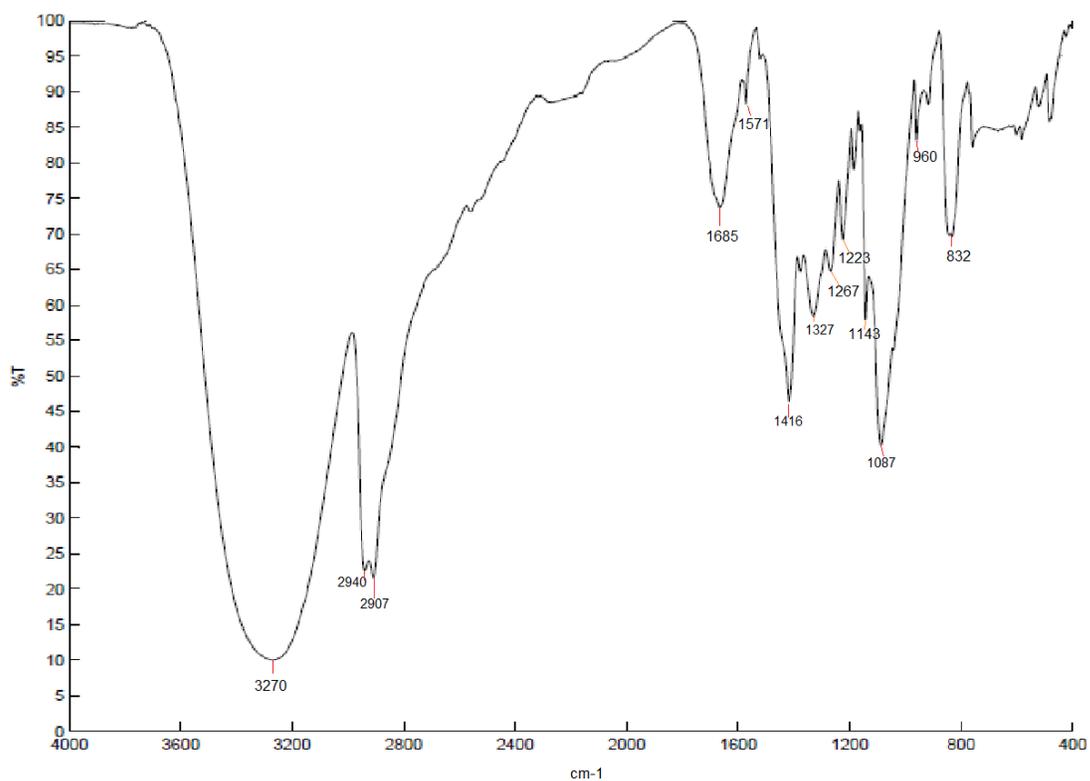
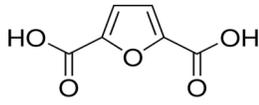


Figura 3.2 Espectro FTIR para la membrana Fur-10 reticulada a 120°C durante 1 hora.

Tabla 3.4 Bandas del espectro FTIR para la membrana Fur-10

Membrana	No. Onda (cm <sup>-1</sup> )	Intensidad	Asignación
 <p>Fur-10</p>	3270	Alta	OH polimérico
	2940	Media	Grupos metileno -CH <sub>2</sub>
	2907	Media	
	1685	Baja	Carbonilo del ácido dicarboxílico
	1571	Muy baja	Furano
	1416	Media	Acoplamiento entre la flexión del -OH y el estiramiento del carbonilo
	1327	Media	
	1143	Media	
	1087	Media	Enlace éter

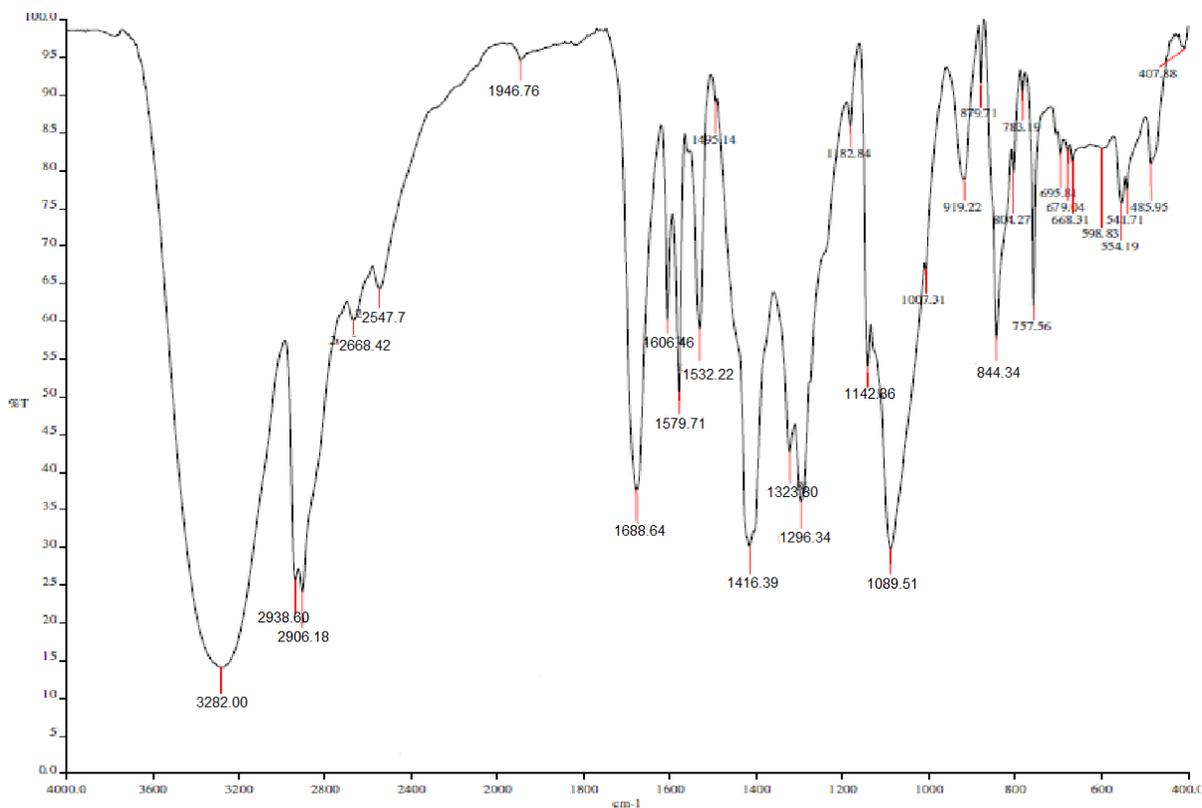


Figura 3.3 Espectro FTIR para la membrana Bife-10 reticulada a 120 °C durante 1 hora.

Tabla 3.5 Bandas del espectro FTIR para la membrana Bife-10

Membrana	No. Onda (cm <sup>-1</sup> )	Intensidad	Asignación
Bife-10	3282	Alta	-OH polimérico
	2939	Media	Grupos metilenos -CH <sub>2</sub>
	2906	Media	
	2668	Baja	Estiramiento del -OH por puente intramolecular con el carbonilo
	2548	Baja	
	1689	Media	Carbonilo de ácido dicarboxílico
	1580	Media	Núcleo bencénico
	1532	Media	
	1416	Media	Acoplamiento entre la flexión del -OH y el estiramiento del carbonilo
	1296	Media	
	1143	Media	Enlace éter
	1089	Media	

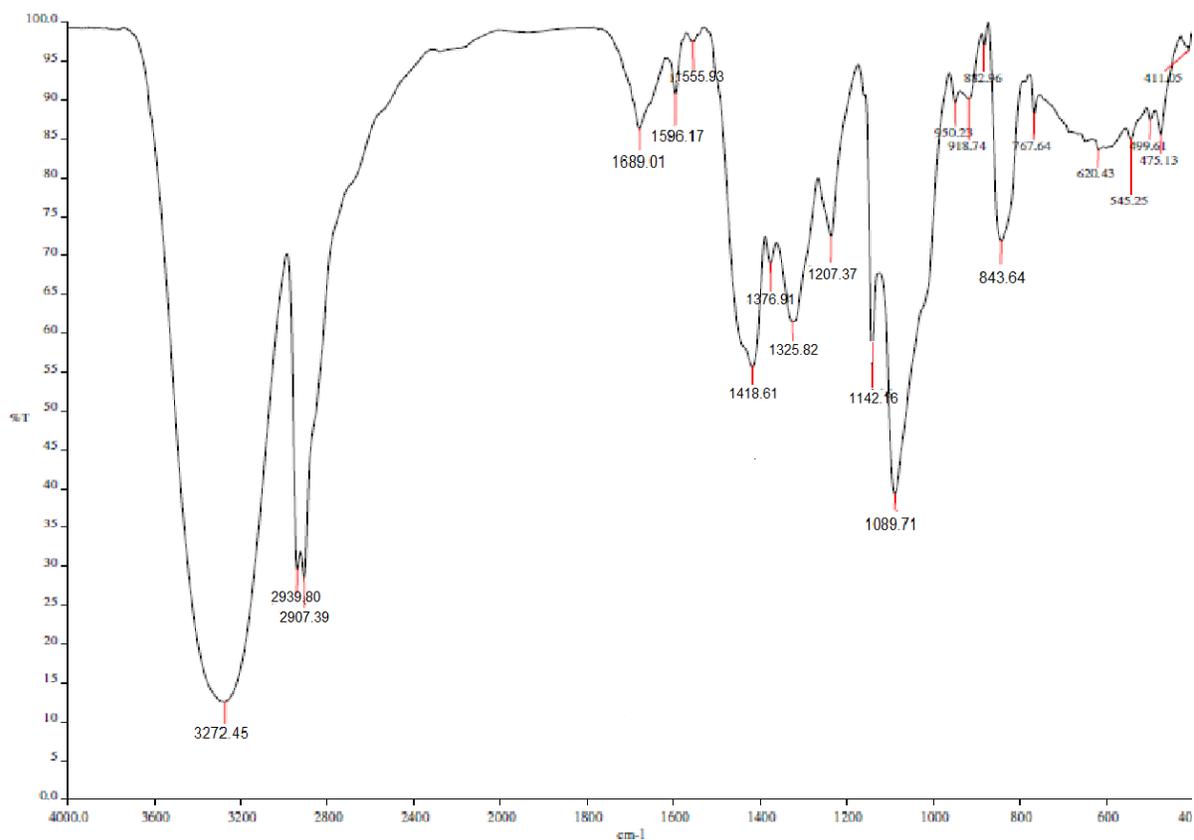


Figura 3.4 Espectro FTIR para la membrana Oxi-10 reticulada a 120°C durante 1 hora.

Tabla 3.6 Bandas del espectro FTIR para la membrana Oxi-10

Membrana	No. Onda (cm <sup>-1</sup> )	Intensidad	Asignación
Oxi-10	3272	Alta	-OH polimérico
	2940	Media	Grupos metilenos -CH <sub>2</sub>
	2907	Media	
	1689	Baja	Carbonilo de ácido dicarboxílico
	1596	Baja	Núcleo bencénico
	1555	Baja	
	1419	Media	Acoplamiento entre la flexión del -OH y el estiramiento del carbonilo
	1377	Baja	
	1326	Media	
	1207	Media	Éter aromático
	1142	Media	Enlace éter
	1090	Media	

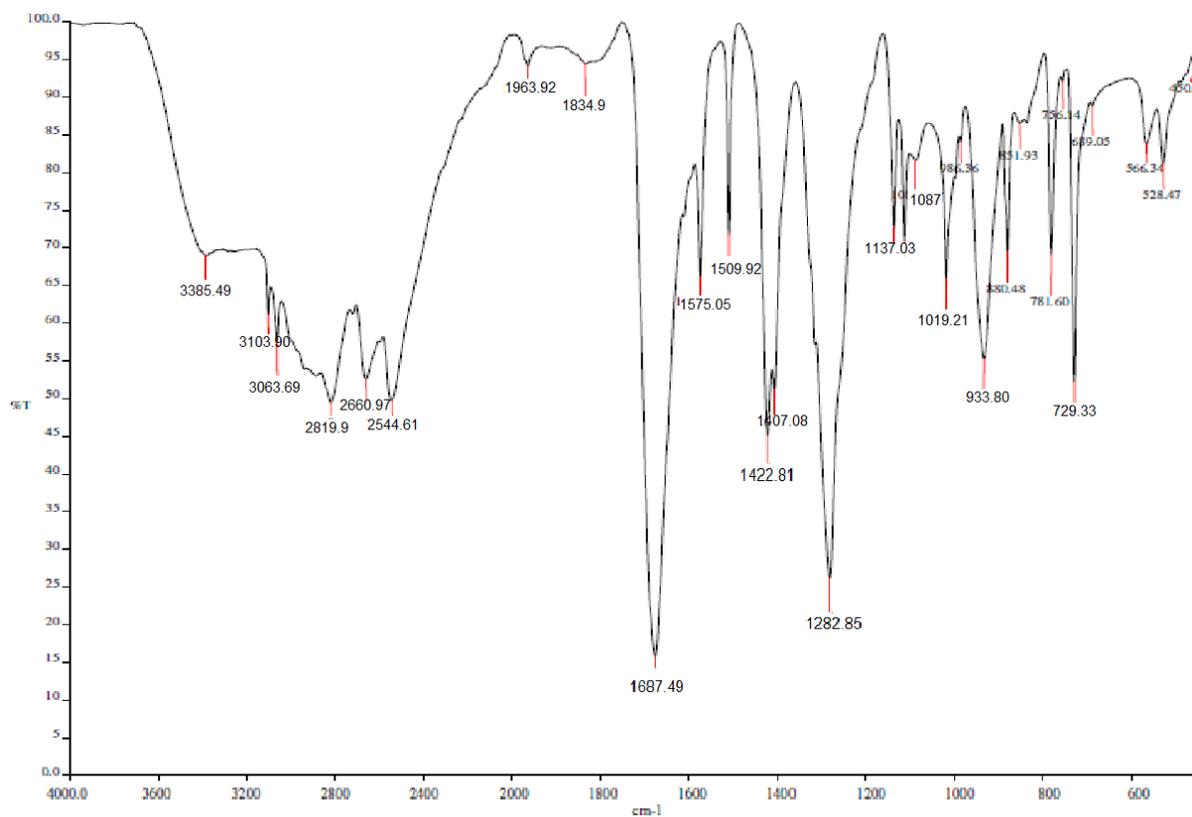


Figura 3.5 Espectro FTIR para la membrana Ter-10 reticulada a 120 °C durante 1 hora.

Tabla 3.7 Bandas del espectro FTIR para la membrana Ter-10

Membrana	No. Onda (cm <sup>-1</sup> )	Intensidad	Asignación
Ter-10	3385	Media	OH polimérico
	2820	Media	Grupos metilenos -CH <sub>2</sub>
	2661	Media	Estiramiento del -OH por puente intramolecular con el carbonilo
	2545	Media	
	1687	Alta	Carbonilo de ácido dicarboxílico
	1575	Media	Núcleo bencénico
	1509	Media	
	1423	Media	Acoplamiento entre la flexión del -OH y el estiramiento del carbonilo
	1407	Media	
	1283	Alta	
1137	Baja	Enlace éter	

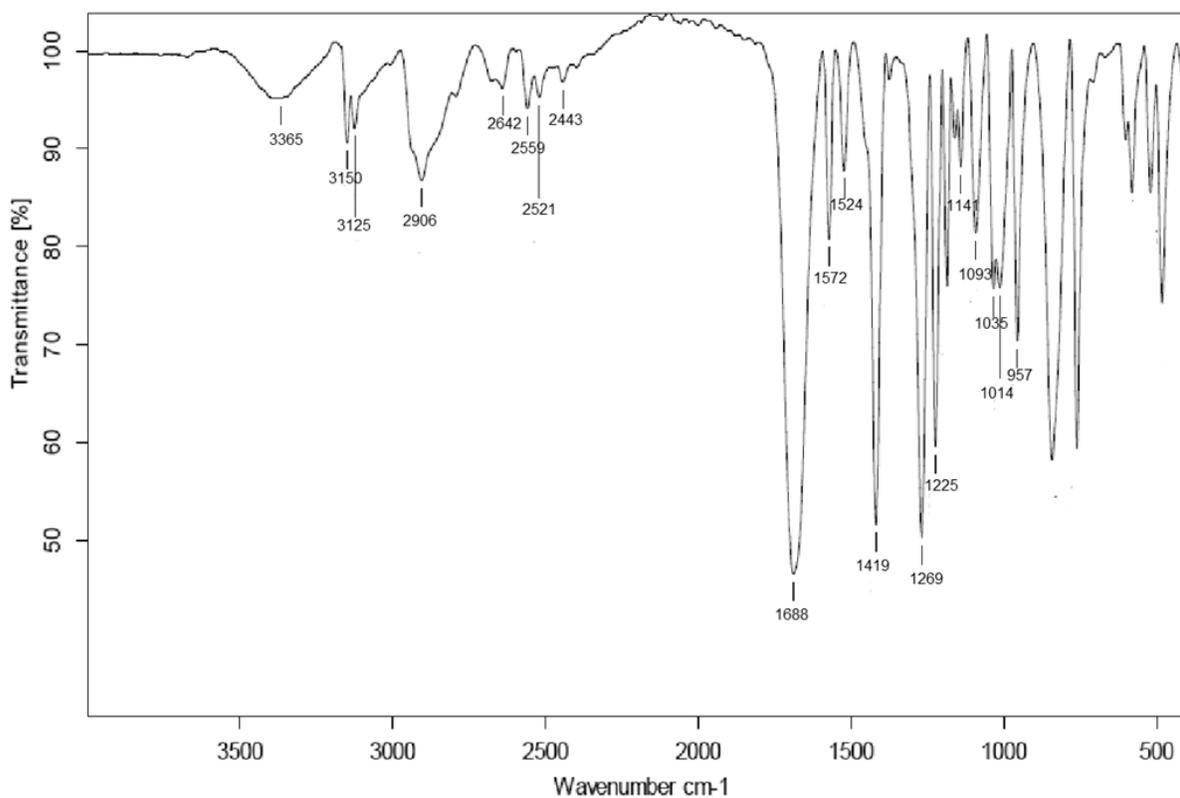


Figura 3.6 Espectro FTIR para la membrana Fur-20 reticulada a 130°C durante 2 horas.

Tabla 3.8 Bandas del espectro FTIR para la membrana Fur-20 reticulada a 130 °C durante 2 horas.

Membrana	No. Onda (cm <sup>-1</sup> )	Intensidad	Asignación
Fur-20	3365	Baja	-OH polimérico
	3150	Baja	
	2906	Baja	Grupos metilenos -CH <sub>2</sub>
	2642	Baja	Estiramiento del -OH por puente intramolecular con el carbonilo
	1688	Alta	Carbonilo de ácido dicarboxílico
	1572	Media	Núcleo bencénico
	1524	Baja	
	1419	Alta	Acoplamiento entre la flexión del -OH y el estiramiento del carbonilo
	1269	Alta	
	1225	Alta	
	1141	Baja	Enlace éter
	1092	Baja	

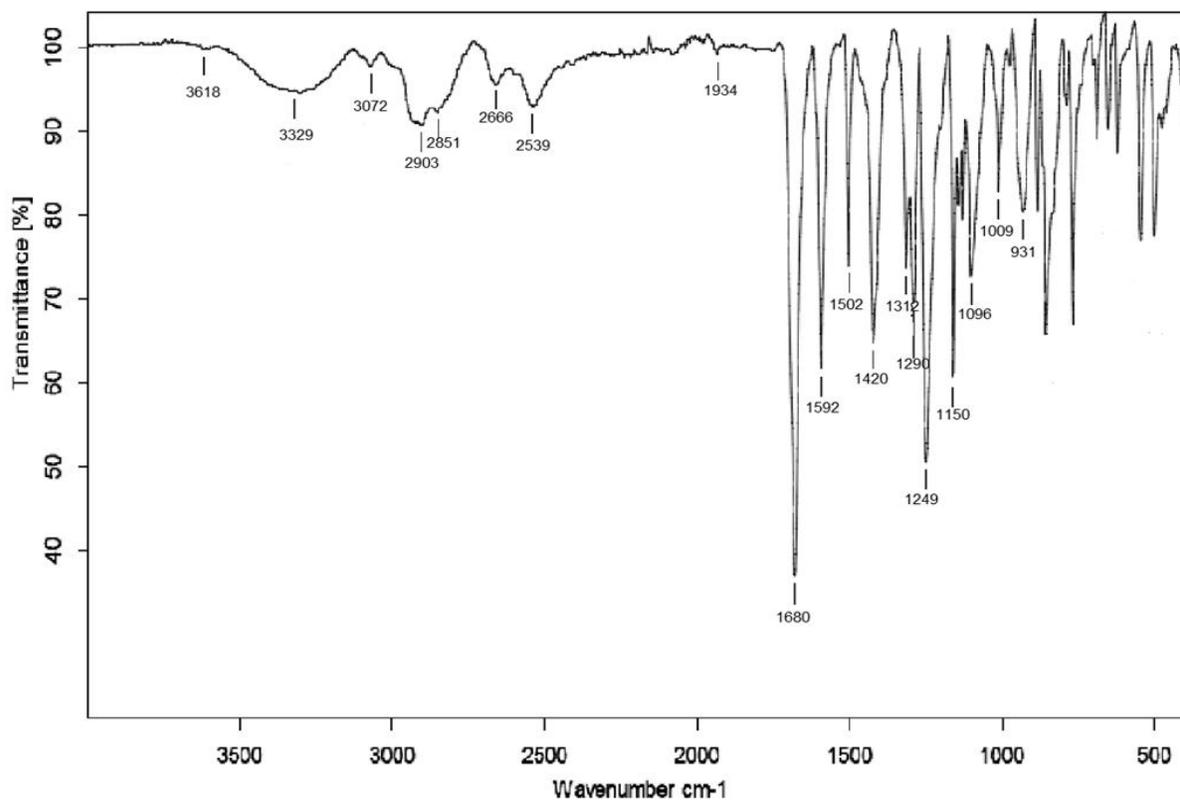


Figura 3.7 Espectro FTIR para la membrana Oxi-20 reticulada a 130°C durante 2 horas

Tabla 3.9 Bandas del espectro FTIR para la membrana Oxi-20 reticulada a 130°C durante 2 horas.

Membrana	No. Onda (cm <sup>-1</sup> )	Intensidad	Asignación
Oxi-20	3329	Baja	OH polimérico
	2903	Baja	Grupos metilenos -CH <sub>2</sub>
	2851	Baja	
	2666	Baja	Estiramiento del -OH por puente intramolecular con el carbonilo
	1680	Alta	Carbonilo de ácido dicarboxílico
	1592	Media	Núcleo bencénico
	1502	Baja	
	1420	Media	Acoplamiento entre la flexión del -OH y el estiramiento del carbonilo
	1312	Media	
	1249	Media	
	1150	Media	Enlace éter
	1096	Baja	

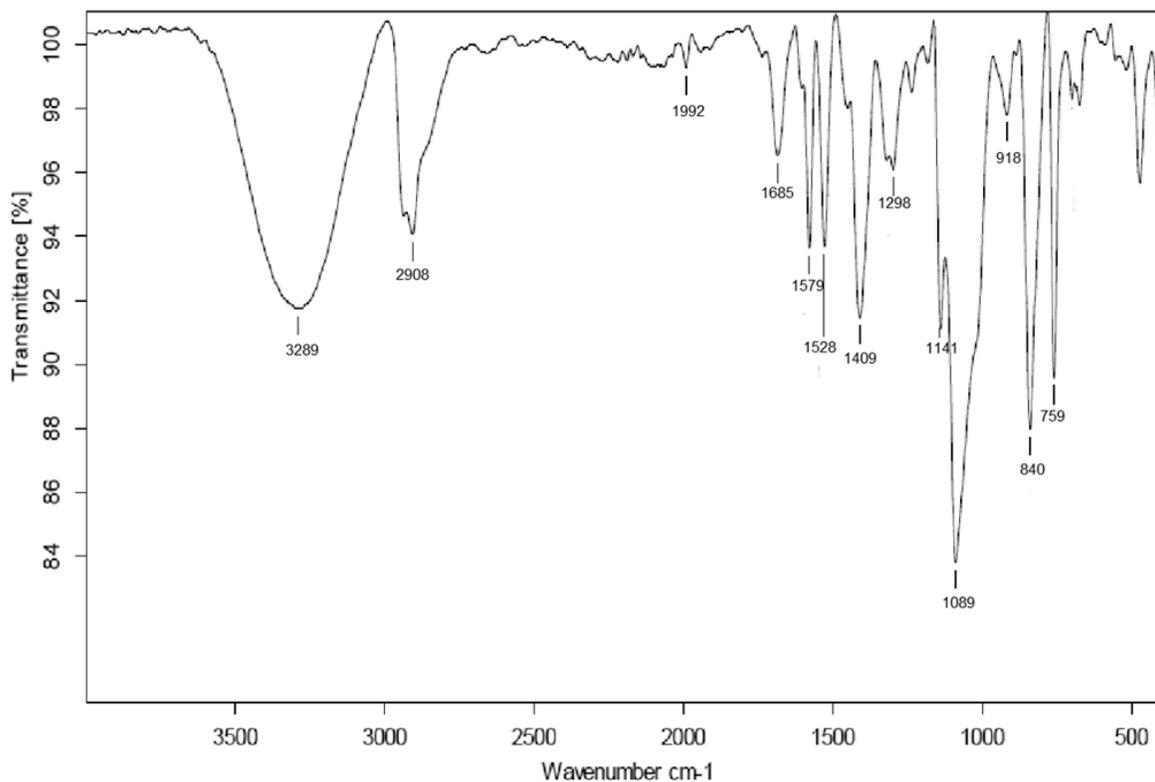


Figura 3.8 Espectro FTIR para la membrana Bife-10 reticulada a 130°C durante 2 horas.

Tabla 3.10 Bandas del espectro FTIR para la membrana Bife-10 reticulada a 130 °C durante 2 horas.

Membrana	No. Onda (cm <sup>-1</sup> )	Intensidad	Asignación
Bife-10	3289	Media	OH polimérico
	2908	Media	Grupos metilenos -CH <sub>2</sub>
	1992	Muy baja	Patrón de sustitución en anillo aromático
	1685	Baja	Carbonilo de ácido dicarboxílico
	1579	Media	Núcleo bencénico
	1527	Media	
	1409	Media	Acoplamiento entre la flexión del -OH y el estiramiento del carbonilo
	1298	Baja	
	1141	Media	Enlace éter
	1089	Alta	

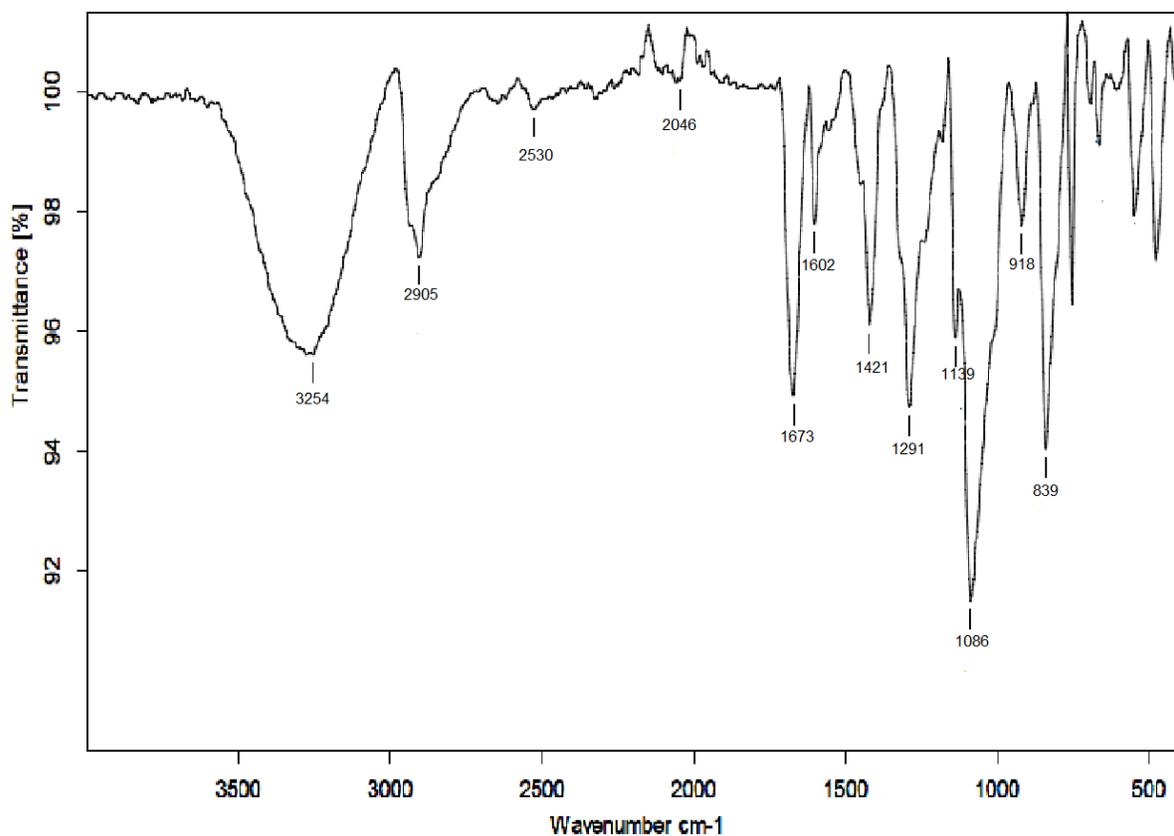


Figura 3.9 Espectro FTIR para la membrana Bife-30 reticulada a 130°C durante 2 horas.

Tabla 3.11 Bandas del espectro FTIR para la membrana Bife-30 reticulada a 130 °C durante 2 horas.

Membrana	No. Onda (cm <sup>-1</sup> )	Intensidad	Asignación
Bife-30	3254	Media	OH polimérico
	2905	Media	Grupos metilenos -CH <sub>2</sub>
	2530	Baja	Estiramiento del -OH por puente intramolecular con el carbonilo
	1673	Media	Carbonilo de ácido dicarboxílico
	1602	Baja	Núcleo bencénico
	1421	Media	Acoplamiento entre la flexión del -OH y el estiramiento del carbonilo
	1291	Media	
	1139	Media	Enlace éter
1086	Alta		

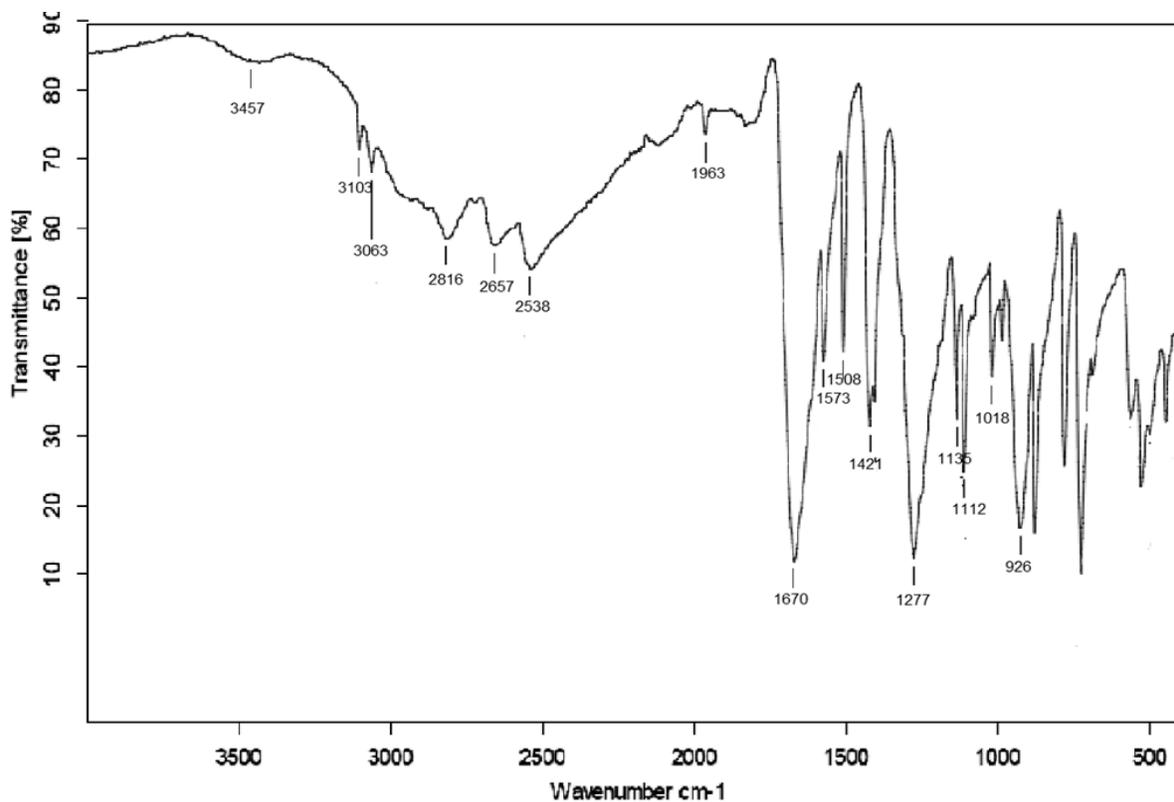


Figura 3.10 Espectro FTIR para la membrana Ter-30 reticulada a 130°C durante 2 horas.

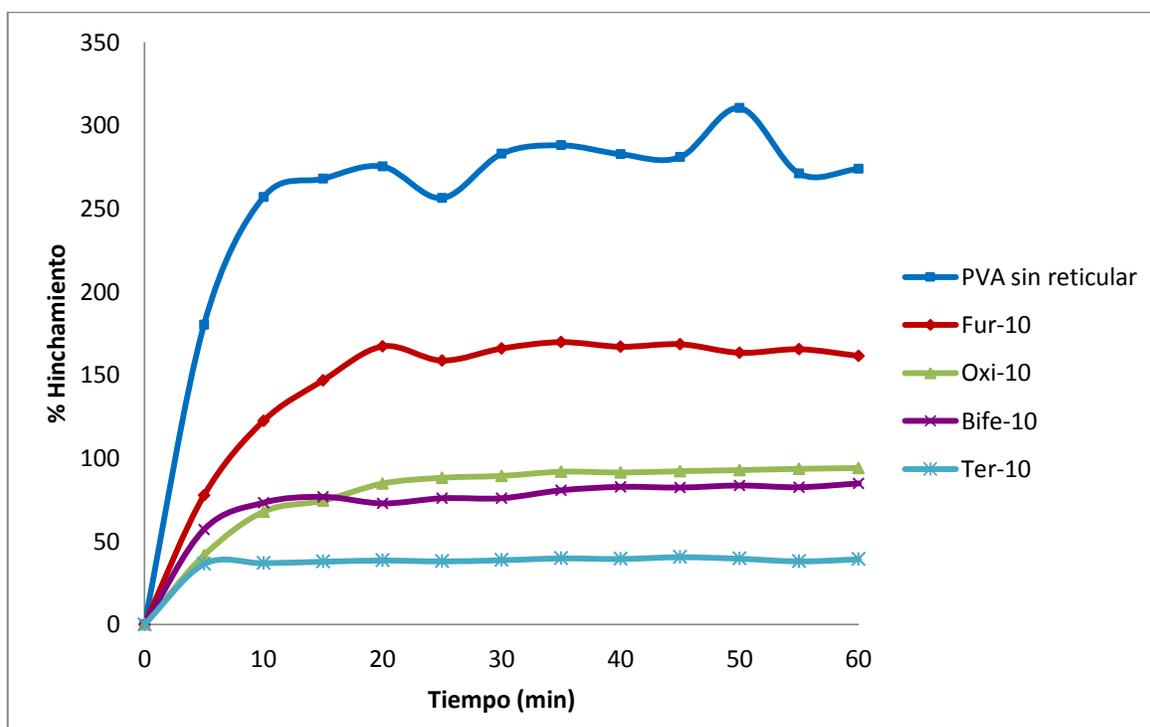
Tabla 3.12 Bandas del espectro FTIR para la membrana Ter-30 reticulada a 130 °C durante 2 horas.

Membrana	No. Onda (cm <sup>-1</sup> )	Intensidad	Asignación
Ter-30	3457	Baja	OH polimérico
	2816	Baja	Grupos metilenos -CH <sub>2</sub>
	1963	Baja	Patrón de sustitución en anillo aromático
	1670	Alta	Carbonilo de ácido dicarboxílico
	1573	Media	Núcleo bencénico
	1508	Media	
	1421	Media	Acoplamiento entre la flexión del -OH y el estiramiento del carbonilo
	1277	Alta	
	1135	Media	Enlace éster
	1112	Media	

### 3.1.4 Pruebas de hinchamiento

En este apartado se presentan los resultados de las pruebas de hinchamiento realizadas a las membranas reticuladas a 130 °C durante 2 horas. Cada una de las membranas obtenidas presentó una disminución en el porcentaje de hinchamiento en comparación con la membrana de PVA sin reticular, además cada una de ellas presentó una cinética de hinchamiento particular con cada agente reticulante como se puede observar en la gráfica 3.1.

La membrana de PVA sin reticular se hincha con facilidad desde el primer contacto con el agua, aumentado progresivamente su hinchamiento hasta alcanzar un valor máximo entre 270 y 280 %. Ésta membrana presentó un reblandecimiento y una consistencia pegajosa que dificultaron su manipulación durante la prueba de hinchamiento.



*Gráfica 3.1 Cinética de hinchamiento en agua desionizada a 25 °C. Membranas reticuladas por tratamiento térmico a 130 °C con diferentes agentes reticulantes.*

Como se puede apreciar en la gráfica 3.1, durante 1 hora de prueba, las membranas reticuladas se hinchan de manera más lenta en comparación con el

PVA sin reticular. La membrana Fur-10, cuyo reticulante es soluble en agua, es la membrana reticulada que se hincha en mayor proporción, Oxi-10 y Bife-10 presentan porcentajes de hinchamiento muy cercanos y Ter-10 es la membrana que presenta el menor grado de hinchamiento.

Los resultados obtenidos pueden asociarse a la estructura del reticulante, ya que, el ácido 2,5-furandicarboxílico y el 4,4-Oxibis (ácido benzoico) poseen en su estructura un enlace éter que puede formar puentes de hidrógeno con el agua, provocando así un hinchamiento mayor al que presentaron las membranas con el ácido bifenil-4-4'-dicarboxílico y el ácido tereftálico. Las membranas reticuladas con ácido tereftálico presentaron el menor grado de hinchamiento, posiblemente debido a que el ácido tereftálico es insoluble en agua.

Además de disminuir el grado de hinchamiento, la presencia del agente reticulante en las membranas proporcionó mayor estabilidad durante las pruebas de hinchamiento. Como se mencionó anteriormente, al entrar en contacto con el agua, la membrana de PVA sin reticular adquirió un aspecto pegajoso y no permaneció firme, lo cual dificultó su manipulación. En contraste, las membranas reticuladas se reblandecieron ligeramente pero permanecieron firmes y su manejo no se dificultó. Esto se puede apreciar en las imágenes de la figura 3.11 donde se muestran las membranas durante la prueba de hinchamiento.

Para observar el **efecto de la concentración de agente reticulante** en el grado de hinchamiento de las membranas, se emplearon concentraciones del 10, 20 y 30 % en masa.

En las gráficas 3.2 a 3.5, se muestran las cinéticas de hinchamiento de las membranas con los distintos reticulantes y se puede observar que al incrementar la concentración de reticulante en las membranas se presentó una disminución del grado de hinchamiento.

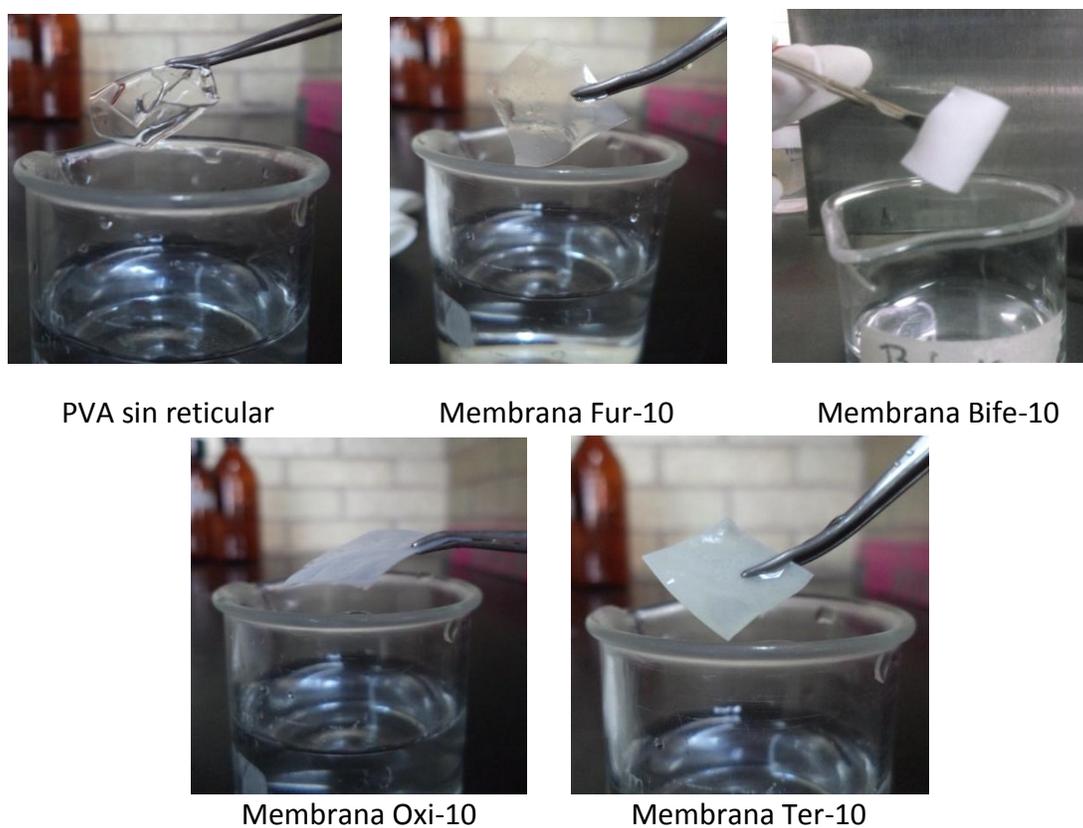
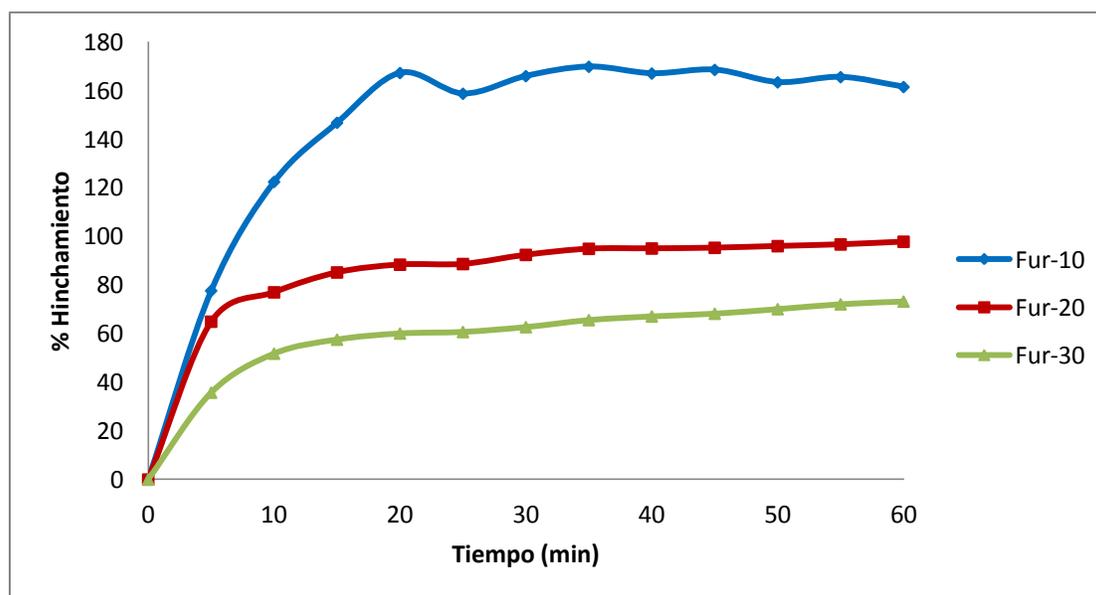
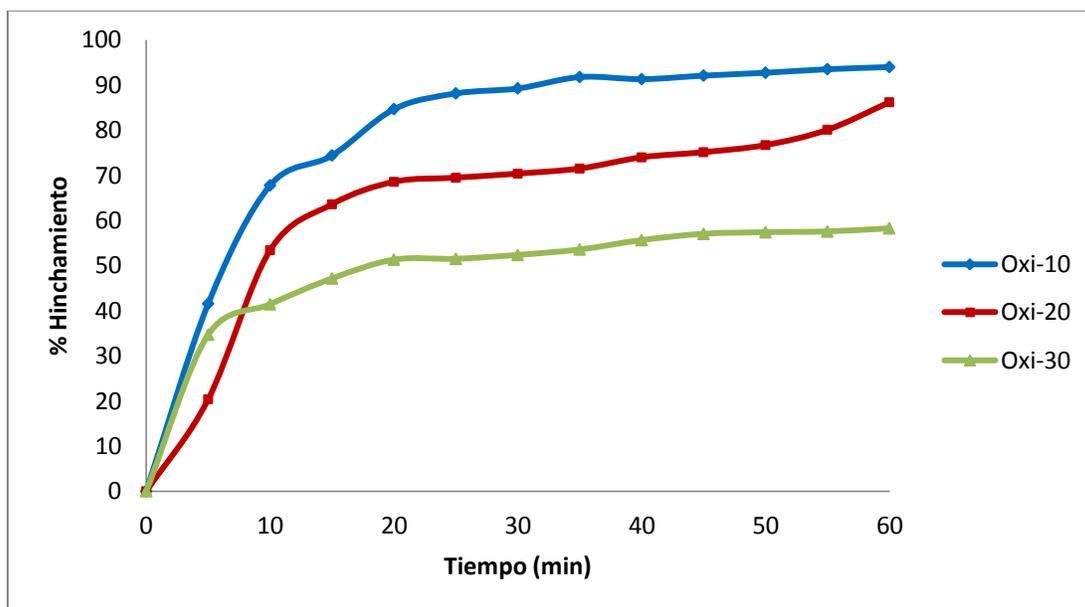


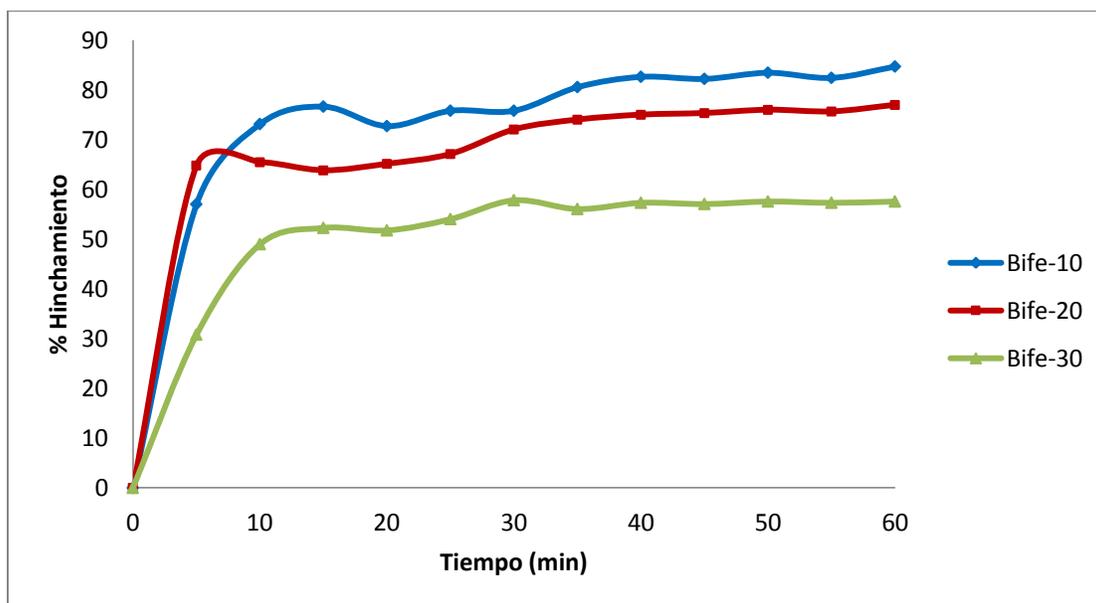
Figura 3.11 Membranas durante pruebas de hinchamiento en agua desionizada a 25 °C



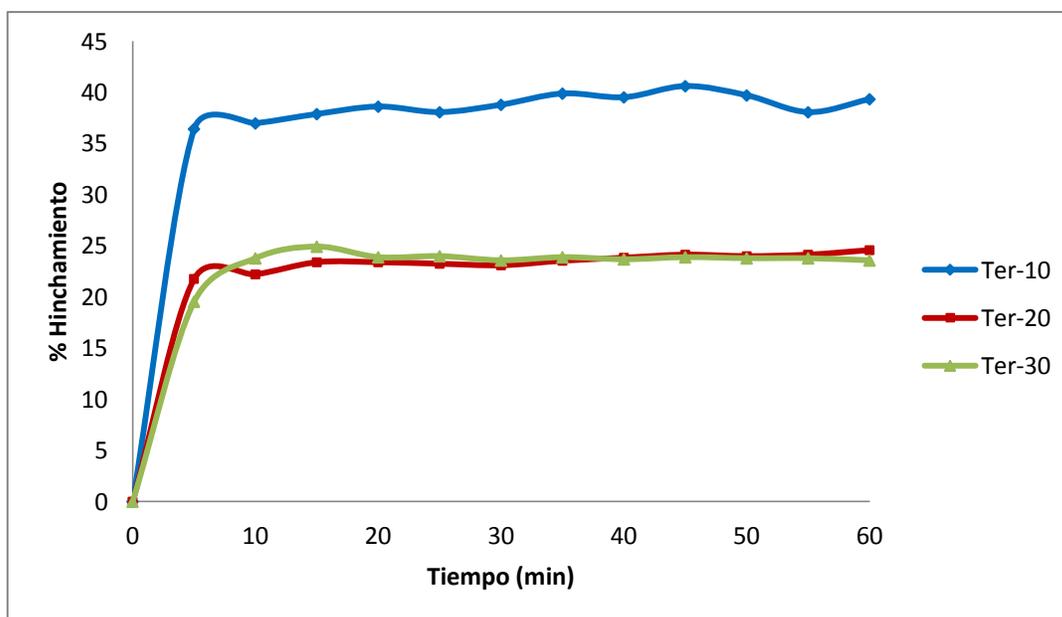
Gráfica 3.2 Cinética de hinchamiento en agua desionizada a 25 °C. Membranas reticuladas con 2,5-ácido furandicarboxílico a una concentración del 10, 20 y 30 % en masa.



Gráfica 3.3 Cinética de hinchamiento en agua desionizada a 25 °C. Membranas reticuladas con 4,4-Oxibis (ácido benzoico) a una concentración del 10, 20 y 30 % en masa.



Gráfica 3.4 Cinética de hinchamiento en agua desionizada a 25 °C. Membranas reticuladas con ácido bifenil-4,4'-dicarboxílico a una concentración del 10, 20 y 30 % en masa.

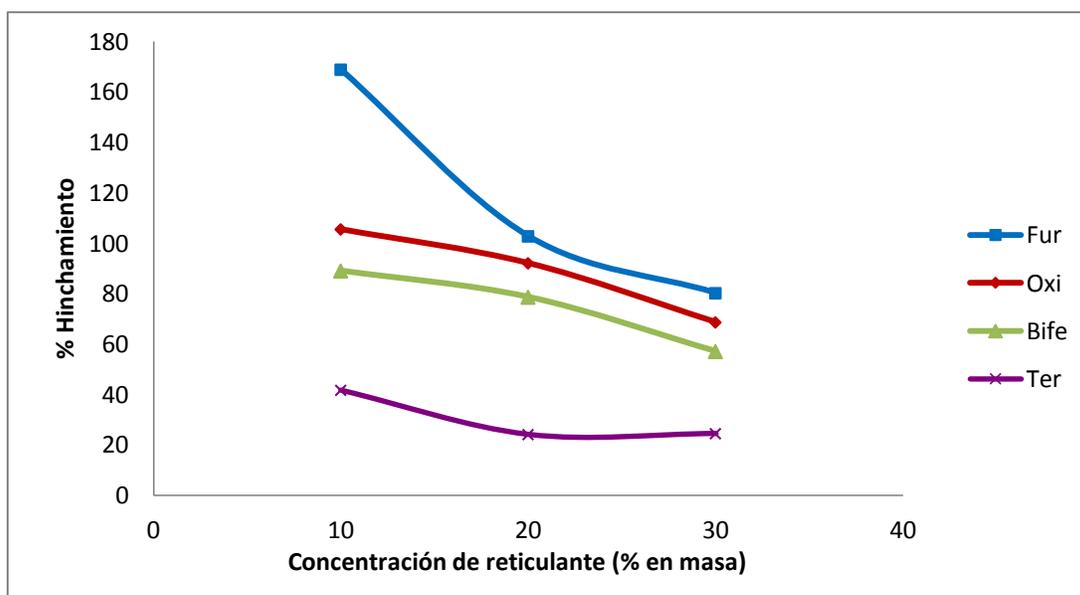


Gráfica 3.5 Cinética de hinchamiento en agua desionizada a 25 °C. Membranas reticuladas con ácido tereftálico a una concentración del 10, 20 y 30 % en masa.

En las membranas con ácido 2,5-furandicarboxílico (gráfica 3.2), hubo una disminución muy notoria en el grado de hinchamiento a una concentración del 20 % en masa y este efecto se atenuó a una concentración de 30 % en masa. En las gráficas 3.3 y 3.4, correspondientes a las membranas con 4,4-Oxibis (ácido benzoico) y con ácido bifenil-4,4'-dicarboxílico, respectivamente, se puede observar una disminución proporcional del grado de hinchamiento al aumentar la concentración. En la gráfica 3.5, correspondiente a las membranas reticuladas con ácido tereftálico, se puede apreciar que las membranas que contienen un 20% y un 30 % en masa de agente reticulante muestran cinéticas muy parecidas, por lo que al emplear una concentración mayor al 20% en masa ya no se presenta una disminución apreciable del grado de hinchamiento.

A manera de resumen, la gráfica 3.6 y la tabla 3.13 muestran el porcentaje de hinchamiento al equilibrio (después de 24 horas) en función de la concentración de reticulante y se puede observar de forma comparativa el comportamiento de cada ácido dicarboxílico. El 2,5-ácido furandicarboxílico es el reticulante que presenta el mayor grado de hinchamiento, el ácido bifenil-4,4'-dicarboxílico y el 4,4-Oxibis (ácido benzoico) presentan comportamientos muy cercanos; y las membranas con

ácido tereftálico presentan el menor grado de hinchamiento, llegando a un valor mínimo a partir de una concentración del 20 % en masa.



Gráfica 3.6 Porcentaje de hinchamiento después de 24 horas en agua desionizada a 25 °C. Membranas con 10, 20 y 30 % en masa de agente reticulante.

Tabla 3.13 Porcentaje de hinchamiento después de 24 horas en agua desionizada a 25 °C. Membranas con 10, 20 y 30 % en masa de agente reticulante.

Membrana	Masa membrana seca (g)	Masa membrana hinchada después de 24 h (g)	% Hinchamiento
PVA sin ret.	0.0353	0.1252	254.67
Fur-10	0.0769	0.2067	168.79
Fur-20	0.0721	0.1462	102.77
Fur-30	0.0798	0.1438	80.20
Oxi-10	0.0633	0.1301	105.53
Oxi-20	0.0442	0.0849	92.08
Oxi-30	0.0577	0.0973	68.63
Bife-10	0.0484	0.0915	89.05
Bife-20	0.0304	0.0543	78.62
Bife-30	0.0396	0.0622	57.07
Ter-10	0.0649	0.0920	41.76
Ter-20	0.0675	0.0838	24.15
Ter-30	0.0767	0.0954	24.38

Otro aspecto que se observó en las membranas fue la pérdida de masa después de permanecer sumergidas en agua durante 7 días. En la tabla 3.14 se presenta la pérdida de masa que se registró para cada membrana. La membrana de PVA sin reticular presentó el mayor porcentaje de pérdida de masa. La reticulación de las membranas ocasiona que su peso molecular se incremente y que una menor proporción de ellas sea soluble en agua.

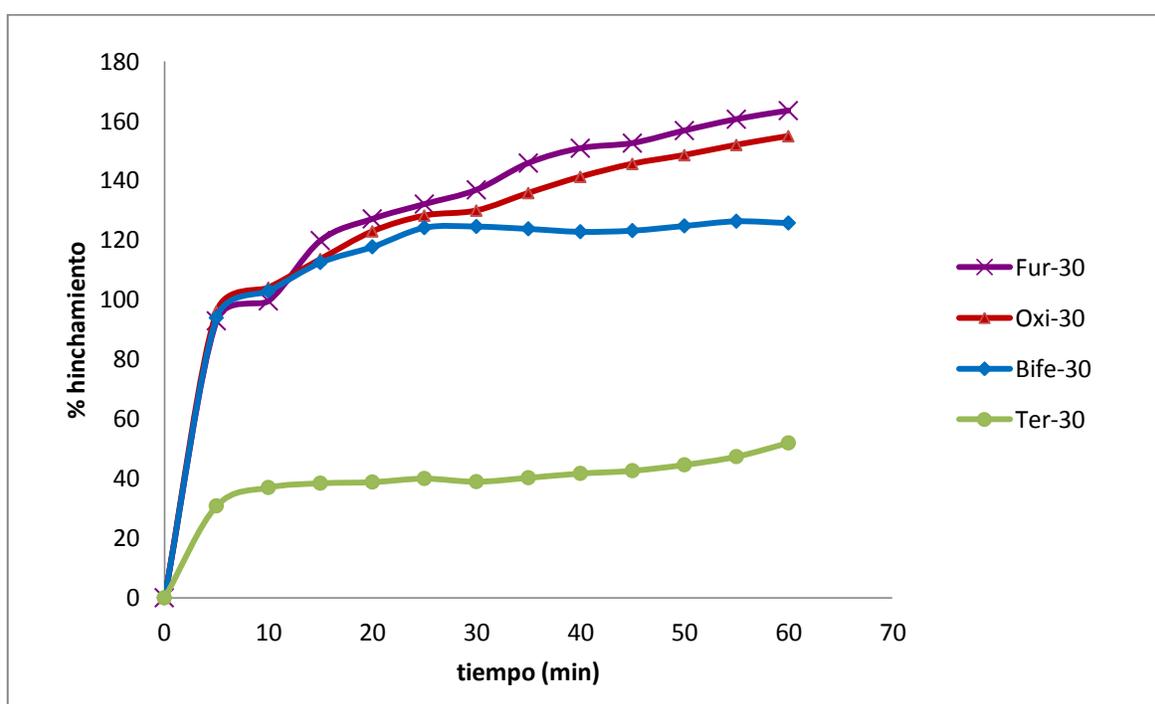
*Tabla 3.14 Pérdida de masa de las membranas con diferentes concentraciones de agente reticulante después de permanecer 7 días en agua desionizada a 25 °C*

<b>Membrana</b>	<b>Masa inicial (g)</b>	<b>Masa después de 7 días (g)</b>	<b>% pérdida de masa</b>
<b>PVA</b>	0.0353	0.0262	25.78
<b>Fur-10</b>	0.0769	0.0675	12.22
<b>Fur-20</b>	0.0721	0.0631	12.48
<b>Fur-30</b>	0.0798	0.0708	11.28
<b>Bife-10</b>	0.0484	0.0442	8.68
<b>Bife-20</b>	0.0404	0.0396	1.98
<b>Bife-30</b>	0.0396	0.0391	1.26
<b>Oxi-10</b>	0.0633	0.0545	13.90
<b>Oxi-20</b>	0.0442	0.0397	10.18
<b>Oxi-30</b>	0.0577	0.0499	13.52
<b>Ter-10</b>	0.0649	0.0567	12.63
<b>Ter-20</b>	0.0675	0.061	9.63
<b>Ter-30</b>	0.0767	0.0703	8.34

Tomando en cuenta que las membranas de este trabajo fueron preparadas con la visión de que puedan ser empleadas en un proceso de pervaporación, las membranas fueron sometidas a pruebas de hinchamiento en agua caliente a 50 °C. Para realizar estas pruebas se emplearon membranas con una concentración de 30 % en masa de reticulante, debido a que éstas presentaron el menor porcentaje de hinchamiento en agua desionizada a 25 °C. Los resultados se presentan en la gráfica 3.7 y en la tabla 3.15. Cabe mencionar que en este caso no se realizó una comparación con la cinética de hinchamiento del PVA sin reticular, debido a que la película presentó un aspecto pegajoso y se disolvió al contacto con agua caliente, de tal manera que fue imposible realizar mediciones.

Tabla 3.15 Porcentajes de hinchamiento en agua desionizada a 50 °C durante 24 horas. Membranas con diferentes reticulantes a una concentración del 30 % en masa

Membrana	Masa membrana seca (g)	Masa membrana hinchada después de 24 h (g)	% hinchamiento
Fur-30	0.0523	0.1483	183.56
Oxi-30	0.0645	0.1732	168.53
Bife-30	0.0512	0.115	124.61
Ter-30	0.0762	0.1229	61.29



Gráfica 3.7 Cinética de hinchamiento en agua desionizada a 50 °C. Membranas con diferentes agentes reticulantes a una concentración de 30 % en masa.

Como puede apreciarse en la gráfica 3.7, la membrana Ter-30 presentó el menor grado de hinchamiento en agua caliente, mientras las membranas con los otros ácidos dicarboxílicos, presentaron hinchamientos por arriba del 100%. Fur-30 y Oxi-30 presentaron cinéticas muy parecidas y su porcentaje de hinchamiento siguió aumentando después de una hora de prueba, mientras que Bife-30 alcanzó un estado estacionario después de 30 minutos.

Las membranas reticuladas con los distintos ácidos muestran el mismo comportamiento de hinchamiento en agua fría y agua caliente (Fur >Oxi >Bife >Ter), sin embargo, el grado de hinchamiento de las membranas en agua caliente es mayor al que presentaron en agua fría, como se puede observar en la tabla 3.16.

*Tabla 3.16 Porcentajes de hinchamiento después de 24 h en agua desionizada a 25°C y a 50°C.*

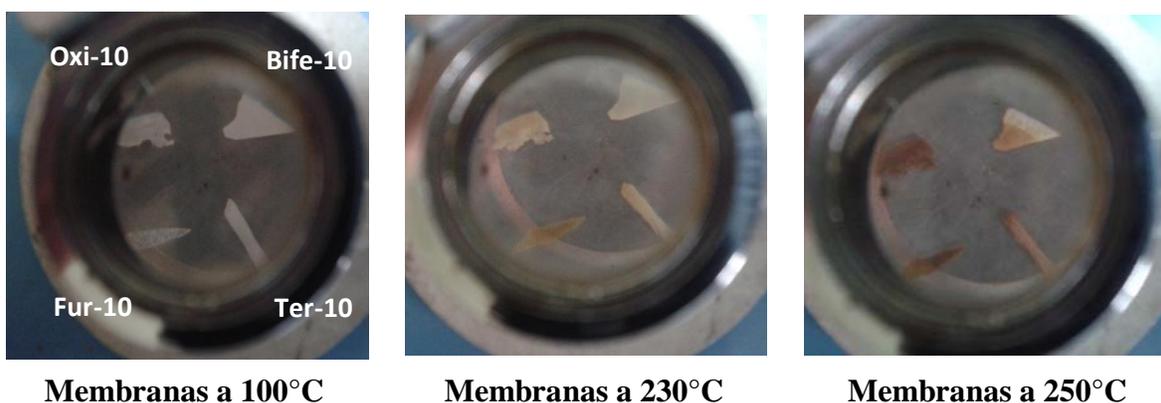
Membrana	% de hinchamiento después de 24 horas	
	En agua a 25°C	En agua a 50 °C
<b>Fur-30</b>	80.2	183.56
<b>Oxi-30</b>	68.63	168.53
<b>Bife-30</b>	57.07	124.61
<b>Ter-30</b>	24.51	61.29

### 3.1.5 Análisis Térmico

Usando un aparato de Fisher se pudieron observar los siguientes cambios en las membranas con el aumento de la temperatura:

*Tabla 3.17 Observaciones en membranas realizadas en un aparato de Fisher.*

Temperatura °C	Bife-10	Ter-10	Fur-10	Oxi-10
<b>100°C</b>	No presenta cambios	No presenta cambios	No presenta cambios	No presenta cambios
<b>200°C</b>	No presenta cambios	No presenta cambios	Presenta un ligero color amarillo	No presenta cambios
<b>230°C</b>	Presenta color amarillo y una apariencia pegajosa	Presenta color amarillo	Presenta un color amarillo más intenso	Presenta color amarillo
<b>250°C</b>	Las muestras presentan un color más oscuro (café)			
<b>300°C</b>	Ninguna muestra funde y presentan color café.			



*Figura 3.12 Membranas a diferentes temperaturas en un aparato de Fisher.*

De acuerdo con las observaciones realizadas en un aparato de Fisher, la membrana Fur-10 comenzó a degradarse de manera más rápida respecto a las otras membranas, al llegar a 200 °C empieza a presentar un color amarillo y desprende un olor a carbón. A partir de 230°C todas las membranas empiezan a presentar la coloración amarilla que poco a poco va intensificándose hasta llegar a un color marrón, el cual puede deberse a la formación de dobles enlaces (C=C) en el PVA.

En las figuras 3.13 a 3.16 se muestran los termogramas obtenidos por calorimetría diferencial de barrido para las membranas obtenidas con los diferentes ácidos dicarboxílicos a una concentración de 10 % en masa, reticuladas a 130 °C durante 2 horas.

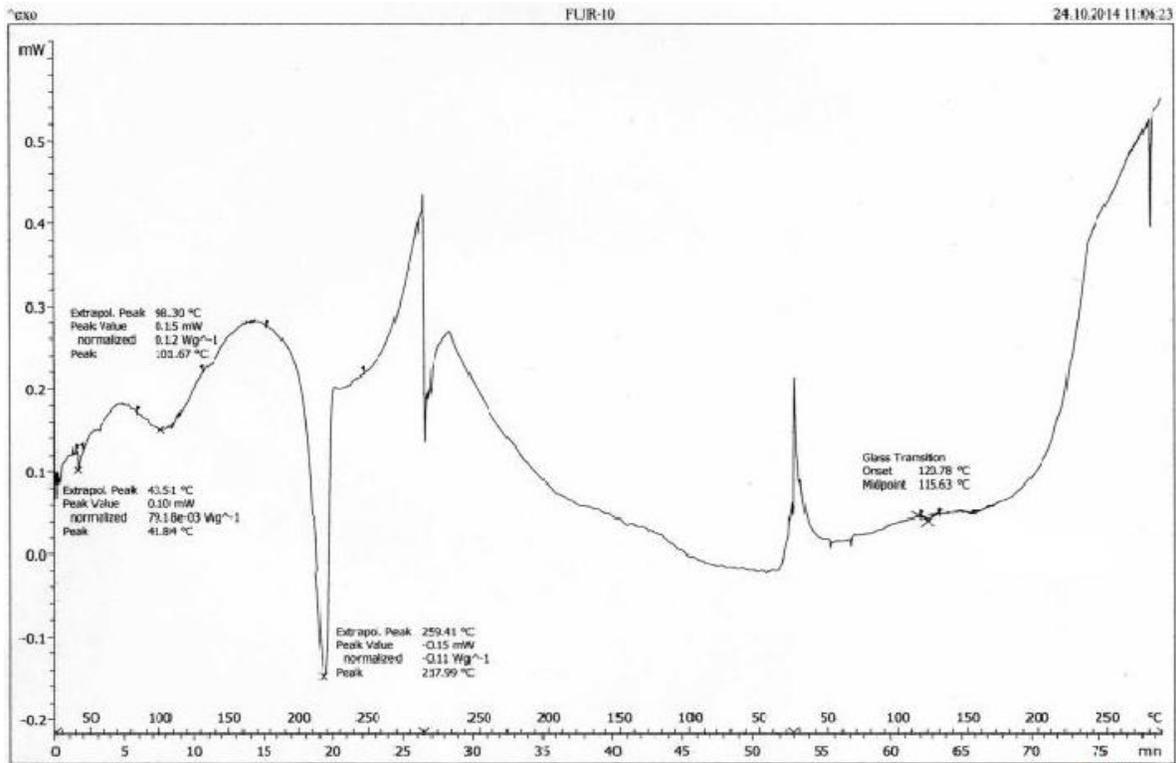


Figura 3.13 Termograma de la membrana Fur-10.

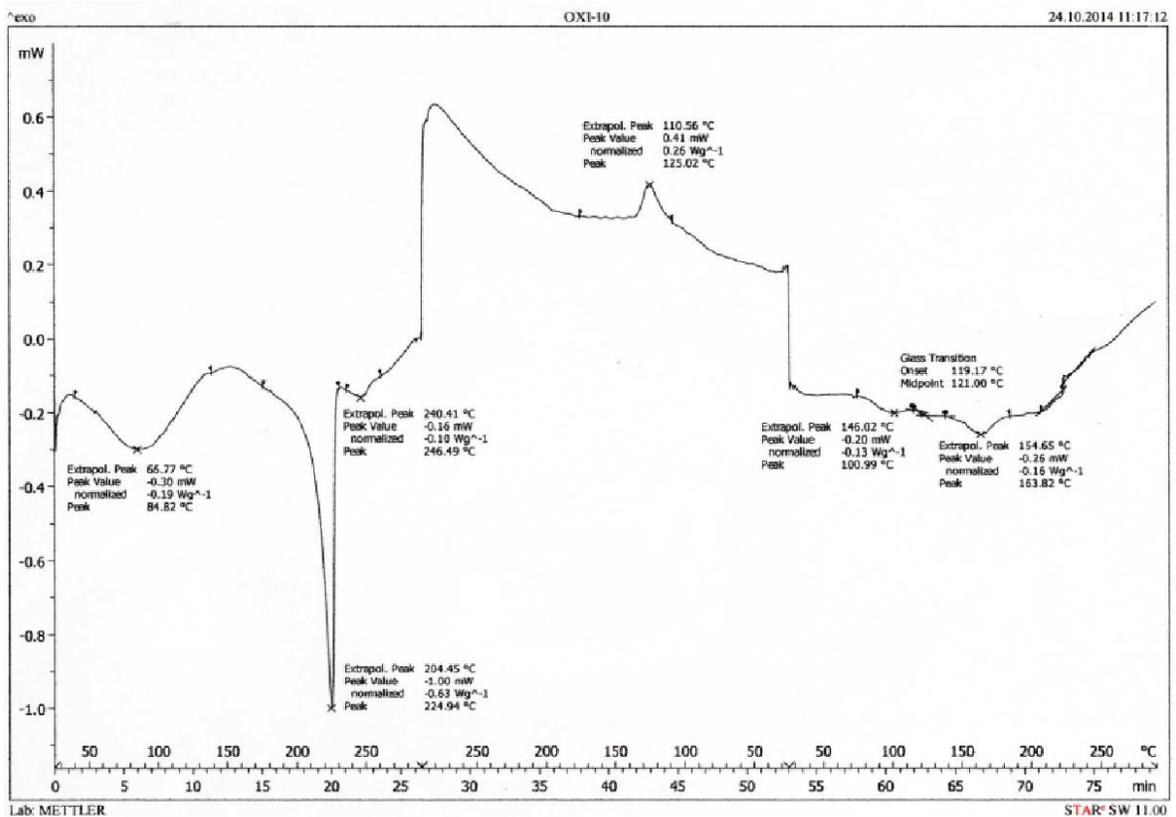


Figura 3.14 Termograma de la membrana Oxi-10.

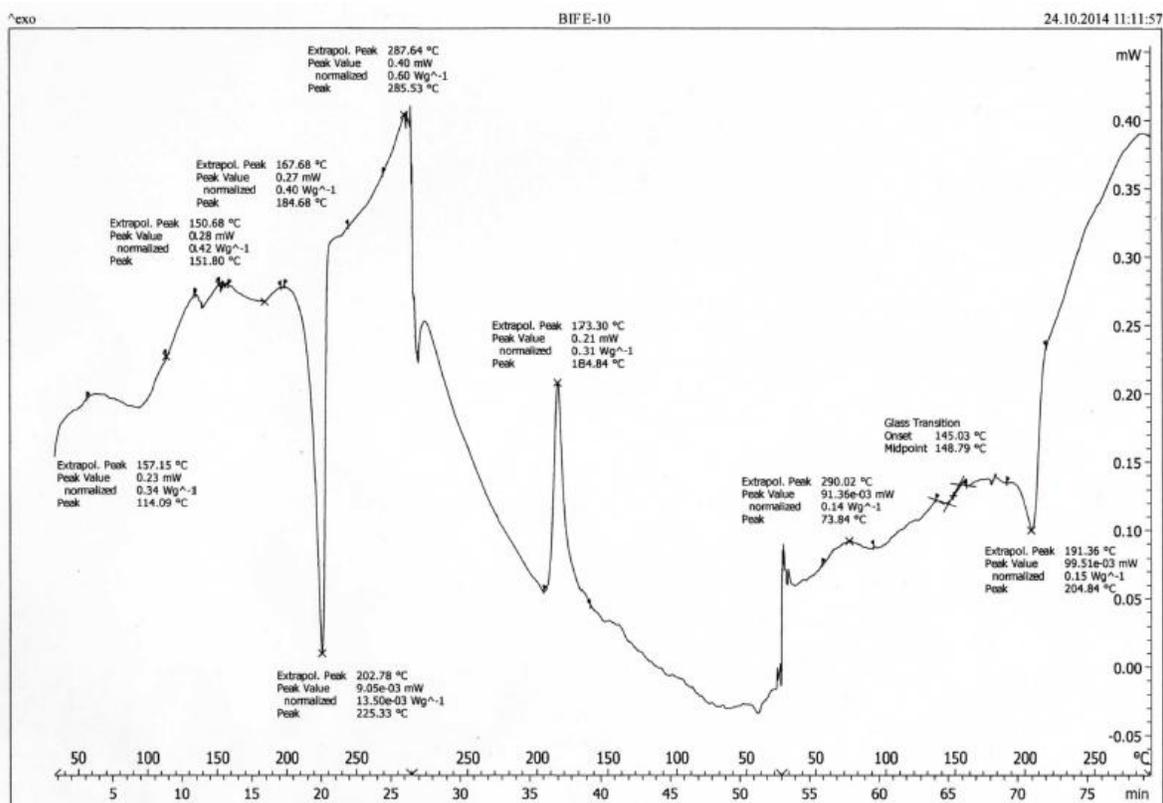


Figura 3.15 Termograma de la membrana Bife-10.

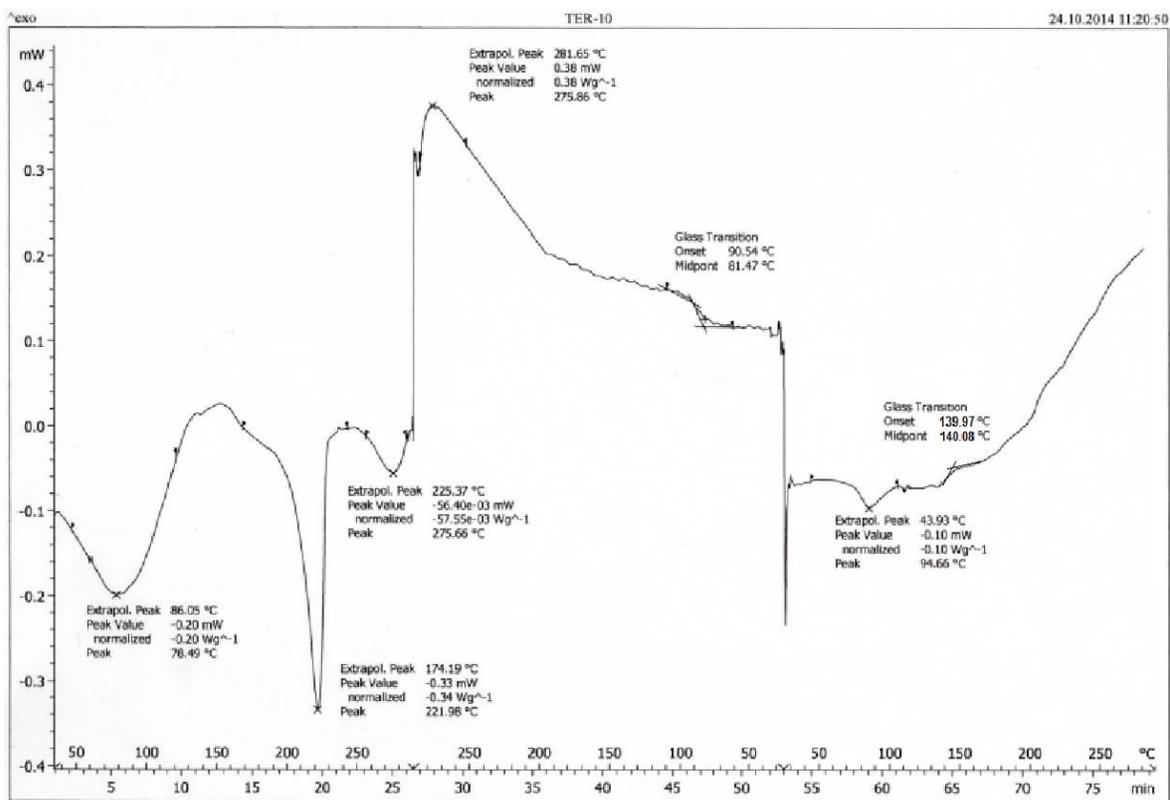
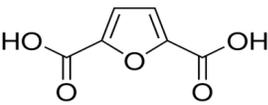
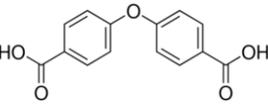
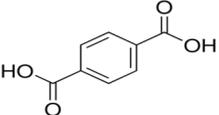
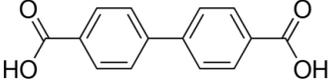


Figura 3.16 Termograma de la membrana Ter-10.

Como se puede apreciar en la tabla 3.18, las membranas muestran diferentes temperaturas de transición vítrea que son mayores al valor teórico de Tg del PVA sin reticular. El valor de Tg que presentaron las membranas, se ha asociado al entrecruzamiento por enlaces éter y a las interacciones que se presentan entre el polímero y los ácidos dicarboxílico.

*Tabla 3.18 Resultados de DSC para membranas reticuladas por tratamiento térmico*

Membrana	Tg (°C)	Estructura de reticulante
PVA	85*	-
Fur-10	115	
Oxi-10	121	
Ter-10	140	
Bife-10	148	

\* Valor reportado en la literatura (Marten., 2002)

La membrana Bife-10, presentó la Tg más alta. El agente reticulante de esta membrana posee dos anillos, por lo que su estructura es muy rígida, lo cual pudo haber disminuido la movilidad de las cadenas del polímero.

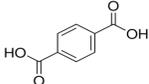
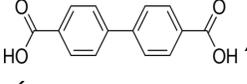
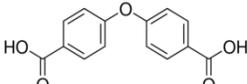
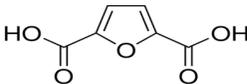
Por otro lado, la flexibilidad del agente reticulante también pudo haber influido en la Tg de las membranas, ya que, al comparar a los reticulantes que poseen dos anillos aromáticos, el ácido bifeníl-4,4'-dicarboxílico y el 4,4-oxibis (ácido benzoico), se observa que este último posee un enlace éter que une a los dos

anillos, lo cual le confiere cierta flexibilidad, por lo que la membrana de este ácido presentó una Tg menor a la que presenta la membrana Bife-10.

### 3.1.6 Densidad

En la tabla 3.19 se muestran los resultados de densidad para cada membrana. Las membranas obtenidas presentaron una densidad mayor que la película de PVA sin reticular, encontrándose en el siguiente orden PVA<Ter<Bife<Oxi<Fur.

*Tabla 3.19 Densidad de las membranas reticuladas por tratamiento térmico con variación de la concentración de agente reticulante.*

Reticulante	Densidad de reticulante g/ml	Membrana	Densidad de membrana g/ml
-	*1.269 g/ml	PVA sin reticular	1.279 g/ml
 Ácido Tereftálico	1.58	Ter-10	1.297
		Ter-20	1.299
		Ter-30	1.285
 Ácido bifenil-4,4'-dicarboxílico	1.347	Bife-10	1.314
		Bife-20	1.318
		Bife-30	1.307
 4,4-Oxibis(ácido benzoico)	1.395	Oxi-10	1.319
		Oxi-20	1.314
		Oxi-30	1.309
 Ácido 2,5-Furandicarboxílico	1.604	Fur-10	1.325
		Fur-20	1.32
		Fur-30	1.315

\*Densidad del PVA proporcionada por el proveedor.

Los resultados de densidad se pueden asociar al acoplamiento entre las moléculas y a los efectos de las interacciones inter e intramoleculares en las membranas.

El ácido 2,5-furandicarboxílico y el 4,4-Oxibis (ácido benzoico), poseen un enlace éter que puede interactuar con los grupos hidroxilo –OH del PVA que no reaccionan, debido a estas interacciones se puede generar un mayor acoplamiento de las moléculas. Es posible que por esta razón, las membranas reticuladas con estos ácidos presenten mayor densidad que las membranas con ácido tereftálico y el ácido bifenil-4,4'-dicarboxílico.

### 3.1.7 Solubilidad y prueba de extractables

Las membranas fueron ligeramente solubles y presentaron un ligero hinchamiento al sumergirse en DMSO, pero no se observó que las membranas se disolvieran al contacto con otros disolventes. Solamente en el caso Fur-10 se presentó un ligero hinchamiento al contacto con cloroformo.

*Tabla 3.20 Solubilidad a 25°C de membranas reticuladas por tratamiento térmico.*

<i>Disolventes</i>	<i>Constante dieléctrica</i>	<i>Membranas</i>			
		<i>Fur-10</i>	<i>Oxi-10</i>	<i>Bife-10</i>	<i>Ter-10</i>
<i>Tolueno</i>	2.4	x	x	x	x
<i>Cloroformo</i>	4.9	Ligeramente	x	x	x
<i>Metil Etil Cetona</i>	18.51	x	x	x	x
<i>Nitrobenceno</i>	34.8	x	x	x	x
<i>DMSO</i>	45	Ligeramente	Ligeramente	x	Ligeramente

Con la finalidad de conocer la proporción de agente reticulante que no se integró químicamente y que pudiera desprenderse de las membranas, se realizó la prueba de extractables con dimetilformamida (DMF), sumergiendo muestras de masa conocida de cada membrana durante 24 horas en 10 ml de DMF.

Previamente se determinó de manera experimental la solubilidad de los ácidos dicarboxílicos y del PVA en DMF, en la tabla 3.21 se puede ver que el PVA es poco soluble en DMF debido a su alto peso molecular y que los cuatro ácidos dicarboxílicos son solubles en DMF.

Tabla 3.21 Solubilidad de membranas reticuladas por tratamiento térmico a 25°C.

	Solubilidad en DMF a 25 °C (g/10 ml de DMF)
<b>PVA</b>	<0.003
<b>Fur</b>	>0.5
<b>Oxi</b>	>0.5
<b>Bife</b>	~0.2
<b>Ter</b>	>0.5

En la tabla 3.22 se puede observar que las muestras presentaron un porcentaje importante de pérdida de masa tomando en cuenta la concentración en que se encontraba el agente reticulante. Las muestras que contenían ácido bifenílico, presentaron las menores pérdidas de masa, posiblemente debido a que este ácido es menos soluble en DMF que los otros ácidos.

Tabla 3.22 Pérdida de masa de las membranas después de 24 horas en DMF a 25 °C.

Membrana	Masa inicial (g)	Masa después de 24 h (g)	% Pérdida de masa
<b>Fur-10</b>	0.0307	0.0288	6.19
<b>Fur-20</b>	0.0389	0.0317	18.51
<b>Fur-30</b>	0.0321	0.0252	21.50
<b>Bife-10</b>	0.0216	0.0207	4.17
<b>Bife-20</b>	0.0196	0.018	8.16
<b>Bife-30</b>	0.0262	0.0236	9.92
<b>Oxi-10</b>	0.0333	0.0303	9.01
<b>Oxi-20</b>	0.0262	0.0224	14.50
<b>Oxi-30</b>	0.0302	0.0236	21.85
<b>Ter-10</b>	0.0178	0.0155	12.92
<b>Ter-20</b>	0.0601	0.0478	20.47
<b>Ter-30</b>	0.0245	0.0179	26.94

Además se pudo observar que después de permanecer 24 horas en DMF, las membranas presentaron una apariencia semitransparente, perdiendo el color blanquecino que las caracterizaba inicialmente.

Tomando en cuenta los resultados de la prueba de extractables, es probable que el PVA y los ácidos dicarboxílicos hayan formado una mezcla, existiendo la

posibilidad de que una pequeña porción de agente reticulante se haya integrado químicamente.

### 3.1.8 Cálculo del grado de reticulación

El **grado de reticulación** se expresa como el número de entrecruzamientos por unidad de volumen o de masa y puede expresarse de la siguiente manera:

$$DC = \frac{\rho_p}{2M_c}$$

Donde DC es el grado de reticulación en moles de entrecruzamientos por unidad de volumen,  $\rho_p$  es la densidad del polímero y  $M_c$  es el peso molecular promedio de los segmentos entre los puntos de entrecruzamiento.

A su vez  $M_c$  se relaciona con la densidad de entrecruzamiento:  $n = \frac{\rho_p}{M_c}$

Donde  $n$  es la **densidad de entrecruzamiento** en moles de cadenas entrecruzadas por unidad de volumen del polímero y se puede calcular empleando la ecuación de Flory–Rehner (1943):

$$n = \frac{-[v + \chi v^2 + \ln(1 - v)]}{V_d \left[ v^{1/3} - \frac{v}{2} \right]} = \frac{\text{mol}}{\text{cm}^3}$$

Donde  $n$  es la densidad de entrecruzamiento,  $V_d$  es el volumen molar del disolvente,  $\chi$  es el parámetro de interacción polímero-disolvente de Flory-Huggins y  $v$  es la fracción volumen del polímero en la membrana hinchada, expresado como:

$$v = \frac{1}{1 + Q}$$

$$Q = \frac{m_{H_2O} \rho_p}{m_0 \rho_{H_2O}} = \frac{V_{H_2O}}{V_0}$$

Donde  $m_0$  y  $V_0$  son la masa y el volumen de la membrana seca, respectivamente;  $\rho_p$  es la densidad de la membrana;  $V_{H_2O}$  y  $m_{H_2O}$  son el volumen y la masa de agua en la membrana hinchada, respectivamente; y  $\rho_{H_2O}$  es la densidad del agua.

Para efectuar los cálculos del grado de reticulación se emplearon los resultados obtenidos de las pruebas de hinchamiento y de densidad que se realizaron en este trabajo, los cuales se resumen en la tabla 3.23. Cabe mencionar que el parámetro de interacción  $\chi$ , que se empleó para estos cálculos, es un valor teórico tomado de *Polymer Data Handbook (1999)*, el cual tiene un valor de 0.494 para el PVA en agua a 30°C, además se consideró que la densidad y el volumen molar del agua corresponden a 1 g/cm<sup>3</sup> y 18 cm<sup>3</sup>/mol, respectivamente.

En la tabla 3.24 se muestra un resumen de los cálculos realizados, encontrándose en las últimas columnas el grado de reticulación de cada membrana expresado como moles de entrecruzamientos por unidad de volumen y de masa del polímero

*Tabla 3.23 Resultados obtenidos en las pruebas de hinchamiento y de densidad.*

Membrana	Membrana seca			Membrana hinchada durante 24 h		
	Densidad $\rho_p$ , g/cm <sup>3</sup>	Masa seca $m_0$ , g	Volumen $V_0$ , cm <sup>3</sup>	Masa hinchada $m_h$ , g	Masa de agua $m_{H_2O}$ , g	volumen de agua en la membrana $V_{H_2O}$ , cm <sup>3</sup>
<b>Fur-10</b>	1.325	0.0769	0.058	0.2067	0.1298	0.1298
<b>Fur-20</b>	1.32	0.0721	0.055	0.1462	0.0741	0.0741
<b>Fur-30</b>	1.315	0.0798	0.061	0.1438	0.064	0.064
<b>Oxi-10</b>	1.319	0.0633	0.048	0.1301	0.0668	0.0668
<b>Oxi-20</b>	1.314	0.0442	0.034	0.0849	0.0407	0.0407
<b>Oxi-30</b>	1.309	0.0577	0.044	0.0973	0.0396	0.0396
<b>Bife-10</b>	1.314	0.0484	0.037	0.0915	0.0431	0.0431
<b>Bife-20</b>	1.318	0.0304	0.023	0.0543	0.0239	0.0239
<b>Bife-30</b>	1.307	0.0396	0.030	0.0622	0.0226	0.0226
<b>Ter-10</b>	1.297	0.0649	0.050	0.092	0.0271	0.0271
<b>Ter-20</b>	1.299	0.0675	0.052	0.0838	0.0163	0.0163
<b>Ter-30</b>	1.285	0.0767	0.060	0.0954	0.0187	0.0187

Tabla 3.24 Cálculo del grado de reticulación.

Membrana	Fracción volumen $v$	moles de cadenas reticuladas/ $\text{cm}^3$ de polímero $n$	moles de entrecruzamientos/ $\text{cm}^3$ de polímero $DC$	moles de entrecruzamientos/ g de polímero $DC$
<b>Fur-10</b>	0.309	$1.43 \times 10^{-3}$	$7.16 \times 10^{-4}$	$5.40 \times 10^{-4}$
<b>Fur-20</b>	0.424	$4.01 \times 10^{-3}$	$2.01 \times 10^{-3}$	$1.52 \times 10^{-3}$
<b>Fur-30</b>	0.487	$6.46 \times 10^{-3}$	$3.23 \times 10^{-3}$	$2.46 \times 10^{-3}$
<b>Oxi-10</b>	0.418	$3.82 \times 10^{-3}$	$1.91 \times 10^{-3}$	$1.45 \times 10^{-3}$
<b>Oxi-20</b>	0.452	$5.0 \times 10^{-3}$	$2.50 \times 10^{-3}$	$1.90 \times 10^{-3}$
<b>Oxi-30</b>	0.527	$8.61 \times 10^{-3}$	$4.30 \times 10^{-3}$	$3.29 \times 10^{-3}$
<b>Bife-10</b>	0.461	$5.33 \times 10^{-3}$	$2.66 \times 10^{-3}$	$2.03 \times 10^{-3}$
<b>Bife-20</b>	0.491	$6.67 \times 10^{-3}$	$3.34 \times 10^{-3}$	$2.53 \times 10^{-3}$
<b>Bife-30</b>	0.573	$1.18 \times 10^{-2}$	$5.90 \times 10^{-3}$	$4.52 \times 10^{-3}$
<b>Ter-10</b>	0.649	$1.95 \times 10^{-2}$	$9.73 \times 10^{-3}$	$7.50 \times 10^{-3}$
<b>Ter-20</b>	0.761	$4.01 \times 10^{-2}$	$2.01 \times 10^{-2}$	$1.55 \times 10^{-2}$
<b>Ter-30</b>	0.761	$4.02 \times 10^{-2}$	$2.01 \times 10^{-2}$	$1.56 \times 10^{-2}$

Para una mejor interpretación de los resultados obtenidos, se prosiguió a multiplicar el grado de reticulación por los gramos de polímero que se emplearon en la formulación de cada membrana, en este caso correspondientes a 0.5 g de PVA (ver Tabla 3.1).

Considerando que los puntos de entrecruzamiento se generan en los grupos hidroxilo del PVA, ya sea por la formación de enlaces éster o éter; en la tabla 3.25 se pueden apreciar los moles de entrecruzamientos por cada membrana y se comparan con los moles iniciales de grupos OH que se encontraban disponibles. Esto permite que se pueda tener una noción cuantitativa de la reticulación del polímero y del consumo de grupos hidroxilo.

Se reitera que el cálculo del grado de reticulación anteriormente descrito es un cálculo aproximado, ya que el parámetro de interacción fue tomado de la literatura y este debe ser determinado para cada membrana de manera experimental.

Tabla 3.25 Grupos hidroxilo disponibles vs puntos de entrecruzamiento.

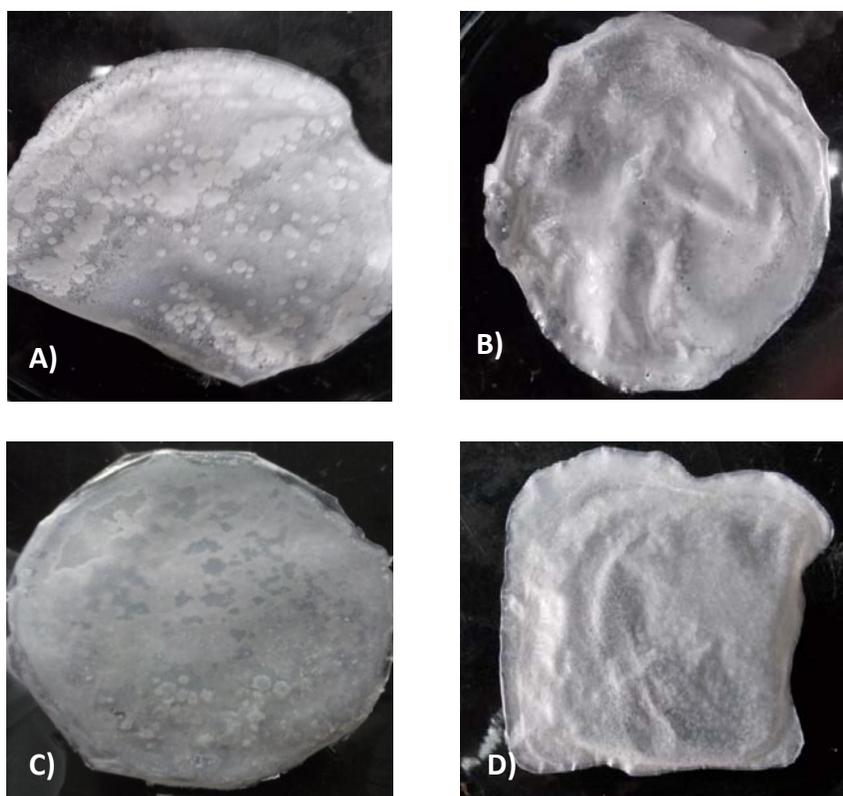
Membrana	Moles iniciales de -OH disponibles	Moles de entrecruzamientos por membrana
<b>Fur-10</b>	$1.13 \times 10^{-2}$	$2.70 \times 10^{-4}$
<b>Fur-20</b>	$1.13 \times 10^{-2}$	$7.60 \times 10^{-4}$
<b>Fur-30</b>	$1.13 \times 10^{-2}$	$1.23 \times 10^{-3}$
<b>Oxi-10</b>	$1.13 \times 10^{-2}$	$7.23 \times 10^{-4}$
<b>Oxi-20</b>	$1.13 \times 10^{-2}$	$9.51 \times 10^{-4}$
<b>Oxi-30</b>	$1.13 \times 10^{-2}$	$1.64 \times 10^{-3}$
<b>Bife-10</b>	$1.13 \times 10^{-2}$	$1.01 \times 10^{-3}$
<b>Bife-20</b>	$1.13 \times 10^{-2}$	$1.27 \times 10^{-3}$
<b>Bife-30</b>	$1.13 \times 10^{-2}$	$2.26 \times 10^{-3}$
<b>Ter-10</b>	$1.13 \times 10^{-2}$	$3.75 \times 10^{-3}$
<b>Ter-20</b>	$1.13 \times 10^{-2}$	$7.73 \times 10^{-3}$
<b>Ter-30</b>	$1.13 \times 10^{-2}$	$7.82 \times 10^{-3}$

## 3.2 Membranas reticuladas mediante microondas

Las membranas que se emplearon para la reticulación asistida por microondas contenían 10 % en masa de ácido tereftálico respecto a la masa del PVA. El ácido tereftálico fue seleccionado como agente reticulante para esta experimentación debido a que presentó el porcentaje de hinchamiento más bajo de las membranas reticuladas por calentamiento convencional.

### 3.2.1 Apariencia

Las membranas Ter-10 que fueron reticuladas por microondas no presentaron homogeneidad. En determinadas zonas de las membranas se pudo apreciar la presencia de pequeños puntos blancos y rugosidades. Algunas membranas después de ser reticuladas en el horno de microondas, se arrugaban o se contraían. La figura 3.17 ilustra la apariencia de estas membranas.

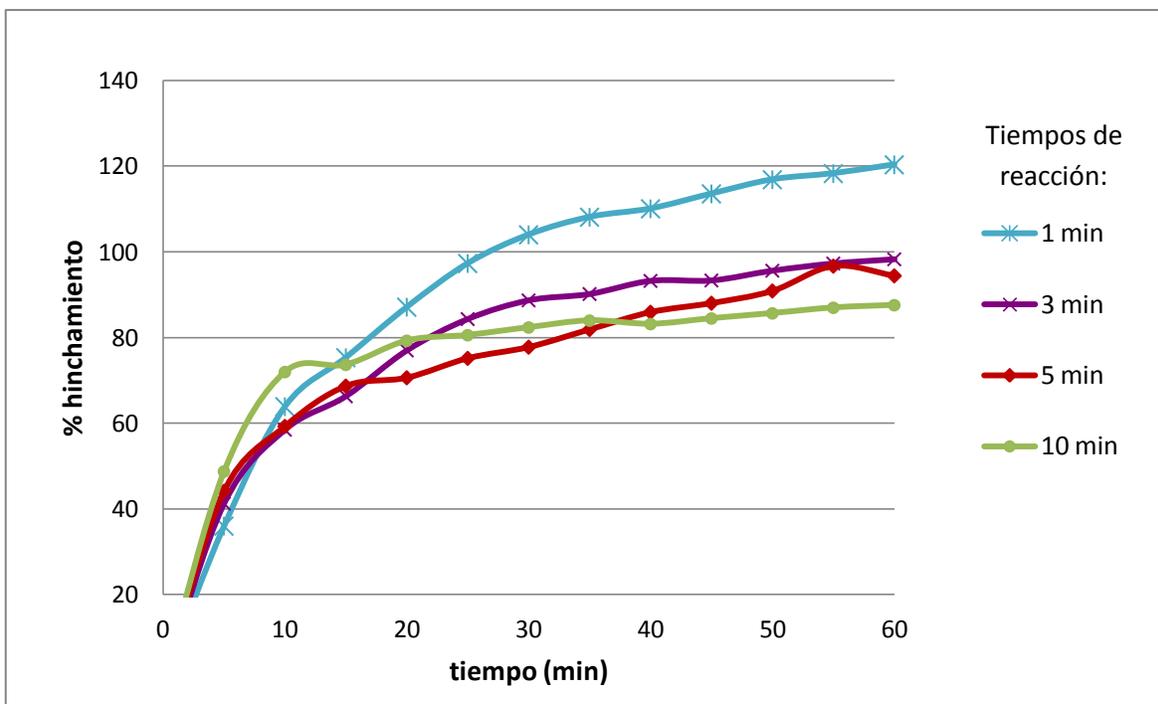


*Figura 3.17 Membranas reticuladas por microondas: A) Durante 5 min, a 100 Watts, B) Durante 10 min, a 100 Watts, C) Durante 3 min a 200 Watts, D) Durante 1 min, a 300 Watts.*

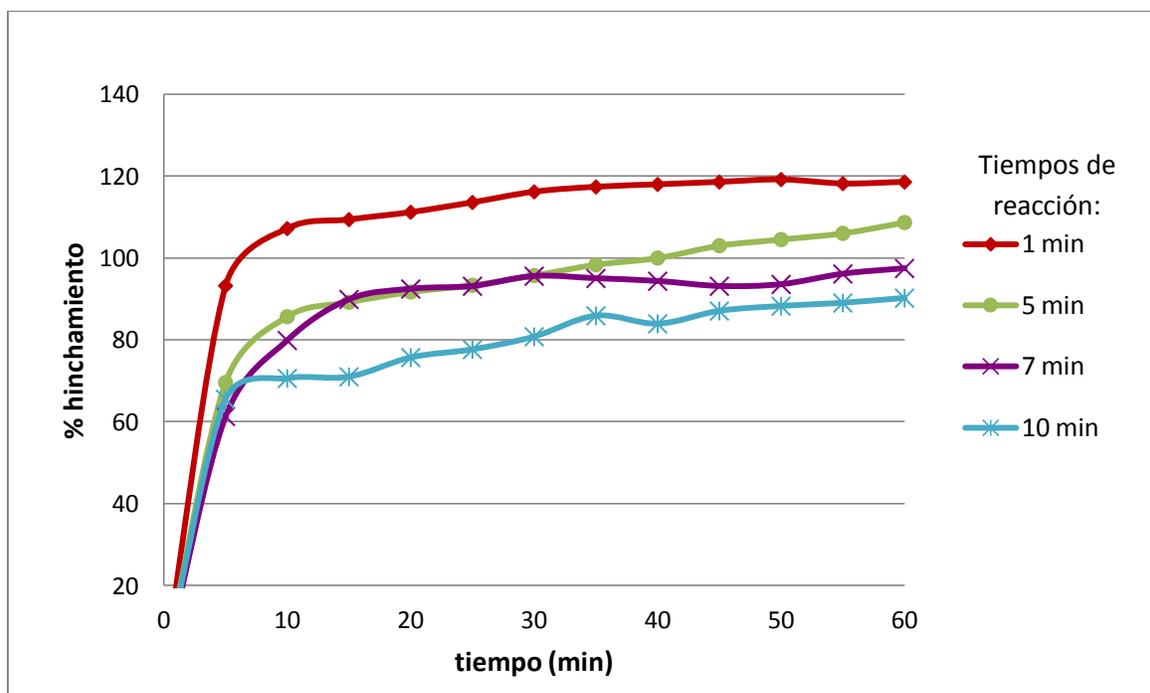
### **3.2.2 Pruebas de hinchamiento.**

Las membranas Ter-10 fueron reticuladas empleando tres potencias (100, 200 y 300 Watts) a diferentes tiempos de reacción, entre 1 y 10 minutos para cada potencia. Se observó que al aumentar el tiempo de reacción, disminuyó el porcentaje de hinchamiento de la membrana, esta tendencia fue apreciable en las tres potencias utilizadas, como se puede ver en las gráficas 3.8 a 3.10.

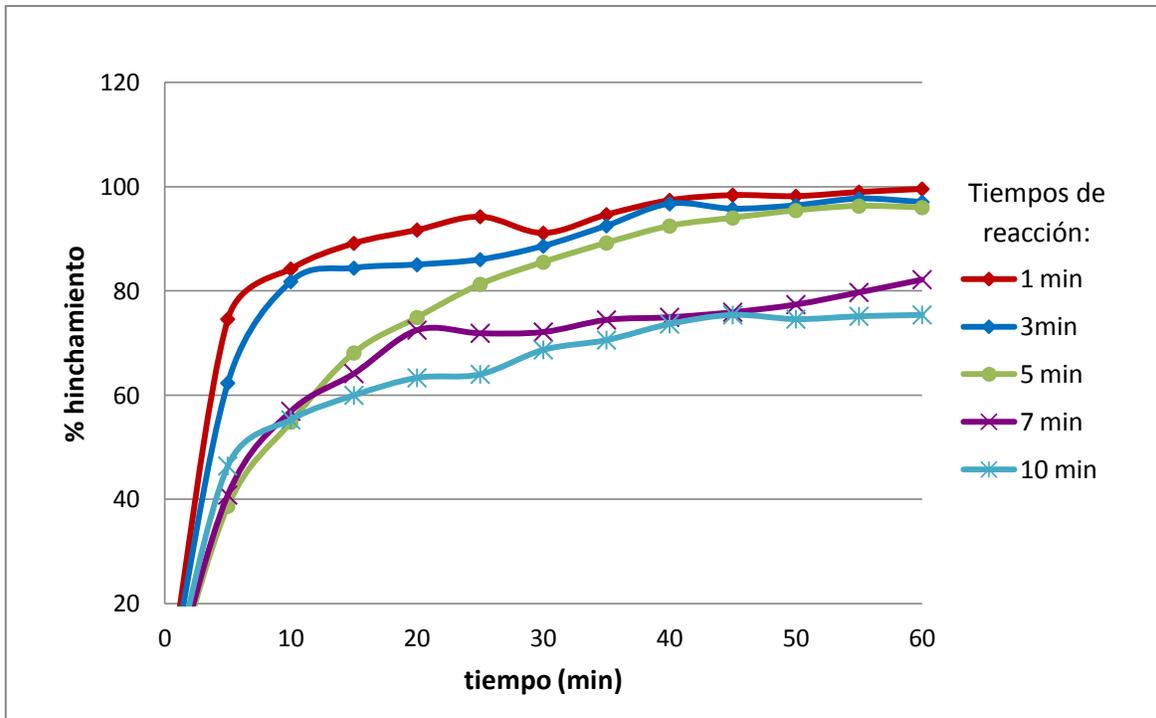
La gráfica 3.11 permite comparar el efecto de cada potencia, de tal manera que al aumentar la potencia, también se observó la disminución del grado de hinchamiento. Sin embargo, se puede observar que las potencias de 200 y 300 Watts a tiempos de reacción de 7 y 10 minutos presentan resultados muy cercanos.



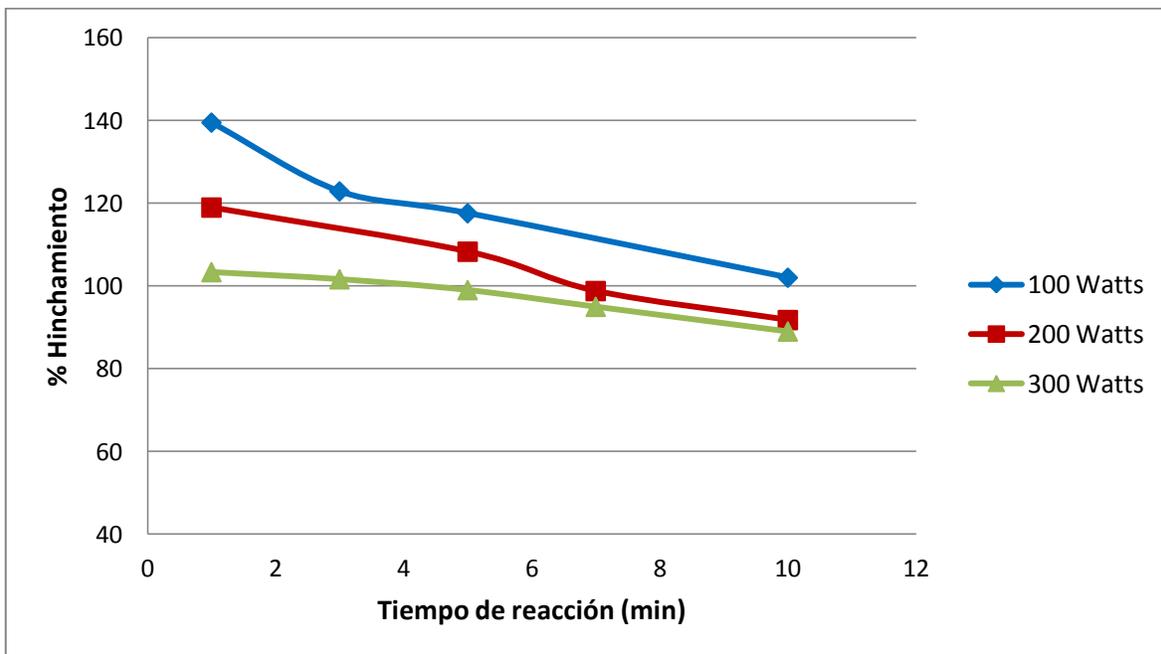
Gráfica 3.8 Cinética de hinchamiento en agua desionizada a 25 °C. Membranas Ter-10 reticuladas con microondas a diferentes tiempos con una potencia de 100 Watts.



Gráfica 3.9 Cinética de hinchamiento en agua desionizada a 25 °C. Membranas Ter-10 reticuladas con microondas a diferentes tiempos con una potencia de 200 Watts.



Gráfica 3.10 Cinética de hinchamiento en agua desionizada a 25 °C. Membranas Ter-10 reticuladas con microondas a diferentes tiempos con una potencia de 300 Watts.

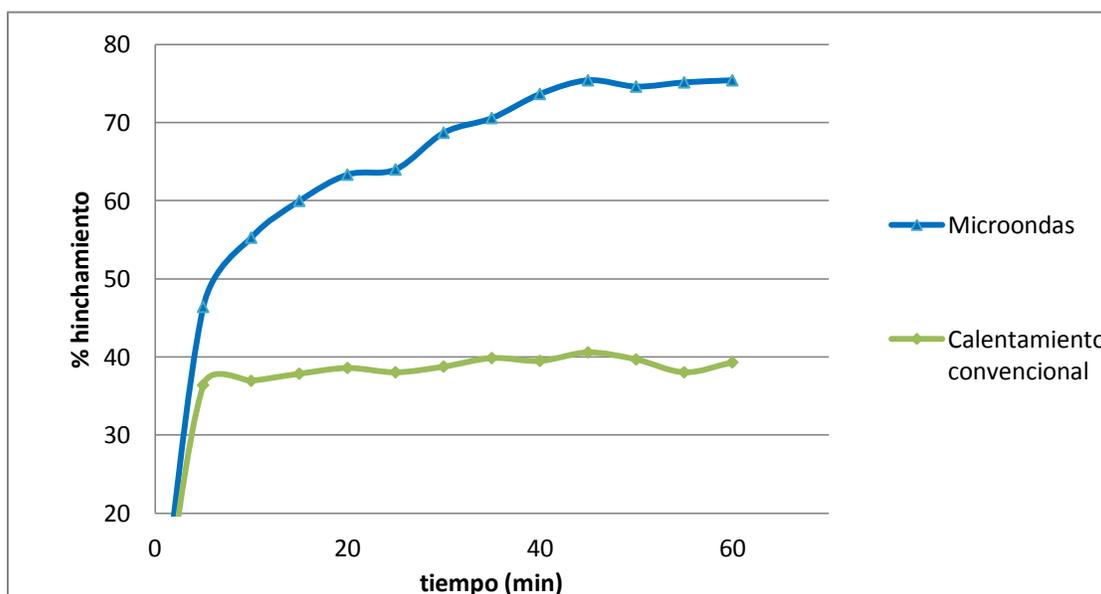


Gráfica 3.11 Hinchamiento después de 24 horas en agua desionizada a 25 °C. Membranas Ter-10 reticuladas con microondas a diferentes potencias y tiempos de reacción.

Tabla 3.26 Porcentaje de hinchamiento en agua a 25 °C durante 24 horas. Membranas Ter-10 reticuladas por microondas a diferentes potencias y tiempos de reacción.

	100 W	200 W	300 W
Tiempos de reacción	% Hinchamiento después de 24 h		
1 min	139.5	118.96	103.35
3 min	122.87	--	101.62
5 min	117.58	108.29	99.01
7 min	--	98.78	94.97
10 min	102	91.76	88.99

A pesar de que las membranas reticuladas por microondas presentaron un grado de hinchamiento menor que el PVA sin reticular, estas membranas se hincharon en mayor proporción en comparación con la membrana Ter-10 reticulada por calentamiento convencional. Esto se puede apreciar de manera visual en la gráfica 3.12, donde se muestra la cinética de hinchamiento de la membrana Ter-10 reticulada durante 10 min a una potencia de 300 Watts y la cinética de hinchamiento de la membrana Ter-10 reticulada por calentamiento convencional a 130 °C durante 2 horas.



Gráfica 3.12 Cinética de hinchamiento en agua desionizada a 25 °C. Membrana Ter-10 reticulada por microondas durante 10 minutos a una potencia de 300 Watts y membrana Ter-10 reticulada por calentamiento convencional a 130 °C durante 2 horas.

Después de 7 días de permanecer en agua, las membranas Ter-10 reticuladas por medio de microondas presentaron una pérdida de masa mayor que la membrana Ter-10 que se reticuló por tratamiento térmico (pérdida de masa del 13 %). Los porcentajes de pérdida de masa que presentaron estas membranas fueron similares al porcentaje que presentó el PVA sin reticular (26 %). Estos valores se muestran en la tabla 3.27.

*Tabla 3.27 Pérdida de masa de las membranas Ter-10 reticuladas por microondas después de permanecer 7 días en agua desionizada a 25 °C*

Tiempo de reacción (min)	% pérdida de masa		
	Potencia de 100 W	Potencia de 200 W	Potencia de 300 W
<b>1</b>	25.47	26.95	25.59
<b>3</b>	31.21	28.78	23.05
<b>5</b>	28.34	26.01	23.80
<b>7</b>	19.54	29.37	22.82
<b>10</b>	25.33	22.35	24.03

Cabe mencionar que la temperatura que alcanzaba cada membrana al término del tiempo de reacción fue medida por medio de un termómetro de infrarrojo, los valores registrados se muestran en la tabla 3.28. Como puede notarse, la temperatura alcanzada en las membranas se encontró entre 60 y 75 °C y ésta aumentaba ligeramente al aumentar el tiempo de reacción.

*Tabla 3.28 Temperaturas en las membranas a diferentes potencias y tiempos de reacción.*

Tiempo de reacción (min)	Temperatura de reacción		
	Potencia de 100 W	Potencia de 200 W	Potencia de 300 W
<b>1</b>	63	67	65
<b>3</b>	69	69	70
<b>5</b>	65	71	68
<b>7</b>	70	73	72
<b>10</b>	71	73	74

### 3.2.3 Análisis FTIR

Para las pruebas FTIR se seleccionaron dos de las mejores membranas, es decir, aquellas que mostraron el grado de hinchamiento más bajo y que poseían una apariencia más homogénea. En las figuras 3.18 y 3.19 se presentan los espectros de infrarrojo para las membranas reticuladas por medio de microondas y en las tablas 3.29 y 3.30 se encuentran las asignaciones para las bandas observadas en el espectro.

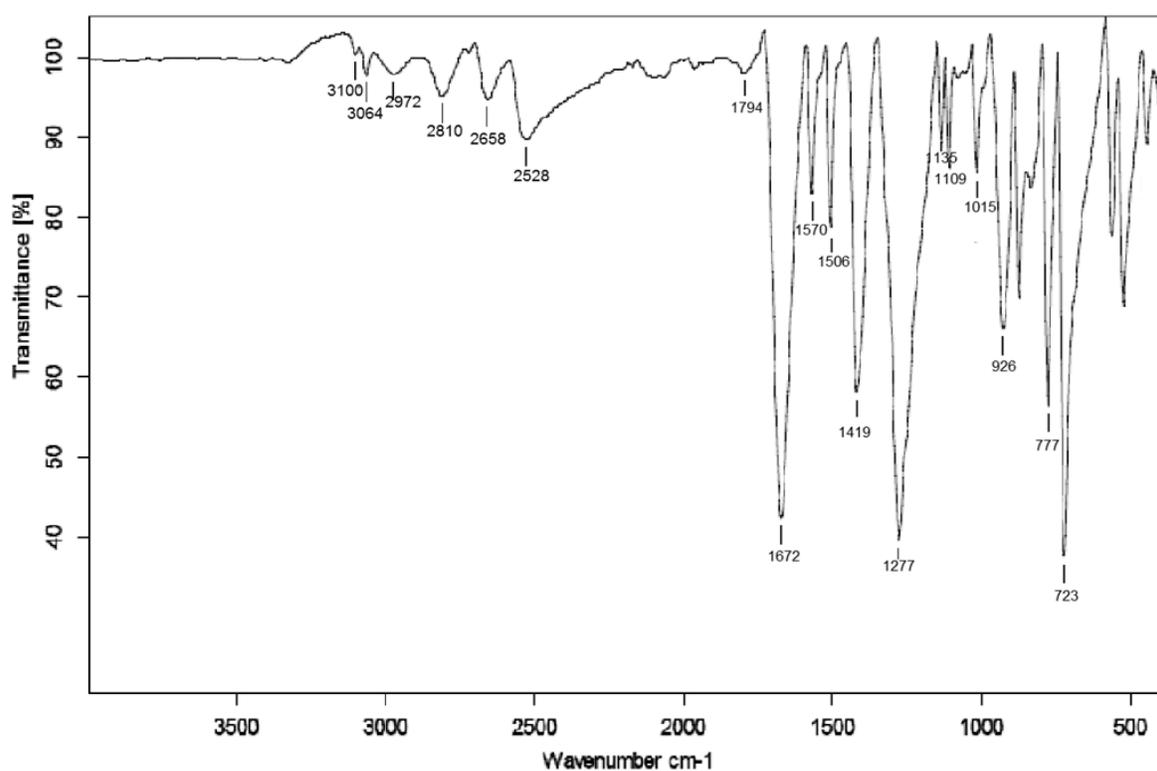
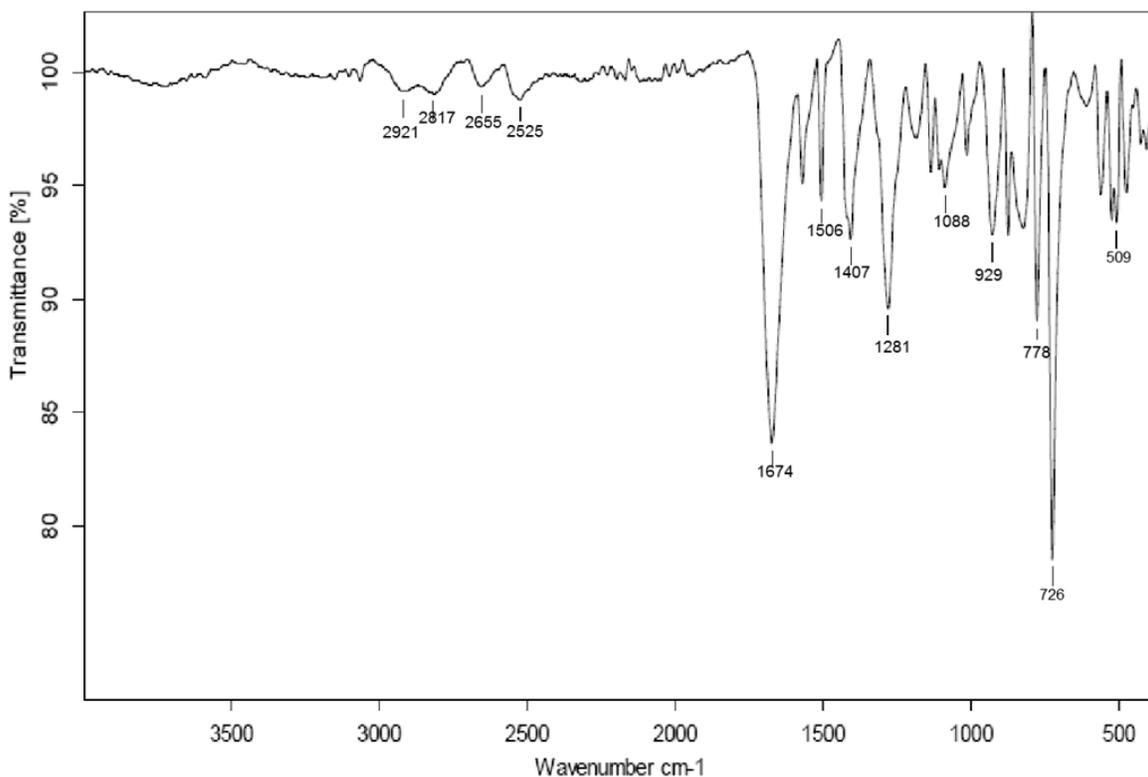


Figura 3.18 Espectro de infrarrojo para la membrana Ter-10 reticulada con microondas durante 7 minutos con una potencia de 200 Watts

*Tabla 3.29 Bandas del espectro FTIR para la membrana Ter-10 reticulada con microondas durante 7 minutos con una potencia de 200 Watts.*

Membrana	No. Onda (cm <sup>-1</sup> )	Intensidad	Asignación
Ter-10 MW	3100	Muy baja	OH polimérico
	2810	Baja	CH <sub>2</sub>
	2657	Baja	Estiramiento del -OH por puente intramolecular con el carbonilo
	2528	Baja	
	1671	Alta	Carbonilo de ácido dicarboxílico
	1569	Media	Núcleo bencénico
	1506	Media	
	1419	Media	Acoplamiento entre la flexión del -OH y el estiramiento del carbonilo
	1277	Alta	
	1109	Baja	Enlace éter



*Figura 3.19 Espectro de infrarrojo para membrana Ter-10 reticulada con microondas durante 10 minutos con una potencia de 300 Watts*

*Tabla 3.30 Bandas del espectro FTIR para la membrana Ter-10 reticulada con microondas durante 10 minutos con una potencia de 300 Watts.*

Membrana	No. Onda (cm <sup>-1</sup> )	Intensidad	Asignación
Ter-10 MW	2921	Muy baja	CH <sub>2</sub>
	2817	Muy baja	
	2655	Muy baja	Estiramiento del -OH por puente intramolecular con el carbonilo
	2525	Muy baja	
	1674	Media	Carbonilo de ácido dicarboxílico
	1506	Baja	Núcleo bencénico
	1407	Baja	Acoplamiento entre la flexión del -OH y el estiramiento del carbonilo
	1281	Media	
	1088	Baja	Enlace éter

En los espectros de infrarrojo para las membranas reticuladas por microondas, se puede observar que en la región característica de los grupos -OH entre 3400 y 3200 cm<sup>-1</sup>, aparece una banda de baja intensidad y poco perceptible, no obstante, los espectros muestran una banda en 1670 cm<sup>-1</sup> que puede corresponder a la banda del ácido dicarboxílico. Cabe mencionar, que en la región característica del enlace éter entre 1150 y 1170 cm<sup>-1</sup>, aparecen bandas de ligera intensidad, las cuales, son más pronunciadas en los espectros de las membranas reticuladas por calentamiento convencional.

Por lo tanto, es probable que empleando microondas tampoco se haya efectuado una reacción de reticulación por esterificación y que la formación de enlaces éter se haya efectuado en menor proporción que en las membranas reticuladas por calentamiento convencional.

### 3.3 Morfología de las membranas

En este apartado se presentan los resultados obtenidos mediante Microscopía Electrónica de Barrido (SEM), de manera comparativa se muestran las imágenes de las membranas obtenidas por calentamiento convencional y por medio de microondas.

En la figura 3.20 se puede apreciar que el PVA sin reticular presenta una superficie lisa, completamente homogénea sin cúmulos de partículas y sin gránulos. El corte transversal permite apreciar una estructura densa sin canales ni orificios. En contraste, las membranas reticuladas muestran una morfología particular que se puede apreciar en las figuras 3.21 a 3.26.

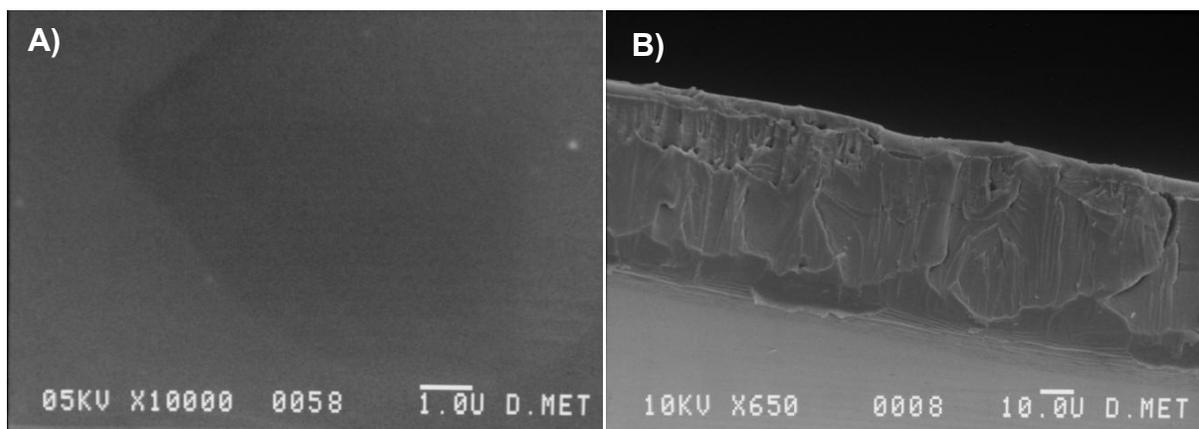


Figura 3.20 Microscopía electrónica de barrido de una película de PVA sin reticular: A) Vista superficial, B) Corte transversal.

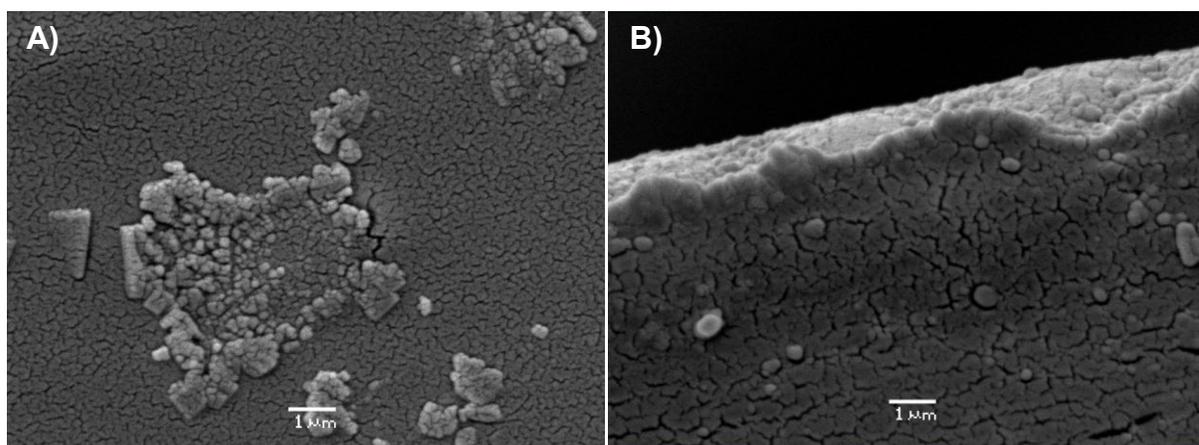


Figura 3.21 Microscopía electrónica de barrido de membrana Oxi-10, reticulada a 120 °C durante 1 hora. A) Vista superficial, B) Corte transversal.

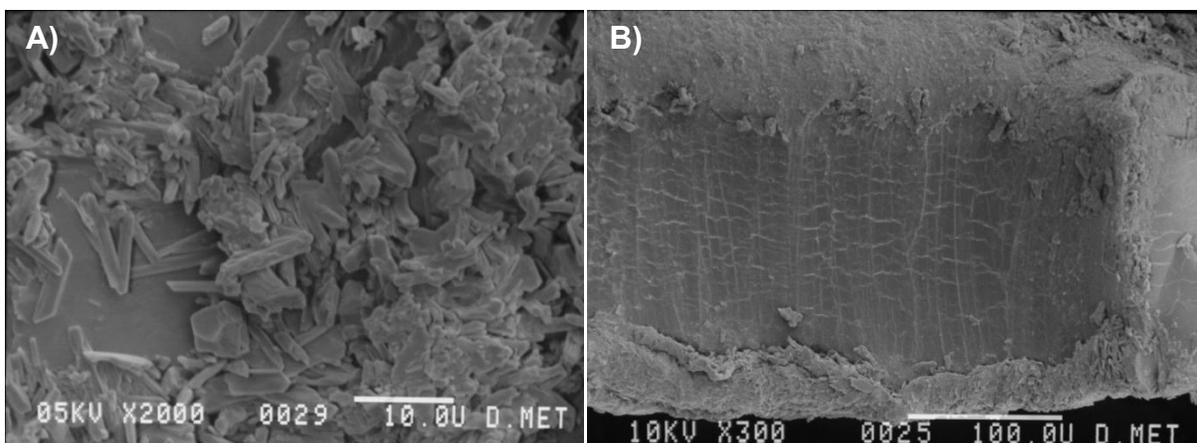


Figura 3.22 Microscopía electrónica de barrido de membrana Ter-10, reticulada por microondas durante 7 minutos a 300 Watts: A) Vista superficial, B) Corte transversal.

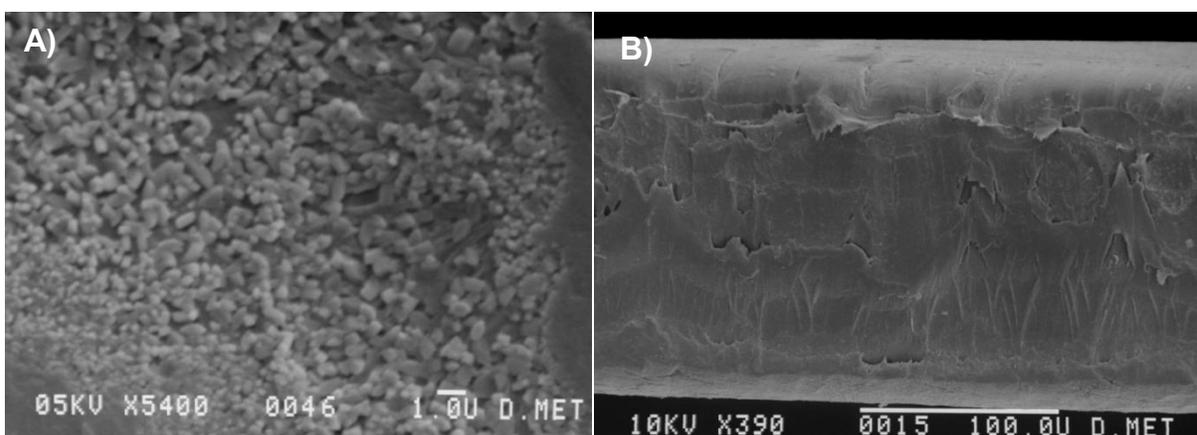


Figura 3.23 Microscopía electrónica de barrido de membrana Fur-20, reticulada a 130 °C durante 2 horas. A) Vista superficial, B) Corte transversal.

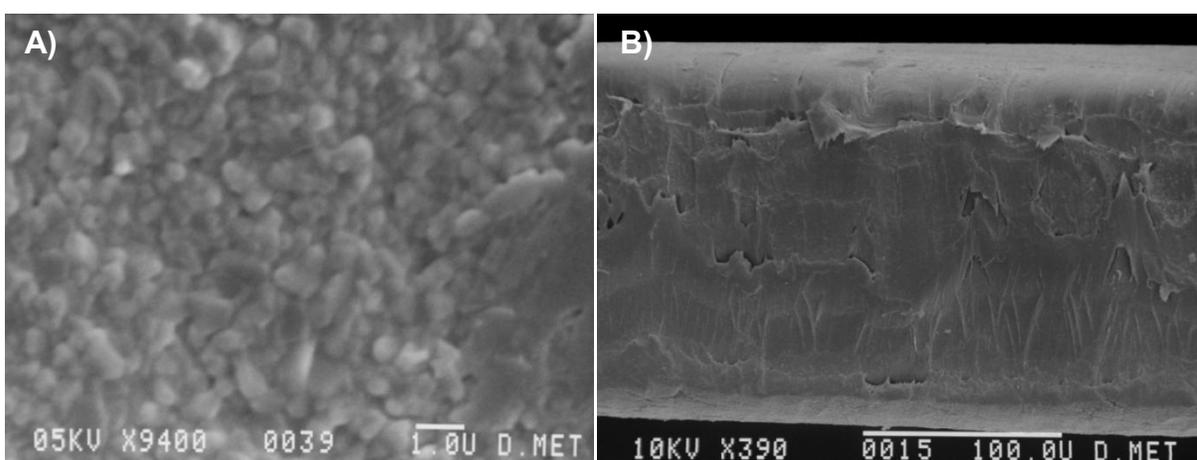


Figura 3.24 Microscopía electrónica de barrido de membrana Oxi-20, reticulada a 130 °C durante 2 horas. A) Vista superficial, B) Corte transversal.

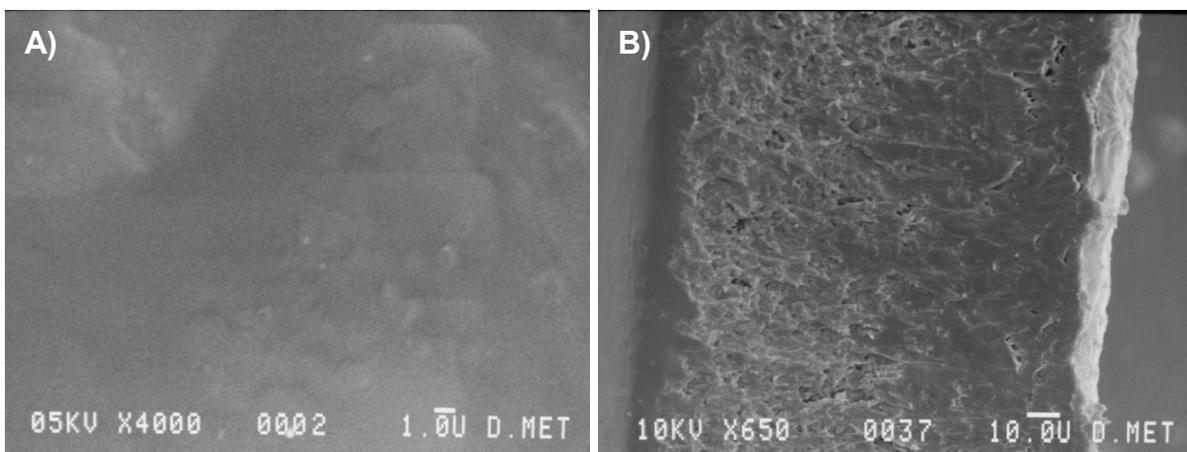


Figura 3.25 Microscopía electrónica de barrido de membrana Bife-30, reticulada a 130 °C durante 2 horas. A) Vista superficial, B) Corte transversal.

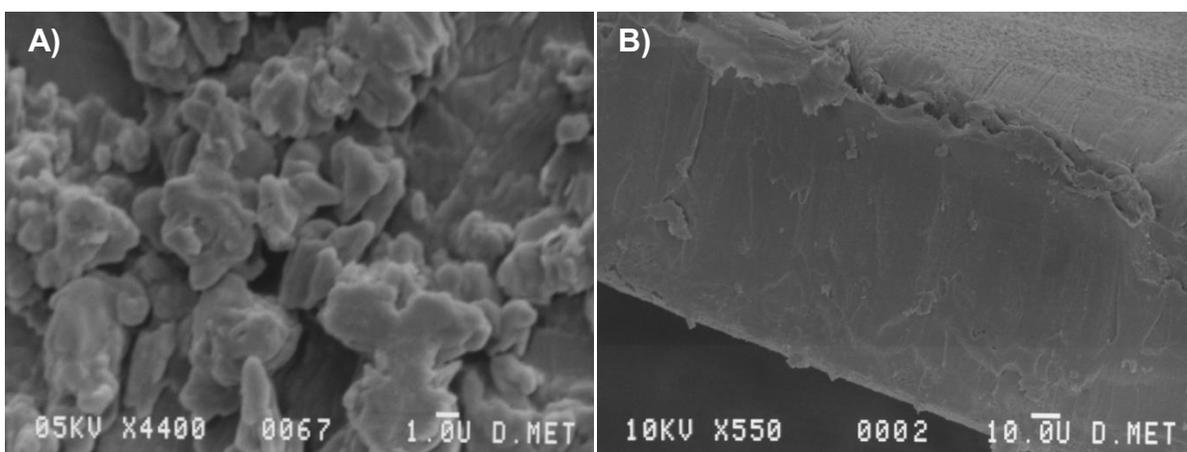


Figura 3.26 Microscopía electrónica de barrido de membrana Ter-30, reticulada a 130 °C durante 2 horas. A) Vista superficial, B) Corte transversal.

En la figura 3.21, correspondiente a la membrana Oxi-10 reticulada por tratamiento térmico a 120 °C, se observa en la superficie el depósito de partículas en zonas específicas de la membrana semejando colonias donde también se observan grietas que podrían ser causa de la deshidratación del polímero. El corte transversal muestra un depósito blanquecino en la superficie con algunos cráteres. En el interior hay algunas partículas circulares que podría ser agente reticulante que no se disolvió y que no se integró adecuadamente a la membrana. Además, es clara la formación de canales que se extienden en todas direcciones de la membrana.

En la figura 3.22, correspondiente a una membrana Ter-10 reticulada por medio de microonda, se observa que en la superficie de la membrana existe la presencia de un conjunto de partículas con forma irregular, algunas semejantes a espinas. El corte transversal muestra algunas líneas que podrían ser ligeros agrietamientos o canales delgados.

En la figura 3.23, correspondiente a la membrana Fur-20 reticulada por tratamiento térmico a 130 °C, se muestra en la superficie de la membrana un conjunto de pequeñas partículas aglutinadas. Estas partículas muestran un tamaño homogéneo y se encuentran muy cercanas entre sí. El corte transversal muestra una membrana densa que no presenta canales, ni orificios, ni poros.

En la figura 3.24, correspondiente a la membrana Oxi-20 reticulada por tratamiento térmico a 130 °C, se observa también un conjunto de pequeñas partículas aglutinadas semejante a las que presenta Fur-20. El corte transversal muestra una membrana densa sin la presencia de canales, orificios o poros. Comparando esta membrana con aquella que se muestra en la figura 3.21, la cual fue reticulada con el mismo ácido dicarboxílico a 120 °C durante 1 hora, se encuentra que en la membrana Oxi-20 hay una mayor compactación del material de la membrana, que hace suponer que las condiciones de 130 °C durante 2 horas, favorecen la integración del agente reticulante.

En la figura 3.25, correspondiente a la membrana Bife-30 reticulada por tratamiento térmico a 130 °C, se aprecia una superficie lisa que no presenta cráteres o cúmulos de partículas. El corte transversal muestra una estructura densa con algunos orificios pequeños al azar.

En la figura 3.26, correspondiente a la membrana Ter-30 reticulada por tratamiento térmico a 130 °C, se observa un conjunto de partículas globulares que forman una estructura cerrada, existiendo espacios muy pequeños entre ellas. El corte transversal muestra una membrana densa sin la presencia de canales, orificios o poros.

De esta manera, resulta interesante observar que en comparación con el PVA sin reticular, las membranas obtenidas, presentan un patrón de pequeños agregados de partículas que conforman una estructura de empaquetamiento relativamente cerrada, formando así membranas densas, sin canales ni poros y que a simple vista forman una superficie lisa y blanquizca.

#### 4. Conclusiones

Las membranas obtenidas a partir de los distintos ácidos dicarboxílicos, que recibieron un tratamiento por calentamiento convencional, presentaron una importante disminución del grado de hinchamiento al compararse con una membrana de PVA sin reticular. Además, mostraron un comportamiento particular con cada agente reticulante, encontrándose en el siguiente orden en cuanto a grado de hinchamiento: PVA > Fur > Oxi > Bife > Ter.

Se realizaron pruebas de hinchamiento en agua a 25 y 50 °C y se observó que las membranas se hincharon en mayor proporción en agua a 50 °C. En ambas pruebas, las membranas que contenían ácido tereftálico, presentaron los porcentajes de hinchamiento más bajos.

También se observó que al aumentar la concentración de agente reticulante se presentaba una disminución del grado de hinchamiento, este comportamiento fue apreciable con todos los ácidos dicarboxílicos empleados. En el caso particular de las membranas reticuladas con ácido tereftálico, se observó que el mínimo grado de hinchamiento se presentaba a partir de una concentración de 20 % en masa en pruebas realizadas con agua a 25 °C.

La reticulación del PVA por medio de una reacción de esterificación no pudo comprobarse, sin embargo, el análisis FTIR mostró la presencia de enlaces éter en las membranas, lo cual sugiere que la reticulación del PVA se llevó a cabo principalmente por la formación de enlaces éter entre los grupos hidroxilo del polímero y que se formaron mezclas homogéneas con los ácidos dicarboxílicos.

Las membranas que contenían a los diferentes ácidos dicarboxílicos presentaron una temperatura de transición vítrea característica, debido principalmente al entrecruzamiento por esterificación y a las interacciones entre el polímero con cada agente reticulante.

Las membranas reticuladas por medio de microondas presentaron una disminución del grado de hinchamiento cuando se incrementaba la potencia y el tiempo de reacción. Sin embargo, el grado de hinchamiento que presentaron estas

membranas fue mayor al grado de hinchamiento que presentaron las membranas reticuladas por calentamiento convencional.

Las membranas reticuladas por calentamiento convencional presentaron una apariencia más homogénea que aquellas que recibieron un tratamiento con microondas, ya que estas últimas presentaron una superficie rugosa y una coloración poco uniforme.

---

## 5. Referencias

**Baker, R. W.**, 2004, *Membrane Technology and Applications*, 2° Ed., Jhon Wiley & Sons, California.

**Barrera, J. E., Rodríguez, J. A., Perilla, J. E., & Algecira, N. A.** (2007). "Estudio de la degradación térmica de poli (alcohol vinílico) mediante termogravimetría y termogravimetría diferencial", *Ingeniería e Investigación*, Vol. 27, No 2, pp. 100-105.

**Bernal, A., Kuritka, I., Kasparkova, V., & Saha, P.** 2013, "The Effect of Microwave Irradiation on Poly(vinyl alcohol) Dissolved in Ethylene Glycol", *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 128, no. 1, pp 175-180.

**Bolto B., Hoang, M., Tran, T. & Xie, Z.** 2009, "Crosslinked poly(vinyl alcohol) membranes", *Progress in Polymer Science*, Vol. 34, no. 9, pp. 969-981.

**Bogdal, D., Penczek, P., Pielichowski, J., & Prociak, A.** 2003, "Microwave Assisted Synthesis, Crosslinking, and Processing of Polymeric Materials", *Advances in Polymer Science*, Vol. 163, pp. 194-263.

**Burshe, M. C., Sawant, S. B., Joshi, J. B., & Pangarkar, V. G.** 1997 "Sorption and permeation of binary water-alcohol systems through PVA membranes crosslinked with multifunctional crosslinking agents", *Separation and purification technology*, vol. 12, no 2, pp. 145-156

**Carretier, E., Moulin, P., Rebollar, G.**, 2010, "Aplicaciones de la permeación de vapor: el tratamiento de compuestos orgánicos volátiles de origen antropogénico", *Revista Mexicana de Ingeniería Química*, vol. 9, núm. 1, pp. 67-77.

**Chapman, P. D. , Li, K., Livingstone, A. G. & Oliveira, T.** 2008, "Membranes for the dehydration of solvents by pervaporation", *Journal of membrane Science*, Vol. 318, no. 1-2, pp. 5-37.

**Chiellini, E., Corti, A., D'Antone, S., & Solaro, R.** 2003, "Biodegradation of poly (vinyl alcohol) based materials", *Progress in Polymer Science*, Vol 28, no. 6, pp 963–1014.

**Chung, T. S., Guan, H. M., Huang, Z. & Kulprathipanja, S.** 2006, "Poly(vinyl alcohol) multilayer mixed matrix membranes for the dehydration of ethanol-water mixtures", *Journal of Membrane Science*, Vol. 268, no. 2, pp. 113-122.

- Chung, T.-S., Wang, Y.** 2012, "Membranes for biofuel separation", *Asian Biotech (APBN) magazine*, Vol. 16, p. 34-39.
- Durmaz-Hilmioglu, N., Yildirim, A. E., Sakaoglu, A. S., & Tulbentci, S.** (2001). Acetic acid dehydration by pervaporation. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, Vol. 40, No. 3, pp. 263-267.
- Fieser, L. F., Fieser, M.** 1981, *Química Orgánica fundamental*, 4° Ed, Reverté
- Flory, P. J. & Rehner Jr, J.** (1943). "Statistical mechanics of cross-linked polymer networks II. Swelling", *The Journal of Chemical Physics*, Vol. 11, No. 11, pp. 521-526.
- Fuentes, L. E., Pérez, S., Martínez, S. I., & García, Á. R.** (2011). Redes poliméricas interpenetradas de poliuretano a partir de aceite de ricino modificado y poliestireno: miscibilidad y propiedades mecánicas en función de la composición. *Revista ION*, 24(2), 45-50.
- Giménez, V., Mantecón, A., Ronda, J.C., Cádiz, V.**, 1997, "Poly (vinyl alcohol) Modified with Carboxylic Acid Anhydrides: Crosslinking through Carboxylic Groups." *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 65, No. 8, pp 1643–1651.
- Gohil, J. M., Bhattachary, A., Ray, P.** 2005, "Studies on the Cross-linking of Poly(vynil alcohol)", *Journal of Polymer Research* , Vol. 13, no. 2, pp. 161-169.
- Gohil, J.M. & Ray, P., 2009**, "Studies on Oxalic Acid as a Crosslinker of Polyvinyl Alcohol", *Polymers & Polymer Composites*, Vol. 17, No. 7, pp. 403-410.
- Guo, R., Hu, Ch., Jiang, Z., Li, B.** 2006, "Pervaporation separation of ethylene glycol/water mixtures trough surface crosslinked PVA membranes: Coupling effect and separation performance analysis", *Journal of membrane science*, Vol. 289, pp. 191-198.
- Han, N.-W., Kim, K.-J & Lee, S.-B.** 1993, "Effects of the degree of crosslinking on properties of Poly(vinyl alcohol) membranes", *Polymer Journal*, Vol. 25, no. 12, pp. 1295-1302.
- Heydari, M., Moheb, A., Ghiaci, M., & Masoomi, M.** (2013). "Effect of cross-linking time on the thermal and mechanical properties and pervaporation performance of poly (vinyl alcohol) membrane cross-linked with fumaric acid used for dehydration of isopropanol", *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 128, No. 3, pp. 1640-1651.

- Isiklan, N., Sanli, O.** 2005, "Separation characteristics of acetic acid-water mixtures by pervaporation using Poly(vinyl alcohol) membranes modified with malic acid", *Chemical Engineering and Processing*, Vol. 44, no. 9, pp. 1019-1027.
- Jonquière, A., Clement, R., Lochon, P., Néel, J., Dresch, M., & Chrétien, B.** 2002, "Industrial state-of-the-art of pervaporation and vapour permeation in the western countries", *Journal of Membrane Science*, Vol. 206, No. 1-2, pp. 87-117.
- Kappe, C. O. & Stadler, A.** (2005) *Microwaves in Organic and Medicinal Chemistry*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim
- Kim, S-W., Rhim, J-W., Yeom, C- K.** 1998, "Modification of Poly(vinyl alcohol) membranes using sulfur-succinic acid and its application to pervaporation separation of water-alcohol mixtures", *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 68, pp.1717-1723.
- Kumeta, K., Nagashima, I., Matsui, S., & Mizoguchi, K.** (2003). Crosslinking reaction of poly (vinyl alcohol) with poly (acrylic acid)(PAA) by heat treatment: Effect of neutralization of PAA. *Journal of Applied polymer science*, Vol. 90, No. 9, pp. 2420-2427.
- Leadbeater, N. E.** (Ed.). (2010). *Microwave heating as a tool for sustainable chemistry*. CRC Press Taylor & Francis Group, Boca Ratón, Florida.
- Lee, K. H., Kim, H. K., & Rhim, J. W.** (1995). Pervaporation separation of binary organic–aqueous liquid mixtures using crosslinked PVA membranes. III. Ethanol–water mixtures. *Journal of applied polymer science*, 58(10), 1707-1712.
- Lee, K. -H & Yeom, C.-H.** 1995, "Pervaporation separation of water-acetic acid mixtures through poly(vinyl alcohol) membranes crosslinkek with glutaraldehyde", *Journal of Membrane Science*, Vol. 109, no. 2, pp. 257 -265.
- Leja, K., Lewandowicz, G.** 2010, " Polymer Biodegradation and Biodegradable Polymers – a Review" *Pol. Journal Environmental Studies*, Vol. 19, No. 2, pp. 255-266
- Lipnizki, F., Field, R. W., & Ten, P. K.** (1999), "Pervaporation-based hybrid process: a review of process design, applications and economics". *Journal of Membrane Science*, Vol. 153, no. 2, pp. 183-210.

- Loupy, A.** (2004). Solvent-free microwave organic synthesis as an efficient procedure for green chemistry. *Comptes Rendus Chimie*, Vol. 7, No. 2, pp.103-112.
- Mark, J. E., ed.**(1999). *Polymer Data Handbook*. New York, NY: Oxford University Press.
- Marten, F. L.** 2002, "Cross-Linking", *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, Vol. 4, 4<sup>th</sup> edn, Jhon Wiley and Sons.
- Marten, F. L.** 2002, "Vinyl alcohol Polymers", *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, Vol. 17, 4<sup>th</sup> ed, Jhon Wiley and Sons.
- Mulder, M.** 1996, "Basic Principles of Membrane Technology", Kluwer Academic Publishers
- Nakanishi, K.**, 1962, *Infrared Absorption Spectroscopy*, San Francisco, Holden day.
- Odian, G.**, (2004), *Principles of polymerization*, 2<sup>o</sup> Ed , John Wiley & Sons, New York.
- Park, J. Y., Hwang, K. J., Yoon, S. D., Lee, J. H., & Lee, I. H.** (2015). Influence of Glyoxal on Preparation of Poly (Vinyl Alcohol)/Poly (Acrylic Acid) Blend Film. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, Vol. 15, No. 8, pp. 5955-5958.
- Petrova, N. V., Evtushenko, A. M., Chikhacheva, I. P., Zubov, V. P., & Kubrakova, I. V.** 2005, "Effect of microwave irradiation on the cross-linking of Polyvinyl alcohol", *Russian Journal of Applied Chemistry*, Vol. 78, No.7, pp. 1158-1161.
- Rachipudi, P. S., Kariduraganavar, M. Y., Kittur, A. A., & Sajjan, A. M.** 2011,"Synthesis and characterization of sulfonated-poly(vinyl alcohol) membranes for the pervaporation dehydration of isopropanol", *Journal of Membrane Science*, Vol. 383, No. 1-2, pp.224-234.
- Rao, K. S. V., Subha, M. C. S., Sairam, M., Mallikarjuna, N. N., & Aminabhavi, T. M.** (2007). Blend membranes of chitosan and poly (vinyl alcohol) in pervaporation dehydration of isopropanol and tetrahydrofuran. *Journal of applied polymer science*, Vol. 103, No. 3, pp. 1918-1926.
- Shao, P., & Huang, R. Y. M.** (2007). Polymeric membrane pervaporation. *Journal of Membrane Science*, Vol. 287, No. 2, pp. 162-179.

**Ullmann, F.**, "Plastic, Properties and Testing to Polyvinyl Compounds" ULLMANN'S Encyclopedia of Industrial Chemistry, Vol. A21, 5<sup>Th</sup> ed, Weinheim.

**Valero, M. F., Pulido, J. E., Ramírez, Á., & Cheng, Z.** (2009). "Determination of crosslink density of polyurethanes obtained from castor oil modified by transesterification". *Polímeros*, Vol. 19, No. 1, pp. 14-21.

**Van Baelen, D., Van der Bruggen, B., Van den Dungen, K., Degrève, J., & Vandecasteele, C.** (2005). "Pervaporation of water-alcohol mixtures and acetic acid-water mixtures", *Chemical Engineering*, Vol. 60, No.6, pp.1583-1590.

**Winston Ho, W.S., Sirkar K. K.** 1992, Membrane Handbook, New York, Van Nostrand Reinhold.

**Zhang, Y., Zhu, P. C., & Edgren, D.** (2010). Crosslinking reaction of poly (vinyl alcohol) with glyoxal. *Journal of polymer research*, 17(5), 725-730.

## Apéndice A. Propiedades físicas y químicas del poli (alcohol vinílico)

Tabla A.1 Propiedades físicas y químicas del poli (alcohol vinílico).

Propiedad	Valor	Observaciones
<b>Apariencia</b>	Polvo granular blanco a marfil	
<b>Gravedad específica</b>	1.27-1.31	Incrementa con el grado de cristalinidad
<b>Resistencia la tensión, MPa</b>		
98-99 % de hidrólisis	67-110	Incrementa con el grado de cristalinidad y con el peso molecular, disminuye en la humedad
87-89 % de hidrólisis	24-79	Incrementa con el peso molecular, disminuye en la humedad
<b>% de elongación</b>	0-300	Incrementa con la humedad
<b>Calor específico, J/(g K)</b>	1.67	
<b>Conductividad W/(m.K)</b>	0.2	
<b>Temperatura de transición vítrea, °C</b>		
98-99 % de hidrólisis	85	
87-89 % de hidrólisis	58	
<b>Punto de fusión, °C</b>		
98-99 % de hidrólisis	230	
87-89 % de hidrólisis	180	
<b>Solubilidad en DMSO (a 90 °C) g/ml</b>	0.9	
<b>pH en solución</b>	5-7	
<b>Viscosidad cP (De una solución acuosa al 4% a 20°C)</b>	27-33	
<b>Resistencia eléctrica, <math>\Omega</math> cm</b>	$(3.1-3.8) \times 10^{-7}$	
<b>Estabilidad térmica</b>		Gradual decoloración alrededor de 100 °C, oscurecimiento alrededor de 150 °C, rápida descomposición alrededor de 200 °C
<b>Índice de refracción, <math>n_D</math></b>	1.55	
<b>estabilidad de almacenamiento</b>		Indefinido cuando se protege de la humedad
<b>Flamabilidad</b>		Arde de manera similar al papel
<b>Estabilidad en la luz del sol</b>		Excelente

## Apéndice B. Espectros FTIR de los ácidos dicarboxílicos empleados como agentes reticulantes.

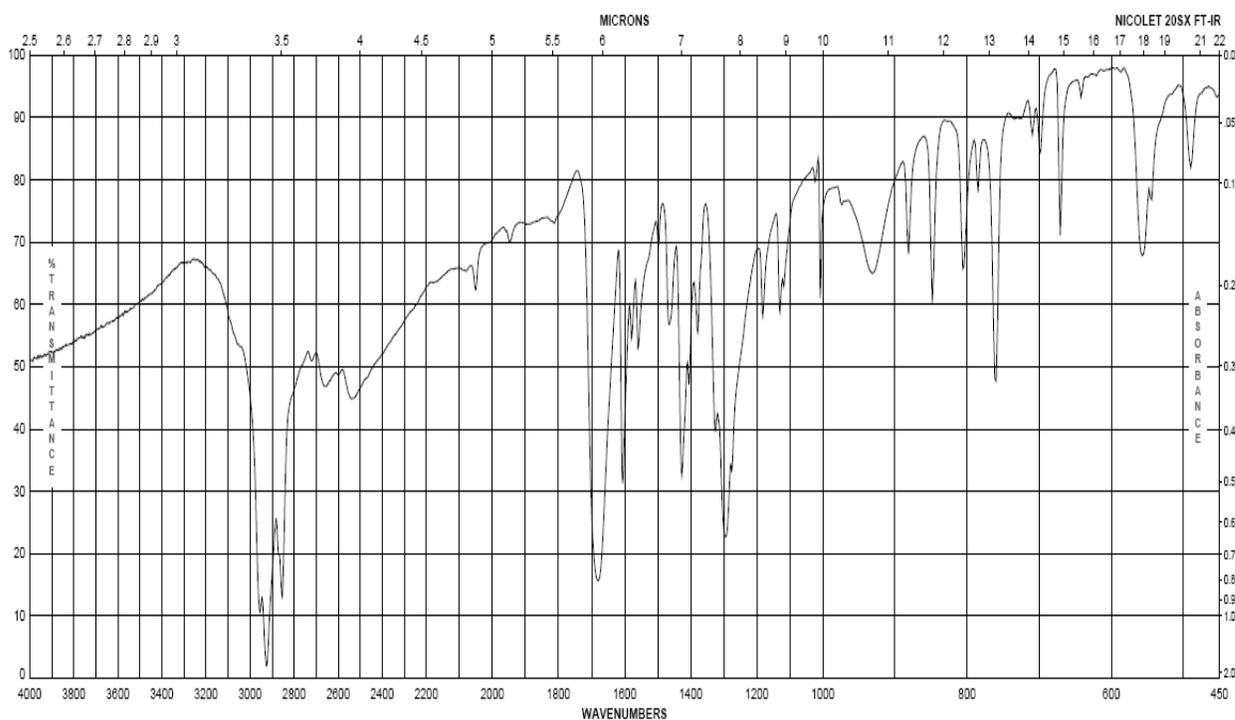
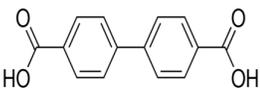


Figura B.1 Espectro de infrarrojo para el ácido bifenil-4,4'-dicarboxílico

Tabla B.1 Bandas del espectro FTIR para el ácido bifenil-4,4'-dicarboxílico

Reticulante	No. Onda (cm <sup>-1</sup> )	Intensidad	Asignación
 <p>Ácido bifenil-4,4'-dicarboxílico</p>	2920	Alta	Estiramiento del -OH por puente intramolecular con el carbonilo
	2850	Alta	
	2050	Muy baja	Patrón de sustitución en anillo aromático
	1980	Muy baja	
	1680	Media	Carbonilos de ácido dicarboxílico
	1605	Media	Núcleo bencénico
	1570	Baja	
	1420	Media	Acoplamiento entre la flexión del -OH y el estiramiento del carbonilo
	1295	Baja	
	1290	Media	

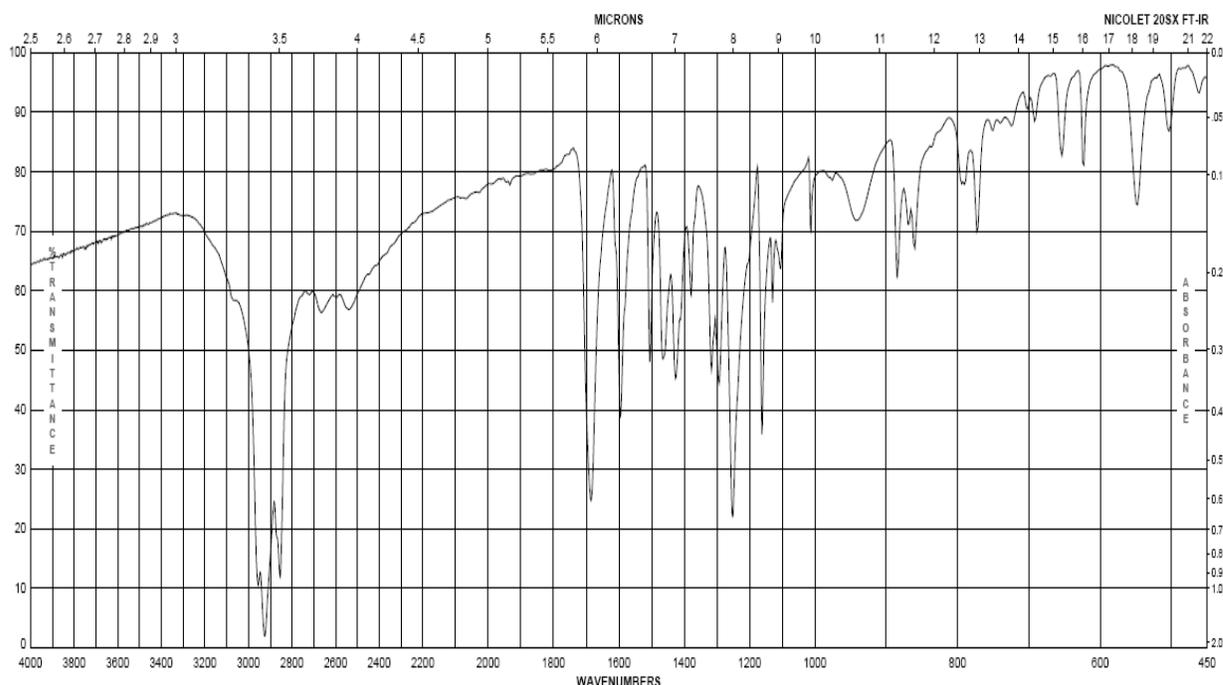
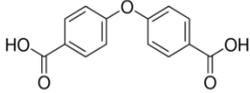


Figura B.2 Espectro de infrarrojo para 4,4' -Oxibis (ácido benzoico)

Tabla B.2 Bandas del espectro FTIR para 4,4' -Oxibis (ácido benzoico)

Reticulante	No. Onda (cm <sup>-1</sup> )	Intensidad	Asignación
 <p>4,4'-Oxibis(ácido benzoico)</p>	2920	Alta	Estiramiento del -OH por puente intramolecular con el carbonilo
	2850	Alta	
	1690	Media	Carbonilos de ácido dicarboxílico
	1600	Media	Núcleo bencénico
	1500	Baja	
	1470	Baja	
	1420	Baja	Acoplamiento entre la flexión del -OH y el estiramiento del carbonilo
	1380	Baja	
	1310	Baja	
	1295	Baja	
	1250	Media	Éter aromático

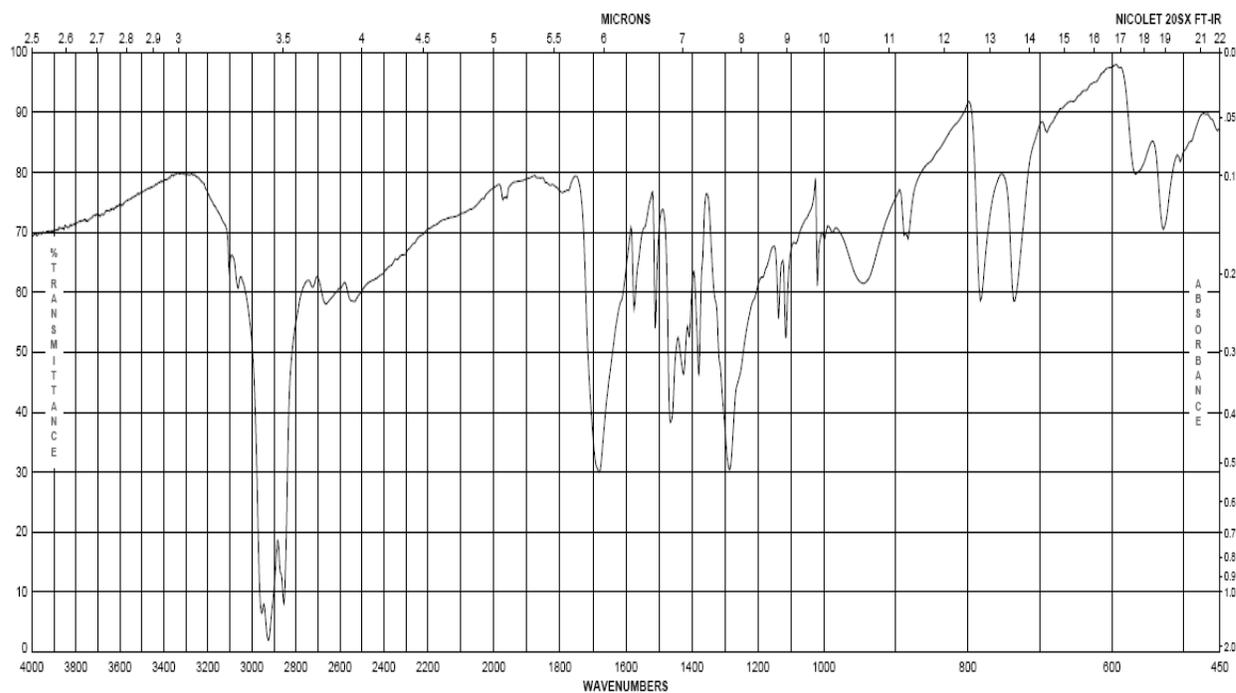
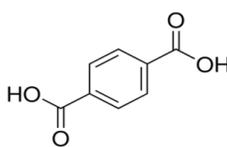


Figura B.3 Espectro de infrarrojo para el ácido tereftálico

Tabla B.3 Bandas del espectro FTIR para el ácido tereftálico

Reticulante	No. Onda (cm <sup>-1</sup> )	Intensidad	Asignación
 Ácido Tereftálico	2920	Alta	Estiramiento del -OH por puente intramolecular con el carbonilo
	2850	Alta	
	1980	Baja	Patrón de sustitución en anillo aromático
	1680	Media	Carbonilos de ácido dicarboxílico
	1580	Baja	Núcleo bencénico
	1510	Baja	
	1460	Media	
	1380	Baja	Acoplamiento entre la flexión del -OH y el estiramiento del carbonilo
1290	Media		