



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**



**FACULTAD DE QUÍMICA**

**“PREPARACIÓN DE MEMBRANAS POLIMÉRICAS DE PVA RETICULADAS  
CON ÁCIDOS DICARBOXILICOS ALIFÁTICOS, EMPLEADAS EN EL  
PROCESO DE PERVAPORACIÓN”.**

**Tesis**

**QUE PARA OBTENER EL TITULO DE QUIMICO DE ALIMENTOS**

**Presenta:**

**DOMÍNGUEZ GÓMEZ ARTEMIO ARMANDO**

**CDMX, México 2018**



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**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:** Joaquín Palacios Alquisira  
**VOCAL:** Lorena De Anda Aguilar  
**SECRETARIO:** Xelhua Elihut Marcos Benitez  
**1er. SUPLENTE** José Humberto Pérez Díaz  
**2° SUPLENTE:** Roeb García Arrazola

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

**ASESOR DEL TEMA:**

---

**DR. JOAQUIN PALACIOS ALQUISIRA**

**SUSTENTANTE:**

---

**ARTEMIO ARMANDO DOMÍNGUEZ GÓMEZ**

## Índice

Introducción .....	5
<b>Justificación</b> .....	6
Planteamiento del problema .....	7
Hipótesis.....	7
Objetivo general.....	8
Objetivos específicos.....	8
<b>Capítulo I. Marco teórico</b> .....	9
1.1 Membranas de poli (alcohol vinílico) PVA.....	11
1.1.1 Reacción de esterificación y consideraciones al equilibrio .....	13
1.1.2 Reticulación .....	14
1.2 Proceso de pervaporación .....	16
1.3 Microondas .....	18
1.3.1 Mecanismo de calentamiento: calentamiento tradicional vs microondas.....	19
1.3.2 Reticulación de PVA con el uso de microondas .....	20
1.4 Aplicaciones.....	21
1.4.1 Aplicación del PVA en la industria alimentaria. ....	22
1.4.2 Recubrimientos para frutos .....	23
1.5 Principios de Química Verde .....	24
<b>Capítulo II. Metodología experimental</b> .....	26
2.1 Materiales .....	28
2.2 Descripción general del procedimiento experimental.....	32
2.3 Preparación de membranas .....	32
2.4 Reticulación .....	33
2.4.1 Uso de microondas.....	33
2.4.2 Selección de potencia.....	34
2.4.3 Reacciones de reticulación.....	34
2.5 Elección mediante modelos cinéticos de reacción de membranas. ....	35
2.6 Caracterización de las membranas .....	36
2.6.2 Densidad de las membranas .....	36
2.6.3 TGA.....	37

2.6.4 Calorimetría diferencial de barrido .....	38
<b>Capítulo III. Resultados y discusión .....</b>	<b>39</b>
3.1 Grado de reticulación, porcentaje y cinética de conversión.....	39
3.2 Identificación de la potencia adecuada para la activación de la reacción de reticulación. ....	45
3.2.1 Variación de la potencia del equipo .....	47
3.3 Determinación de densidad. ....	48
3.4 Determinación de solubilidad de las membranas.....	50
3.5 Caracterización de las Membranas por medio FTIR.....	52
3.6 Cinética de hinchamiento.....	57
3.7 Pruebas de Hinchamiento .....	57
3.6.1 Hinchamiento en agua .....	60
3.6.2 Hinchamiento en DMSO.....	60
3.8 Caracterización por microscopia electrónica de barrido. ....	66
3.9 Análisis termogravimétrico (TGA).....	68
3.10 Análisis DSC .....	73
Conclusiones .....	76
Referencias.....	78
Apéndice A .....	82
Apéndice B.....	85

## Introducción

En este trabajo de investigación se sintetizaron y caracterizaron membranas poliméricas con base Poli (alcohol vinílico) (PVA) reticulado, con el fin de que estas membranas puedan ser empleadas en el proceso de pervaporación para la deshidratación de alcoholes en procesos de fermentación.

Con el objetivo de disminuir el parámetro de solubilidad e hinchamiento en agua del PVA, se emplearon cuatro ácidos dicarboxílicos alifáticos como agentes reticulantes: ácido sebácico, ácido subérico, ácido malónico y ácido sulfosuccínico.

Para llevar a cabo la reticulación del PVA se emplearon dos técnicas: el tratamiento térmico convencional y la activación por medio de microondas. Mediante el uso de microondas se pretendió reducir el tiempo de reacción, y por lo tanto el consumo de energía de acuerdo con los postulados de la química verde. Las membranas resultantes fueron caracterizadas mediante el uso de las siguientes técnicas:

- Espectroscopia de Infrarrojo con Transformada de Fourier (FTIR)
- Calorimetría diferencial de barrido (DSC)
- Análisis termogravimétrico (TGA)
- Microscopia electrónica de barrido (SEM)
- Pruebas de hinchamiento
- Pruebas de solubilidad
- Determinación de densidad

Un análisis comparativo, entre una membrana sin reticular 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 del uso de microondas, y de la temperatura usada por medio de calor convencional, en las características de las membranas.

## **Justificación**

La preocupación por implementar procesos en la industria química que no requieran de un alto consumo energético y que estén basados o apoyados en la química verde, ha llevado a considerar los procesos de separación por medio del uso de membranas como una alternativa útil, debido a que además de requerir un menor consumo de energía presentan ventajas tales como una alta selectividad, diseño compacto, costos moderados, y sobre todo son amigables con el ambiente.

La pervaporación es un proceso en el que se emplean membranas para separar mezclas líquidas de compuestos que forman azeótropos, los cuales presentan puntos cercanos de ebullición o son sensibles al calor. La deshidratación de alcoholes y otros disolventes orgánicos como la acetona, el tetrahidrofurano y el etilenglicol, son ejemplos conocidos de este proceso. La pervaporación rara vez es utilizada como proceso único de separación ya 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 tradicionales o con un reactor químico son 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 la 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, lo cual disminuye la efectividad del proceso. Por ello, múltiples investigaciones se han centrado en la modificación del PVA para disminuir su naturaleza hidrofílica.

## **Planteamiento del problema**

Durante la fermentación de productos vegetales a nivel industrial se obtiene regularmente una mezcla acuosa de agua/alcohol. El proceso de separación de diferentes mezclas agua/alcohol a nivel industrial es importante para purificar estas sustancias, para esto se propone utilizar membranas, las cuales deben tener propiedades que permitan separar dos sustancias líquidas por medio del proceso de pervaporación.

Las membranas de poli (alcohol vinílico) (PVA) se utilizan para separar agua de compuestos orgánicos como el etanol o metanol. Estas membranas presentan un problema, se hinchan en presencia de agua, por lo que resulta indispensable reducir el parámetro de solubilidad en agua del PVA por lo tanto con ayuda de algún compuesto alifático. Por lo tanto, en éste proyecto para reducir el hinchamiento de la membrana y propiciar un consumo de los grupos OH, que son los que le dan su característica hidrofílica, se emplearon: ácido malónico, ácido subérico, ácido sebácico, y ácido sulfosuccínico, los cuales pueden proporcionar buena permeabilidad y alta selectividad a la membrana.

## **Hipótesis**

La reticulación del PVA con ácidos dicarboxílicos alifáticos, por medio de una reacción de esterificación, ocasionará el consumo de grupos hidroxilo del polímero, por lo que se promoverá la disminución de la hidrofiliidad de las membranas y el grado de hinchamiento.

El hinchamiento que se espera debe ser relativamente bajo para obtener una buena selectividad de la membrana. Es decir, se obtendrán membranas con mayor estabilidad térmica debido a la formación de una estructura de red y con una mayor rigidez de la cadena polimérica. Además de ello, posiblemente con el uso de microondas se obtengan membranas con las mismas características que las membranas reticuladas mediante calentamiento convencional, de tal forma que a nivel industrial, se obtengan menores tiempos de reacción y por lo tanto un ahorro energético.

## **Objetivo general**

Sintetizar y caracterizar membranas de PVA reticuladas con diferentes ácidos dicarboxílicos alifáticos con el propósito de que estas membranas puedan emplearse en la separación de mezclas de agua-alcohol, las cuales se producen en procesos de fermentación.

## **Objetivos específicos**

- Emplear como agentes reticulantes: ácido subérico, ácido sulfosuccínico, ácido malónico y ácido sebácico.
- Emplear microondas para efectuar la reacción de reticulación.
- Examinar 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 las membranas mediante análisis de Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC), Análisis termogravimétrico (TGA), Microscopía Electrónica de Barrido (SEM), Espectroscopia de Infrarrojo con Transformada de Fourier (FTIR), determinación de densidad, pruebas de solubilidad y la determinación del grado de hinchamiento.
- Realizar un análisis comparativo de la cinética de hinchamiento y la solubilidad de las membranas con los diferentes agentes reticulantes y el PVA sin reticular.

## Capítulo I. Marco teórico

El alcohol poli vinílico, poli (vinil alcohol) o PVA por sus siglas en inglés, es un polvo granulado translucido, inodoro e insípido, que tiene buena estabilidad química, térmica y mecánica. (Marten, 2002) Por primera vez fue preparado por Haehnel y Hernann en 1924, quienes hidrolizaron el PVA en una disolución transparente de etanol e hidróxido de potasio, y obtuvieron una disolución de poli (alcohol vinílico) de color marfil. (Haehnel y Herrmann, 1924)

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), ver figura 1.0 (Marten, 2002). Comercialmente se produce mediante la hidrólisis del poli (acetato de vinilo), ya que su monómero, el alcohol vinílico, no se puede obtener en cantidades y purezas que hagan viable su polimerización. Los grupos son hidrolizados por el intercambio de ésteres con el metanol en presencia de metóxido de sodio anhídrido o de hidróxido de sodio acuoso (Sexena, 2004).

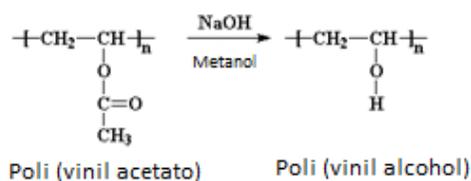


Figura 1.0 esterificación del poli (vinil) acetato).

Las propiedades físicas 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%). En la figura 1.1 muestra las propiedades del PVA de acuerdo a tamaño de masa molecular y al grado de hidrólisis que sea empleado.

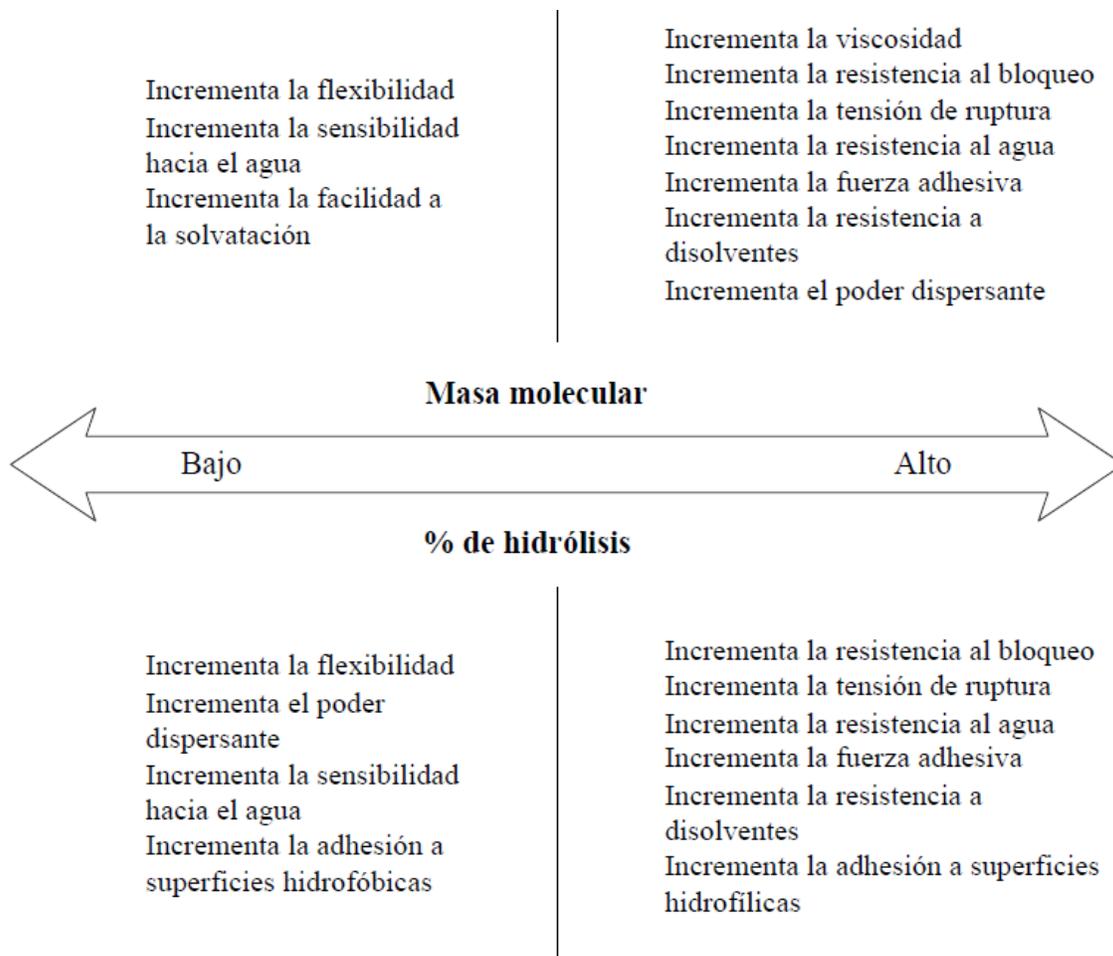


Figura 1.1 Efecto de la masa molecular y el porcentaje de hidrólisis sobre las propiedades del PVA (imagen de tesis de Reyes García (2015)).

En la figura 1.1 se observa que las propiedades del PVA dependen del porcentaje de hidrólisis y de la masa molecular, es decir, las propiedades de la masa molecular cambian según el porcentaje de hidrólisis. La temperatura de fusión ( $T_f$ ) y de transición vítrea ( $T_g$ ) no solo dependen del contenido y la distribución de los grupos acetato, sino también de la tacticidad del polímero y del contenido de agua (Reyes García, 2015).

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 porcentaje de hidrólisis, así como de la temperatura. 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. Asimismo, la resistencia a disolventes orgánicos aumenta con el porcentaje de hidrólisis (Marten, 2002).

La viscosidad de soluciones acuosas depende del grado de polimerización y el porcentaje 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 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; Lewandowicz, 2010), ya que el PVA es reconocido como uno de los pocos polímeros de vinilo que pueden tener alta rapidez de biodegradación debido a su naturaleza hidrofílica (Reyes García, 2015).

### **1.1 Membranas de poli (alcohol vinílico) PVA**

El poli (alcohol vinílico) es apropiado, en procesos impulsados por presión, para las membranas diseñadas para una variedad de aplicaciones de tratamiento de agua, tales como la micro filtración (MF) que propicia la eliminación de partículas, de residuos de células microbianas, y turbidez. Con las mismas membranas se puede llevar a cabo la ultra filtración (UF) para remover grandes moléculas orgánicas; la nano filtración (NF) para la remoción de pequeñas moléculas orgánicas y ablandamiento, y ósmosis inversa (RO por sus siglas en inglés) para la desalinización. La naturaleza altamente polar de PVA reduce el depósito de residuos en tales aplicaciones, ya que está bien establecido que las superficies no polares fomentan la adsorción de los contaminantes del agua debido a las interacciones hidrófobas. (K. Lang, et al., 1996; y Qifeng Zhang et al., 2016).

Las membranas de PVA son útiles en el tratamiento de aguas residuales. También se utilizan para la recuperación del producto y para la separación de compuestos orgánicos del agua por medio de la pervaporación (PV), donde el vapor de un componente se transfiere selectivamente a través de la membrana con base en la selectividad y polaridad, mas no de la diferencia de volatilidad. Las membranas de PVA se adaptan especialmente a los procedimientos de deshidratación (L. Liang, et al., 1995). Otras características que exhiben las membranas de PVA son una gran tensión de ruptura, resistencia a la abrasión y propiedades de barrera al oxígeno en las que bajo condiciones anhidras son superiores a la

mayoría de los polímeros. La baja tensión superficial del PVA provee excelentes propiedades de emulsificación y de protección de coloides.

Las membranas sintéticas pueden clasificarse en orgánicas (poliméricas) e inorgánicas (cerámicas, metálicas), pero también pueden clasificarse de acuerdo con su morfología, ya que ésta determina el mecanismo de separación y su aplicación. De tal modo, existen membranas porosas (usadas en micro y ultrafiltración) y membranas densas (empleadas en separación de gases) tal y como se ve en la figura 1.2 (Carretier et al., 2010).

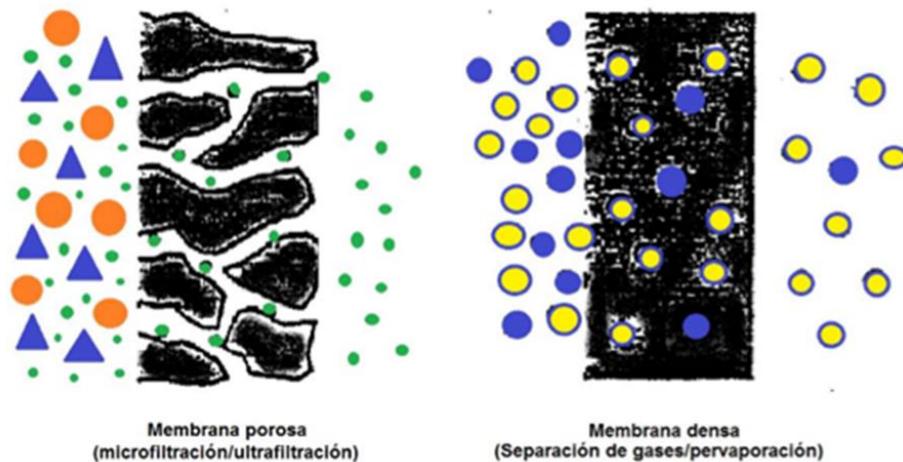


Figura 1.2 Clasificación de membranas y su permeación en diferentes técnicas de separación. (Reyes García, 2015)

En las membranas porosas, el tamaño y la distribución de tamaño de poro son parámetros contundentes para ver cuáles partículas son retenidas y cuáles pasarán a través de la membrana. Por otro lado, las membranas densas son capaces de separar moléculas de aproximadamente el mismo tamaño, pues la separación se efectúa por las diferencias de solubilidad, difusividad y selectividad (Mulder, 1996). Por lo tanto, las propiedades intrínsecas del material polimérico determinan el rendimiento de separación. (Reyes García, 2015)

La selectividad es uno de los aspectos importantes en la selección de membranas poliméricas, el cual es medido con respecto a  $\alpha$  que es el factor de separación entre dos componentes:

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

Ecuación 1

En la ecuación 1, donde  $y_A/y_B$  es el cociente de concentraciones de los componentes A y B en el permeato, y  $x_A/x_B$  es el cociente de los componentes en la alimentación. Mientras más grande sea el valor de  $\alpha$ , mayor será el grado de separación entre componentes.

El material de una membrana se selecciona para que existan interacciones entre la membrana y los componentes de la mezcla a separar (las interacciones que se pueden presentar son dipolo-dipolo, ión-dipolo o puentes de hidrógeno). De tal forma, 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 (Reyes García, 2015).

En los casos donde hay una baja concentración de agua que va a ser separada de un disolvente, se utilizan a menudo las membranas hidrófilas, ya que estas permiten que el agua penetre preferentemente, para producir así un permeato con un alto contenido de agua y la deshidratación del disolvente en el retentato (Reyes García, 2015).

Un aspecto muy importante que se debe considerar en la elección de una membrana es su grado de hinchamiento. Es decir, se debe tomar en cuenta que 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, y se deriva un aumento en el flujo a través de ella con una disminución de la selectividad, puesto que es más fácil que las moléculas grandes pasen a través de la membrana.

Debido a su naturaleza hidrófila, el PVA debe ser modificado para minimizar la hinchazón en agua cuando se fabrican para aplicaciones acuosas. Existen algunas investigaciones sobre este aspecto como “Hinchamiento de Polímeros Reticulados” de R. González (1987), “Preparation and modification of poly (vinyl) alcohol membrane: Effect of crosslinking towards its morphology” de A.L. Ahmad (2012). Esta última investigación señala que los métodos para mejorar la integridad mecánica de PVA incluyen congelación, tratamiento térmico, irradiación, y la reticulación química (A.L. Ahmad, et al. 2012).

### **1.1.1 Reacción de esterificación y consideraciones al equilibrio**

En una reacción de esterificación, un ácido carboxílico reacciona con un alcohol para formar un éster y agua. Un éster carboxílico está formado por dos cadenas de carbono: un grupo carboxilo (R-COOH) y un grupo hidroxilo (R'-OH)

### 1.1.2 Reticulación

La reticulación es el entrecruzamiento de cadenas poliméricas por medio de enlaces químicos que dan 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 por diversas reacciones químicas (Odián, 2004).

Las reacciones de reticulación generalmente son irreversibles, y dan origen a polímeros insolubles, con altos puntos de fusión y mecánicamente más resistentes. Una reacción simple de reticulación se presenta en la figura 1.3, en la que los grupos funcionales A de un polímero, bajo condiciones adecuadas, poseen la capacidad de reaccionar entre sí mismos y formar enlaces A-A.

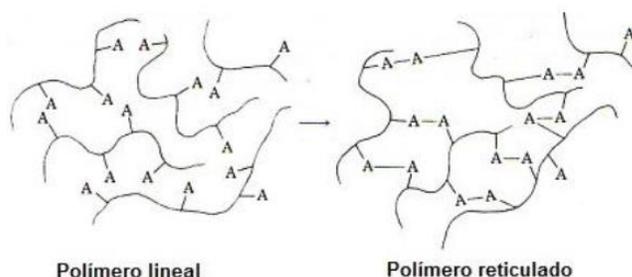


Figura 1.3 Reticulación intra e intermolecular (Marten, 2002).

La reticulación también puede ocurrir mediante el uso de un compuesto que posea en su estructura dos o más grupos capaces de reaccionar con los grupos funcionales en la cadena del polímero, como se muestra en la figura 1.4, y al que llamaremos agente reticulante B (Marten, 2002).

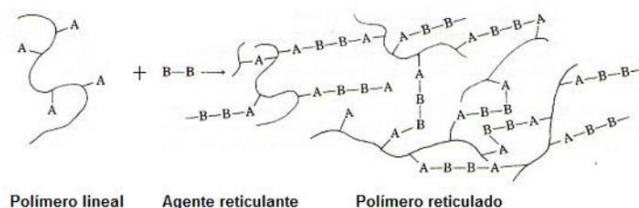


Figura 1.4 Reticulación con un agente reticulante (Marten 2002).

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

La reacción de reticulación se lleva a cabo en presencia de ácido sulfúrico como catalizador. La propuesta general (figura 1.5) para la reacción catalítica de esterificación con ácido implica la transferencia de un protón de PVA a la molécula del ácido en cuestión:

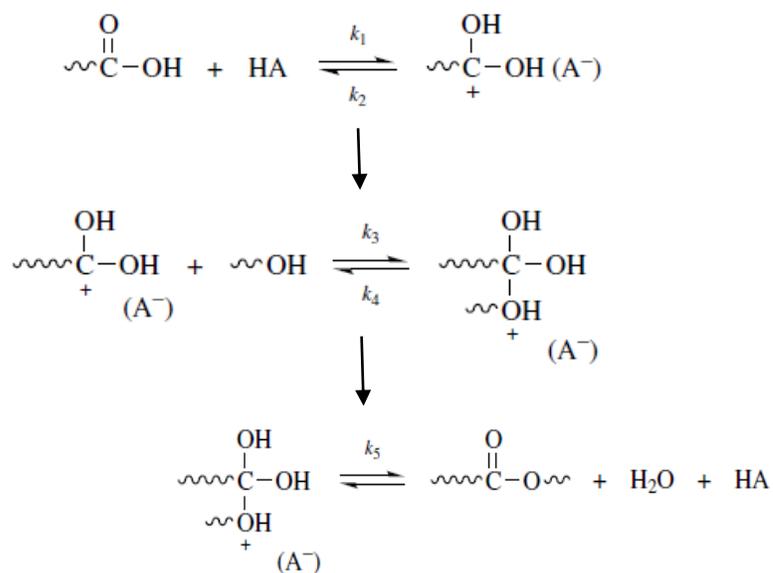


Figura 1.5 Reacción general de esterificación entre un ácido carboxílico y un alcohol (Airvol Poly (vinyl alcohol) Manual, 1990).

## 1.2 Proceso de pervaporación

La pervaporación (PV) es un proceso de separación de líquidos y gases que emplea membranas. En el caso de la separación de líquidos resulta eficiente porque la evaporación es selectiva. Es decir, en la PV (ver figura 1.9), se lleva a cabo la vaporización parcial de una mezcla líquida a través de una membrana, en la cual se separa una fase líquida, mediante una permeación preferencial selectiva de masa. Uno de los componentes de la mezcla líquida se transporta a través de una membrana (permeable o semi-permeable) y sale en fase vapor del otro lado (Mulder, 1996).

Cuando una membrana está en contacto con una mezcla líquida, uno de los componentes de la mezcla puede ser eliminado preferentemente por su rápida difusividad y/o debido a su mayor afinidad con la membrana. Como resultado, en el permeado tanto las especies más permeables como las menos permeables en la alimentación se pueden concentrar (L. Liang, et al., 1995; S. Baran, 2014).

La pervaporación tiene lugar en tres etapas fundamentales: adsorción de los componentes de la mezcla líquida en la membrana; difusión de los compuestos adsorbidos a través de la membrana, y desorción en el lado del permeado.

Una de las principales ventajas que presenta la PV es que sólo es necesario evaporar una fracción de la mezcla, por lo que el consumo de calor latente es inferior al requerido en el proceso de destilación. Lo que representa una solución para separar mezclas, como los azeótropos, cuyos componentes tienen puntos de ebullición cercanos, así como para eliminar de ellas sustancias presentes en bajas concentraciones.

La pervaporación es una tecnología emergente cuyas principales aplicaciones se centran en la deshidratación de compuestos orgánicos (por ejemplo, alcoholes, éteres, ésteres, ácidos, etc.); la eliminación de compuestos orgánicos de disoluciones acuosas (por ejemplo, la eliminación de compuestos orgánicos volátiles, la recuperación de aroma y biocombustibles a partir de caldo de fermentación), y la separación de mezclas orgánicas (por ejemplo, metil ter-butyl éter (MTBE) / metanol, carbonato de dimetilo (DMC) / metanol). De estas aplicaciones, la deshidratación de disolventes orgánicos se desarrolla mejor, pues en este proceso se obtienen flujos altos y alta selectividad en la separación del compuesto

deseado (L. Liang et al., 1995; Yavuz Salt et al., 2005; P. Srinvasa et al., 2006; Paramita et al., 2011).

En la pervaporación, la membrana funciona como una barrera física que tiene la capacidad de transportar un componente de una mezcla, de manera preferente, debido a diferencias en las propiedades físicas o químicas entre la membrana y los componentes que permean.

La pervaporación es el único proceso de separación donde se presenta una transición de fase a través de membranas (O dian, 2004). Generalmente, la mezcla a separar se alimenta a una temperatura cercana a la 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 el uso de un gradiente de potencial químico, que se originó en una diferencia de presiones de vapor entre la disolución de alimentación y el vapor permeado. De esta manera, el vapor resultante como permeato, que es rico en el componente que permea, se condensa para posteriores tratamientos. En tanto que, el líquido retenido se enriquece en el otro componente y puede ser realimentado o utilizado en otro proceso.

El proceso de pervaporación generalmente se utiliza para remover el componente que se encuentra en menor proporción en la mezcla. Por ejemplo, en el caso de etanol al 96% y agua al 4% en masa, el agua se retira por pervaporación para obtener entonces etanol de alta pureza (Marten, 2002).

### 1.3 Microondas

Las microondas son un tipo de radiación electromagnética que se encuentran entre las frecuencias de infrarrojo y radio (figura 1.6). Sus frecuencias son de 300 MHz a 300 GHz, con longitudes de onda de 1 mm a 1 m. Las microondas se usan principalmente en las telecomunicaciones y para calentar materiales en la industria, en el hogar o con fines médicos. Los hornos domésticos y de síntesis química trabajan generalmente en la frecuencia de 2.45 GHz para que las microondas no interfieran en las telecomunicaciones (Bogdal et al., 2003).

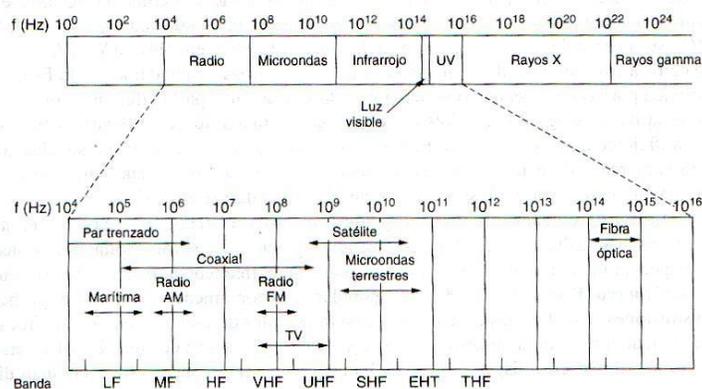


Figura. 1.6 rango de frecuencias

Las ventajas que tienen sobre el calentamiento convencional han atraído la atención de los químicos, quienes han aplicado esta técnica de calentamiento. Por ello es que en la disciplina de la Química de los Polímeros se han empleado las microondas con mayor frecuencia. Algunas de las ventajas de este método son:

- El calentamiento es selectivo y homogéneo.
- El calor se genera desde el interior del cuerpo del material.
- Es un calentamiento sin contacto, lo cual evita que se genere un sobrecalentamiento en la superficie de los materiales
- Fácil control del proceso ya que se enciende y apaga rápidamente.
- Reducción del tiempo de reacción y mayores rendimientos.
- Menor espacio requerido para su instalación.
- Puede ser usado de manera continua o por lotes.

### 1.3.1 Mecanismo de calentamiento: calentamiento tradicional vs microondas

En un proceso de calentamiento tradicional el calor pasa de afuera del recipiente hacia el interior, de forma que la temperatura más elevada se encuentra en la zona cercana a las paredes (más cercana a la fuente de calor) y se va difundiendo hacia la disolución y a los reactivos. Asimismo, la temperatura del medio también afecta a la conductividad iónica de forma que si esta aumenta, la transferencia de energía será más eficiente.

En contraste, en un proceso de calentamiento por microondas, la radiación incide directamente en las moléculas del interior del medio (un alimento, una disolución acuosa o un medio de reacción). Lo cual produce un calentamiento interno que conduce a un aumento rápido de la temperatura que se propagará de adentro hacia afuera. A diferencia del calentamiento tradicional, el que se lleva a cabo por microondas es independiente de la conductividad térmica del recipiente, por lo que sólo es indispensable que éste sea de un material transparente a la radiación de microondas (vidrio de borosilicato, cuarzo, teflón). La comparación entre los dos métodos de calentamiento se ilustra en la figura 1.7.

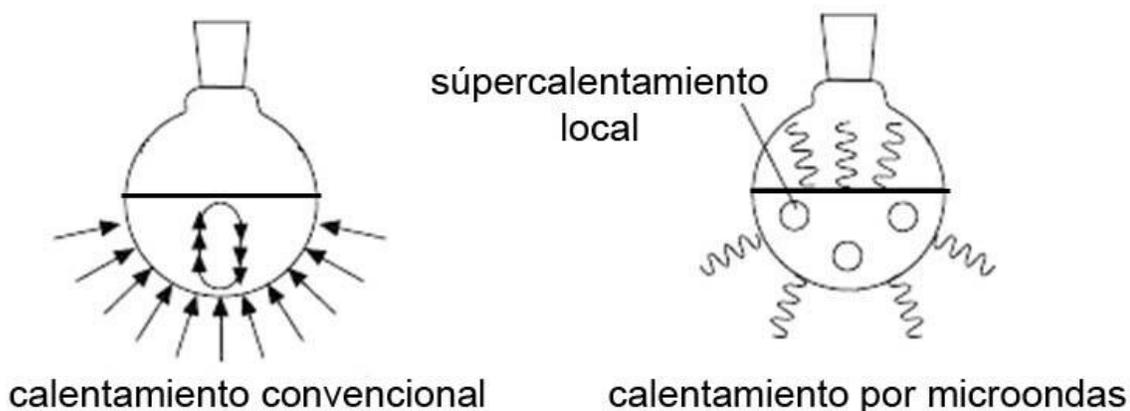


Figura 1.7 calentamiento convencional vs calentamiento por microondas (Reyes García, 2015)

Específicamente, en el calentamiento por microondas, el componente eléctrico de la radiación electromagnética es el responsable del calentamiento mediante dos mecanismos: la rotación dipolar y la conducción iónica (figura 1.8). La rotación dipolar es la interacción que sucede entre las moléculas polares cuando intentan alinearse sobre sí mismas a medida que el campo eléctrico de la radiación de microondas oscila. Este movimiento rotacional para reorientarse consigue una transferencia de energía por fricción molecular (Figura 1.8). La

conducción iónica tiene lugar cuando hay iones o especies iónicas libres en la disolución, que en presencia del campo eléctrico de la radiación intentan orientarse de forma análoga a la rotación dipolar. El resultado de estos dos mecanismos es un súper-calentamiento localizado de forma instantánea.

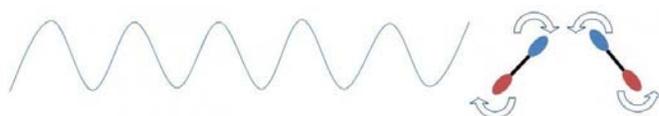


Figura 1.8 Mecanismo de rotación dipolar y conducción iónica mediante microondas (Reyes García, 2015).

### 1.3.2 Reticulación de PVA con el uso de microondas

En la literatura existe poca información sobre este tipo de reacciones empleando microondas, uno de ellos es “Effect of microwave irradiation on the cross-linkin of Polivinyl alcohol” (Petrova, 2005). En dicho trabajo se comparó el calentamiento por convección y la irradiación con microondas para llevar a cabo la reacción de reticulación de películas de PVA entre sí mismas por medio de enlaces éter. Algunas de las conclusiones que Petrova menciona son:

- La temperatura que alcanza la película después de aplicar microondas depende de su espesor, ya que entre mayor sea el espesor mayor será la temperatura que alcance.
- El grado de reticulación en el PVA es mayor cuando se irradia con microondas en comparación con calor convencional.
- El contenido de dobles enlaces en las muestras, es menor en las muestras reticuladas con microondas en comparación con las reticuladas mediante calor convencional.

Con el empleo del calentamiento convencional, el PVA tiende a deshidratarse y a formar enlaces éter entre 100 y 150°C ya que si se calienta a temperaturas superiores en un rango 150 - 220°C se forman dobles enlaces C=C que causan una coloración oscura o café en el polímero. Por el contrario, al emplear microondas, la temperatura óptima para reticular el PVA por medio de enlaces éter es por debajo de 120°C, por lo que la película de PVA no se deshidrata y a pesar de que forma los dobles enlaces no debiera de cambiar de coloración.

La irradiación de microondas imposibilita el movimiento de una molécula de PVA, sólo permite 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).

#### **1.4 Aplicaciones**

El proceso de pervaporación tiene grandes ventajas en sistemas con azeótropos, ya que en contraste con la destilación tradicional, es capaz de recuperar los disolventes puros sin el uso de agentes de arrastre, que luego deben ser eliminados utilizando una etapa de separación adicional (Chapman et al., 2008). Es decir, 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.

La principal aplicación de la pervaporación con membranas hidrofílicas es la deshidratación de disolventes orgánicos. En muchos casos la PV con membranas organofílicas se ha empleado en el tratamiento de efluentes de agua para la eliminación de contaminantes orgánicos, y con membranas organoselectivas en la separación de mezclas de compuestos orgánicos, como una alternativa a la destilación. Sin embargo, éste tipo de tecnología aún se encuentra en desarrollo (Jonquieres et al., 2002). Las instalaciones actuales de pervaporación mayormente se encuentran destinadas a la deshidratación de etanol e isopropanol (Jonquieres et al., 2002). El ejemplo más común es la producción de etanol anhidrido 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 de compuestos azeótropos.

La pervaporación para la deshidratación de alcoholes y para tratar de acoplarlo con procesos de destilación en sistemas híbridos ha sido estudiada en numerosos artículos como el de “Aplicaciones de la permeación de vapor: el tratamiento de compuestos orgánicos volátiles de origen antropogénico”, Carretier E. (2010), y “Industrial state of art of pervaporation and vapour permeation in the western countries”, (Jonquiéres, A., 2002). Sin embargo, otras investigaciones han centrado su atención en la deshidratación de otros disolventes como el tetrahidrofurano, etilenglicol y acetona.

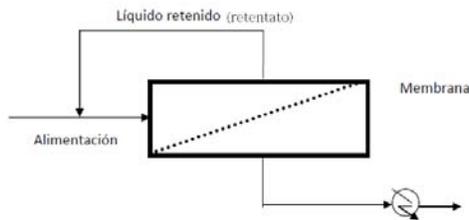


Figura 1.9 Esquema general del proceso de pervaporación (Reyes García, 2015).

Varios polímeros han sido empleados en la investigación sobre la deshidratación de alcoholes por medio del proceso de pervaporación y estos han sido modificados de distintas maneras con la finalidad de incrementar el rendimiento de separación. Algunas investigaciones destacadas son:

- Jen MingYang (2012) analizó el uso del alginato de sodio en la deshidratación de etanol e isopropanol. El proceso ofreció rendimientos adecuados cuando se han reticulado con glutaraldehído, pero formó membranas mecánicamente débiles. No obstante, encontró resultados más favorables al efectuar una reticulación con una mezcla de  $\text{Ca}^{2+}$  con PVA.
- L. Liang (1995) empleó polímidas y poliamidas en membranas compuestas con un soporte de polisulfona a partir de algunas variedades de Nylon. Las cuales han sido usadas para la deshidratación de alcoholes.
- Jen MingYang (2012) reticuló quitosano mediante tratamiento térmico, con otros agentes reticulantes como el glutaraldehído, elaboró membranas compuestas utilizando polisulfona como soporte, estas se han empleado en varios experimentos para la deshidratación de alcoholes, principalmente etanol y metanol.

#### 1.4.1 Aplicación del PVA en la industria alimentaria.

Las membranas de PVA pueden ser películas simples o compuestas, tales como las que se componen de agentes termoplásticos con una alta impermeabilidad a gases. La aplicación de las películas de PVA también proporciona materiales moldeables, como termoplásticos recubiertos con capas de barreras impermeables, orientados biaxialmente, y útiles como material de envasado, por ejemplo, como envases primarios como lo son:

botellas para alimentos aromatizados o bebidas carbonatadas. Esta aplicación está orientada especialmente hacia la fabricación de artículos perfilados, huecos y orientados biaxialmente; fabricados a partir de una capa o sustrato altamente cristalino de PVA, resistente al agua y una capa o sustrato de un poliéster. Los artículos son impermeables y comestibles tales como aromatizantes de alimentos y bebidas.

El Poli (alcohol vinílico) para uso alimentario es un polvo granular inodoro y sin sabor, translúcido, blanco o de color crema. Es soluble en agua, ligeramente soluble en etanol, pero insoluble en otros disolventes orgánicos. Típicamente, una solución al 5% presenta un pH en el intervalo de 5,0 a 6,5. El PVA tiene un punto de fusión de 180 a 190 ° C, y tiene un peso molecular entre 26.300 - 30.000 g/mol, y parcialmente hidrolizado.

Los productos alimenticios a los que está destinado el poli (alcohol vinílico) tienen pH neutro y se almacenan a temperatura baja o a temperatura ambiente, por lo que no hay lugar para la degradación del polímero, y por ello la temperatura no afecta su estabilidad. De tal forma que, en las condiciones previstas de uso y almacenamiento, la interacción entre el PVA y los componentes alimentarios sería insignificante.

Las propiedades físicas del PVA están muy relacionadas con el método de preparación empleado para la síntesis de los productos. Las propiedades finales del polímero son afectadas por las condiciones de la polimerización del poli (acetato de vinilo), las condiciones de hidrólisis, el secado y el proceso de molienda.

#### **1.4.2 Recubrimientos para frutos**

En la industria citrícola, la aplicación de recubrimientos o encerado es común para reponer las ceras eliminadas durante las etapas de lavado y manipulación de los frutos. Su aplicación permite alargar la vida útil durante el almacenamiento de los cítricos al reducir la pérdida de humedad y ralentizar la maduración, ya que los recubrimientos actúan como barrera al intercambio gaseoso. Además, otro objetivo de la aplicación de recubrimientos o encerado es aportar brillo al fruto para que se vea más apetecible. La aplicación de recubrimientos también reduce la susceptibilidad a daños por frío o “pitting”.

En la actualidad las investigaciones para la protección de frutos mediante recubrimientos se han orientado al desarrollo de películas poliméricas a base de proteínas, polisacáridos y lípidos, los cuales son compuestos naturales y los cuales se pueden consumir y digerir, evitando con ello películas poliméricas sintéticas que utilizan el polietileno o el

amoníaco como reactivos. De acuerdo con el mercado actual, el propósito es obtener un recubrimiento que, además de tener las mismas características que los polímeros sintéticos, pueda ser enriquecido con aditivos que aporten un valor nutricional o ayuden a mejorar la calidad del alimento (Sexena, 2004).

### 1.5 Principios de Química Verde

La filosofía de la 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 de ello impliquen un consumo energético eficiente. En este proyecto se trata de cumplir con muchos de los postulados de la Química Verde siendo o no una opción viable para la industria alimentaria. En la siguiente tabla se puntualiza sobre cada uno de los postulados y el proceso de síntesis y caracterización de membranas poliméricas con base Poli (alcohol vinílico) (PVA) reticulado, las cuales están destinadas al proceso de pervaporación para la deshidratación de alcoholes en procesos de fermentación.

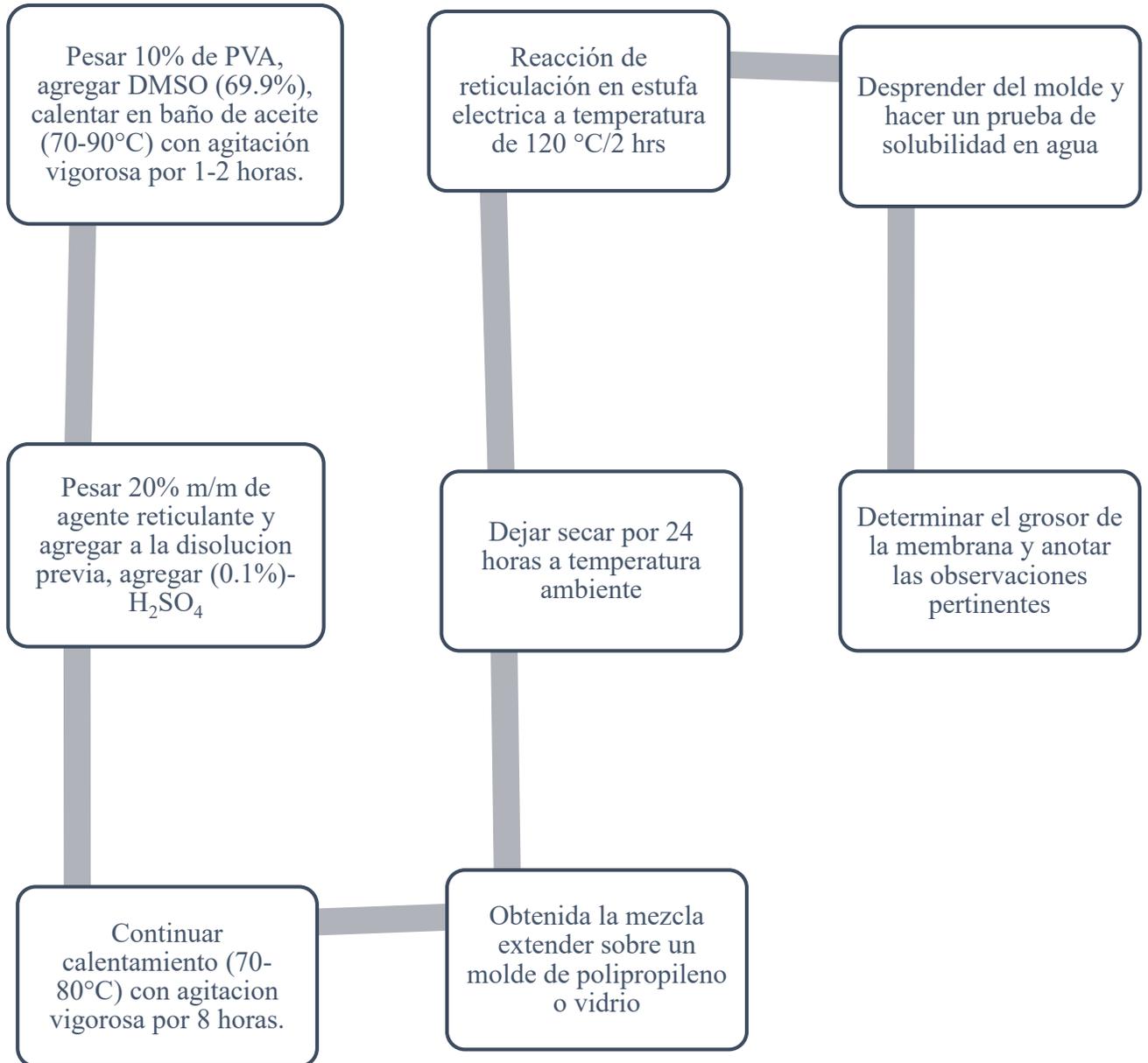
**Tabla 1.0 Postulados de química verde.**

<b>Postulados de la filosofía de la química verde</b>	<b>Experimentación.</b>
<b>Prevención:</b> Es preferible evitar la producción de un residuo que tratar de limpiarlo una vez que se haya formado.	El único residuo que se genera es agua, la cual se evapora por medio de calor por lo que no requiere un tratamiento.
<b>Economía atómica:</b> Los métodos de síntesis deberán diseñarse de manera que incorporen al máximo, en el producto final, todos los materiales usados durante el proceso, minimizando la formación de subproductos.	Al hacer la integración del PVA y el agente reticulante en un solo paso, los reactivos se integran físicamente en una mezcla homogénea. El subproducto de la reacción es agua, la cual no representa un peligro.
<b>Uso de metodologías que generen productos con toxicidad reducida:</b>	Los reactivos usados poseen baja toxicidad (Ver tabla 2.1).
<b>Generar productos eficaces pero no tóxicos</b>	Las membranas reticuladas no son tóxicas.

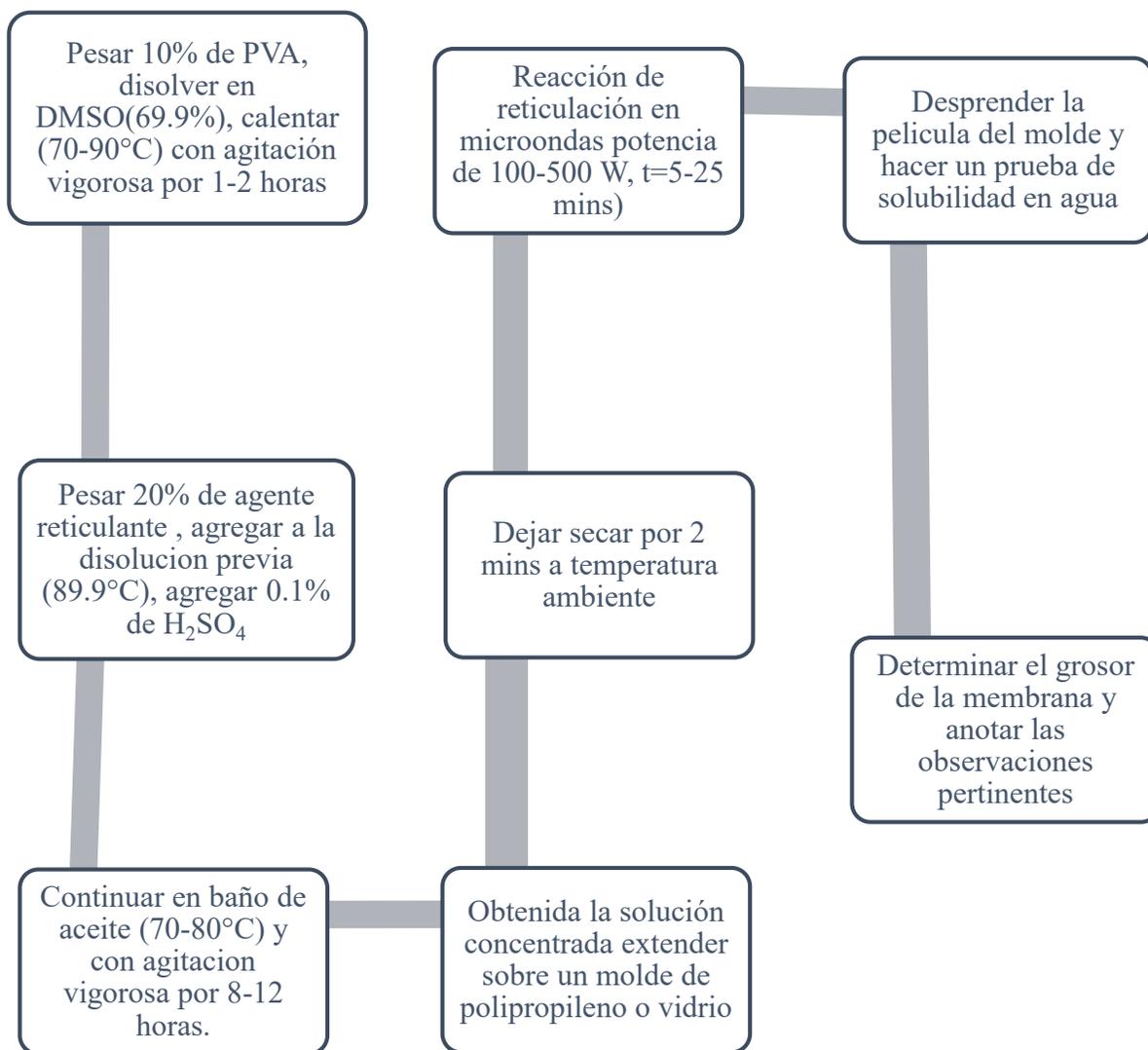
<b>Reducir el uso de sustancias auxiliares</b>	En la preparación de membranas se emplea una pequeña cantidad de disolvente y al reticular por medio de tratamiento térmico o por microondas no se emplea catalizador
<b>Disminuir el consumo energético</b>	El uso de microondas para la reticulación implica una disminución de tiempo en la reacción y un ahorro energético importante.
<b>Utilización de materias primas renovables</b>	Este parámetro no se cumple ya que el acetato de vinilo de donde se obtiene el poli (alcohol vinílico) es obtenido a partir de procesos petroquímicos.
<b>Evitar la derivatización innecesaria</b>	La metodología experimental es simple y no hay generación de residuos, aun así, se debe tener precaución con la evaporación del disolvente.
<b>Potenciación de la catálisis</b>	Este punto no se cumple ya que usamos ácido sulfúrico como catalizador. Sin embargo, el uso es mínimo.
<b>Generar productos biodegradables</b>	Aun no se conoce con claridad la biodegradabilidad de las membranas. Sin embargo, varios artículos ponen en evidencia la biodegradabilidad del PVA por medio de lodos activados y otros tratamientos.
<b>Desarrollar metodologías analíticas para la monitorización en tiempo real.</b>	No se realiza
<b>Minimizar el potencial de accidentes químicos.</b>	La experimentación se realiza bajo las medidas de seguridad indicadas por el proveedor de los reactivos y con equipo de protección personal adecuado (bata, lentes y guantes).

## Capítulo II. Metodología experimental

### Diagrama general Usando calor convencional:



## Diagrama general por medio del uso de microondas

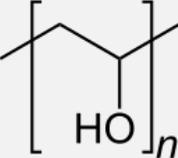


## 2.1 Materiales

Poli (alcohol vinílico (PVA) completamente hidrolizado (PVA, peso molecular de 89,000-98,000); ácido malónico, ácido sebácico; ácido subérico, y ácido succínico (SSA, 70% wt solución en agua). Todos estos adquiridos de Aldrich Co. (Milwaukee, WI, USA). Dimetilsulfoxido (DMSO) adquirido de J.T. Baker.

### 2.1.1 Reactivos y disolvente

Tabla 2.1 Reactivos empleados (Propiedades físicas del Poli (alcohol vinílico) (Marten, 2002)).

Compuesto	Proveedor/características	Descripción/propiedades
<b>Poli(alcohol vinílico)</b> 	Sigma Aldrich	$M_w=89000-98000$ g/mol Masa molar del monómero: 44 g/mol $T_g: 85^\circ\text{C}$ % hidrólisis: 99-100 Punto de fusión: $200^\circ\text{C}$ Densidad: $1.269$ g/cm <sup>3</sup>
<b>Propiedad</b>	Valores	Observaciones
<b>Apariencia</b>	Polvo granulado de color blanco o blanco marfil	
<b>Gravedad específica</b>	1.27 – 1.31	Incrementa al aumentar su grado de cristalinidad
<b>Tensión de ruptura Mpa (98-99% de hidrólisis)</b>	67-110	Incrementa al aumentar su grado de cristalinidad y su masa molecular.
<b>Tensión de ruptura MPa (87-88% de hidrólisis)</b>	24-79	Decrece al incrementar su humedad. Incrementa al aumentar su masa molecular, decrece al incrementar su humedad.

<b>Elongación %</b>	0-300	Incrementa al aumentar su humedad.
<b>Coefficiente de expansión térmica, °C</b>	$(7-12) \times 10^{-8}$	
<b>Calor específico, J/(g K)</b>	1.67	
<b>Conductividad térmica, W/(m K)</b>	0.2	
<b>Temperatura de transición vítrea, K</b>	358 331	98-99% de hidrólisis 87-89% de hidrólisis
<b>Punto de fusión, K</b>	503 453	98-99% de hidrólisis 87-89% de hidrólisis
<b>Resistividad eléctrica, (<math>\Omega</math> cm)</b>	$(3.7-3.8) \times 10^7$	
<b>Índice de refracción <math>n_D</math> (20°C)</b>	1.55	
<b>Flamabilidad</b>	Se quema similar al papel	
<b>Estabilidad de almacenamiento (sólido)</b>	Indefinido si se protege de la humedad	
<b>Estabilidad a la luz solar</b>	Excelente	
<b>Estabilidad térmica</b>	Se decolora gradualmente a $T > 100^\circ\text{C}$ . Se oscurece rápidamente a $T > 150^\circ\text{C}$ . Se descompone a $T > 200^\circ\text{C}$	

Tabla 2.2 propiedades de agentes reticulantes usados

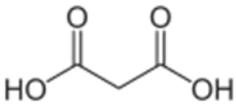
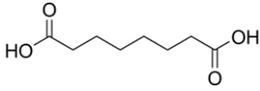
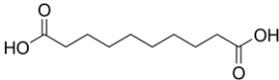
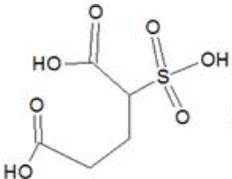
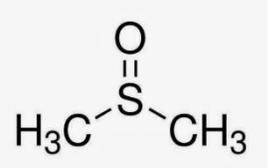
Nombre	Proveedor	Propiedades	Toxicidad
<p>Ácido malónico</p> 	Sigma Aldrich	<p><math>C_3H_4O_4</math> 99%                      PM: 104.1 g/mol  <math>T_{fus}=135-137^\circ C</math>                      Densidad: 1.6g/cm<sup>3</sup>                      Solubilidad en agua a 22°C; 1390g/L                      Acidez: <math>pK_{a1}:2.83</math> a 25°C;  <math>pK_{a2}:5.69</math> a 25°C</p>	<p>La sustancia se puede absorber por inhalación (a 20°C), la evaporación es despreciable. Sin embargo, se puede alcanzar rápidamente una concentración nociva. Irrita la piel, e irrita severamente los ojos y el tracto respiratorio.</p>
<p>Ácido subérico</p> 	Sigma Aldrich	<p><math>C_8H_{14}O_4</math> 98%  <math>T_{fus}=140-144^\circ C</math>                      PM: 174.20 g/mol                      Solubilidad en agua: 2.46 g/L                      Densidad: 1.272 g/cm<sup>3</sup>                      Acidez: <math>pK_{a1}=4.526</math>;  <math>pK_{a2}=5.498</math> <math>pK_a</math></p>	<p>VIAS DE EXPOSICIÓN                      La sustancia se puede absorber por inhalación y por ingestión.</p>
<p>Ácido sebácico</p> 	Sigma Aldrich	<p><math>C_{10}H_{18}O_4</math> 99%  <math>T_{fus}=133-137^\circ C</math>                      PM: 202.25 g/mol                      Solubilidad en agua: 0.25 g/L                      Densidad: 1.209 g/cm<sup>3</sup>                      Acidez: <math>pK_{a1}=4.720</math>;  <math>pK_{a2}=5.45</math> <math>pK_a</math></p>	<p>VIAS DE EXPOSICIÓN                      La sustancia se puede absorber por inhalación y por ingestión.</p>
<p>Ácido sulfosuccínico</p> 	Sigma Aldrich	<p><math>C_4H_6O_7S</math> 70%wt solución en agua  <math>T_{fus}=140-144^\circ C</math>                      PM: 198.15 g/mol                      Densidad: 1.438 a 25°C</p>	<p>Inhalación: Provoca irritación de las vías respiratorias.                      Piel: Irritación.                      Ojos: Irritación.</p>

Tabla 2.3 Propiedades fisicoquímicas del disolvente usado

Nombre	Proveedor	Propiedades	Toxicidad
<p>Dimetil Sulfóxido</p>  <p>(DMSO) (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO</p>	<p>J.T. Baker</p>	<p>T<sub>eb</sub>: 189°C                      T<sub>fus</sub>: 18.5°C                      Densidad relativa (agua = 1): 1.1                      Solubilidad en agua: miscible                      Presión de vapor, Pa a 20°C: 59.4                      Densidad relativa de vapor (aire = 1): 2.7                      Punto de inflamación: (c.c.) 87°C                      Temperatura de autoignición: 215°C                      Límites de explosividad, % en volumen en el aire: 2.6- 42.0                      Coeficiente de reparto octanol/agua como log Pow: - 1.35 (Calc)</p>	<p>Dosis letal media (DL<sub>50</sub>) (rata): 14500 mg/Kg                      DL<sub>50</sub> (conejo): cutáneo &gt;5000 mg/Kg                      CL<sub>50</sub> (rata): -4h- 40250 ppm</p>

## **2.2 Descripción general del procedimiento experimental**

La metodología experimental que se siguió para cumplir con los objetivos de este proyecto se dividió en dos etapas. En la primera etapa se prepararon membranas de Poli (alcohol vinílico) (PVA) al 10 % m/m, usando como medio de disolución agua (H<sub>2</sub>O) y dimetil sulfóxido (DMSO); sin usar agente reticulante, la disolución se extendió sobre moldes de vidrio y se sometió a calentamiento convencional por medio de una estufa eléctrica, a una temperatura constante de 120°C durante 4 horas, posteriormente se dejó enfriar dentro de la estufa hasta que llegara a temperatura ambiente. A continuación, se realizó una nueva mezcla de reacción, solo que en este caso se utilizaron cuatro ácidos dicarboxílicos alifáticos, como agentes reticulantes, los cuales fueron ácido malónico, ácido sebácico, ácido subérico y ácido sulfosuccínico; es decir, se hicieron cuatro mezclas de reacción, todas a una concentración del 20% m/m para observar si esa concentración era suficiente para formar una membrana estable, y del mismo modo que las membranas sin agente reticulante las nuevas mezclas reaccionantes se sometieron a calentamiento convencional en la estufa eléctrica (120°C durante 4 horas).

En la segunda etapa, en la que se centró mayor atención durante este proyecto, se llevó a cabo la misma metodología con respecto a la etapa de mezclado y disolución de la pre-mezcla, sin embargo, la reacción de reticulación se llevó a cabo mediante calentamiento por microondas, a una potencia constante de 100 Watts por 10 minutos inicialmente; asimismo se usaron los cuatro agentes reticulantes, con una concentración al 20% m/m, para cada membrana.

## **2.3 Preparación de membranas**

Para la preparación de las membranas se disolvió 10% m/m de PVA en DMSO; la disolución se calentó dentro de un matraz Erlenmeyer de 25 mL, en un baño de aceite a 90°C durante 4 horas con agitación continua hasta obtener una mezcla homogénea y transparente; posteriormente se agregaron concentraciones específicas de agente reticulante del 20% m/m en masa respecto al PVA; se continuó con el proceso de calentamiento y agitación a 85°C por 2 horas más, y se agregaron 2 gotas de ácido sulfúrico (~1µL) como catalizador para obtener una integración más rápida entre el agente reticulante y el PVA.

Para el caso de las membranas en las que se activó la reacción de reticulación por medio de calentamiento convencional, la mezcla reaccionante se vertió sobre una placa de vidrio, se extendió con un agitador de vidrio para tratar de dar un grosor característico (0.1-0.2  $\mu\text{m}$ ), y a continuación se dejó reposar por 2 horas a temperatura ambiente. Al término de éste periodo, se introdujo la placa dentro de una estufa a 120°C por 4 horas para efectuar la activación de la reticulación y así también eliminar el exceso de disolvente y agua que pudiera haber quedado, ya que el DMSO es poco volátil. Transcurrido el tiempo en la estufa, se dejó reposar por 24 horas y se realizaron pruebas de solubilidad en agua y en DMSO, para las cuales se tomó una porción de la membrana sin pesar y se agregaron gotas de DMSO y agua desionizada por separado. Finalmente, se observó que, en general, las membranas no se disolvían del todo dando una idea básica de que el producto formado es insoluble o poco soluble.

Para las membranas reticuladas por medio de microondas, la mezcla de PVA con agente reticulante se vertió en cajas de Petri, sin embargo, se observó que las membranas que se formaron después de la radiación de microondas tenían un aspecto rugoso y algunas partes quemadas, por lo que se propuso disminuir la potencia del equipo y dar tiempos más largos para obtener membranas menos rugosas y sin quemar.

## **2.4 Reticulación**

La reticulación es un proceso en el que se lleva a cabo el entrecruzamiento de cadenas poliméricas por medio de enlaces químicos que dan origen a una estructura. En este apartado se discutirá sobre el uso de las microondas para llevar a cabo la reticulación, así como la elección de la potencia adecuada para el entrecruzamiento y las posibles reacciones en dicho proceso.

### **2.4.1 Uso de microondas**

En la reticulación por medio de microondas (horno multifuncional modelo MS-0747C marca LG), cada membrana se colocó en cajas Petri acompañada de un vaso de aceite para captar el calor excedente de las microondas que eran absorbidas por la muestra a reticular. Se emplearon dos potencias 100 y 200 Watts, y para cada una de estas se probaron diferentes tiempos, entre 5 y 25 minutos.

## 2.4.2 Selección de potencia

En esta parte de la metodología se probaron varias potencias, las cuales van de 100-500 Watts, para establecer cuál es la más efectiva para la activación de la reticulación. Para realizar las pruebas se utilizaron los cuatro diferentes ácidos el ácido malónico, ácido subérico, ácido sulfosuccínico y ácido sebácico, los cuales fueron mostrando características peculiares y diferentes entre cada agente reticulante para posteriormente dar seguimiento a estas pruebas, se decidió fijar la potencia en 100 watts para que de esta manera se tratará de obtener mejores resultados en la síntesis de las membranas.

## 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 posibles reacciones para cada agente reticulante (figuras 2.0, 2.1, 2.2 y 2.3):

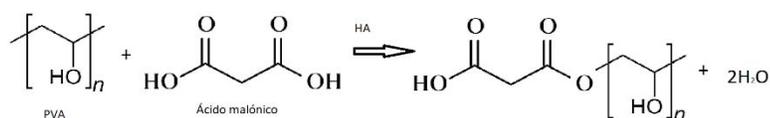


Figura 2.0 Reacción de reticulación del PVA con ácido malónico (Mal)

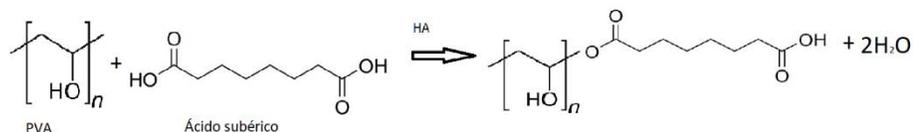


Figura 2.1 Reacción de reticulación del PVA con ácido subérico (Sub)

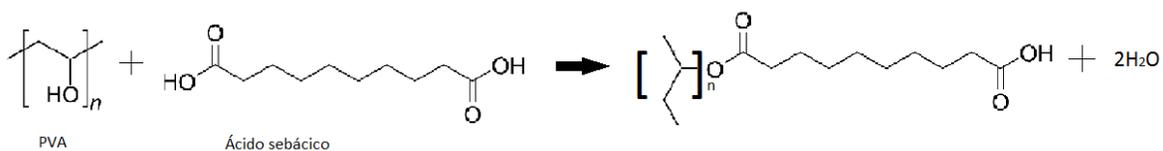


Figura 2.2 Reacción de reticulación de PVA con ácido sebácico (Seb)

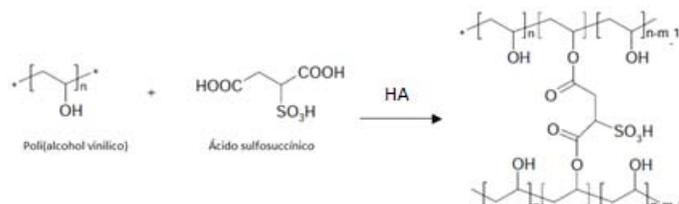


Figura 2.3 Posible mecanismo de reticulación de PVA y ácido sulfosuccínico (SSA).

Cabe resaltar que las reacciones de reticulación propuestas pueden variar en el acomodo que resulte durante la reticulación experimental.

## 2.5 Elección mediante modelos cinéticos de reacción de membranas.

Para hacer una elección de membranas se usaron y realizaron comparaciones de la constante de rapidez de reacción entre dos modelos cinéticos, uno de primer orden y otro de segundo, para así identificar cuál de ellos se acopla o describe mejor a la reacción. Y para ello se hizo uso de microondas en el cual se fue modificando el tiempo de activación de la reticulación en un intervalo de 5-25 minutos y se calculó el porcentaje de conversión a una potencia constante (100 watts) para ello se hizo una mezcla reaccionante de PVA al 10% m/m con 20 % m/m del agente reticulante. En el proceso se usaron vidrios de reloj a peso constante, después de hacer la mezcla reaccionante se vertieron cantidades similares (0.5-1g) sobre los vidrios, éstas se sometieron a distintos tiempos en el microondas de 5, 7, 10, 12, 15, 17, 20 y 25 minutos a una potencia de 100 watts. Al hacer el tratamiento de los datos, el mejor tiempo para lograr buena reticulación a esta potencia es de 17 minutos en promedio, se obtuvieron porcentajes de conversión cercanos al 80% en algunos casos, en otras mezclas se consiguieron menores o mayores porcentajes de conversión a diferentes tiempos.

Por otro lado, se hicieron corridas en donde se mantuvo el tiempo de reacción en 17 minutos; se usó como agente reticulante el ácido malónico, y se usaron potencias de: 100, 200, 300, 400 y 500 Watts. Al observar la apariencia de las membranas y la solubilidad en DMSO, se estableció el tiempo de reacción para esta corrida y se consideró como condición estándar para la preparación de membranas reticuladas por medio de microondas. Al finalizar el proceso de microondas, se calculó el porcentaje de conversión, para cada muestra sometida a los diferentes tiempos y potencias, mediante la siguiente relación:

$$\% \text{conversión} = \frac{w_f - w_i}{w_i} \times 100$$

Ecuación 2

Donde:

$w_i$ \* = peso inicial de la muestra

$w_f$  = peso final de la muestra

$w_i$  también puede definirse como la membrana antes de la reticulación, es decir, PVA+ Agente reticulante en mezcla

$w_f$ , podría traducirse como la membrana después de la reticulación.

Por lo tanto la membrana reticulada debe lavarse bien con un disolvente que retire el agente reticulante que no reaccionó y al mismo tiempo elimine la humedad residual dando como resultado:  $W_i > W_f$

## **2.6 Caracterización de las membranas**

La caracterización de las membranas se llevó a cabo de acuerdo a las siguientes metodologías que se propusieron en los objetivos de este proyecto y se mencionan a continuación.

Gran parte de la caracterización de las membranas se llevó a cabo mediante análisis de Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC), Análisis termogravimétrico (TGA), Microscopía Electrónica de Barrido (SEM), Espectroscopia de Infrarrojo con Transformada de Fourier (FTIR), determinación de densidad, pruebas de solubilidad y la determinación del grado de hinchamiento. A continuación, se exponen el propósito, procedimiento y resultado de cada método.

### **2.6.1 Espectroscopia de infrarrojo con Transformada de Fourier (FTIR)**

El objetivo principal al realizar la caracterización FTIR en las membranas fue identificar la presencia de bandas específicas de los enlaces éster y éter, así como del consumo de los grupos OH que pudieran seguir en la muestra, lo que dará un indicio de la reticulación del PVA. Para ello se usaron dos equipos un espectrofotómetro Carey 630 de Agilent Technologies y el espectrofotómetro ALPHA Platinum ATR de Bruker. Los resultados de estos análisis se encuentran en el apéndice A y los cuales se discutirán posteriormente.

### **2.6.2 Densidad de las membranas**

Para realizar la determinación de densidad de cada una de las membranas se emplearon muestras de  $1.5 \text{ cm}^2$  para utilizar un picnómetro de 10 ml. Sin embargo, debido a que las muestras son pequeñas y muy finas, la determinación de la densidad por medio de un picnómetro presentó dificultades, por lo que los resultados fueron poco satisfactorios. Debido a esto, se decidió realizar la determinación de la densidad de las membranas mediante el empleo de disoluciones de dos líquidos miscibles entre sí, en los cuales las membranas no son solubles.

El propósito 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.

El procedimiento para la determinación de la densidad de las membranas fue el siguiente:

- 1) Se seleccionaron dos líquidos miscibles entre sí: tolueno y tetracloruro de carbono, con densidades 0.867 y 1.59 g/cm<sup>3</sup>, respectivamente.
- 2) Se preparó una bureta con el líquido más denso, en este caso, tetracloruro de carbono.
- 3) En una probeta con el líquido menos denso, se adicionó tolueno, y se colocó la muestra de tal modo que se hundiera.
- 4) Mediante el goteo del líquido más denso, se observó cuidadosamente el momento en que la muestra se postraba en el centro de la solución. La densidad de esta solución fue estimada de acuerdo con las proporciones de cada líquido usando la siguiente ecuación:

$$\rho_{mezcla} = \rho_1 \frac{V_1}{V_t} + \rho_2 \frac{V_2}{V_t}$$

Ecuación 3

Donde:

$\rho_1$ =densidad del tolueno, g/cm<sup>3</sup>

$\rho_2$ =densidad del tetracloruro de carbono (CCl<sub>4</sub>), g/cm<sup>3</sup>

$V_1$ = volumen de Tolueno, cm<sup>3</sup>

$V_2$ = volumen de tetracloruro de carbono, cm<sup>3</sup>

$V_T$ = volumen total de la mezcla, cm<sup>3</sup>

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

### 2.6.3 Análisis termogravimétrico (TGA).

La Termogravimetría (TG) o análisis termogravimétrico se basa en la medida de la variación de la masa de una muestra cuando se somete a un programa de calentamiento en una atmósfera controlada. La variación de masa puede ser una pérdida de masa o una ganancia de masa. En este caso, se pidió que se hiciera este análisis para que de esta manera identificáramos que membrana es más estable a diferentes temperaturas con ciertas

condiciones. Más adelante en la sección de resultados se hace una discusión de los resultados obtenidos con sus respectivos diagramas.

#### **2.6.4 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 muestras fueron tratadas con un termo analizador Metter Toledo, a una rapidez de 10°C/min para determinar su temperatura de transición vítrea (Tg). Esta técnica es de gran utilidad para que de manera conjunta con el análisis de TGA, determine qué membrana es más estable a ciertas condiciones, de temperatura, potencia y concentración los resultados y discusiones se mostraran en el capítulo de resultados y apéndice respectivo.

#### **2.6.5 Microscopia electrónica de barrido**

Una vez obtenidas las membranas reticuladas se procedió a hacer la preparación de la muestra, la cual consistió en hacer cortar las membranas de una medida de aproximadamente 0.1 mm y colocarlas sobre una superficie de aluminio sujetándolas con cinta adhesiva, luego de ello se fijaron a la misma superficie para que posteriormente se tomarán las imágenes de los cortes transversales de la membranas con un microscopio electrónico de barrido JEOL LTD JSM-35CF.

### Capítulo III. Resultados y discusión

En este apartado se presentan los resultados que se obtuvieron en el proceso de preparación y caracterización de las membranas. Posteriormente se contrastan los resultados obtenidos para los diferentes agentes reticulantes.

#### 3.1 Grado de reticulación, porcentaje y cinética de conversión

El grado de reticulación de una membrana de PVA que se retícula con algún otro compuesto se determinó en este proyecto mediante una relación entre moles disponibles que se pueden o logren esterificar o bien entrelazar para formar redes de gran tamaño y que no permitan que las membranas hinchen en presencia de agua, para ello se puede calcular el porcentaje de reticulación por medio del peso de la membrana o para ser más precisos con la ecuación cinética de segundo grado del modelo de Schott (Schott Hans, 1992).

$$[M_0]K't + 1 = \frac{1}{(1 - p)} \quad \text{Ecuación 4}$$

Donde ( $M_0$ ): concentración inicial de agente reticulante

$K'$ : constante experimental de velocidad de reacción

$p$ : fracción de agente reticulante consumido

Otra manera de predecir el grado de reticulación o porcentaje de conversión puede ser mediante el siguiente balance de materia (ecuación 5), en el cual se propone que  $W_i$  es el peso del PVA inicial más el peso del agente reticulante ( $W_{AR}$ ). En la siguiente ecuación  $W_f$  se propone que existe un valor  $\alpha$ , el cual es el avance de la reacción del PVA en la reacción de reticulación. Por consiguiente, el agente reticulante  $W_{AR}$  de igual manera también tiene un avance en la reacción, el cual es el valor  $(1-\alpha)$  y el cual puede ser definido como el agente reticulante que no reacciona pero que queda inmerso en la membrana.

El siguiente ejemplo muestra el balance de materia de acuerdo a algunos datos de la tabla 3.1

$$W_i = W_{PVA} + W_{AR} \quad \text{Ecuación 5}$$

$W_f = (\alpha) W_{PVA} + (1-\alpha) W_{AR}$  Multiplicando el valor por  $\alpha$ , el cual es el avance de la reacción

*Ejemplo:*

$$W_i = 1.40 + 2.85 = 4.25$$

$$W_f = 1.40a + 2.85 - 2.85a$$

$$W_f = 2.85 - 1.45a$$

$$(3.01 - 2.85) / 1.45 = a$$

$$0.16 / 1.45 = 0.11$$

$$a = 0.11$$

$a = \text{conversión}$

$\% \text{ de conversión} = 11\%$

Tabla 3.0, porcentajes de conversión para los distintos agentes reticulantes usados en este proyecto.

<i>clave</i>	<i>PVA (g)</i>	<i>Agente reticulante (g)</i>	<i>% conversión</i>
Mal10025	1.40	2.85	11
Sub10018	1.4518	2.64	31.13
Seb10018	1.406	2.857	29.05
SSA10010	1.45	3	70.96

Los resultados expuestos en la tabla 3.1 fueron calculados tomando en cuenta un promedio del peso molecular del PVA (93500 g/mol), dado que el reactivo disponible en el laboratorio tenía un peso molecular entre los 89000 y los 98000 g/mol.

Tabla 3.1 formulación de membranas reticuladas con los diferentes ácidos.

Clave	PVA			Agente reticulante		OH restantes
	Gramos	moles	Moles OH disponibles	Gramos	Moles	
Mal10025	1.40	1.4973E-05	0.0314994	2.85	0.027388045	4.11E-3
Sub10018	1.4518	1.5527E-05	0.0326081	2.64	0.025369979	7.24E-3
Seb10018	1.406	1.5037E-05	0.0315562	2.857	0.027455314	4.10E-3
SSA10010	1.45	1.5508E-05	0.0326249	3	0.015140045	0.01748

Para el cálculo de grupos OH disponibles por reaccionar, se realizó la siguiente consideración, tomando en cuenta el 99% de hidrólisis de PVA y como 44g/mol el peso molecular del monómero:

$$n = \frac{Mw}{Mo} = \frac{93500}{44} = 2125 * .99 = 2103.75 \frac{OH \text{ disponibles}}{mol \text{ PVA}}$$

Ecuación 6

Los moles de OH que fueron capaces de reaccionar se calcularon de la siguiente manera:

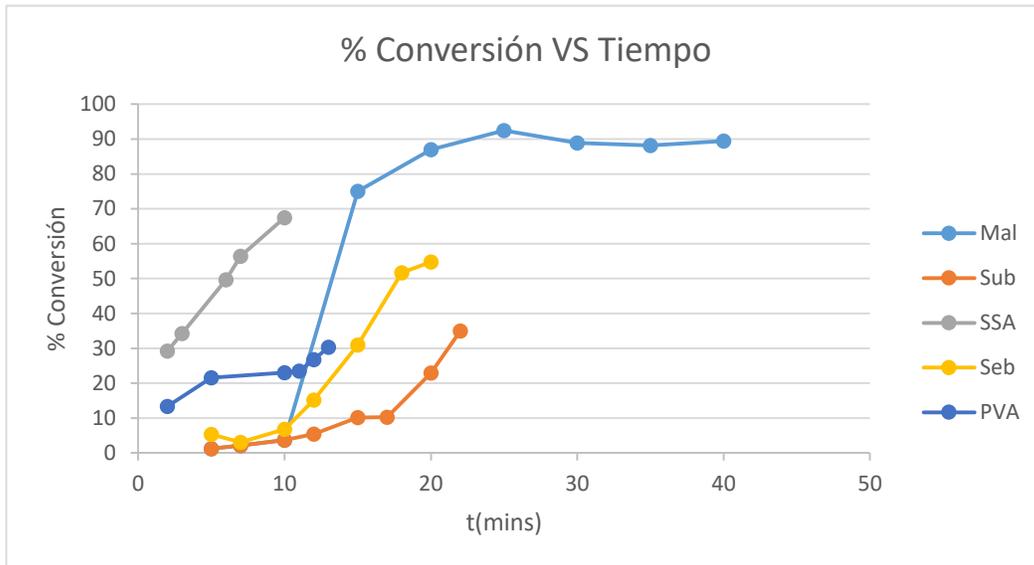
$$1.497 \times 10^{-5} \text{ moles PVA} \left( \frac{2103.75 \text{ OH disponibles}}{mol \text{ PVA}} \right) = 3.1526 \times 10^{-2} \text{ moles OH disponibles}$$

Ecuación 7

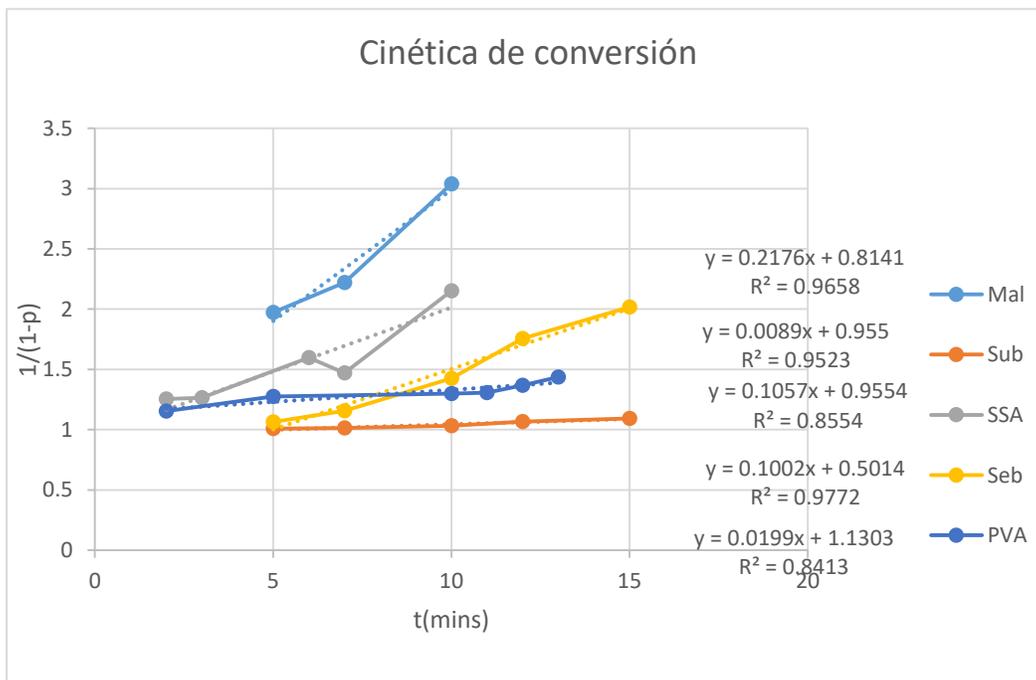
Por cada mol de agente reticulante se esterifican dos moles de PVA, por lo tanto la relación molar es la siguiente:

$$\frac{1 \text{ moles de agente reticulante}}{2 \text{ mol de OH disponible}}$$

Ecuación 8



Gráfica 3.1 Los cuatro agentes reticulantes por medio del uso de microondas a una potencia de 100 watts, (T=100°C) y catalizada por medio de ácido sulfúrico concentrado.



Gráfica 3.2 Modelo cinético para los cuatro agentes reticulantes usados, con sus ecuaciones y factores expresados.

En la gráfica 3.1 de acuerdo al uso de microondas el ahorro de energía es menor, en contraste con el uso de calor convencional, por lo que el proceso de activación mediante este último es por horas lo cual cumple con los postulados de la química verde, ya que el tiempo de reacción se acorta a minutos en contraste con el proceso mediante calor convencional que dura varias horas. Desde el punto de vista económico, el costo de inversión de la aplicación de tecnologías de membranas es mucho mayor al de evaporación. Además de que los costos de operación se reducen casi a la mitad y el uso de energía puede disminuir hasta un 90% para la industria en general (08338).

A partir de los datos de la gráfica 3.2 obtenemos los valores  $k'$  usando el modelo cinético de Schott (ecuación 4) para cada agente reticulante y se exponen en la tabla 3.2

Tabla 3.2 Constantes de equilibrio de las membranas reticuladas

Agente reticulante	$k'$ (Lmol <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )
Mal10025	146.0
Sub10018	5.49
Seb10018	64.1
SSA10010	70.8

En cuanto a la experimentación, en la gráfica 3.1 en la cual se observa el porcentaje de conversión de los agentes reticulantes. Este porcentaje se calculó por medio de la ecuación-2. Para realizar este gráfico se fijó la potencia en 100 Watts, y se llevó a cabo la reacción a diferentes tiempos dentro del microondas, desde 5 hasta 40 minutos, en el caso del ácido malónico, este fue el que mayor grado de conversión tuvo de entre todos los agentes usados. Como se puede observar en dicha gráfica, se realizó una medición de temperatura a cada muestra por medio de un termómetro de infrarrojo para los diferentes tiempos y para cada ácido.

El porcentaje de conversión de forma decreciente es el siguiente Mal10025>SSA10010>Seb10018>Sub10018, donde el porcentaje de conversión mayor es de la membrana reticulada con ácido malónico. Lo cual era de esperarse, ya que en las pruebas donde se varió la potencia, este agente es el que mayor potencia soportó, lo cual será descrito más adelante. No obstante, después de 15 minutos el porcentaje de conversión subió repentinamente de manera lineal (ver gráfica 3.1) y como resultado se obtuvo un porcentaje

de conversión mucho mayor, ya que subió del 5% a casi el 90% una vez que llegó a 25 minutos. Cabe señalar que el porcentaje de conversión máximo fue de 92%, después de este tiempo ya no hubo conversión y la membrana comenzó a tener un oscurecimiento o pardeamiento en algunas partes. Posteriormente, se realizó el tratamiento de los datos siguiendo un modelo cinético de segundo orden (ver gráfica 3.2) y se hizo una comparación de la constante de rapidez con datos de la literatura.

El modelo cinético de segundo orden es adecuado para las características de la reacción de reticulación para la determinación de la constante de equilibrio. Lo que se llevó a cabo fue que se comparó el valor de correlación lineal entre un modelo de primer y otro de segundo orden, y se concluyó que se adecuaba mejor a los resultados experimentales fue el de segundo orden donde un valor de  $R^2 > 0.95$  en contraste con el otro modelo donde el valor de  $R^2 = 0.72$ . Una tendencia peculiar observada en el gráfico 3.1 mostró dos tendencias lineales. En una de las tendencias por ejemplo, en los resultados de la membrana reticulada con ácido malónico se observaron dos comportamientos lineales, uno que comienza desde los 5-12 minutos y otro cuando la reacción sobrepasa los 15 minutos. En este último la conversión es súbitamente elevada lo cual indicaría que la reticulación se llevó a cabo a una mayor rapidez a esas determinadas condiciones y además de ello comienza a ser constante. Para poder hacer el análisis cinético de dichas gráficas se usó la ecuación 4. Es decir, que se necesita un mayor tiempo de reacción que de 15 minutos a una potencia de 100 Watts para que la conversión de la membrana llegue a porcentajes elevados en la reticulación y así obtener las características idóneas: flexibilidad, un alto grado de conversión, menores tiempos de reacción en comparación con el calentamiento convencional y por lo tanto la reducción del uso de energía.

Las figuras 3.1 – 3.4 muestran la evolución en la conversión de la mezcla reaccionante para cada agente reticulante que se usó:



Figura 3.1 Reacción de reticulación, usando ácido malónico (Mal), se observó lo que parece ser la deshidratación de la mezcla reaccionante y sin cambio aparente de coloración respecto a los consiguientes productos (potencia 100 Watts).

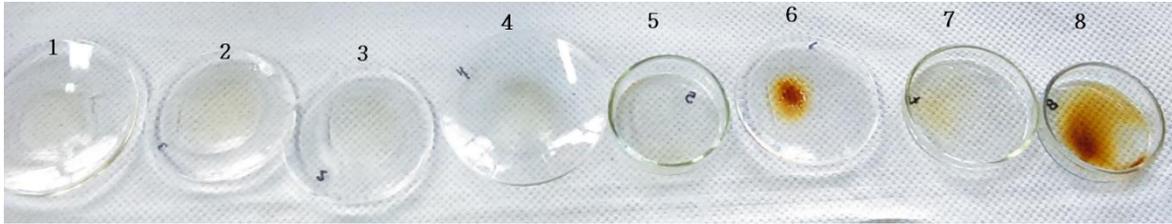


Figura 3.2 Reacción de reticulación variando el tiempo, usando ácido sebácico (Seb) nótese que conforme avanza la reacción la mezcla reaccionante se torna oscura.



Figura 3.3 Reacción de la membrana reticulada con ácido sulfosuccínico (SSA), la imagen muestra como la película obtenida se oscurece cada vez más a medida que la mezcla es sometida a mayor tiempo dentro del aparato de calentamiento.

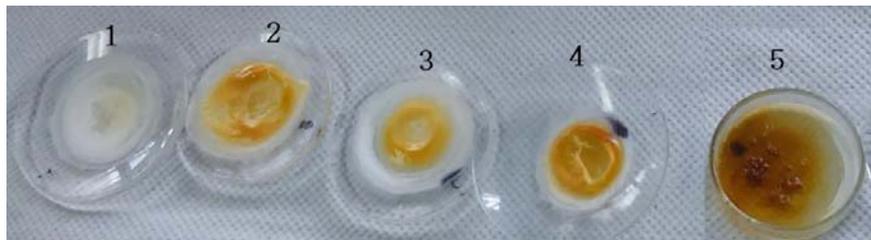


Figura 3.4. Reacción de reticulación de PVA con ácido subérico (Sub), a medida que avanza la reacción, esta comienza a cambiar de un color blanquecino a amarillo.

### **3.2 Identificación de la potencia adecuada para la activación de la reacción de reticulación.**

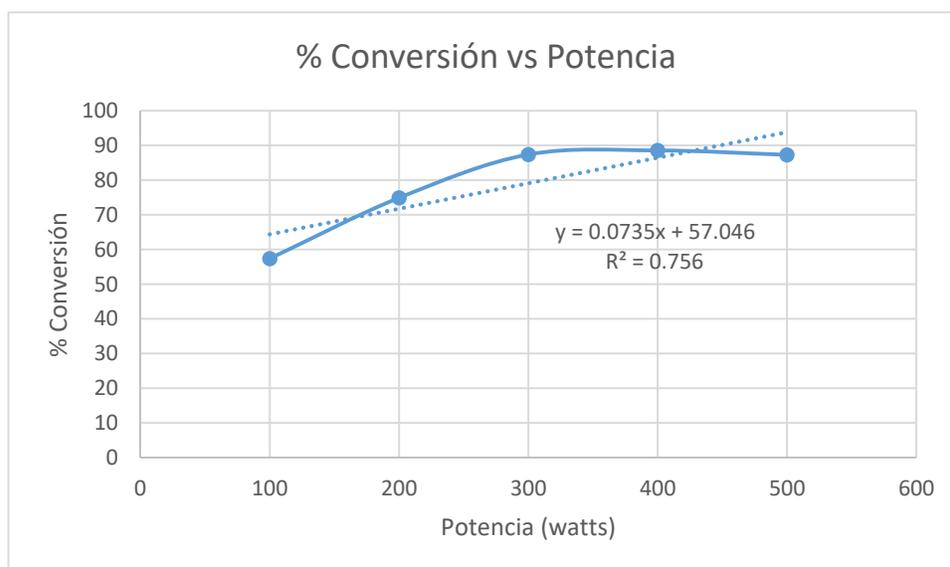
En este apartado como ya se había mencionado se emplearon los cuatro distintos ácidos alifáticos, sin embargo, lo que se observó es que las muestras se calcinaron como se ve en las figuras 3.2, 3.3 y 3.4, lo que impidió hacer más pruebas en tres de los ácidos que se usaron, exceptuando el ácido malónico (Mal) que como agente reticulante dio resultados peculiares, pues no cambió el color, ni provocó deformación o burbujas internas en la membrana, como los demás agentes empleados y por ello se describirán los resultados obtenidos para este ácido en particular. Los resultados permitieron hacer la reticulación a potencias más elevadas, ya

que a 10 minutos dentro del equipo y al hacer la variación de las potencias para distintas muestras con este agente reticulante, se obtuvieron membranas flexibles y sin contenido de humedad (figura 3.1). Sin embargo, a partir de la potencia de 300 watts se formó una membrana que quedaba completamente adherida al soporte; es decir, se quedaba pegada en la superficie de la base, lo que dificultaba su manipulación en algunos casos se presentaba un grosor característico lo que la hacía resistente a ser rasgada. Asimismo, con el uso de potencias elevadas, solo para el caso donde se empleó ácido malónico, se logró obtener membranas más rígidas y flexibles lo que podría ayudar en el proceso de síntesis.

La siguiente tabla 3.3 muestra el porcentaje de peso que perdía la membrana al elevar la potencia del equipo.

Tabla 3.3 Porcentaje de peso perdido en relación a la variación de la potencia del microondas, usando ácido malónico (Mal), tiempo de 17 minutos.

potencia (W)	% peso perdido (g)
100	57.37
200	74.88
300	87.37
400	88.54
500	87.28



Grafica 3.3 Porcentajes de conversión variando la potencia del equipo a un tiempo constante de 17 minutos, se observa que la mayor conversión es a la potencia de 300 watts para este reticulante en particular.

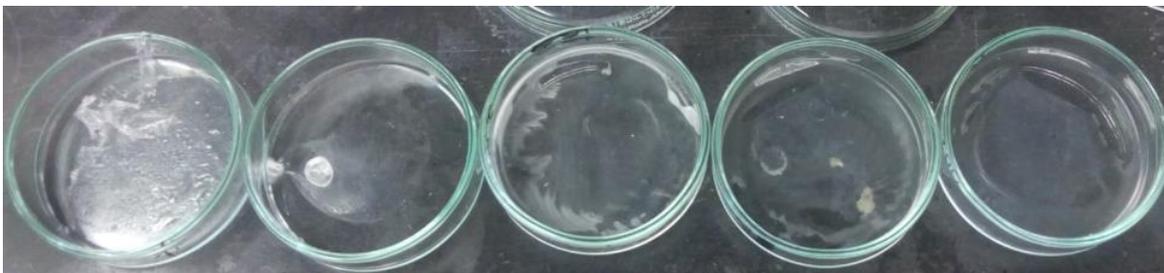


Figura 3.5 Evolución de la reacción de reticulación con ácido malónico activada por microondas, variando la potencia del equipo de 100 a 500 watts, t=17 minutos.

### 3.2.1 Variación de la potencia del equipo

Al emplear microondas para realizar la síntesis de las membranas fue posible observar que los cambios en cuanto a ahorro de tiempo y por lo tanto de suministro de energía en la mezcla reaccionante, que daría como producto a las membranas este método permitió observar los tiempos de síntesis en comparación con el uso del horno convencional, el cual necesitaba de horas para llevar a cabo la activación de la reacción y un tiempo de reposo de 24 horas, previo a la reticulación. Sin embargo, al realizar las pruebas de variación de la potencia del equipo, las características aparentes de las membranas a potencias superiores a 300 Watts, no fueron buenas ya que el aspecto que estas presentaron fue de oxidación o bien un pardeamiento característico.

En general, cuando se emplearon los demás ácidos alifáticos como reticulantes, algunas membranas seguían siendo pegajosas y las orillas se fragmentaban en forma de un polvo blanco, debido a que se eliminaba la humedad de la mezcla, esto a causa de la potencia empleada en el equipo lo cual reducía la cantidad de agua en la mezcla, por lo que indicaba que la reticulación no se había llevado a cabo de manera homogénea con el PVA en esas zonas. El calentamiento era mayor en ciertas partes de la mezcla debido a que los soportes donde estaba eran cóncavos; sin embargo paso lo mismo al cambiar de a soprtres planos donde el calor al que eran sometidas las muestras era de una manera homogénea, después de estas pruebas y con base en los datos obtenidos, la mejor potencia observada y registrada fue de 100 Watts en un tiempo promedio de 15 minutos para cada agente reticulante ya que el producto obtenido tiene el aspecto que mejor se considera para realizar estudios posteriores de caracterización y posibles aplicaciones de las mismas.

### 3.3 Determinación de densidad.

En la tabla 3.4 se muestran los resultados obtenidos de las membranas reticuladas con los cuatro ácidos dicarboxílicos usados en este proyecto; ácido subérico, ácido sebácico, ácido malónico y ácido sulfosuccínico; y de la membrana de PVA sin reticular.

La determinación de la densidad mediante picnómetro presentó dificultades, por ésta razón, la metodología usada fue la técnica de “titulación” o mejor dicho en la cual se tomaron dos disolventes miscibles entre sí, con densidad conocida en los cuales las membranas no son solubles. Como ya se mencionó en este proyecto usamos tetracloruro de carbono ( $\text{CCl}_4$ ) y tolueno ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ ) con densidades de 1.59 y  $0.867 \text{ g/cm}^3$  respectivamente. La pequeña muestra de cada membrana se colocó en una probeta de 10 ml, con un volumen inicial de 3 ml de tolueno y posteriormente se adicionó tetracloruro de carbono, se tomó el volumen gastado una vez que la muestra se posó en medio al agregar el  $\text{CCl}_4$  (figura 3.5), entonces determinamos que esa fue la densidad de la muestra, como se ve en la tabla 3.4 que es respectiva de los valores de densidad, todas las membranas tienen menor densidad que la membrana de PVA sin reticular lo que es muy peculiar ya que se esperaba obtener valores más elevados de densidades para las membranas reticuladas. Probablemente se debe a que la reticulación que sufrieron las membranas no generó la compactación suficiente o esperada, lo que implicó que tuvieran una menor densidad. Por lo que las membranas que se obtuvieron no llegaron a un grado de reticulación alto, entonces una especulación probable podría ser el que las membranas hincharon en los disolventes empleados, eso es lo que propiciaría el tener valores bajos en la determinación de densidad.

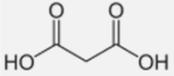
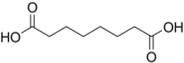
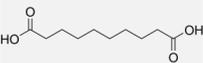
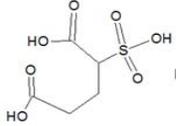
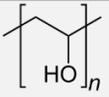
En esta misma determinación de densidad de las membranas con el valor más cercano al de la membrana de PVA sin reticular (PVAH2O), fue la de ácido sebácico (clave MSb20-10018) con un valor de  $1.24 \text{ g/ml}$ , lo que nos indicaría que el número de átomos de carbono está ligado intrínsecamente al valor de las densidades ya que de todos los ácidos que se usaron como agentes reticulantes es el que tiene una cadena de carbonos más larga. Por otro lado las otras membranas en las cuales decae el valor con respecto a la del PVA son variables y van de  $1.13\text{-}1.17 \text{ g/cm}^3$ . Al hacer un arreglo en orden decreciente de acuerdo a sus densidades, estas se pondrían escribir de la siguiente manera de acuerdo al valor obtenido de las membranas como: PVAH2O>Seb10018>Sub10018>SSA10010>Mal10025.

Lo que se esperaba en esta caracterización como ya se mencionó es que todas las membranas tuvieran valores más altos, al observado para el PVA. Otra suposición es que las membranas pudieran tener un grado de hinchamiento alto en estos disolventes lo que pudiera de alguna manera disminuir los valores de densidades de cada una de las membranas.



Figura 3.5 Determinación de densidad de una de las membranas donde podemos observar cómo se posaba la membrana en medio de la disolución y eso nos indicó la densidad de cada una de las membranas.

Tabla 3.4 determinación experimental de densidades de las membranas reticuladas.

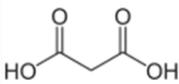
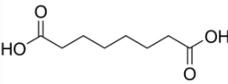
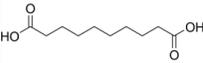
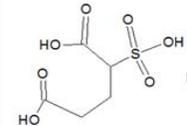
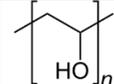
Retículo	Muestra	$\rho$ retículo g/ml	Volumen (tolueno)	Volumen CCl <sub>4</sub>	Densidad experimental (g/ml)
	Mal1002 5	1.20	3.1	1.8	1.13
	Sub1001 8	1.62	5	3.7	1.17
	Seb10018	1.27	3	3.2	1.24
	SSA1001 0	1.46	5.3	3.7	1.16
	PVAH2O (virgen)	1.269*	3	3.5	1.26

### 3.4 Determinación de solubilidad de las membranas

La determinación de la solubilidad se realizó de manera general en el que una porción de la membrana se introducía en una placa de vidrio para pruebas, durante un minuto aproximadamente, posteriormente se adicionaban dos gotas del disolvente y se observaba si este material se disolvía; y en segunda instancia, se dejaba el material dentro del disolvente

por 24 horas para observar si efectivamente se disolvía en este periodo de tiempo por lo que los datos que se observan en la tabla 3.5 son los resultados de estos periodos de tiempo para observar si el material es muy soluble o ligeramente soluble y como puede observarse en dicha tabla todas las membranas reticuladas eran insolubles en agua desionizada y poco solubles en DMSO.

Tabla 3.5 determinación de solubilidad en H<sub>2</sub>O y DMSO de las membranas reticuladas.

Retículo	Muestra	Solubilidad en H <sub>2</sub> O desionizada	Solubilidad en DMSO
	Mal10025	<b>insoluble</b>	<b>Ligeramente</b>
	Sub10018	<b>insoluble</b>	<b>Ligeramente</b>
	Seb10018	<b>insoluble</b>	<b>Ligeramente</b>
	SSA10010	<b>insoluble</b>	<b>Ligeramente</b>
	PVAH2O(virgen)	<b>Muy soluble</b>	<b>Soluble</b>

### 3.5 Caracterización de las Membranas por medio FTIR

Tabla 3.6 Bandas del espectro FTIR de los grupos funcionales de la membrana Mal-10025 por medio de microondas con ácido malónico al 20% con potencia de 100 Watts por 25 minutos.

Membrana	No. Onda (cm <sup>-1</sup> )	Intensidad	Asignación
Mal10025	1685	Baja	Carbono cuaternario
	1735	Baja	Enlace éster
	3350	Alta	Presencia de OH

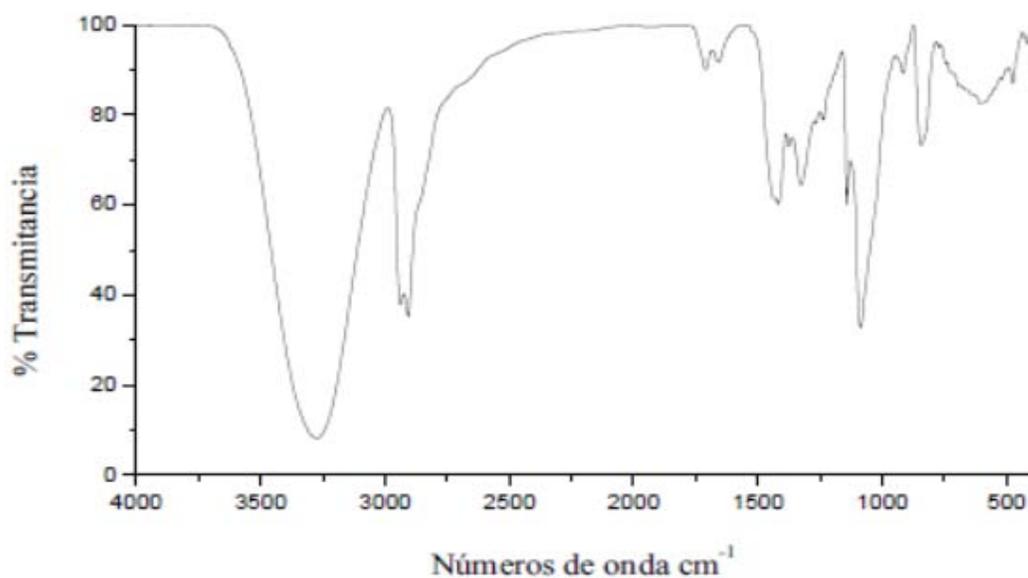


Figura 3.6 Espectro de la membrana reticulada con ácido malónico (Mal10025).

En la figura 3.6 se aprecia el espectro de la membrana sintetizada que se retículo con ácido malónico, la descripción o asignación del número de onda del grupo funcional que es de mayor importancia para saber si está presente alguno de los compuestos que se dan en las reacciones de esterificación o eterificación y del consumo de grupos OH presentes en la molécula de PVA.

Tabla 3.7 Bandas características de la membrana reticulada con ácido sebácico (Seb10018)

se usó la potencia de 100 Watts con un tiempo de 18 minutos.

Membrana	No. Onda (cm <sup>-1</sup> )	Intensidad	Asignación
Seb10018	1013	Alta	Banda confirmativa de enlace éster
	1648	Media	Enlace éster
	3379	Media	Presencia de grupos OH

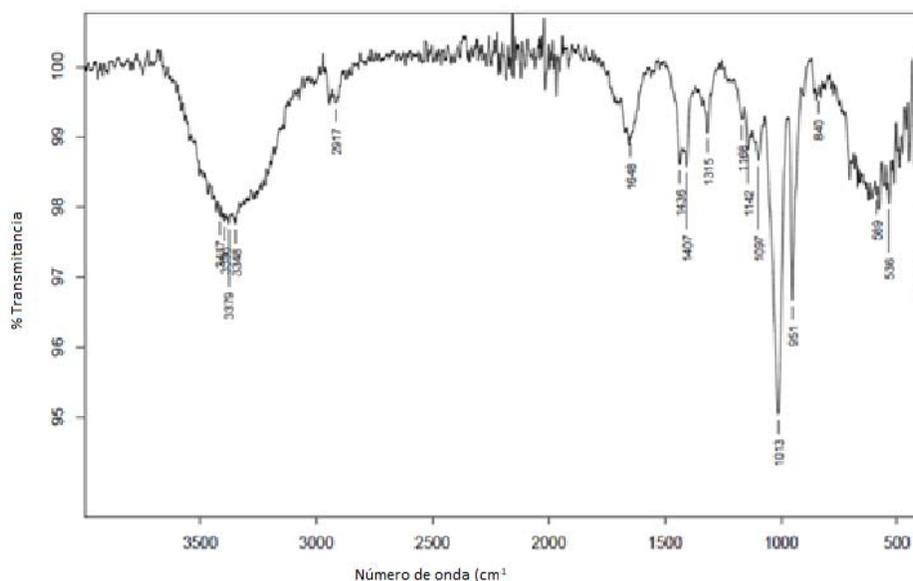


Figura 3.7 Espectro de FTIR de la membrana reticulada Seb10018 por medio de microondas con ácido sebácico al 20% con potencia de 100 Watts por 18 minutos.

La figura 3.7 muestra las bandas de los grupos funcionales representativos para el tipo de reacciones, como por ejemplo se denota mucho el número de onda en 1013 cm<sup>-1</sup>, lo que indica que si hubo enlace éster y también denota una disminución en la banda de 3379 cm<sup>-1</sup> que no hubo gran consumo de grupos OH como se esperarí pero si se observa una gran disminución para ese valor. y ácido respectivo,

Tabla 3.8 asignación de bandas y presencia de algunos grupos que aparecen en el espectro de la membrana reticulada con ácido sulfosuccínico (SSA10010).

Membrana	No. Onda (cm <sup>-1</sup> )	Intensidad	Asignación
SSA10010	1726	Media	Enlace éster
	2922	Baja	Presencia de algún alcohol secundario
	3003	Baja	Presencia de grupos -OH

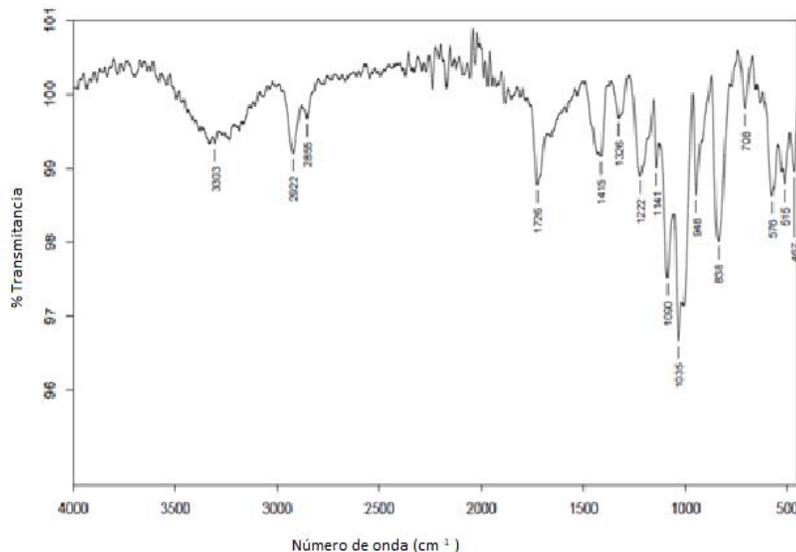


Figura 3.9 Espectro de FTIR de la membrana reticulada SSA10010 por medio de microondas con ácido malónico al 20% con potencia de 100 Watts por 10 minutos.

En la figura 3.9 se observan las bandas representativas de los grupos funcionales de la reticulación entre el ácido sulfosuccínico y el PVA, la presencia del enlace en la banda de 1726 cm<sup>-1</sup> indicaría la presencia del tipo de enlace, también se denota un alto consumo de grupos OH en comparación con los espectros antes mencionados, o sea que hubo un mayor consumo de grupos hidroxilo entre el PVA y el ácido sulfosuccínico.

Tabla 3.9 bandas características del espectro de PVA virgen.

Membrana	No. Onda (cm <sup>-1</sup> )	Intensidad	Asignación
PVAH2O virgen	1660	Media	-COOCH
	2940, 2908	Alta	Presencia de grupo CH <sub>2</sub>
	3272	Alta	Presencia de grupos OH

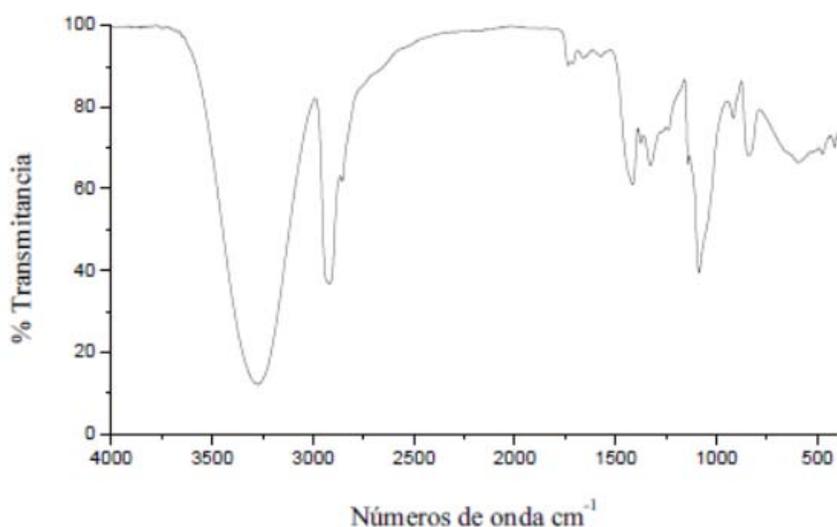


Figura 3.10 Espectro de FTIR de la membrana PVA sin reticular.

La figura 3.10 representa el PVA sin reticular o PVA virgen, el espectro es característico por la presencia de la banda de 3272 cm<sup>-1</sup> en un alto porcentaje de transmitancia, también están presentes las bandas de 2940 y 2908 cm<sup>-1</sup> de los grupos CH<sub>2</sub> de las cadenas poliméricas de mis polímeros, además de una de las cadenas terminales en 1660 como es COOCH, que de igual manera es característica del compuesto per se.

A continuación se presenta un acoplamiento de todos los espectros de FTIR determinados de las membranas.

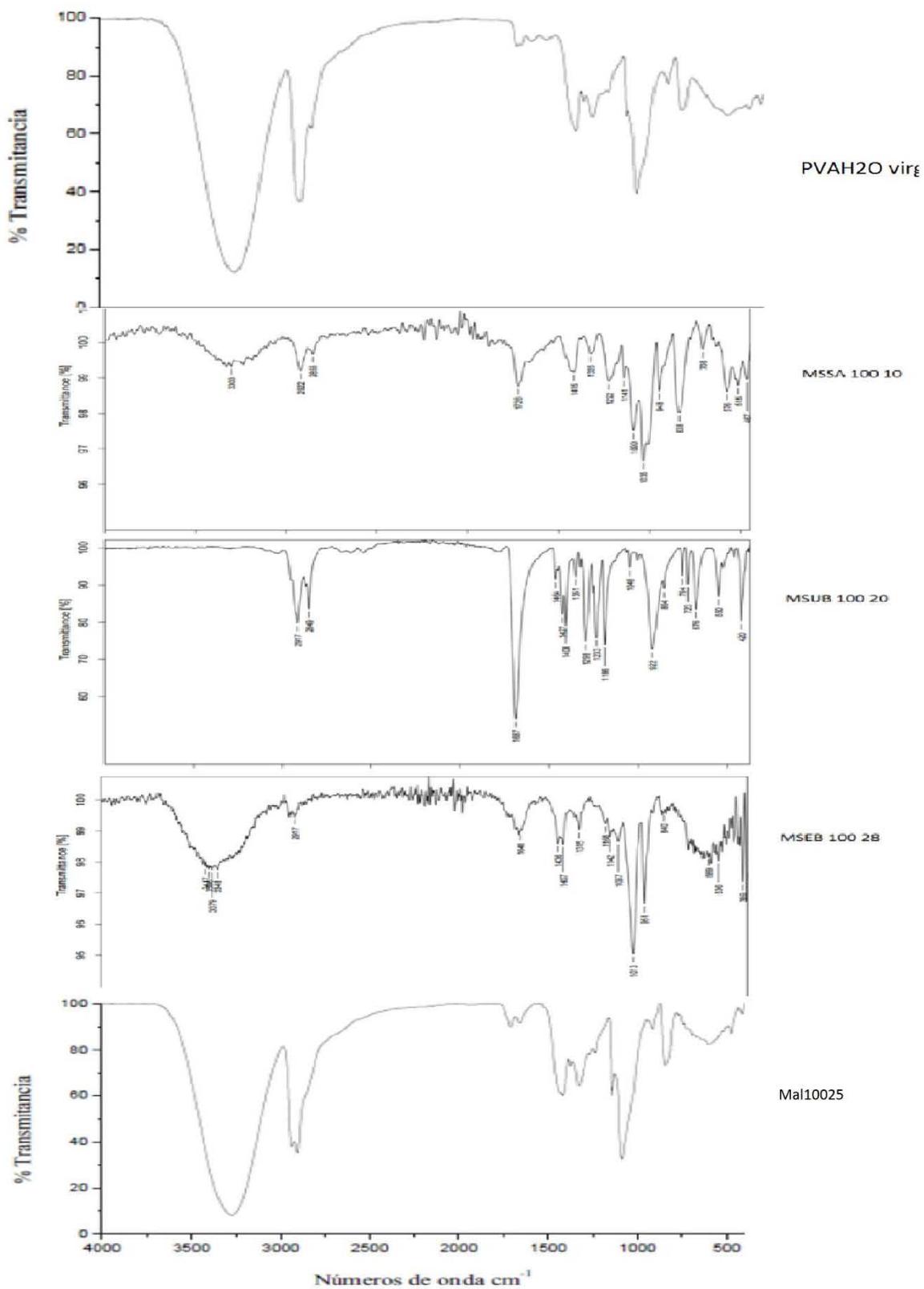


Figura 3.11. Espectros FTIR acoplados PVA sin reticular, membrana reticuladas con ácido sulfosuccínico, ácido subérico, ácido sebácico y ácido malónico respectivamente.

### 3.6 Cinética de hinchamiento

El modelo cinético del fenómeno de hinchamiento que se ajusta al comportamiento de las membranas va de acuerdo al modelo de Schott (Schott, 1992) el cual hace mención al comportamiento del límite de hinchamiento o el hinchamiento en equilibrio de polímeros semi-cristalinos o reticulados, o al ser sumergidos en líquidos, de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$\frac{t}{E_s} = \frac{1}{K_i} + \left(\frac{1}{E}\right)t \quad \text{Ecuación 9}$$

$E_s$  el valor de equilibrio de hinchamiento (g/g) en un momento dado  $t$  (minutos)

$K_i$  es la constante de rapidez de hinchamiento inicial ( $\text{gg}^{-1}\text{min}^{-1}$ )

$E$  es el valor de equilibrio de hinchamiento teórico (g/g)

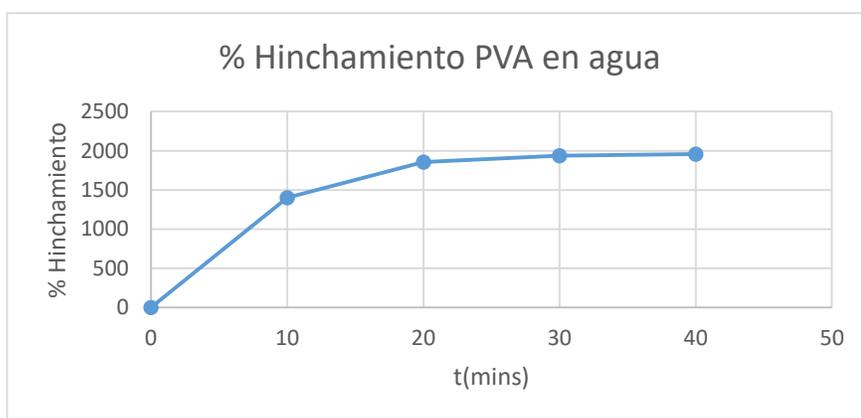
(Ver gráficas 3.5-3.7)

### 3.7 Pruebas de Hinchamiento

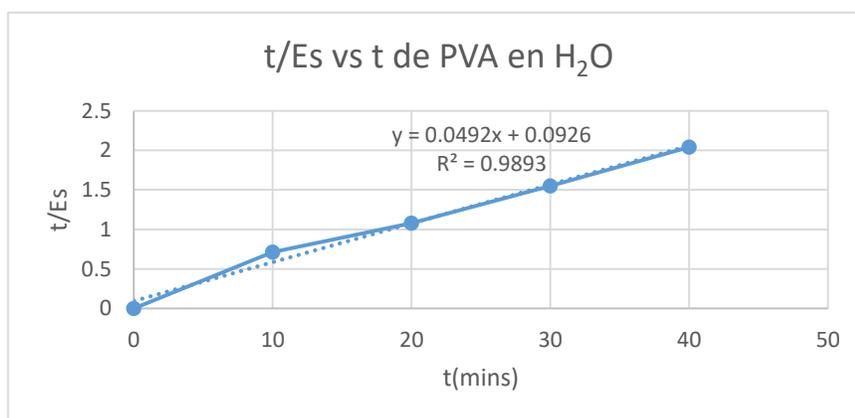
En esta parte del proyecto los resultados obtenidos de las pruebas de hinchamiento de las membranas reticuladas fueron interesantes y se desglosan en dos partes; la primera fue realizar pruebas de hinchamiento del PVA sin reticular en agua destilada a temperatura ambiente (25°C). Y una segunda etapa en la que se realizaron las mismas pruebas de hinchamiento pero en DMSO. La gráfica 3.4 indica los resultados obtenidos para las pruebas de hinchamiento en agua de la membrana de PVA sin reticular o modificar, esta prueba se realizó en periodos de 10 minutos en la cual se hacía la toma del peso de la muestra para trazar dicho gráfico, en la prueba se obtuvieron resultados significativos hasta 40 minutos, donde el hinchamiento de la membrana iba en incremento, ya que después de ese periodo la membrana ya no hincho más y su característica de hinchamiento ya no era significativa para ciertos objetivos del experimento. Después de ello se utilizó el modelo de Schott (Schott 1992) para ajustar ciertos valores y linealizar la tendencia de hinchamiento (ver gráfica 3.5) en esta membrana, para este proyecto el modelo cinético fue aplicado en un proceso físico, los valores que se tomaron para hacer un ajuste en el proceso fueron los más representativos, es decir lo que se encuentran en un rango de 0-40 minutos de que fue sometida la membrana a la prueba de hinchamiento. Del mismo modo se realizaron pruebas de hinchamiento solo que ahora las pruebas fueron para las membranas modificadas, es decir las membranas que

se reticularon con los diferentes ácidos alifáticos que se propusieron para este proyecto y de este modo hacer una comparación entre la membrana sin modificar contra las modificadas.

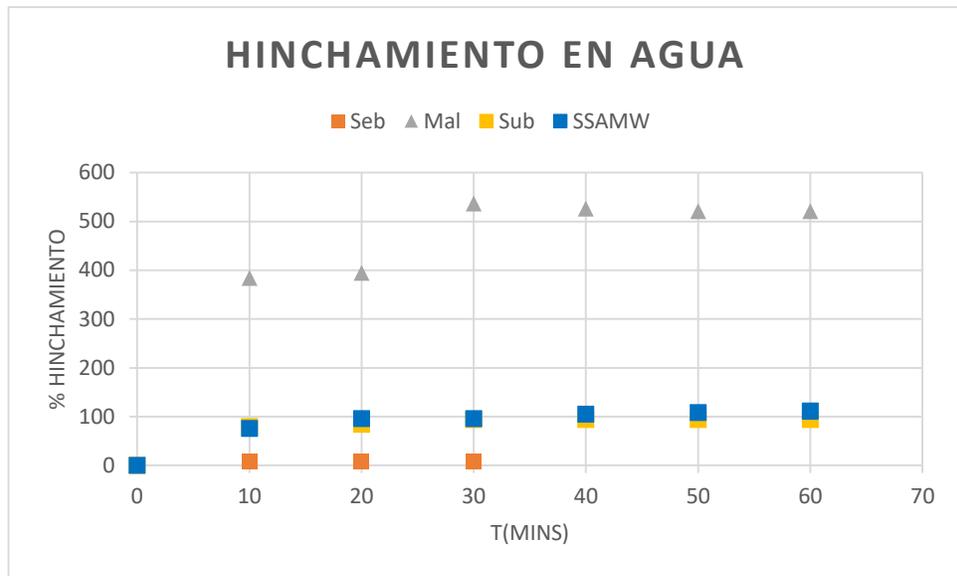
En la gráfica 3.6 se expresan los resultados obtenidos de las membranas modificadas, todas las membranas fueron sometidas a las mismas condiciones de reacción que la membrana sin reticular en el mismo intervalo de tiempo en el que fue sometida la membrana sin reticular. Luego de haber realizado las pruebas de hinchamiento de las membranas se realizó un ajuste de igual manera que se ajustaron los datos con el modelo cinético y este ajuste se expresa en la gráfico 3.7, un conjunto de puntos de para cada membrana que fue sintetizada y más adelante se explicaran con mayor detalle.



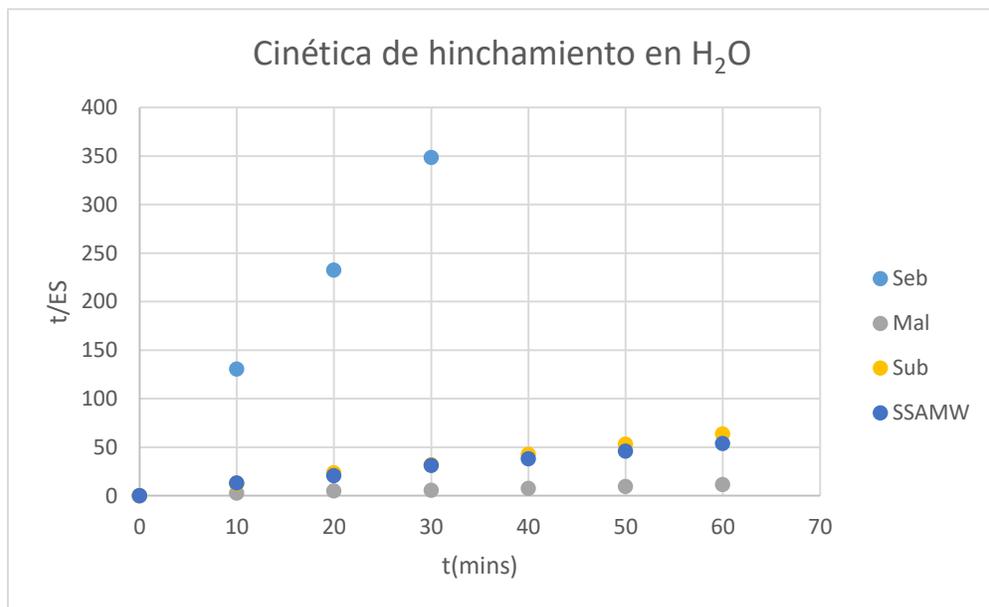
Grafica 3.4 Porcentaje de hinchamiento de la membrana de PVA virgen (PVAH<sub>2</sub>O) en agua a 25°C activación por microondas a 100Watts.



Grafica 3.5 Aplicación del modelo cinético de hinchamiento de la membrana de PVA sin reticular sumergida en agua a pH neutro y temperatura ambiente (25°C).



Gráfica 3.6 Porcentaje de hinchamiento en agua a 25°C de las membranas reticuladas que se activaron microondas a 100 Watts.



Gráfica 3.7 Ajuste de valores de porcentaje de hinchamiento mediante el modelo cinético de la ecuación 7 del modelo de Schott (Schott, 1992).

### 3.6.1 Hinchamiento en agua

Para poder usar el modelo cinético de hinchamiento (ecuación 9). En los datos obtenidos con relación al porcentaje de hinchamiento de las membranas en agua fue el siguiente. En la gráfica 3.4 se observa el porcentaje de hinchamiento contra tiempo de la muestra de la membrana de PVA virgen la cual fue sometida a un calentamiento por microondas para ser sometida a la prueba, la cual consto de ser sumergida en agua y posteriormente determinar el peso en distintos intervalos de tiempo para que de esta manera se pudiese registrar el comportamiento del como la membrana hinchó en presencia del disolvente, es decir, absorbiera el disolvente, luego de ello se utilizó el modelo cinético de segundo orden para realizar una ajuste en los datos (gráfica 3.5) y de esta manera obtener la constante de rapidez para la membrana sometida a dicho experimento. En el mismo sentido en la gráfica 3.6 se realizó el mismo procedimiento para las muestras que contenían agentes reticulantes (gráfica 3.6), no obstante para ajustar el modelo cinético solo se tomaron las partes que iban en orden creciente además que no salieran de este comportamiento hasta el intervalo de tiempo de 40 minutos en general para todas las muestras, ya que después de este tiempo, las membranas nos hinchaban más, así de ese modo se logró obtener la pendiente de cada una de las muestras y realizar el cálculo en relación a las constantes de rapidez (ver gráfica 3.7). Y con el mismo modelo estimar los valores de  $E_s$  en un cierto intervalo de tiempo (ver tabla 3.10).

Entonces el hinchamiento de las membranas en orden decreciente se acomodaría de la siguiente manera PVAH<sub>2</sub>O>Mal10025>SSA10010>Sub10018>Seb10018.

### 3.6.2 Hinchamiento en DMSO.

El hinchamiento de las membranas en dimetilsulfoxido (DMSO) tuvo un comportamiento de hinchamiento mucho más rápido en relación al que hubo con agua, ya que ahora la muestra de la membrana alcanzo su máximo hinchamiento en 20 minutos, es decir a la mitad del tiempo en el que hincho en presencia de agua, en la gráfica 3.8 se observa la tendencia de la membrana de PVA virgen, en la cual se observó una rápida absorción del disolvente entre los 0-20 minutos, de tal manera que llevo hasta 2500% de hinchamiento en contraste con el comportamiento que manifestó en el agua, en el cual el hinchamiento fue

relativamente menor ya que en ese medio la muestra hincho a su máximo en 40 minutos con un porcentaje de 2000%, una de las grandes diferencias fue cuando se utilizó agua como medio de disolución la muestra se disolvía por completo después del intervalo de tiempo en el cual se sometían las muestras a dicha prueba, pero para este caso la membrana no se disolvía sin embargo sí hinchaba en gran medida. Luego de ello se usó nuevamente el modelo cinético de segundo orden (ecuación 9) y se trazó el gráfico con el ajuste correspondiente para la determinación de la constante de rapidez (ver grafica 3.9) de la membrana de PVA virgen en DMSO, en el cual se ajustaron los datos dando un coeficiente de correlación lineal con un valor de  $R^2 > 0.95$  a los datos experimentales obtenidos por lo que este valor nos indicó que los datos tienen una alta confiabilidad y que las constantes obtenidas que tan rápido hinchó en este disolvente una muestra de membrana de PVA virgen. Aunado se hizo otra corrida de prueba, solo que para este caso se usaron las membranas reticuladas con los diferentes ácidos carboxílicos alifáticos los cuales funcionaron como agentes reticulantes, lo que mostró que las muestras reticuladas con los diferentes ácidos fueran de ayuda para que la membrana no hinchara en la misma proporción, es decir que afectó su capacidad de hidrofiliidad que la membrana de PVA virgen y por lo tanto al colocarlas en un orden decreciente el resultado comparativo sería el siguiente: PAV>Mal>SSA>Sub>Seb, por lo que la membrana que hincha en mayor proporción es la de PVA virgen, era de esperarse ya que los agentes que se usaron fueron de ayuda para que las membranas no retuvieran del mismo modo el disolvente y que no se disolvieran.

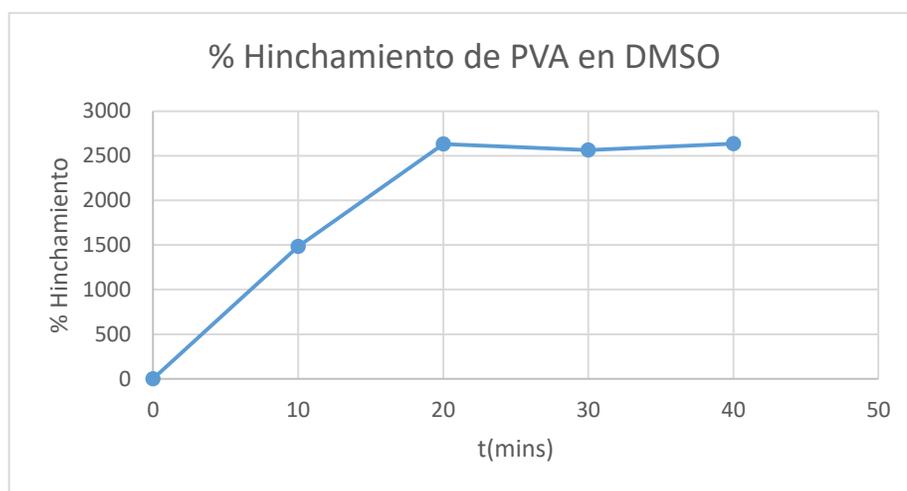
En la gráfica 3.10 se puede apreciar el comportamiento de hinchamiento de las membranas reticuladas en el medio de disolución DMSO, la tendencia al hinchamiento en comparación con la muestra de PVA virgen es respectivamente menor para todas las muestras de las membranas modificadas en casi la mitad del porcentaje de hinchamiento de lo que la membrana sin modificar hinchó en este disolvente y los porcentajes de esta característica disminuyeron significativamente.

En el medio de disolución todas las membranas tenían un aspecto gelatinoso en algunos casos como el de la membrana reticulada con ácido sebácico que no resistió lo suficiente y a los 30 minutos de ser sometida a la prueba esta comenzó a disolverse, en dicho disolvente y por lo tanto esto no es bueno para una membrana de este tipo, en otro caso la

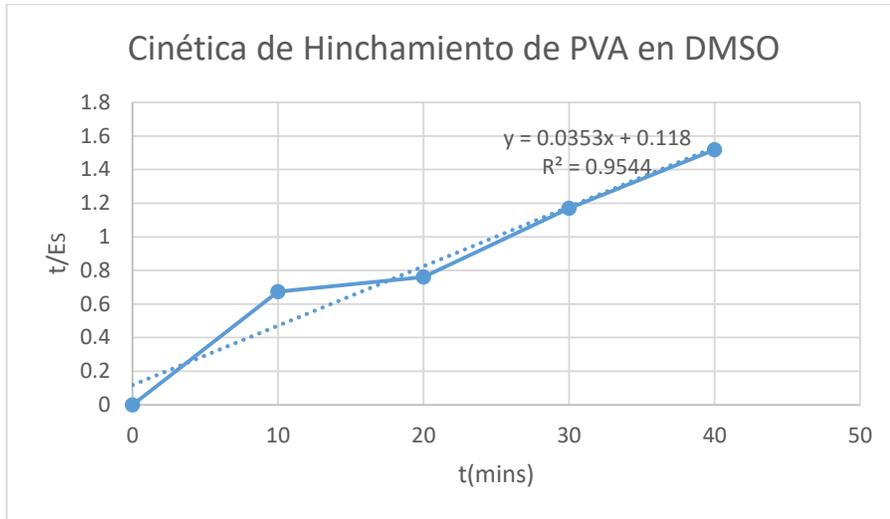
membrana de ácido sulfosuccínico hinchó de cierta manera ya que se agrando en toda su naturaleza, cambiando de un tamaño que iba de  $1\text{cm}^2$  hasta  $2.5\text{cm}^2$ , el grosor característico no cambiaba en ningún caso de la prueba sin embargo el cambio en relación al tamaño de la muestra fue la gran diferencia, lo que dio pauta para saber si las membrana iban hinchando respecto al tiempo.

La membrana reticulada con ácido malónico se hinchó de una manera similar a la membrana con ácido sulfosuccínico, al parecer en la reticulación de estos dos compuestos junto con el PVA daban una reticulación mejor y con características deseables para formar estos compuestos, aunque hinchan mucho en este disolvente en contraste a que no lo hacen tanto con el agua y eso es bueno ya que lo que queríamos es que no hincharan tanto o que no lo hicieran en aquel disolvente.

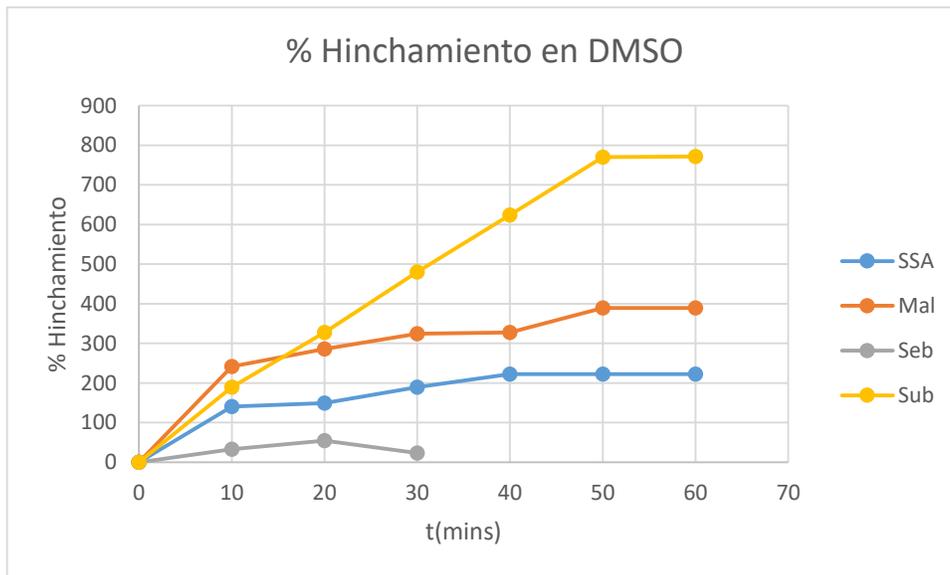
La gráfica 3.11 se usó para obtener las constantes de rapidez de cada membrana reticulada con los diferentes ácidos, para ello se utilizó del mismo modo la ecuación 9 y los resultados se muestran en la tabla 3.10 que en comparación con la constante del PVA sin reticular son mucho menores ya que el consumo de grupos OH's en cada membrana reticulada es mucho mayor con respecto a la membrana de PVA virgen.



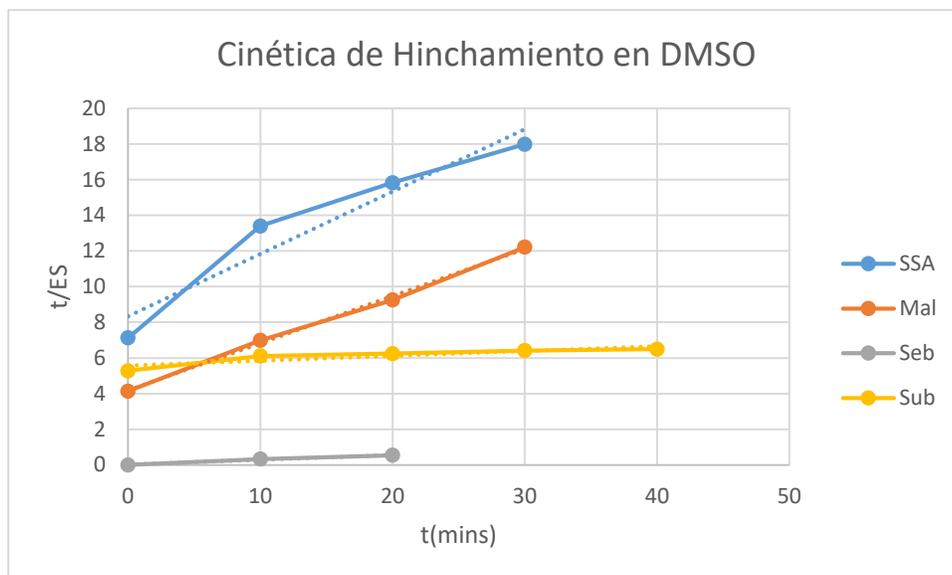
Gráfica 3.8 Hinchamiento de la membrana sin reticular (PVAH<sub>2</sub>O) en dimetilsulfoxido (DMSO).



Gráfica 3.9 Ajuste de datos respecto al modelo cinético de hinchamiento de la membrana sin reticular (PVAH2O), en dimetilsulfoxido (DMSO).



Gráfica 3.10 Porcentaje de hinchamiento en DMSO de todas las membranas reticuladas a pH neutro y temperatura ambiente (25°C)



Gráfica 3.11 Ajuste de datos de acuerdo al modelo cinético de hinchamiento en DMSO de las membranas reticuladas a pH neutro y temperatura ambiente.

Tabla 3.10 Constantes de hinchamiento en agua desionizada y DMSO de cada membrana.

Reticulante	H <sub>2</sub> O (desionizada)			DMSO		
	Ki	Ei	R <sup>2</sup>	Ki	E	R <sup>2</sup>
Mal10025	1.9073	5.4824	0.9856	0.6569	3.7779	0.9976
Seb10018	0.0516	0.0918	0.9985	52.35	36.63	0.9856
Sub10010	0.7703	0.9601	0.9981	0.1796	36.74	0.7893
SSA10010	0.3448	1.1479	0.9911	0.21	2.85	0.9264
PVA-H2O	10.7991	20.3252	0.9893	8.47	28.32	0.9544

Los graficos (3.9 y 3.11) de  $t/E_s$  versus  $t$  de los datos experimentales mostraron lineas rectas con coeficiente de correlación lineal  $R^2 > 0.95$  en general, lo que indica que el modelo teórico de hinchamiento de Schott (1992) puede ser adecuado para evaluar el comportamiento cinético de hinchamiento de los compuestos. Al ajustar los datos experimentales con la ecuación 2.5, se calcularon los parametros cinéticos de hinchamiento como la constante de hinchamiento inicial  $K_i$  y la de equilibrio teorico de absorción de agua  $E$ , a partir de la pendiente y ordenada mostradas en los graficos 3.5 y 3.7. En la tabla 3.10 se presenta el valor de  $K_i$  para cada membrana reticulada en los dos diferentes disolventes y como podemos ver en dicha tabla el orden decreciente en el que se acomodan las fierentes muestras en  $H_2O$  es de PVAH<sub>2</sub>O>Mal10025>Su>SSA10010>Seb10018, en tanto que cuando usamos DMSO como disolvente el orden es de Sub10018>PVAH<sub>2</sub>O>Mal10025>SSA10010>Seb10010. Algo que se observa es que el orden o magnitud del valor de  $K_i$  en el que hinchan las membranas es mucho mayor en DMSO con respecto a los valores de las que hinchan en agua desionizada.

Una de las excepciones al modelo cinético aplicado es el caso de la membrana reticulada con ácido subérico (Sub10018) y expuesta a DMSO ya que el factor de correlación lineal  $R^2 < 0.95$  y por lo tanto dicha muestra no cumplió con este parámetro.

### 3.8 Caracterización por microscopía electrónica de barrido.

Las siguientes micrografías fueron tomadas con un microscopio electrónico de barrido (SEM), en todas ellas se podrá observar el corte transversal de las diferentes membranas que se sintetizaron, y en algunas un poco de la superficie de las mismas.

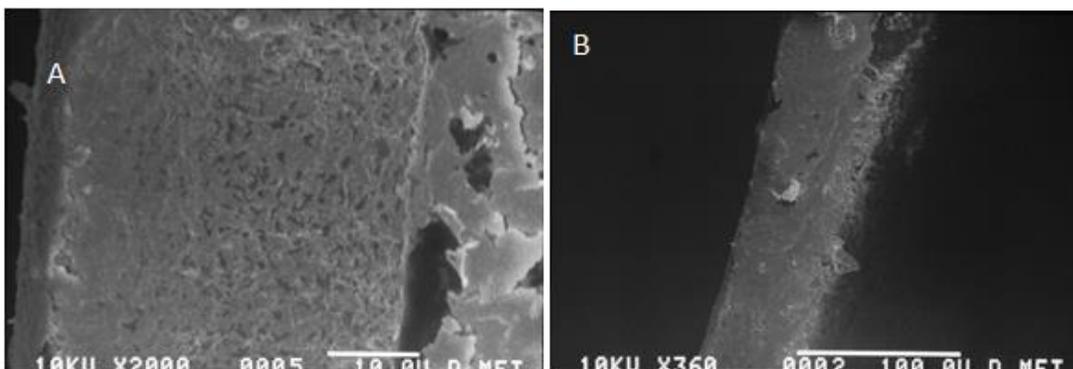


Figura 3.12 Micrografía de la membrana de PVA sin reticular (PVA-H<sub>2</sub>O) en diferentes aumentos, 2000x (A) y 360x (B) respectivamente,

En la figura 3.12 se observa que la membrana que se sintetizó es porosa con aspecto rugoso, compacta en la parte superficial o cerca del extremo derecho se observan una porosidad grande, es decir, no compacta y por lo tanto el aspecto de la membrana podría ser no deseable para su aplicación o en las orillas se observan lo que podrían ser leves fracturas.

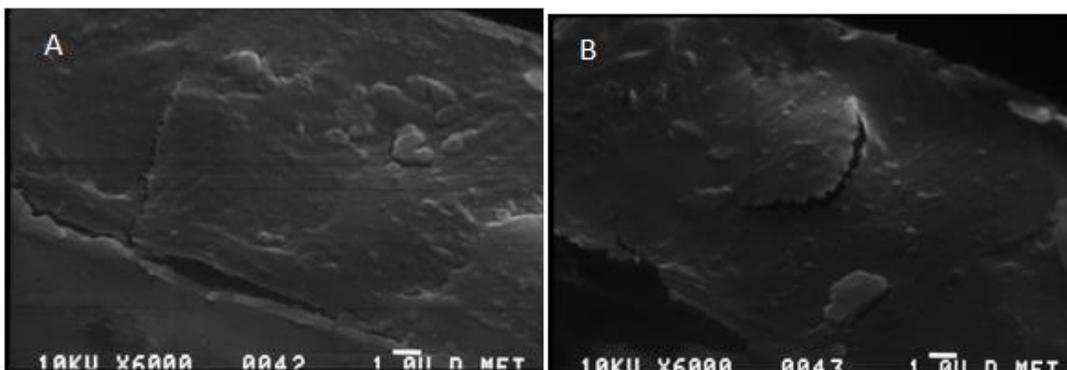


Figura 3.13 Micrografía a un aumento de 6000x (A) y (B) de la membrana reticulada con ácido malónico (Mal10025) de una cierta área de la muestra.

En la figura 3.13 de cortes transversales de la membrana se observa que esta es mucho más densa a diferencia de la membrana sin reticular; con una superficie más homogénea, es mucho más compacta, en la imagen se observan leves fracturas en medio lo que se debiera al exceso de calentamiento probablemente, un poco granular y leves ondulaciones en las partes más homogéneas.

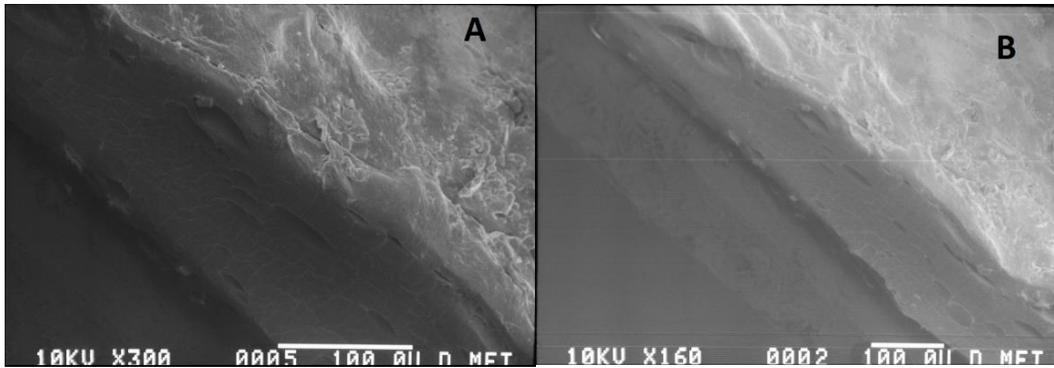


Figura 3.14 Micrografía de la membrana reticulada con ácido sebácico (Seb10018) (A), muestra parte de la superficie y del corte transversal; la imagen de la derecha (B) muestra mayormente el corte transversal; en la imagen (A) con aumento 300x en tanto que la imagen (B) a 160x.

En la figura 3.14 se observan algunos poros a diferencia de la membrana reticulada con ácido malónico, pero por el contrario, esta membrana tiene menor porosidad en contraste a la membrana de PVA sin reticular, la imagen de lado izquierdo aparte de presentar poros se observan pequeñas cuarteaduras a lo largo de todo el corte, o también podría deberse a la deformación de la membrana por el uso de las microondas.

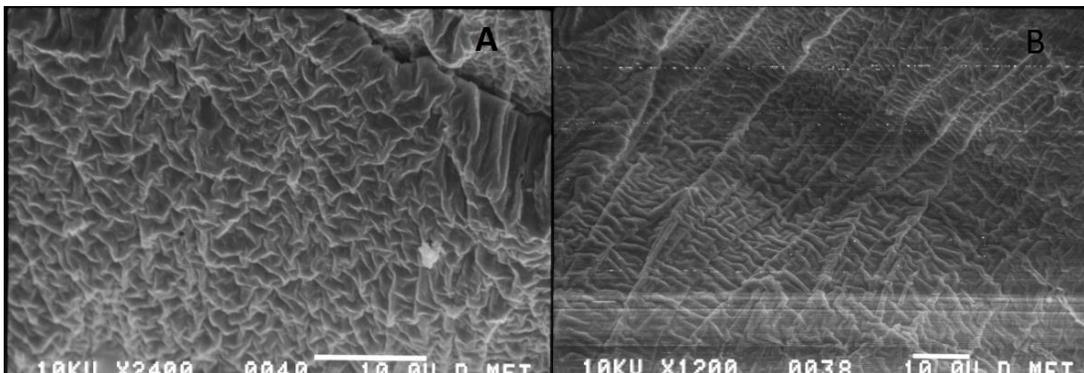


Figura 3.15 Microfotografía de la membrana reticulada con ácido subérico (Sub10018). La imagen de la izquierda con aumento de 2400x (A) y la imagen de la derecha con un aumento de 1200x (B).

En la figura 3.15, la imagen A muestra una superficie del corte transversal compacta, densa y rugosa, con aspecto ramificado o de cadenas entrelazadas fuertemente y de manera peculiar. En la imagen B a menor aumento, se observa una red tridimensional de aspecto amorfo y rugoso, largas cadenas de polímeros, o lo que parecen ser cuerdas entrecruzadas, para fines prácticos y comparativos con algo conocido, es como si fuera un tejido hecho a mano.

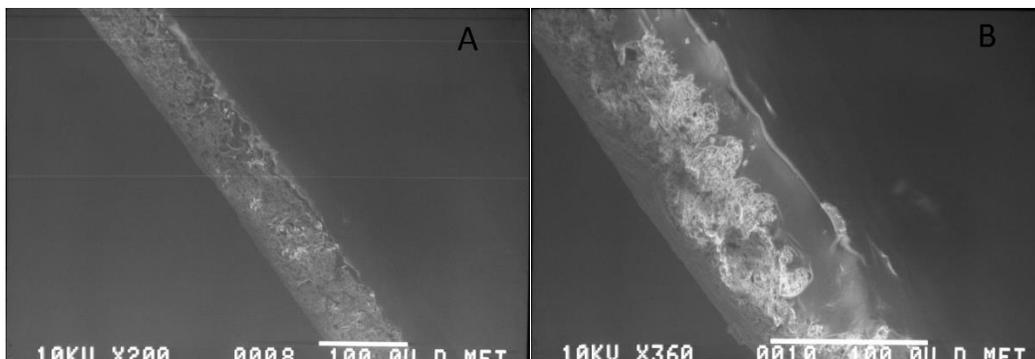


Figura 3.16 Microfotografía de la membrana reticulada con ácido sulfosuccínico (SSA10010), vistas de cortes transversales (A) x200 y (B) x360

En la figura 3.16 se observa una membrana poco densa y porosa a la vez, ya que se observan dos aspectos en dicha imagen, de lado izquierdo se observa una membrana porosa, pero en la imagen de la derecha con un poco de acercamiento se pueden ver dos aspectos de las membrana, en una parte es más homogénea o densa, en tanto que la parte central se observa un aspecto poroso como en la imagen de la izquierda, o lo que se asemeja a una madeja de hilos.

### 3.9 Análisis termogravimétrico (TGA)

El análisis termogravimétrico se usó el Equipo y modelo: TGA Q5000 marca: TA Instruments, con las características de rampa de calentamiento: 10°C/min, temperatura inicial: temperatura ambiente 25°C, temperatura final: 600°C, Atmosfera: Nitrógeno, Portamuestras: Platino; nos dio resultados de temperaturas de transición para cada membrana mostrados en la siguiente tabla 3.11:

Tabla 3.11 temperatura del evento y porcentaje de pérdida de masa mediante el análisis termogravimétrico

Muestra	1° transición	2° transición	3° transición
	°C / %masa perdida	°C / %masa perdida	°C / %masa perdida
PVA virgen	100 / 5	235.80 / 13	337.56 / 75
Mal10025	99.76 / 4.7	253.5 / 7.5	381 / 77.5
Sub10018	151 / 8.7	245 / 34.4	395 / 67.5
Seb10018	98.5 / 4.3	224 / 12	305 / 32.5
SSA10010	99.62 / 2.3	221 / 26	312 / 63.5

En el diagrama termogravimétrico (fig 3.17) que se aprecia más abajo, de la membrana de PVA virgen (PVAH20) se observaron ciertos puntos de transición del material en cuestión estos puntos se muestran en la tabla 3.11 estos puntos nos indicaron la estabilidad del polímero, es decir, que tan estable es al someterlo a una secuencia de temperatura y hasta qué punto es degradado o que hay un cambio de conformación, lo que nos dará la base para hacer un contraste con las otras membranas y saber qué tan estable es el material al someterlo a cambios de temperatura.

La membrana de PVA sin reticular mostró cuatro puntos de la degradación del material y se observa que en el primer cambio de masa a 100°C la membrana ha perdido el 5% de su masa, después de ello comienza a haber un descenso poco importante en la pérdida masa hasta que llega a otro punto donde ahora el cambio es a una temperatura de 235.80°C el material sufre una segunda pérdida de masa de 13%, después de ello hay una caída en la curva de la degradación del material muy pronunciada en el que ahora llega hasta una pérdida de masa de hasta el 75% a una temperatura de 337.57°C lo cual comparamos con la literatura y es un valor aceptable.

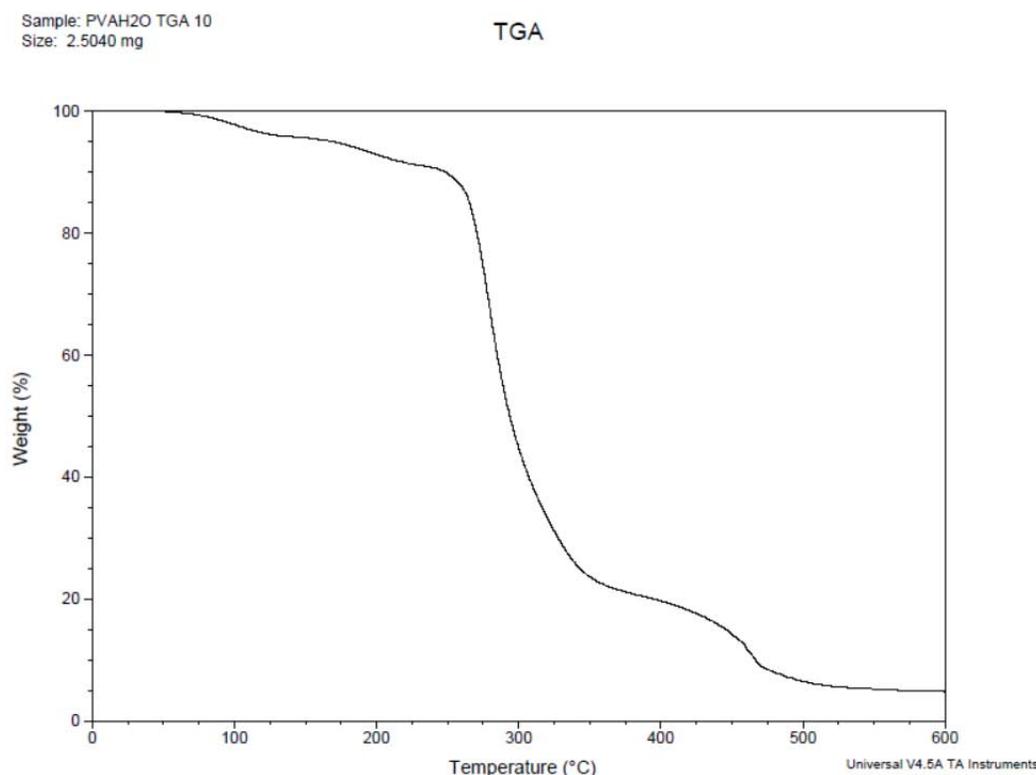


Figura 3.17. Termograma de la membrana de PVA virgen (PVAH20).

En el termograma (TGA) de la membrana reticulada con ácido malónico (Mal10025) mostrado a continuación (figura 3.18) indicó dos temperaturas en las que el material comienza a perder su masa parcialmente, una en 99.76°C con 4.7% menos de su masa, lo que corresponde al agua libre en la membrana, la siguiente temperatura donde se ve un cambio de su masa es en 253.5°C que pierde el 7.5% de ella; esto podría deberse a algún disolvente como el DMSO que tiene una temperatura de ebullición de 189°C o ya sea agua ligada, pero lo interesante es que a partir de dicha temperatura hay un decaimiento abrupto en la masa del material ya que en este caso además de las transición marcadas en la tabla 3.11 hay una transición intermedia en 431°C donde pierde cerca del 80% de su masa y la última transición donde es completamente degradado el material que es la temperatura de 476.5°C donde ya perdió más del 85% y está degradado.

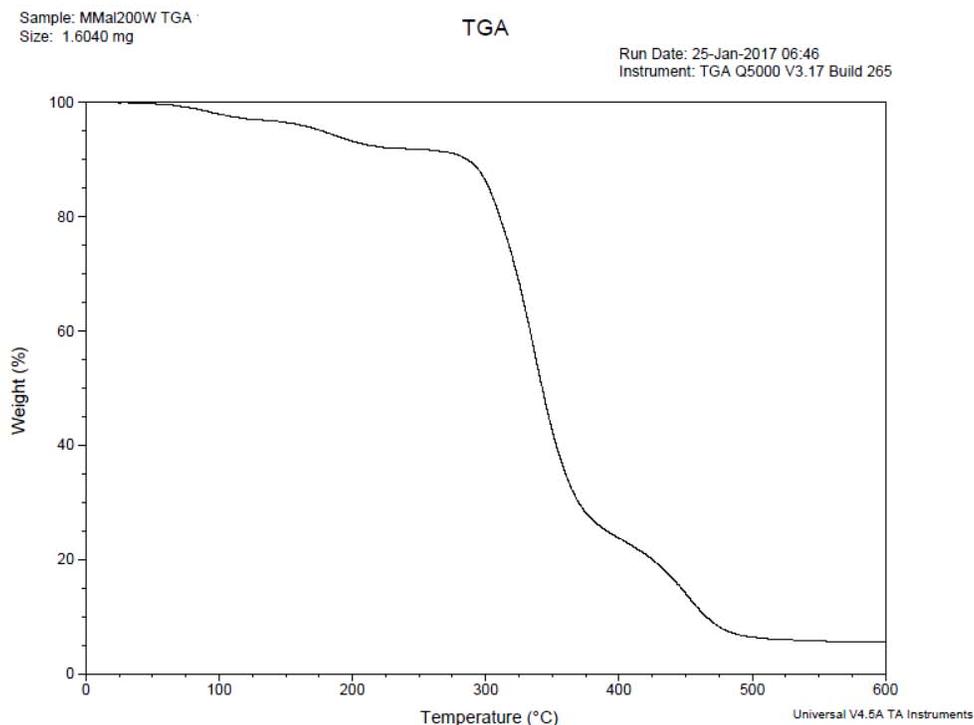


Figura 3.18. Termograma de la membrana reticulada con ácido malónico (Mal10025).

Para la membrana de ácido subérico (Sub10018), figura 3.19 es un caso muy peculiar ya que de todas las membranas que se prepararon es la que no presentó un cambio a la temperatura de 100°C, ya que el gráfico mostró una primera pérdida de masa del 8.7% a la temperatura de 151°C en contraste con los resultados para las demás membranas donde se

observaron las primeras transiciones poco antes de los 100°C, suponiendo que corresponda a la temperatura de fusión del ácido que fue ligado al PVA.

Sin embargo, después de ese descenso se puede observar otro más a una temperatura de 245°C, donde ahora pierde cerca de 34.4% de masa de nuestro compuesto lo que indicaría en este caso el cambio que hubo, después de ello se obtuvo una temperatura de cambio a 395° donde ahora perdió el 67.5% de su masa lo que indicaría la temperatura de degradación del polímero en cuestión. En una cuarta transición se observa a la temperatura de 483°C, la degradación es del 93% lo que indica que el componente ya perdió sus características esenciales.

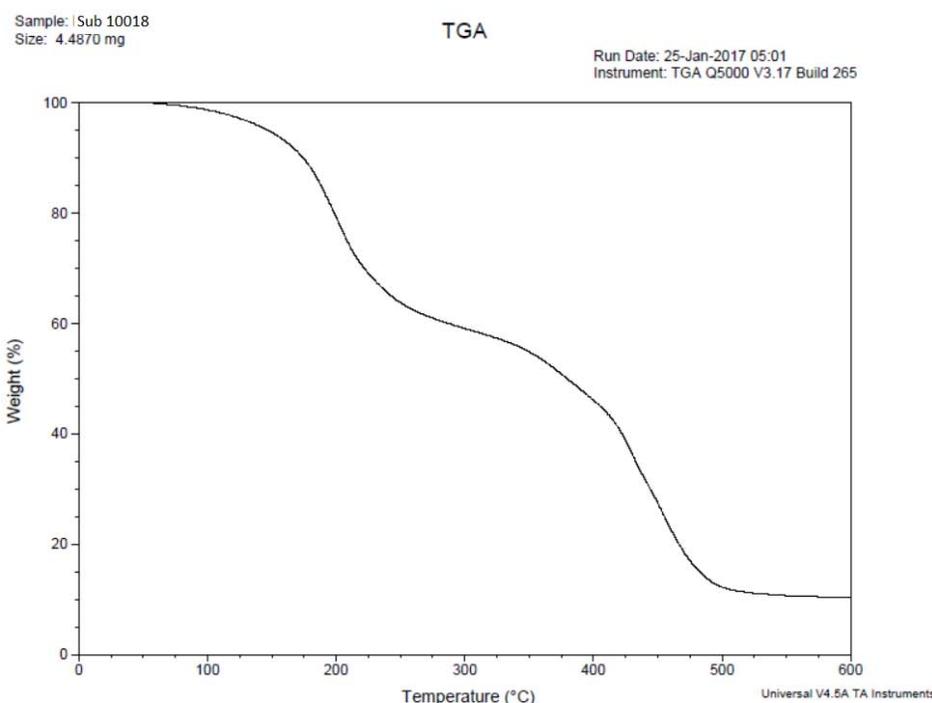


Figura 3.19. Termograma de la membrana reticulada con ácido subérico (Sub10018).

En relación a la membrana reticulada con ácido sebácico (Seb10018) figura 3.20 muestra una temperatura donde pierde el agua ya que al igual que la membrana reticulada con ácido malónico y a la membrana de PVA virgen aparece un descenso de su masa del 4.3% a una temperatura de 98.5°C y en comparación con la membrana sin reticular las otra temperaturas de transición que son de 224°C en donde apenas pierde el 12% de su masa por lo que nos indicaría la presencia del ácido con el que se retículo dicha membrana, siguiendo con la comparación entre esta membrana y la membrana sin reticulante es más resistente

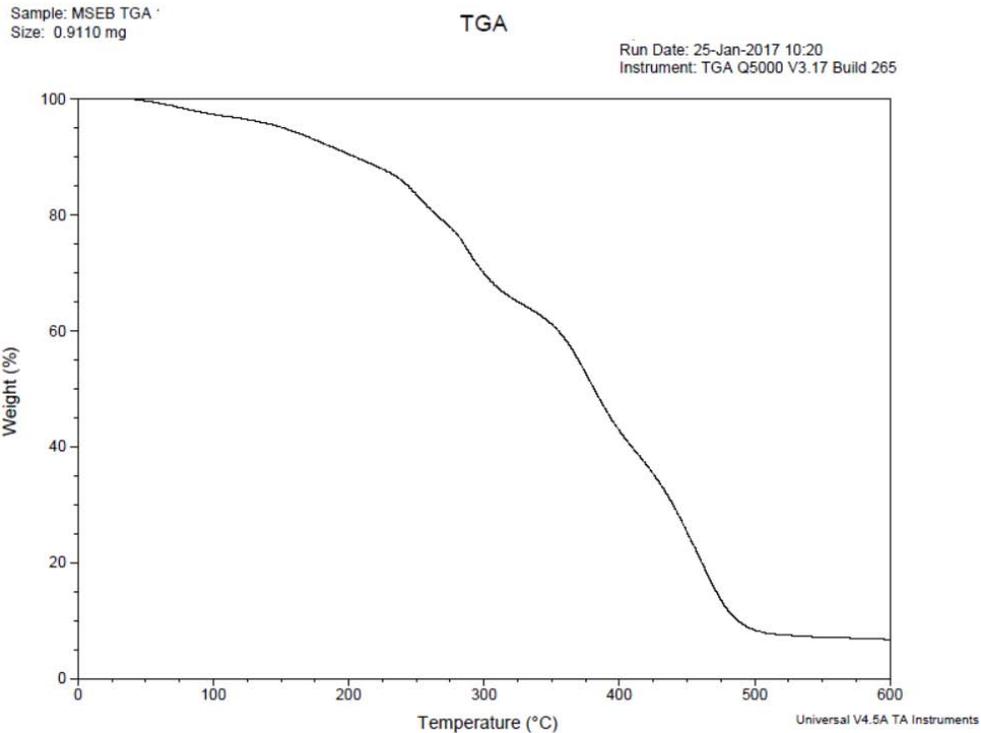


Figura 3.20. Termograma de la membrana reticulada con ácido sebácico (Seb10018).

Por último la membrana reticulada con ácido sulfosuccínico (SSA10010) figura 3.21 en primer instancia mostro ser muy similar a las reticuladas con ácido malónico, sebácico y a la membrana sin reticular descritas anteriormente ya que la primera de las variaciones o descensos en la masa de dicha membrana son muy similares ya que a la temperatura de 99.62°C está pierde el 2.3% de su masa, que aun cuando esta es casi la mitad de la perdida de otras membranas esta pareció tener de igual manera un contenido de agua libre inferior, después se observa otro cambio a 221°C solo que en este caso hay una mayor pérdida de masa, del 26%, respecto a las otras membranas reticuladas y sin reticular exceptuando claro con la que se usó ácido subérico que en ese caso tuvo una mayor pérdida de masa pero a una temperatura un poco mayor. La tercera transición es a 312°C y descendiendo su masa hasta el 63.5% y una última transición a 519°C donde la degradación de la muestra está por culminar a un 93%.

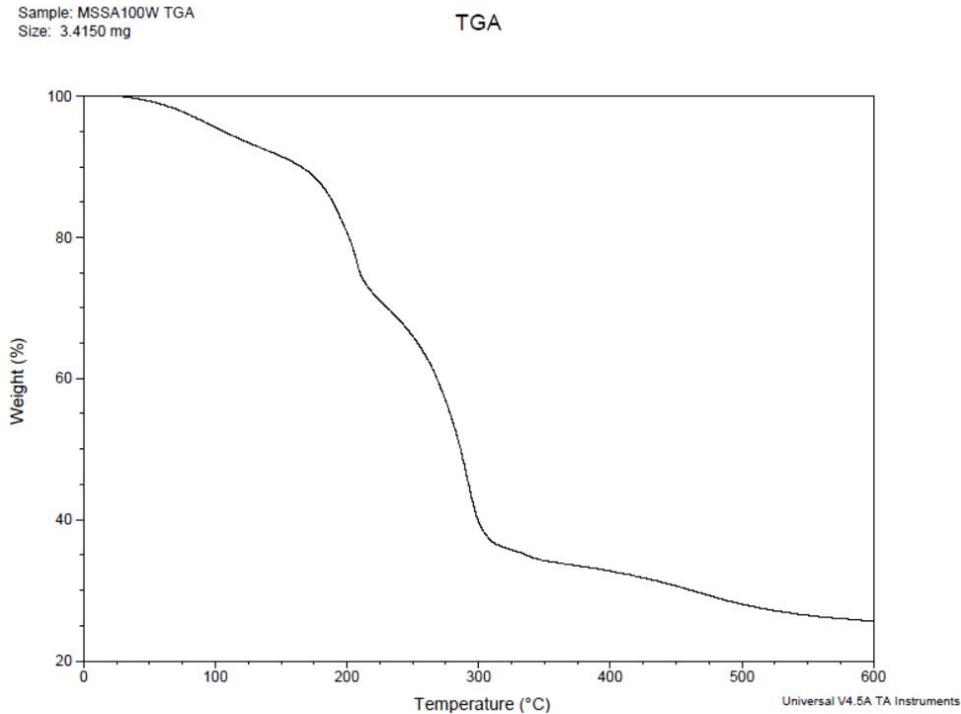


Figura 3.21. Termograma de la membrana reticulada con ácido sulfosuccínico (SSA10010).

### 3.10 Análisis DSC

En el análisis de calorimetría diferencial de barrido o por sus siglas en inglés (DSC) mediante el uso del equipo y modelo: *DSC Q2000*, marca: *TA Instruments*, software: *TA Universal Analysis*, Rampa de calentamiento:  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , temperatura inicial:  $25^{\circ}\text{C}$ , temperatura final:  $250^{\circ}\text{C}$  con atmosfera: Nitrógeno, porta-muestras: *charolas de Aluminium Mass flow 50.0 mL/min*; que se pueden observar en el apéndice A, reveló los resultados de las diferentes temperaturas de transición vítrea, sobre la caracterización de las diferentes membranas, para obtener datos específicos sobre la transición de los polímeros en cuestión.

Para el caso de la membrana de PVA sin reticular (PVAH2O) el análisis DSC mostrado en el apéndice A, nos indicó la temperatura de transición vítrea de  $T_g=81.5^{\circ}\text{C}$  el cual comparando con la bibliografía con un valor de  $85^{\circ}\text{C}$  (ver tabla 2.1) es admisible en relación a las condiciones ambientales del laboratorio donde se trabajó, después de ello obtenemos la temperatura de fusión del polímero que es de  $223.5^{\circ}\text{C}$  y de igual manera se comparó con el valor reportado y corresponde a lo descrito.

La membrana reticulada con ácido malónico (Mal10025) analizada mediante la técnica de calorimetría diferencial de barrido (DSC) dio como resultado una primer temperatura de transición a 115°C lo que nos hace suponer que esta sea la temperatura de transición vítrea del polímero parcialmente reticulado, conforme avanza el proceso de calentamiento aparece una nueva temperatura de transición a 194°C lo cual correspondería a la del polímero completamente reticulado ya que después de este segundo estado de transición el polímero llega hasta su temperatura de fusión a 219°C donde se observa un pico y la energía que acepta el polímero va en aumento hasta degradar completamente el material.

En el caso de la membrana reticulada con ácido sebácico (Seb10018) de igual manera que la membrana descrita anteriormente se observaron dos transiciones, solo que en este caso fue la primera a 149°C en donde hay un cambio súbito lo que daría como resultado la temperatura de transición vítrea para el polímero parcialmente reticulado y después de ello a 218°C donde se ve más marcada la degradación del material.

Con la membrana reticulada con ácido sulfosuccínico (SSA10010) el comportamiento en la transición vítrea no es muy marcado respecto a las ya mencionadas membranas reticuladas y sin reticular y esto en primer lugar, muestra una transición en 128°C sin embargo después aparece un estado de cristalización a 294°C y más adelante una segunda temperatura pero de fusión en este caso.

Las membranas de PVA reticuladas muestran un comportamiento térmico claramente distinto a la membrana sin reticular. Se observaron mejoras en las propiedades térmicas, en el valor de calor específico ( $C_p$ ), que resultó mayor, así como en la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ), en la que se mostró un valor más elevado y mejor estabilidad de acuerdo con los valores de la temperatura de degradación. En este aspecto, la membrana con mayor estabilidad fue la reticulada con ácido sulfosuccínico y esto se debió a que al grupo sulfónico que presenta dicho compuesto tiene una mayor estabilidad.

Tabla 3.12 temperaturas de transición vítrea obtenidas de los diagramas de DSC

Muestra	1° transición (°C)	2° transición (°C)
PVAH2O	81.5	223.5
Mal10025	115	221
Sub10018	116	134.7
Seb10018	149	218
SSA10010	128	294

## Conclusiones

En este trabajo de investigación se eligieron cuatro ácidos dicarboxílicos alifáticos como agentes reticulantes (ácido sebácico, ácido subérico, ácido malónico y ácido sulfosuccínico) para sintetizar y caracterizar membranas poliméricas con base Poli (alcohol vinílico) (PVA) reticulado para su uso en el proceso de pervaporación, en la deshidratación de alcoholes durante los procesos de fermentación. Al emplear estos agentes reticulantes, por medio de una reacción de esterificación que ocasionará el consumo de los grupos hidroxilo del polímero, se logró promover la disminución de la hidrofiliidad de las membranas y modificar el grado de hinchamiento del material.

El hinchamiento que se esperaba, según la hipótesis, debía ser relativamente bajo para obtener una buena selectividad de la membrana. Es decir, se esperaba obtener membranas con mayor estabilidad térmica debido a la formación de una estructura de red y con una mayor rigidez de la cadena polimérica. El uso de ácidos dicarboxílicos alifáticos efectivamente aumento la rigidez de las membranas, de acuerdo con el aumento en la temperatura de transición vítrea observado y aportó mayor estabilidad térmica a los polímeros. Además, de acuerdo con los resultados experimentales, las membranas reticuladas con ácido malónico (Mal10025) y ácido sebácico (Seb10018) mostraron baja reticulación en contraste con las reticuladas con ácido subérico (Sub10018) y sulfosuccínico (SSA10010), en las cuales la reticulación fue alta según los datos obtenidos mediante el modelo cinético de hinchamiento y las demás técnicas de caracterización empleadas.

En cuanto a la metodología, con la propuesta del uso de microondas se esperaba obtener membranas con las mismas características que las reticuladas mediante calentamiento convencional, a nivel industrial, menores tiempos de reacción y por lo tanto un ahorro energético. Al observar las diferencias entre el tratamiento térmico convencional y la activación por microondas, esta última permitió un mayor control sobre las variables, ya que el control del tiempo de reacción fue más bueno, y la potencia que se establecía con el equipo era precisa. En tanto que, con una fuente de calor convencional, aunque se ajustaba la temperatura, el tiempo de reacción era largo y no era posible fijar la potencia con precisión. Otra diferencia significativa fue que la activación por microondas cambió la coloración de las membranas, en tanto que el tratamiento térmico convencional no afectó esta propiedad. Por un lado, se observó que el empleo de microondas disminuye el gasto energético en

comparación con el método de calor convencional, pero también se observó que se debe tener cuidado en su uso, ya que las potencias elevadas provocan la deformación de las membranas.

En resumen, la elección del agente reticulante es un factor clave para la mejora de las membranas de PVA, pues el tamaño o sea un número específico de átomos de carbono en la estructura del agente reticulante logra la formación de enlaces éster. Asimismo, el tiempo y la potencia del equipo de microondas actúan directamente en la formación de dichos enlaces: a mayor tiempo de reacción y menor potencia se logró un mejor producto.

## Referencias

1. 08338 – Barcelona España. Premià de Dalt Membranas. Aplicaciones industriales de la filtración por mSuiza, 32 [en línea] (actualizado al 2014)  
  
Disponible en:  
  
<http://blog.condorchem.com/aplicaciones-industriales-de-la-filtracion-por-membranas/>
2. 08995 Portugal Aplicaciones de membranas en alimentos La Filtración con Membrana en Procesos de Alimentos. [en línea] 30 enero 2010  
  
Disponible en:  
  
<https://innovation4food.wordpress.com/2010/01/30/la-filtracion-con-membrana-en-procesos-de-alimentos.>
3. A.L. Ahmad, N.M. Yusuf, B.S. Ooi. “Preparation and modification of poly (vinyl) alcohol membrane: Effect of crosslinking time towards its morphology”, *Desalination* 287 (2012): 35–40.
4. Airvol Poly(vinyl alcohol) Manual. Air product and Chemicals, Inc., Allentown, Pa. (1990)
5. Brian Bolto, Thuy Tran, Manh Hoang, Zongli Xie. “Crosslinked poly (vinyl alcohol) membranes”, *Progress in Polymer Science* 34 (2009): 969–981
6. Carretier, E., Moulin, P., Rebollar, G., 2010 “Aplicaciones de la permeacion de vapor: el tratamiento de compuestos orgánicos volátiles de origen antropogénico”, *Revista Mexicana de Ingenieria Química*, vol. 9, núm. 1, pp. 67-77
7. Chiellini, Emo “Biodegradation of poly(vinyl alcohol) based blown films under different environmental conditions”, *Article in Polymer Degradation and Stability* 64(2):305-312 · May 2003 with 48 Reads
8. De Sun, Ping Yang, Hua-Long Sun, Bing-Bing Li. “Preparation and characterization of cross-linked poly (vinyl alcohol)/hyperbranched polyester membrane for the

- pervaporation dehydration of ethylene glycol solution”, *European Polymer Journal* 62 (2015): 155–166
9. González, R., González, V.M. y Casillas, S. N. “Hinchamiento de Polímeros Reticulados”, *Memorias del VIII encuentro Nacional de la AMIDIQ* (1987).
  10. Jen MingYang, HsienChihChiu. “Preparation and characterization of polyvinyl alcohol/chitosan blended membrane for alkaline direct methanol fuel cells”, *Journal of Membrane Science* 419–420 (2012): 65–71.
  11. Ji-Won Rhim, Ho Bum Park, Choong-Sub Lee, Ji-Hyun Jun, Dae Sik Kim, Young Moo Lee. “Crosslinked poly(vinyl alcohol) membranes containing sulfonic acid group: proton and methanol transport through membranes”, *Journal of Membrane Science* 238 (2004): 143–151.
  12. Jonquières A., Clement R., Lochon P., Neel J., Dresch M. & Chrétien B. “Industrial state of art of pervaporation and vapour permeation in the wester countries”, *Journal of Membrane Science* (2002) vol. 206, No. 1-2 pp. 87-117.
  13. José Sanchez, Alon V. McCormick “Intramolecular vs intermolecular condensation rates in the acidic polymerization of octaethoxytrisiloxane” *Journal of Non-Crystalline* 167 (1994) pp. 289-294.
  14. Kwang-Je Kim, Soo-Bok Lee y Neung-Won Han “Kinetics of crosslinking reaction of PVA membrane with glutaraldehyde”, *Korean Journal of Chemistry Eng.* 11(1) (1994) 41-47.
  15. K. Lang, S. Sourirajan, T. Matsuura, G. Chowdhury. “Preparation and testing of polyvinyl alcohol composite membranes for reverse osmosis”. *Desalination* 104 (1996): 185-196.
  16. L. Liang, E. Ruckenstein. “Polyvinyl alcohol-polyacrylamide interpenetrating polymer network membranes and their pervaporation characteristics for ethanol water mixtures”, *Journal of Membrane Science* 106 (1995): 167-182.

17. M.N. Hyder, R.Y.M. Huang, P. Chen. "Composite poly(vinyl alcohol) poly(sulfone) membranes crosslinked by trimesoyl chloride: Characterization and dehydration of ethylene glycol–water mixtures". *Journal of Membrane Science* 326 (2009):363–371.
18. Marten, F. L. 2002, "Cross-linking" *Encyclopedia of Polymer Science and technology*, Vol. 4, 4<sup>th</sup> ed, Jhon Wiley and Sons.
19. Marten, F. L. 2002, "Vinyl alcohol Polymers" *Encyclopedia of Polymer Science and technology*, Vol. 17, 4<sup>th</sup> ed, Jhon Wiley and Sons.
20. Martino María Belén, Massón Melania. "Revisión del proceso de pervaporación", *Universidad Tecnológica Nacional Facultad Regional Villa Maria*.
21. Odian, G., (2004), *Principles of polymerization*, 4<sup>o</sup> Ed, John Wiley & Sons, New York.
22. P. Srinivasa Rao, B. Smitha, S. Sridhar, A. Krishnaiah. "Preparation and performance of poly (vinyl alcohol)/polyethyleneimine blend membranes for the dehydration of 1,4-dioxane by pervaporation: Comparison with glutaraldehyde cross-linked membranes", *Separation and Purification Technology* 48 (2006): 244–254.
23. Paramita Das, S.K. Ray †, S.B. Kuila, H.S. Samanta, N.R. Singha. "Systematic choice of crosslinker and filler for pervaporation membrane: A case study with dehydration of isopropyl alcohol–water mixtures by polyvinyl alcohol membranes", *Separation and Purification Technology* 81 (2011): 159–173.
24. Petrova, N.V., Evtushenko, A. M., Chikhacheva, I. P., Zubov, V. P., & Kubrakova, I. V. 2005, "Effect of microwave irradiation on the cross-linkin of Poliviny alcohol", *Russian Journal of applied Chemistry*, Vol. 78, No.7, pp 1158-1161.
25. Qifeng Zhang, Cuicui Zhang, Jialin Xu, Yan Nie, Shenghai Li, Suobo Zhang. "Effect of poly (vinyl alcohol) coating process conditions on the properties and performance of polyamide reverse osmosis membranes", *Desalination* 379 (2016) 42-52.
26. Reyes García Liliana. "Preparación y caracterización de membranas de Poli(alcohol vinílico) (PVA) reticuladas con ácidos dicarboxílicos aromáticos" UNAM, Fac. de Química. (2015).

27. Reyes Salazar Alejandra Mariel. "Preparación y caracterización de membranas reticuladas de Poli(alcohol vinílico) (PVA) con propiedades útiles para emplearse en procesos de separación del sistema alcohol –agua por pervaporación". UNAM, Fac. de Química (2015).
28. Schott Hans , kinetics of swelling of polymers and their gells. J. Pharm. Sci. 81: 467-470 (1992).
29. Saxena, S.K. Poly(vinyl alcohol) (PVA) Chemical and Technical Assessment. Food and Agriculture Organization (2004).
30. Sunil Baran Kuila, Samit Kumar Ray. "Dehydration of dioxane by pervaporation using filled blend membranes of polyvinyl alcohol and sodium alginate", Carbohydrate Polymers 101 (2014): 1154– 1165.
31. Yavuz Salt, Yavuz Salt, Ayc-a Hasanog̃ lu, I'nci Salt, Sevinc- Keles-er, Semra Özkan, Salih Dincer. "Pervaporation separation of ethylacetate–water mixtures through a crosslinked poly(vinylalcohol) membrane", Vacuum 79 (2005):215-220.

## Apéndice A

### DSC

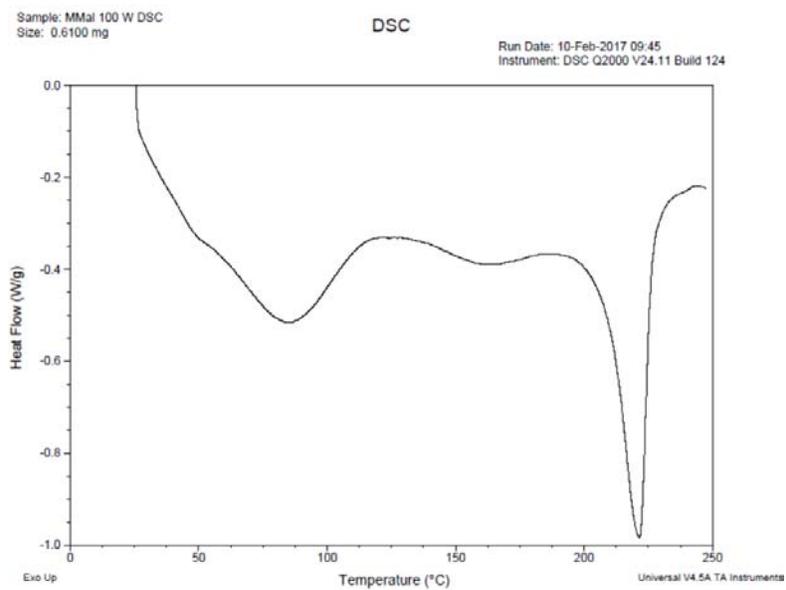


Diagrama de la determinación de la membrana reticulada con ácido malónico (Mal10025)

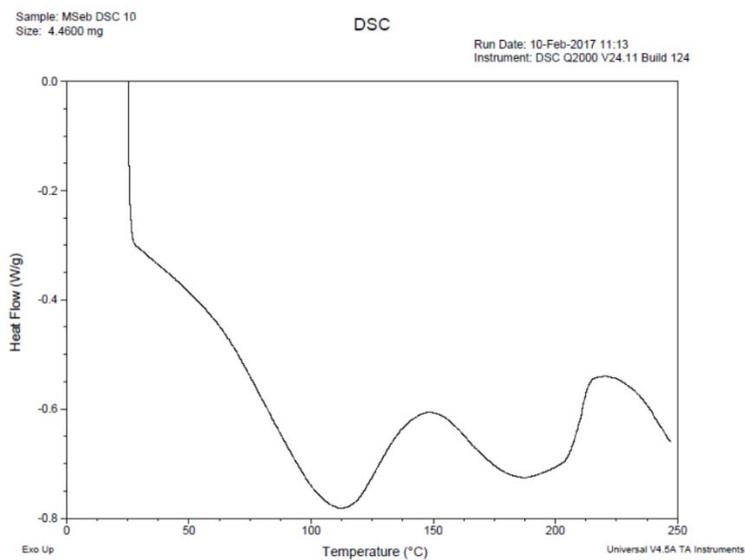


Diagrama de la determinación de temperatura de transición vitre de la membrana reticulada con ácido sebácico (Seb10018).

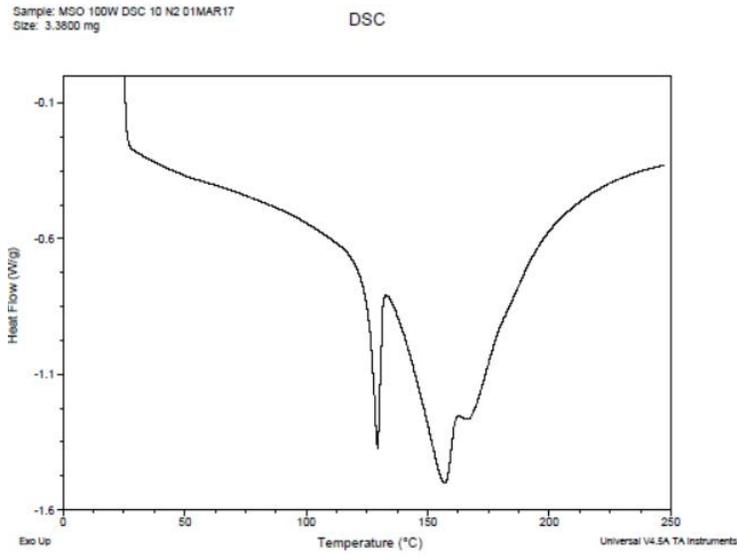


Diagrama de la determinación de temperatura de transición vitre de la membrana reticulada con ácido subérico (Sub10018).

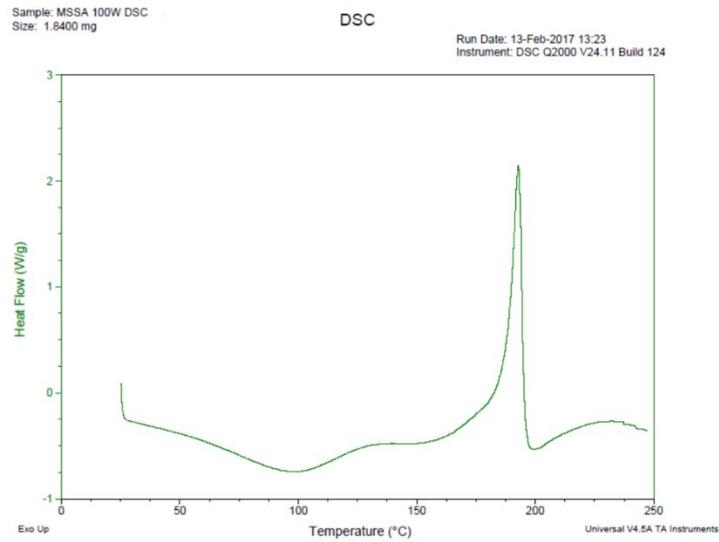


Diagrama de la determinación de transición vitre de la membrana reticulada con ácido sulfosuccínico (SSA10010).

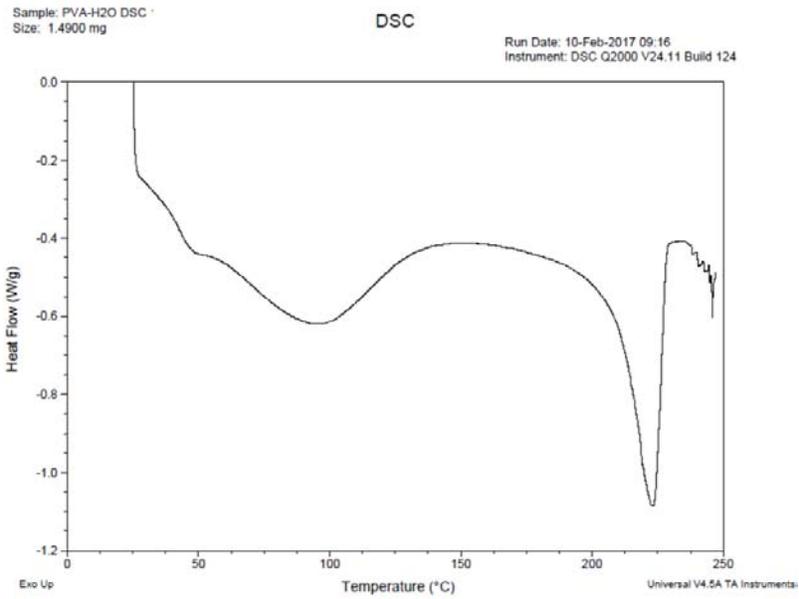
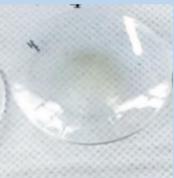
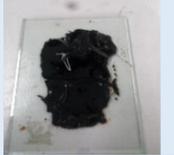


Diagrama de la determinación de temperatura de transición vítrea de la membrana de PVA sin reticular (PVAH2O)

Apéndice B

Clave	Agente reticulante	% Conversion	K (Lmol <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )	Ω (Watts)	T (mins)	Apariencia	Banda FTIR éster	%Hinchamiento maxH2O DMSO	Ki de hinchamiento H2O y DMSO	Ei eq. de hinchamiento en H2O y DMSO	ρ(g/ml)	Solubilidad agua	Solubilidad DMSO	Imagen
Sub10018	Ácido subérico	34.97	5.97	100	22	Translucida	1687	94 771.97	0.7703 36.764	0.9601 0.1796	1.24	Poco soluble	Muy soluble	
Seb10018	Ácido sebácico	54.79	64.8	100	20	Blanca	1648	8.6 54.6	0.00563 36.6300	0.091802 52.35	1.13	Poco soluble	Poco soluble	
Mal10025	Ácido malónico	92.49	146	200*	25	Translucida	1815	536.84 389.65	1.9073 3.7776	5.4824 0.6529	1.17	Insoluble	Poco soluble	
SSA10010	Ácido sulfosuccínico	67.48	70.8	100	10	Café oscura	1720	310.44 222.38	0.3448 2.8571	1.1479 0.2068	1.16	Insoluble	Poco soluble	
PVA virgen (PVAH2O)	ninguno			200	15	Translucido y flexible		1959.13 2633.97	1.57 28.32	20.32 8.4745	1.26	Muy Soluble	Soluble	