



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO**

**FACULTAD DE QUIMICA**

**Cinética de reacción de reticulación de PVA con ácidos  
dicarboxílicos aromáticos activada por microondas.**

**Tesis**

**QUE PARA OBTENER EL TITULO DE**

**QUIMICO DE ALIMENTOS**

**Presenta:**

**CADENA GUTIERREZ MARTIN ISRAEL**



**México, CDMX, 26 de Junio de 2017**



Universidad Nacional  
Autónoma de México



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

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

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

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

## **JURADO ASIGNADO**

**PRESIDENTE:** Joaquín Palacios Alquisira  
**VOCAL:** Alberto Tecante Coronel  
**SECRETARIO:** Ana Elena García Iñárritu  
**1er. SUPLENTE** Cristina del Carmen Jiménez Curiel  
**2ºSUPLENTE:** José Oscar Humberto Pérez Díaz

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

**ASESOR DEL TEMA:**

---

**DR. JOAQUIN PALACIOS ALQUISIRA**

**SUSTENTANTE:**

---

**MARTIN ISRAEL CADENA GUTIERREZ**

<b>I. Abreviaturas</b> .....	<b>5</b>
<b>1. Resumen</b> .....	<b>6</b>
<b>2. Introducción</b> .....	<b>7</b>
<b>3. Objetivo</b> .....	<b>7</b>
<b>4. Hipótesis</b> .....	<b>8</b>
<b>5. Marco Teórico y Antecedentes.</b> .....	<b>8</b>
5.1 <i>Cinética</i> .....	8
5.1.1 <i>Cinética Química.</i> .....	8
5.1.2 <i>Reacción de esterificación y consideraciones al equilibrio.</i> .....	10
5.2 <i>Membranas poliméricas.</i> .....	12
5.3 <i>Proceso de Pervaporación.</i> .....	13
5.4 <i>Membranas Reticuladas con PVA</i> .....	14
5.5 <i>Microondas</i> .....	16
5.6 <i>Principios de Química Verde.</i> .....	17
5.7 <i>PEF</i> .....	19
5.7.1 <i>Naturaleza y propiedades</i> .....	19
5.7.2 <i>Viabilidad y escalado industrial</i> .....	20
<b>5.8 <i>Aplicación de recubrimientos poliméricos en frutas</i></b> .....	<b>21</b>
<b>6. Metodología</b> .....	<b>21</b>
6.1 <i>Preparación de membranas</i> .....	22
6.1.1 <i>Preparación de membrana de PVA sin reticulante</i> .....	23
6.1.2 <i>Preparación de membranas reticuladas con ácidos dicarboxílicos, activadas por medio de microondas:</i> .....	23
<b>7. Caracterización de membranas.</b> .....	<b>25</b>
7.1 <i>Cinética de reacción de reticulación.</i> .....	25
7.2 <i>Cinética de hinchamiento.</i> .....	26
7.3 <i>Densidad de membrana.</i> .....	27
7.4 <i>FTIR</i> .....	28
<b>7.5 <i>Microscopía electrónica de barrido.</i></b> .....	<b>28</b>
7.6 <i>Calorimetría</i> .....	28
7.6.1 <i>Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)</i> .....	28
7.6.2 <i>Análisis Termo gravimétrico (TGA)</i> .....	29

<b>8. Resultados y discusión</b> .....	<b>30</b>
8.1 Apariencia de las membranas. ....	30
8.2 Cinética de reticulación por medio de microondas.....	31
8.3 Resultados de FTIR.....	36
8.4 Determinación de la densidad. ....	42
8.5 Cinéticas de hinchamiento. ....	43
8.6 Análisis Termo gravimétrico (TGA).....	48
8.7 Calorimetría Diferencial de Barrido (CSD).....	53
<b>8.8 Microscopia Electrónica de Barrido</b> .....	59
<b>9. Conclusiones</b> .....	<b>63</b>
<b>10. Fichas técnicas</b> .....	<b>64</b>
10.1. Fichas técnicas de reactivos utilizados.....	64
10.2 Tabla de propiedades del PVA.....	67
<b>11. Referencias</b> .....	<b>69</b>
<b>12. Apéndice 1 Etapas de síntesis de esterificación para Polietilentereftalato</b> .....	<b>72</b>

# I. Abreviaturas

<b>Reactivo</b>	<b>Abreviatura</b>
Polivinil Alcohol	PVA
acido-4,4'-oxobis(benzoico)	AOB
ácido tereftálico	AT
acido-2,5-furandicarboxílico	AFD
acido-4-sulfoftálico	AS
Dimetil Sulfoxido	DMS
Polietilen furanoato	PEF
Polietilen tereftalato	PET
tetracloruro de carbono	TTC
Tolueno	TOL
Pervaporación	PV
Watts	W
Espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier	FTIR
Calorimetría diferencial de barrido	CDB
Microscopia electrónica	ME
Resonancia Magnética Nuclear	RMN
Temperatura de Transición Vítrea	Tg

**\*En el siguiente trabajo se usarán los conceptos de película y membrana como sinónimos.**

# 1. Resumen

Se realizó la reticulación de Polivinil alcohol (PVA) mediante la esterificación con cuatro ácidos dicarboxílicos aromáticos (ácido-4,4'-oxobis(benzoico), ácido tereftálico, ácido-4-sulfoftálico y ácido-2,5-furanodicarboxílico) para la fabricación de cuatro membranas diferentes con la finalidad de reducir el hinchamiento de la misma.

Se hizo un seguimiento experimental de la reacción de polimerización e hinchamiento activada por microondas y se comparó con los resultados de membranas obtenidas mediante calentamiento convencional (usando un horno convencional) para cada ácido dicarboxílico.

Se compararon además las constantes de velocidad de cada cinética de reticulación para elegir con ello al ácido con el que se obtienen los resultados más favorables, es decir características como el porcentaje de hinchamiento, porcentaje de reticulación y su estructura microscópica, similares o mejores que las de una membrana comercial en menos tiempo de reticulación.

Las membranas que se obtuvieron en cada reacción se caracterizaron por medio de las siguientes técnicas:

Espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR)

Calorimetría diferencial de barrido

Microscopia electrónica (ME)

Pruebas de hinchamiento

Pruebas de solubilidad

Determinación de la densidad en agua destilada y DMSO

Se compararon las características físicas tales como su hinchamiento en agua destilada y DMSO, apariencia, flexibilidad y resistencia al rompimiento de cada membrana para dar con ello una conclusión y una posible predicción del acomodo espacial del agente reticulante reticulado en PVA y la influencia que tiene cada ácido como agente reticulante sobre las características de la membrana terminada.

## 2. Introducción

Durante la fermentación para la producción de alimentos a nivel industrial se obtiene regularmente una mezcla acuosa de agua/alcohol. El proceso de separación a nivel industrial es importante para purificar estas sustancias para esto se desea fabricar membranas, las cuales deben tener propiedades que nos permitan separar dos sustancias líquidas por medio de la pervaporación. La membrana fabricada debe tener propiedades tales que la separación sea exitosa y tenga un rendimiento alto comparado con membranas comerciales tales como Nafion® de Dupont.

La utilización de membranas en procesos industriales ha permitido que el gasto energético sea menor, en el caso de las destilaciones podría ayudar a obtener los productos deseados con un menor costo energético y por lo tanto un beneficio notable al medio ambiente.

La utilización de microondas es una alternativa para la síntesis de productos orgánicos, este tipo de energía puede ayudar a que los tiempos de reacción sean más cortos. Se debe demostrar la utilidad de este método para la síntesis de las membranas a fabricar, para con ello proponer la utilización de esta técnica de síntesis como química verde según los doce principios por los cuales se rige esta tendencia.

## 3. Objetivo

Esterificar PVA con ácidos dicarboxílicos aromáticos conocidos y lograr con esto una reticulación suficiente para evitar el hinchamiento en agua y DMSO para que la membrana fabricada sea útil en la separación de agua/alcohol, además de determinar sus características físicas.

### Objetivos específicos

Las membranas a sintetizar se esterificaron con cuatro ácidos dicarboxílicos aromáticos: ácido-4,4'-oxobis(benzoico), ácido-2,5-furanodicarboxílico, ácido tereftálico y ácido-4-sulfoftálico con los cuales se calculó y comparó las microestructuras de las membranas preparadas.

Las reacciones de esterificación se llevaron a cabo activándolas por medio de microondas a varias potencias 100, 200, 300 W la mezcla reaccionante fue una disolución altamente concentrada (pasta).

Se siguió la cinética de reacción de reticulación seleccionando una formulación para cada sistema. Se consideraron como variables importantes: el tiempo de reacción, la potencia, el porcentaje de agente reticulante y el disolvente empleado.



Se determinó la cinética de hinchamiento para las cuatro membranas reticuladas con los cuatro ácidos dicarboxílicos.

Se caracterizaron las membranas preparadas mediante las técnicas: FTIR, calorimetría, microscopía electrónica, pruebas de hinchamiento y solubilidad

Se compararon las cinéticas de hinchamiento de las membranas preparadas.

Los experimentos realizados siguieron los principios de química verde descritos en dentro de las condiciones seleccionadas para las reacciones, esto fue el empleo de microondas para activar las reacciones, empleando DMSO en bajas concentraciones para formar una pasta.

## 4. Hipótesis

Los ácidos dicarboxílicos se han utilizado como agentes reticulantes en membranas de PVA por su naturaleza hidrofílica, basándonos en esta propiedad se espera obtener una alta selectividad de agua en las separaciones por pervaporación de las mezclas de disolventes orgánicos y agua, mediante la reacción de esterificación y la activación por microondas.

Las constantes de rapidez en la cinética de reticulación tendrán valores que serán más altos a los reportados en la literatura debido a la activación de la reacción por microondas.

## 5. Marco Teórico y Antecedentes

### 5.1 Cinética

#### 5.1.1 Cinética Química

El área de la química que estudia la rapidez con la que ocurre una reacción se denomina cinética química.

La utilización de esta rama de la química es útil pues aporta información sobre la rapidez de reacción y el posible mecanismo de la misma.

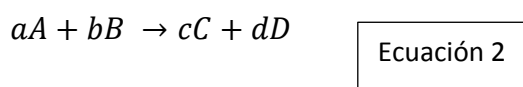
La rapidez de una reacción homogénea se define como el cambio del número de moles (debido a la reacción) de un reactante o un producto, por unidad de tiempo y unidad de volumen de la mezcla reaccionante (*Smith, 1991*).

La rapidez de producción de una especie  $i$  puede expresarse como:

$$r_i = \frac{1}{V} \frac{dn_i}{dt} = \frac{dC_i}{dt} \quad \text{Ecuación 1}$$

Donde  $n_i$  y  $C_i$  son el número de moles y la concentración de la especie química  $i$ . Si  $i$  es un producto,  $r_i$  será positiva; para un reactante,  $r_i$  es negativa. Además, para una misma reacción, el valor numérico de la velocidad varía dependiendo de qué producto o reactante se use (a menos que los coeficientes estequiométricos sean todos iguales).

Considérese la reacción general homogénea



Y supóngase que inicialmente hay  $n_A$  moles de A,  $n_B$  moles de B, etc. La velocidad de cambio de las moles de una especie química está relacionada con la de cualquier otra por medio de la estequiometría de la reacción. De esta forma:

$$\frac{1}{a} \frac{dn_A}{dt} = \frac{1}{b} \frac{dn_B}{dt} = \frac{1}{c} \frac{dn_C}{dt} = \frac{1}{d} \frac{dn_D}{dt} \quad \text{Ecuación 3}$$

Definiendo el grado de verificación de la reacción como:

$$d\varepsilon = \frac{-dn_A}{a} = \frac{-dn_B}{b} = \frac{dn_C}{c} = \frac{dn_D}{d} = \frac{dn_i}{v_i} \quad \text{Ecuación 4}$$

Donde  $v_i$  es el coeficiente estequiométrico de la especie  $i$ . Si  $i$  se refiere a un reactante,  $v_i$  es negativa y para un producto es positiva.

En cinética química, el orden de reacción con respecto a cierto reactivo, es definido como la potencia (exponente) a la cual su término de concentración en la ecuación de tasa es elevado.

Por ejemplo, dada una reacción química



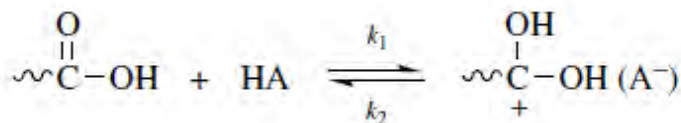
$$r = k [A]^2 [B]^1$$

Ecuación 5

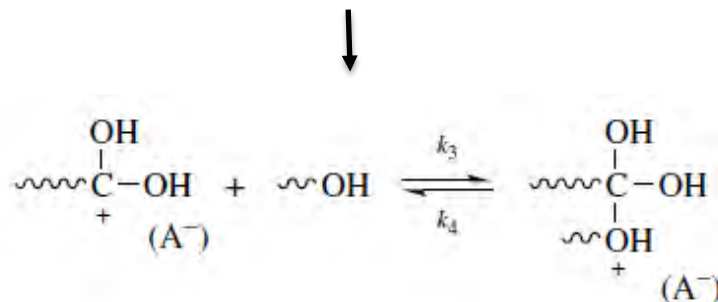
El orden de reacción con respecto a **A** sería 2 y con respecto a **B** sería 1, el orden de reacción global sería 2 + 1 = 3. No es necesario que el orden de una reacción sea un número entero; cero y valores fraccionarios de orden son posibles, pero ellos tienden a ser enteros. Ordenes de reacción pueden ser determinados solamente por experimentos. Su conocimiento conduce a conclusiones sobre el mecanismo de reacción (*Levenspiel, 1998*).

### 5.1.2 Reacción de esterificación y consideraciones de equilibrio.

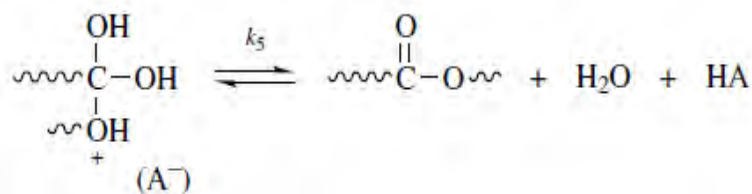
Se considera la siguiente reacción para los cálculos estequiométricos y cinéticos al equilibrio:



Ecuación 6



Ecuación 7



Ecuación 8

Al haber diferentes especies que no son fáciles de cuantificar la expresión utilizada para la reacción en el equilibrio es la siguiente:

$$\frac{-d[\text{COOH}]}{dt} = k_3 K [\text{COOH}][\text{OH}][\text{HA}]$$

Ecuación 9

En donde COOH es la concentración consumida de carboxilos en la reacción, HA es la concentración de ácido utilizado como catalizador y OH es la concentración de alcohol utilizada.

Consideraciones en la ecuación de cinética por catálisis externa.

La concentración de alcohol y el agente reticulante con la adición de un ácido dicarboxílico fuerte como catalizador se puede expresar como una ecuación de segundo orden, por lo tanto, la ecuación 9 se puede escribir de la siguiente manera:

$$\frac{-d[\text{M}]}{dt} = k' [\text{M}]^2$$

Ecuación 10

$$k't = \frac{1}{[\text{M}]} - \frac{1}{[\text{M}]_0}$$

La concentración del agente reticulante se puede expresar mediante la siguiente ecuación:

$$[\text{M}] = [\text{M}]_0 - [\text{M}]_0 p = [\text{M}]_0 (1 - p)$$

Ecuación 11

Donde

p= 1 se refiere a una esterificación total

p= 0 no existe reticulación

Sustituyendo 11 en 10 la ecuación utilizada para la cinética de esterificación se puede expresar de la siguiente manera:

$$[\text{M}]_0 k't = \frac{1}{(1-p)} - 1$$

Ecuación 12

Con  $p < 1$

Donde:

$M_0$ : concentración de agente reticulante inicial.

$K'$ : constante experimental de rapidez de reacción.

p: fracción de agente reticulante esterificada (Odián, 2004)

### 5.2 Membranas poliméricas

Las membranas poliméricas son polímeros orgánicos que exhiben la capacidad de restringir el paso de gases, vapores y líquidos orgánicos. Su importancia como un artículo de comercio es reconocida por el envasado de alimentos y las industrias relacionadas. Estos polímeros, cuando se usan solos o en combinación con otros polímeros o materiales, proporcionan un método eficiente y económico para el envasado y prolongación de la vida de anaquel de alimentos y bebidas.

La membrana es una barrera física que tiene la capacidad de transportar un componente de una mezcla de manera preferente debido a diferencias en las propiedades físicas y/o químicas entre la membrana y los componentes que permean o por diferencia de potencial químico en ambos lados de la membrana como se muestra en la Figura 1.

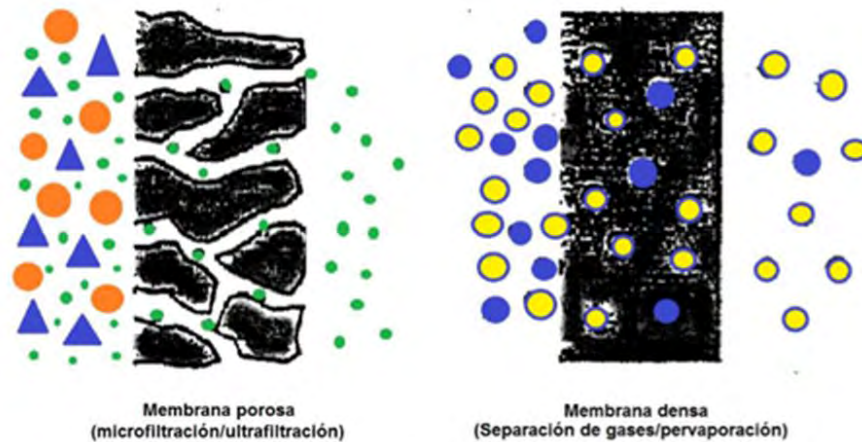


Figura 1. Tipos de membranas y su permeación.

Un aspecto importante en la selección de membranas poliméricas es su selectividad, la cual es medida con respecto a  $\alpha$  que es el factor de separación entre dos componentes

$$\alpha = \frac{y_A/y_B}{x_A/x_B} \quad \text{Ecuación 13}$$

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 es el grado de separación. (Reyes García, 2015).

### 5.3 Proceso de Pervaporación

La pervaporación (PV) es un proceso de membrana eficiente para la separación de líquidos; es la evaporación selectiva de un componente de una mezcla líquida al entrar en contacto con una membrana permeable o semi-permeable, donde uno de los componentes de la mezcla se transporta a través de la membrana mediante una permeación preferencial selectiva, saliendo en fase vapor del otro lado de la misma como lo ilustra la Figura 2 en el proceso de deshidratación del etanol.

Cuando una membrana está en contacto con una mezcla líquida, uno de los componentes puede ser eliminado preferentemente de la mezcla debido a su mayor afinidad con, y / o rápida difusividad en la membrana. Como resultado, tanto las especies más permeables en el permeado, y las especies menos permeables en la alimentación, se pueden concentrar.

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. (*Noriega, 2010*)

Una de las principales ventajas que presenta la PV es que sólo es necesario evaporar una fracción de la mezcla, siendo el consumo de calor latente inferior al requerido en destilación, lo que representa una solución en la separación de azeótropos y mezclas de componentes cuyo punto de ebullición están cercanos, así como para eliminar sustancias presentes en bajas concentraciones.

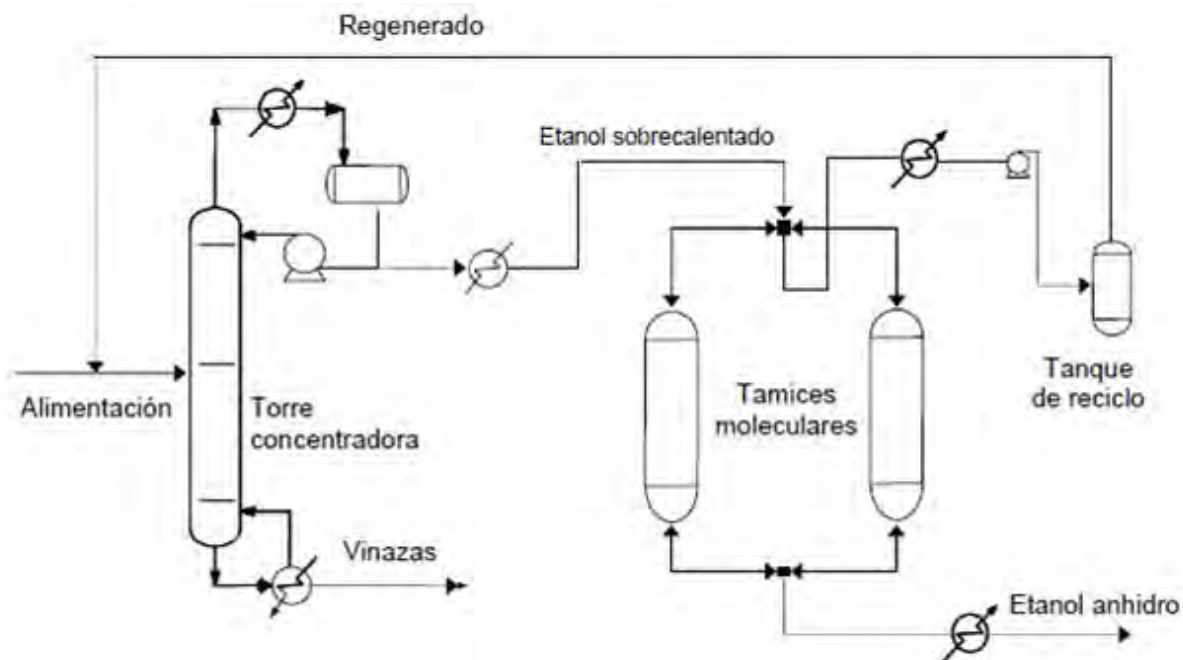


Figura 2. Proceso de Pervaporación para la deshidratación de etanol.

La Pervaporación es una tecnología emergente cuyas principales aplicaciones se centran en la deshidratación de compuestos orgánicos (por ejemplo, alcoholes, éteres, ésteres, ácidos), 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 separación de mezclas orgánicas (por ejemplo, metil ter-butil éter (MTBE) / metanol, carbonato de dimetilo (DMC) / metanol). Entre ellos, la deshidratación de disolventes orgánicos se desarrolla mejor. En este proceso se busca obtener flujos altos y alta selectividad en la separación del compuesto deseado (Noriega, 2010).

#### 5.4 Membranas Reticuladas con PVA

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

Las reacciones de reticulación son generalmente irreversibles, dando origen a polímeros insolubles, con altos puntos de fusión y mecánicamente más resistentes. Una reacción simple de reticulación se presenta en la reacción de formación de ésteres, como es el caso del PVA reaccionando con un grupo ácido

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

Además de la permeabilidad, la estabilidad química y térmica de los polímeros y/o membranas también están determinadas por los mismos factores estructurales

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

La temperatura de transición vítrea está determinada por la flexibilidad y la interacción de la cadena (*Mulder, 1998*)

El alcohol poli vinílico o PVA tiene buena estabilidad química, térmica y mecánica. Es apropiado para las membranas impulsados por presión diseñadas para una variedad de aplicaciones de tratamiento de agua, tales como la micro filtración (MF) para la eliminación de partículas, los residuos de células microbianas y la turbidez, la ultra filtración (UF) para remover grandes moléculas orgánicas, 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 minimiza el ensuciamiento 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.

Debido a sus propiedades oleóforas, 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 de agua por medio de la PV donde el vapor de un componente se transfiere selectivamente a través de la membrana con base de la polaridad, no de la diferencia de volatilidad. Las membranas de PVA se adaptan especialmente a los procedimientos de deshidratación.



Debido a su naturaleza hidrófila, el PVA debe ser modificado para minimizar la hinchazón en agua cuando se fabrican para aplicaciones acuosas. Existe una creciente investigación sobre este aspecto. La estabilidad de PVA reticulado en entornos altamente ácidos o altamente alcalinos ha sido demostrada, mientras que la investigación sobre aplicaciones como membranas o de material de apoyo en el tratamiento del agua es espasmódica, ha habido un esfuerzo continuo en el área de la biotecnología para utilizar membranas de PVA para la recuperación de proteínas. Además, los geles de PVA se han estudiado ampliamente como biomateriales. Los métodos para mejorar la integridad mecánica de PVA incluyen congelación, tratamiento térmico, irradiación, y la reticulación química. (Brandrup, 2003)

### 5.5 Microondas

El termino microondas es utilizado para referirse a una frecuencia entre 3 y 300 GHz que corresponden a una longitud de onda de 1mm a 1m como se puede ver en la siguiente figura.

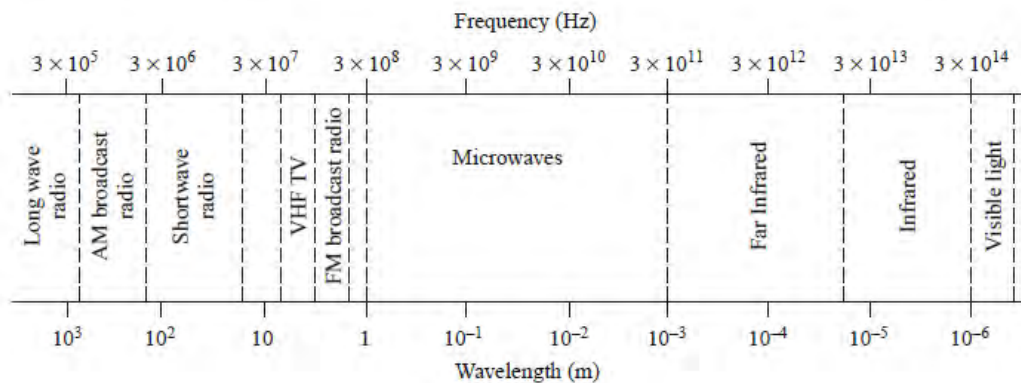


Figura 3. Campo electromagnético (*Microwave Engineering, 2011*)

El componente eléctrico de la radiación electromagnética es responsable del calentamiento mediante dos mecanismos:

La rotación dipolar y la conducción iónica. La rotación dipolar es una interacción en que las moléculas polares intentan alinearse sobre si 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.

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 es un súper calentamiento localizado de forma instantánea.

En un proceso de calentamiento convencional el calor pasa de fuera del recipiente hacia el interior de forma que la temperatura más elevada se encuentra en la zona cercana a las paredes y se va difundiendo hacia la disolución y los reactivos.

En un proceso de calentamiento por microondas la radiación incide directamente en las moléculas del interior del medio produciendo un calentamiento interno que conduce a un aumento en la temperatura que se propaga hacia fuera. Este proceso es independiente de la conductividad térmica del recipiente. (<http://www.ub.edu/talq/es/node/247>)

### 5.6 Principios de Química Verde

#### 1. Prevención:

Es preferible evitar la producción de un residuo que tratar de limpiarlo una vez que se haya formado.

#### 2. Economía atómica:

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.

#### 3. Uso de metodologías que generen productos con toxicidad reducida:

Siempre que sea posible, los métodos de síntesis deberán diseñarse para utilizar y generar sustancias que tengan poca o ninguna toxicidad, tanto para el hombre como para el medio ambiente.

#### 4. Generar productos eficaces, pero no tóxicos

Los productos químicos deberán ser diseñados de manera que mantengan la eficacia a la vez que reduzcan su toxicidad.

#### 5. Reducir el uso de sustancias auxiliares

Se evitará, en lo posible, el uso de sustancias que no sean imprescindibles (disolventes, reactivos para llevar a cabo separaciones, etc.) y en el caso de que se utilicen que sean lo más inocuos posible.

#### 6. Disminuir el consumo energético

Los requerimientos energéticos serán catalogados por su impacto medioambiental y económico, reduciéndose todo lo posible. Se intentará llevar a cabo los métodos de síntesis a temperatura y presión ambiente.

#### 7. Utilización de materias primas renovables

La materia prima ha de ser preferiblemente renovable en vez de agotable, siempre que sea técnica y económicamente viable.

#### 8. Evitar la derivatización innecesaria

Se evitará en lo posible la formación de derivados (grupos de bloqueo, de protección/desprotección, modificación temporal de procesos físicos/químicos).

#### 9. Potenciación de la catálisis

Se emplearán catalizadores (lo más selectivos posible), reutilizables en lo posible, en lugar de reactivos estequiométricos

#### 10. Generar productos biodegradables

Los productos químicos se diseñarán de tal manera que al finalizar su función no persistan en el medio ambiente, sino que se transformen en productos de degradación inocuos.

#### 11. Desarrollar metodologías analíticas para la monitorización en tiempo real

Las metodologías analíticas serán desarrolladas posteriormente para permitir una monitorización y control en tiempo real del proceso, previo a la formación de sustancias peligrosas

#### 12. Minimizar el potencial de accidentes químicos

Se elegirán las sustancias empleadas en los procesos químicos de forma que se minimice el riesgo de accidentes químicos, incluidas las emanaciones, explosiones e incendios. (<http://www.ugr.es/~quioered/qverde/principios.htm/> consultado el 26-06-2016)

## 5.7 PEF

### 5.7.1 Naturaleza y propiedades

En el presente trabajo se utilizó el ácido tereftálico y el ácido-2,5-furanodicarboxílico, los cuales se utilizaron como agentes reticulantes. El producto terminado y sintetizado a partir de estos dos ácidos es importante debido a la utilización de estos plásticos en distintas industrias y haciendo referencia a la practicidad y utilidad para diferentes aplicaciones.

El PEF es un derivado del furano análogo al PET en el que el anillo bencénico se sustituye por un anillo furánico. Si el monómero del PET es el ácido tereftálico (“terephthalic acid” o TA), el monómero del PEF es el ácido furano-2,5-dicarboxílico (“2,5-furandicarboxylic acid” o FDCA) sus estructuras se muestran en la Figura 4. El furano (también llamado furfurano u óxido de divinileno) es un compuesto orgánico heterocíclico aromático de cinco carbonos con un átomo de oxígeno.

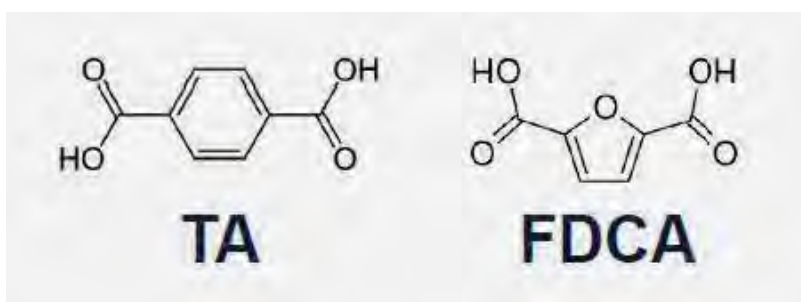


Figura 4. Estructuras del ácido tereftálico y el ácido-2,5-furanodicarboxílico

El furano presenta una química muy rica. Sus derivados son piezas modulares verdes (“green building blocks”) para la generación de un rango amplio de materiales, químicos y combustibles. Los compuestos furánicos son conocidos por su gran potencial para la producción de bioplásticos y otras especialidades químicas sustentable. De hecho, están en la lista de las doce piezas modulares verdes con mayor proyección del “Department of Energy” de USA. Tomándolos como base, se puede llegar a tejer un concepto complejo de biorrefinería.

Centrando de nuevo la atención en el PEF, sus propiedades le permitirían competir con el PET en sus aplicaciones más típicas. De acuerdo con las propiedades expuestas en la Tabla 1. (Burgess, 2014.)

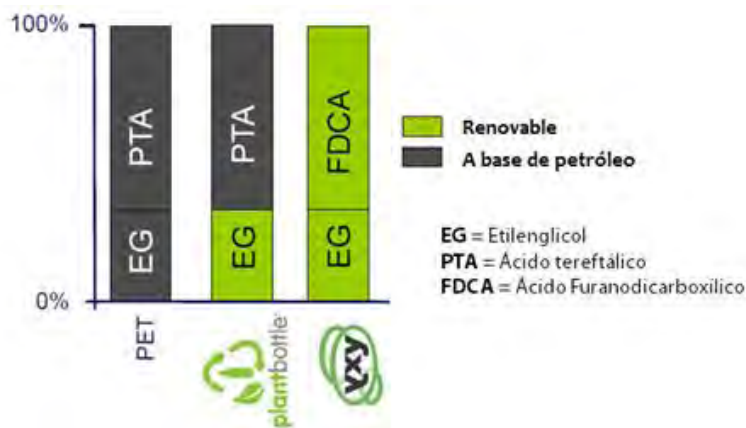
Tabla 1. Propiedades comparativas entre PET y PEF

Material	Valor	
	PEF	PET
Resistencia a la tracción	>900 kg/cm <sup>2</sup>	900 kg/cm <sup>2</sup>
Permeación de O <sub>2</sub>	10cm <sup>3</sup> /m <sup>2</sup>	60cm <sup>3</sup> /m <sup>2</sup>
Permeación de CO <sub>2</sub>	133.3cm <sup>3</sup> /m <sup>2</sup>	400cm <sup>3</sup> /m <sup>2</sup>
Temperatura de transición vítrea	86°C	74°C
Punto de fusión	235°C	265°C

### 5.7.2 Viabilidad y escalado industrial

El PEF no sólo presenta unas propiedades mejoradas respecto al PET, sino que puede competir en precio y es una alternativa ecológica en la fabricación de polímeros, su síntesis y su dependencia de compuestos no renovables se puede observar en la figura 5.

Actualmente, Avantium ya tiene operativa una planta piloto de 40 ton/año en el Chemelot Campus (Geleen, Holanda) con el propósito de demostrar el proceso a una escala preindustrial y producir cantidades de muestra para el desarrollo de sus productos con tecnología XYX. En su camino hacia la entrada en el mercado, el siguiente paso sería una primera planta comercial de entre 30 y 50 ton/año de capacidad que se pondría en marcha en el 2015-2016. Finalmente, esperan montar una planta a escala industrial completa (300 – 500 ton/año) que pueda estar operativa para 2017-2018.



Comparativa de Obtención: PET, PlantBottle y YXY. Fuente: Avantium.

Figura 5. Comparación entre reactivos renovables y no renovables en la síntesis de polímeros a base de TA y FDCA. ([www.avantium.com](http://www.avantium.com))

### 5.8 Aplicación de recubrimientos poliméricos en frutas

La aplicación de recubrimientos o encerado es una práctica habitual en la industria cítrica 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 al reducir la pérdida de humedad y ralentizar la maduración de los frutos, ya que actúan como barrera al intercambio gaseoso. Además, otro objetivo de la aplicación de los mismos es aportar brillo al fruto, confiriéndole un aspecto más apetecible en el punto de venta.

En el caso de los cítricos, la aplicación de recubrimientos también reduce la susceptibilidad de los mismos a daños por frío o "pitting". La cantidad de cera utilizada para este tipo de frutas no debe exceder de 0.2-0.3 mg/cm<sup>2</sup> para evitar su respiración.

En la actualidad se busca ofrecer productos sanos y saludables y las investigaciones se han orientado al desarrollo de películas poliméricas a base de proteínas, polisacáridos y lípidos, las cuales se pueden consumir y digerir, evitando con ello películas poliméricas sintéticas que utilizan el polietileno o el amoníaco como reactivos. Según la tendencia del mercado actual se desea obtener un recubrimiento que además de tener las mismas características que los polímeros sintéticos, puedan ser enriquecidos con aditivos que aporten un valor nutricional o ayuden a mejorar la calidad del alimento (*Álvarez Quintero, 2012*).

## 6. Metodología

Se realizó la esterificación del PVA por medio de calentamiento convencional siguiendo como referencia el trabajo "*Crosslinked poly(vinyl alcohol) membranes containing sulfonic acid group: proton and methanol transport through membranes*" (*Ji-Won Rhim, 2004*) para obtener membranas que se compararon con las que se sintetizaron por medio de microondas, en los siguientes puntos se explica el procedimiento realizado para ambas síntesis.

## 6.1 Preparación de membranas

Tabla 2. Formulación de membranas reticuladas por microondas. Estudio cinético de reticulación.

Clave	PVA			Agente reticulante		OH restantes
	Gramos	moles	Moles OH disponibles	Gramos *	Moles *	
Oxo/2/20	1.4012	1.4986E-05	0.031527	2.8321	0.01096	4.8035E-03
Sul/1/20	1.4062	1.504E-05	0.0316395	2.8614	0.01163	4.1897E-03
Ter/2/20	1.3954	1.4924E-05	0.0313965	2.8501	0.01715	ε (cantidad mínima de OH's restantes)
Fur/3/10	1.4015	1.4989E-05	0.03153375	1.2844	8.2280E-03	7.5388E-03

\*Los gramos agregados de agente reticulante corresponden al 20% m/m de la formulación general, excepto en el caso del Fur/3/10, con el cual se utilizó el 10m/m debido a las cantidades disponibles de reactivo.

\*Los moles de agente reticulante fueron calculados utilizando el peso molecular para cada uno de los reactivos.

Los resultados expuestos en la tabla anterior 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.

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

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

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

$$1.498 \times 10^{-5} \text{ mol PVA} \left( \frac{2103.75 \text{ OH disponibles}}{1 \text{ mol PVA}} \right) = 3.1526 \times 10^{-2} \text{ número total de OH disponibles}$$

Si por cada mol de agente reticulante se esterifican 2 mol de OH's, por lo tanto la relación molar es la siguiente:

$$\frac{1 \text{ mol de agente reticulante}}{2 \text{ mol PVA}}$$

Para las cinéticas tanto por calentamiento convencional como microondas se utilizó la ecuación lineal siguiente:

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

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

$K'$ : constante experimental de velocidad de reacción.

$p$ : fracción de agente reticulante consumido.

#### *6.1.1 Preparación de membrana de PVA sin reticulante*

Se disolvió el PVA en agua desionizada con calentamiento ( $T= 95\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $t \sim 20\text{ min}$ ) y agitación continua, hasta su completa disolución.

La disolución concentrada se colocó en el molde de vidrio o teflón y se llevó al horno de microondas a una potencia de 200 W por tiempo controlado en minutos (20 min).

Se retiró la película y se probó su solubilidad en agua y dimetil sulfóxido (DMSO) para saber si ocurrió la reticulación.

Se secó la membrana por 24 h a una temperatura de  $35\text{ }^\circ\text{C}$  en estufa de vacío.

#### *6.1.2 Preparación de membranas reticuladas con ácidos dicarboxílicos, activadas por medio de microondas:*

Se disolvió el PVA en DMSO (20 mL para todas las formulaciones, excepto con el ácido-2,5-furanodicarboxílico en donde se añadieron 10 mL) con calentamiento ( $T= 95\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $t \sim 20\text{ min}$ ) y agitación, hasta su completa disolución.

Se adicionó de 10 ó 20 % m/m de agente reticulante a la disolución de PVA y DMSO

Se adicionaron 2 gotas de ácido sulfúrico concentrado.



Se extendió la pasta obtenida en una caja petri.

Se llevó al microondas por tiempo controlado en minutos (dependiendo de ácido utilizado en la reticulación fue el tiempo elegido con respecto al punto de fusión del ácido).

Se secó la película formada a 40 °C por 24 horas.

Se calculó la pérdida de masa de la película W con la ecuación siguiente:

$$\frac{W_0 - W}{W_0} * 100 = \text{pérdida de peso}$$

Ecuación 14

Donde:

W= masa seca de la película

W<sub>0</sub> = masa húmeda o inicial de la película

Se probó la solubilidad en agua y en DMSO.

En algunos casos se eliminó el DMSO por medio de vacío, pues algunas membranas se encontraban húmedas después de la reticulación.

Al tener el producto terminado se tomó una pequeña muestra y se caracterizó por, microscopía electrónica de barrido, infrarrojo, calorimetría, microestructura así como sus propiedades cualitativas tales como su resistencia y flexibilidad según la Tabla 2 mostrada en capítulos siguientes.

A continuación, se muestra el esquema de reacciones de esterificaciones para cada uno de los ácidos dicarboxílicos utilizados.

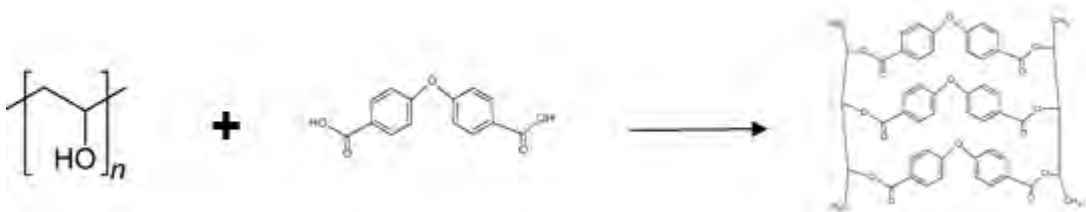


Figura 6. Reacción de esterificación entre PVA y ácido-4,4'-oxobis (benzoico).

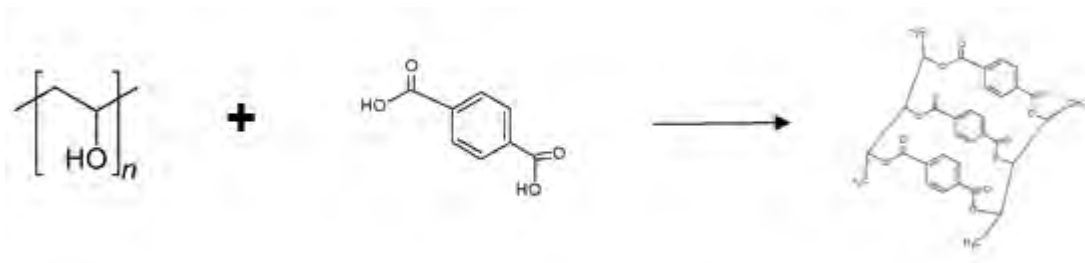


Figura 7. Reacción de esterificación entre PVA y ácido tereftálico.

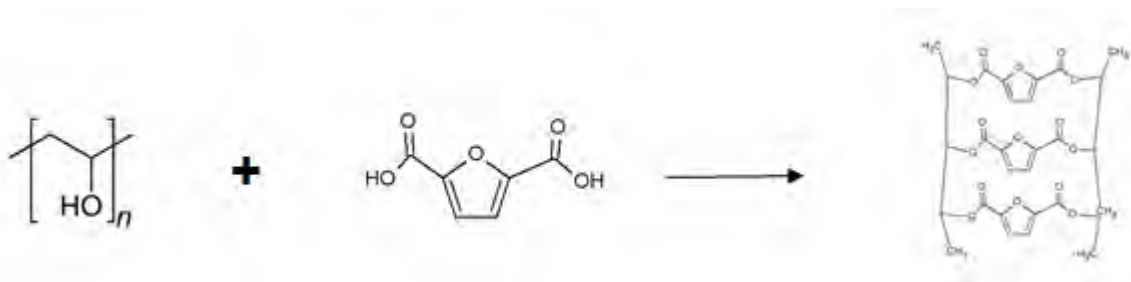


Figura 8. Reacción de esterificación entre PVA y ácido-2,5-furanodicarboxílico.

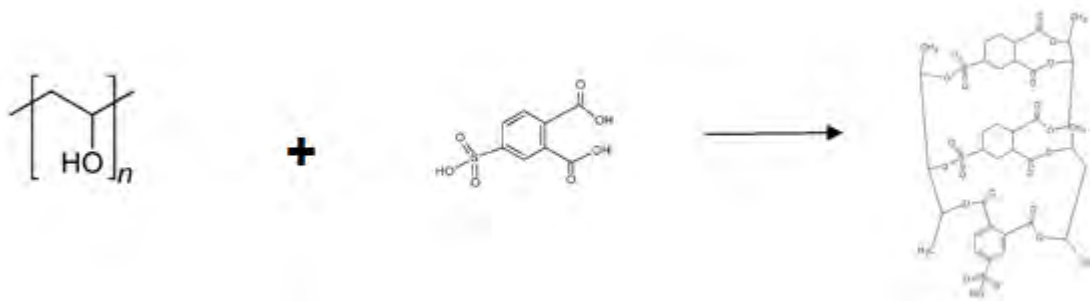


Figura 9. Reacción de esterificación entre PVA y ácido-4-sulfoftálico.

## 7. Caracterización de membranas

### 7.1 Cinética de reacción de reticulación

Se tomó la pasta de cada mezcla de PVA con el ácido dicarboxílico en estudio, la disolución se vertió en un vidrio de reloj, el cual fue sometido a radiación de microondas a una potencia elegida con anterioridad dependiente del punto de ebullición del ácido en cuestión (mayor potencia, mayor temperatura alcanzada), los ácidos con mayor punto de ebullición soportaban una potencia con un tiempo mayor de calentamiento.

El tiempo escogido para cada mezcla de reacción fue escogido de igual forma con respecto a la temperatura de ebullición alcanzada a una potencia dada, siendo diferentes los intervalos en que se aplicaba radiación a la mezcla.

Los datos de pérdida de peso se obtuvieron mediante el pesaje de la caja petri antes de la reticulación y después de la reticulación empleando una balanza analítica obteniendo un valor dependiente de la reticulación de la mezcla.

La ecuación 12 fue utilizada para el tratamiento de los datos obtenidos, la cual se adapta mejor al experimento efectuado.

La pérdida de masa se calculó mediante la siguiente ecuación:

$$p = p_h - p_s$$

Donde:

p: es la masa perdida de agua y disolvente en la reacción

p<sub>h</sub>: masa de la muestra húmeda

p<sub>s</sub>: masa de la muestra seca

Las mediciones de masa se realizaron por duplicado para tomar el promedio de las mismas para el posterior tratamiento de los valores en la ecuación 12.

### 7.2 Cinética de hinchamiento

Las muestras de membranas obtenidas se cortaron con un área de 1 cm<sup>2</sup>, se secaron con estufa convencional durante 1 h a 50 °C para extraer el solvente y agua residual, a continuación, se pesó la membrana obteniendo un valor de peso inicial y constante.

En un vaso de precipitados de 50mL con la película muestra se vertió agua desionizada en intervalos de 10 min durante 1 h, por cada intervalo se retiraba la película y se secaba el excedente de agua en papel filtro, la película se pesaba en balanza analítica y se obtenía un valor de intervalo.

La metodología anterior se repitió utilizando DMSO como disolvente para cada membrana. En cada una de las cinéticas se utilizó la ecuación de Schott de segundo orden, según el trabajo "*kinetics of swelling of polymers and their gells*" (Schott. 1992):

$$\frac{t}{ES} = \frac{1}{Ki} + \left(\frac{1}{E}\right)t$$

Ecuación 15

Donde:

ES: hinchamiento al equilibrio al tiempo t

Ki: constante de hinchamiento ( $\text{g} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ )

E: Equilibrio teórico de hinchamiento.

El grado de hinchamiento fue calculado mediante la siguiente ecuación:

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

Ecuación 16

Donde:

Wh = peso de película húmeda.

Ws = peso de película seca

Las mediciones de masa se realizaron por duplicado para tomar el promedio de las mismas para el posterior tratamiento de los valores en la ecuación 15.

### 7.3 Densidad de membrana

Para la determinación de la densidad de cada membrana se utilizaron dos líquidos miscibles entre sí (tetracloruro de carbono y tolueno)

La determinación de esta propiedad fue medida mediante la técnica de titulación. La membrana se sumergió hasta el fondo en una probeta con el líquido menos denso (tolueno) y se tituló con bureta con el líquido más denso (tetracloruro de carbono), al llegar a un equilibrio en su posición de flotación o sea de densidad, la membrana se mantuvo en el centro de la probeta y se midió la cantidad presente de cada líquido.

La densidad se obtuvo mediante el empleo de la siguiente ecuación.

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

Ecuación 17

Donde:

V1= Volumen de tolueno en mL

V2= Volumen de tetracloruro de carbono en mL

V<sub>T</sub>= Volumen total de la mezcla en mL

ρ<sub>1</sub>= Densidad del tolueno en g/cm<sup>3</sup>

ρ<sub>2</sub>= Densidad del tetracloruro de carbono en g/cm<sup>3</sup>

De acuerdo con lo obtenido con la ecuación anterior se tomó como la densidad de la muestra (membrana) igual a la densidad de la mezcla.

#### 7.4 FTIR

Se utilizó la técnica de FTIR para estudiar la microestructura de cada una de las membranas obtenidas para hacer la comparación entre la membrana que no se reticuló con ningún ácido dicarboxílico y las que, si fueron reticuladas con ácidos dicarboxílicos, tomando como principal referencia la aparición de un pico característico para el grupo éster, el cual se forma entre el alcohol (PVA) y el ácido dicarboxílico alrededor de 1695 cm<sup>-1</sup>. El espectrofotómetro utilizado fue un Cary 630 ATR Agilent Technologies.

#### 7.5 Microscopía electrónica de barrido

De acuerdo a las estructuras tridimensionales que se obtuvieron en la microscopía se pudieron comparar las membranas reticuladas con ácidos dicarboxílicos de las que no, para este fin se utilizó un microscopio electrónico de barrido JEOL LTD. JSM-35CF.

#### 7.6 Calorimetría

##### 7.6.1 Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

La calorimetría diferencial de barrido DSC (Differential Scanning Calorimetry) por sus siglas en inglés, permite determinar la cantidad de calor que absorbe una muestra cuando es calentada a una rapidez constante con el fin de determinar la influencia de tratamiento térmico en el material.

Las muestras en estudio fueron tratadas con un termo analizador Metter Toledo, a una rapidez de 10 °C/min para determinar su temperatura de transición vítrea (Tg)

#### *7.6.2 Análisis Termo gravimétrico (TGA)*

El Análisis termo gravimétrico se utiliza para determinar la pérdida de masa con respecto a la temperatura, este análisis permite determinar la descomposición de un material a la temperatura a la cual ocurre una degradación del material.

Se utilizó la técnica de TGA en las películas para determinar el agua ligada y el agua libre en las muestras, además de la temperatura de descarboxilación y de descomposición.

## 8. Resultados y discusión

### 8.1 Apariencia de las membranas

La nomenclatura utilizada para identificar cada membrana fue la siguiente:

Abreviatura del ácido dicarboxílico utilizado/ potencia utilizada en microondas entre 100/ %m/m del reticulante en la disolución.

Cabe mencionar que todas las membranas fueron sintetizadas con PVA y usando DMSO como disolvente.

Tabla 3. Apariencia y morfología de las membranas sintetizadas.

Membrana	Apariencia	Observaciones	%Reticulación	Solubilidad en Agua	Solubilidad en DMSO
Oxo/2/20		Película flexible con zonas transparentes y puntos blancos. Los bordes de la película son muy frágiles.	34.97	Insoluble	Poco soluble
Sul/1/20		Película trasparente y flexible, de fácil elongación.	94.19	Insoluble	Insoluble
Ter/2/20		Película color blanco opaca muy flexible	42.51	Insoluble	Insoluble
Fur/3/10		Película traslucida opaca, muy resistente a rompimiento y muy flexible.	97.05	Insoluble	Insoluble
PVA		Película transparente, flexible y poco resistente al rompimiento	30.32	Soluble	Soluble

## 8.2 Cinética de reticulación por medio de microondas

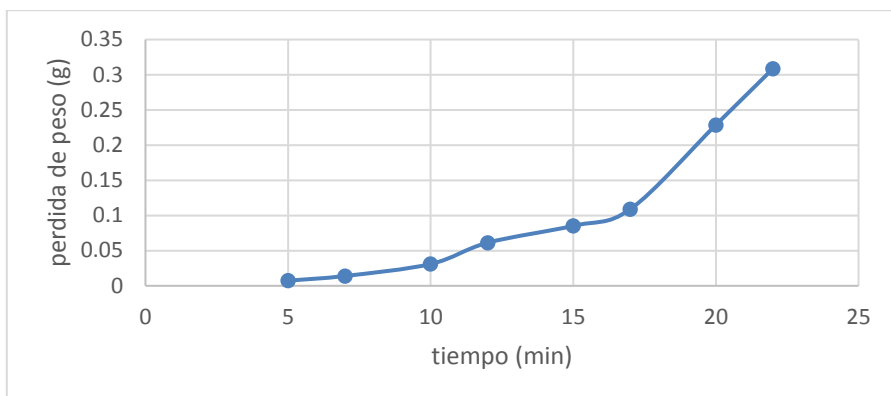


Figura 10. Pérdida de peso de agua y disolvente en la reacción de reticulación de PVA con ácido-4,4'-oxobis (benzoico), por medio de calentamiento con microondas a 200W.

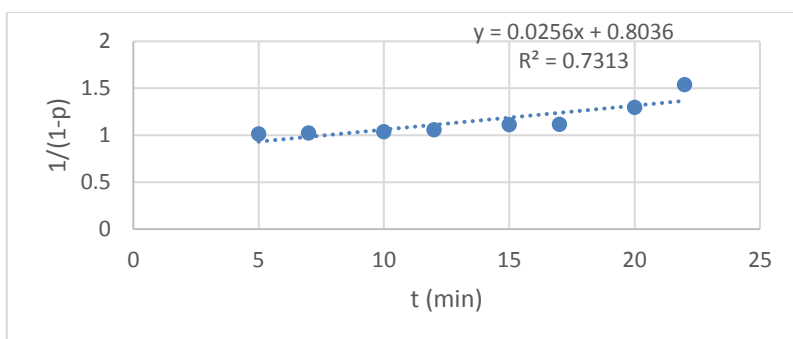
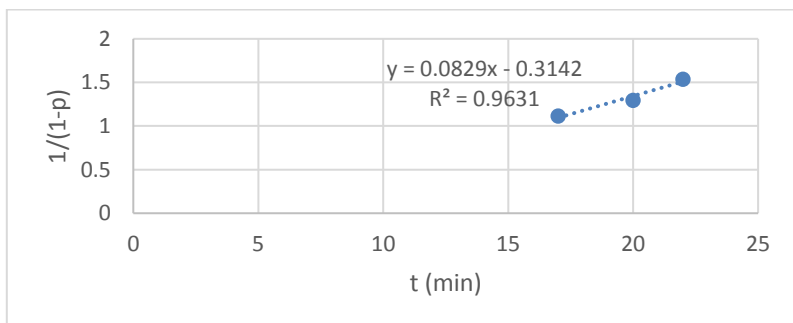


Figura 11. Cinética de reticulación de la reacción de PVA con ácido-4,4'-oxobis (benzoico) por calentamiento por microondas.



$$K' = 55318.29 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Figura 12. Fracción lineal de la cinética de reticulación de la reacción de PVA con ácido-4,4'-oxobis (benzoico) por calentamiento por microondas.



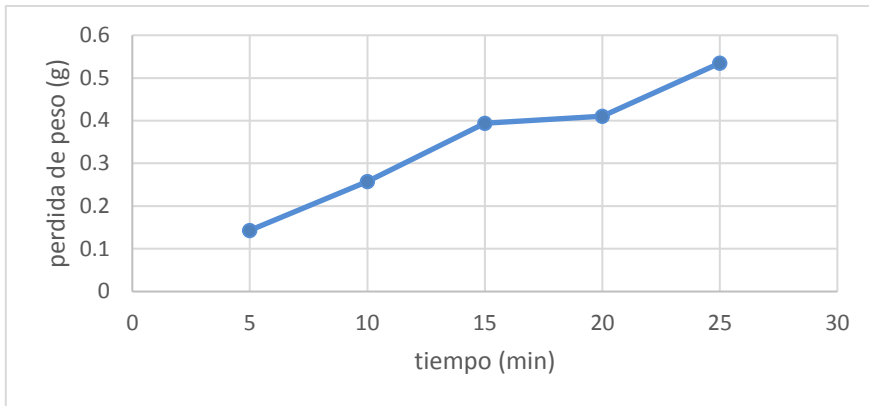
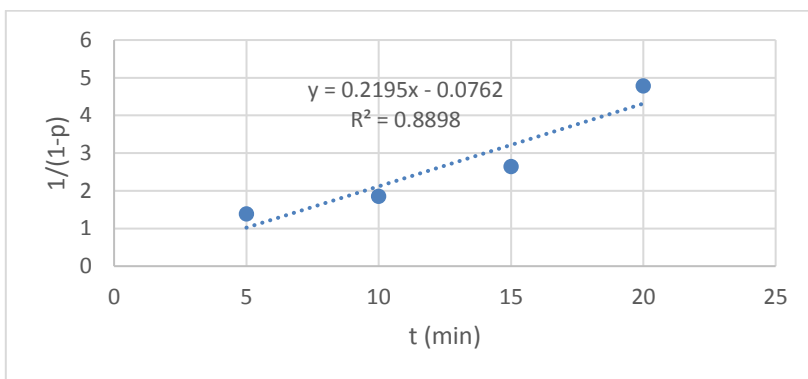


Figura 13. Pérdida de peso de agua y disolvente en la reacción de reticulación de PVA con ácido-2,5-furanodicarboxílico, por medio de calentamiento con microondas a 300W.



$$K' = 1.46E+04 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Figura 14. Cinética de reticulación de la reacción de PVA con ácido-2,5-furanodicarboxílico por calentamiento por microondas.

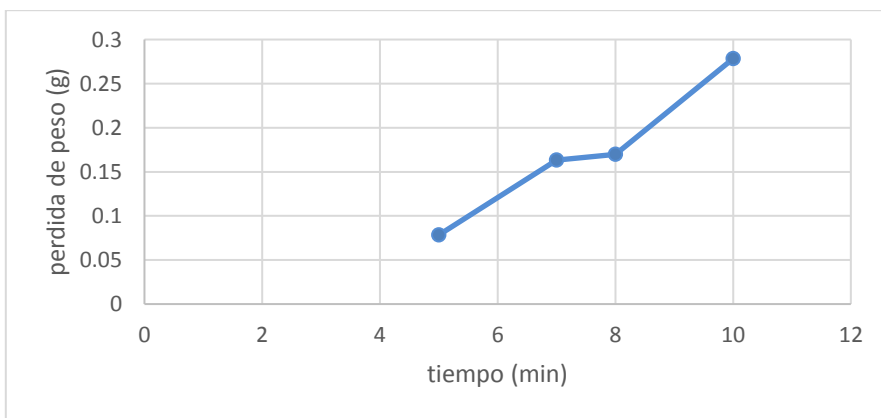
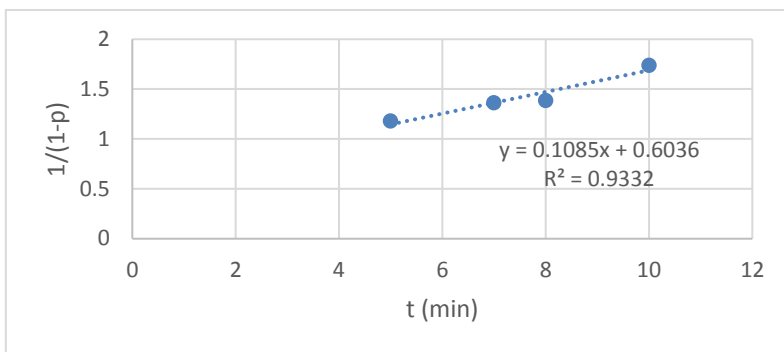


Figura 15. Pérdida de peso de agua y disolvente en la reacción de reticulación de PVA con ácido tereftálico por medio de calentamiento con microondas a 200W.



$$K^{\circ} = 7.27017E+03 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Figura 16. Cinética de reticulación de la reacción de PVA con ácido tereftálico por calentamiento por microondas.

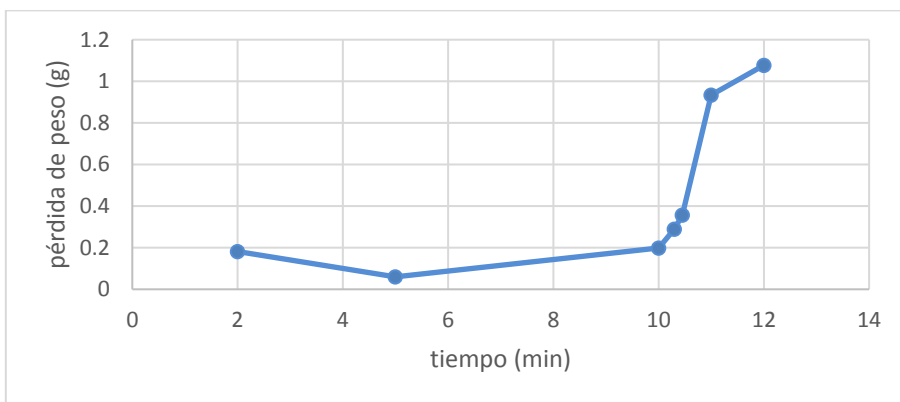


Figura 17. Pérdida de peso de agua y disolvente en la reacción de reticulación de PVA con ácido-4-sulfoftálico por medio de calentamiento con microondas a 100W.

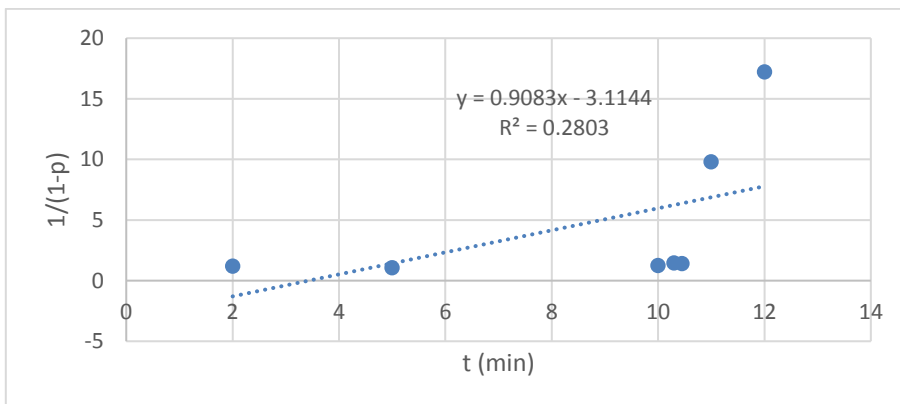
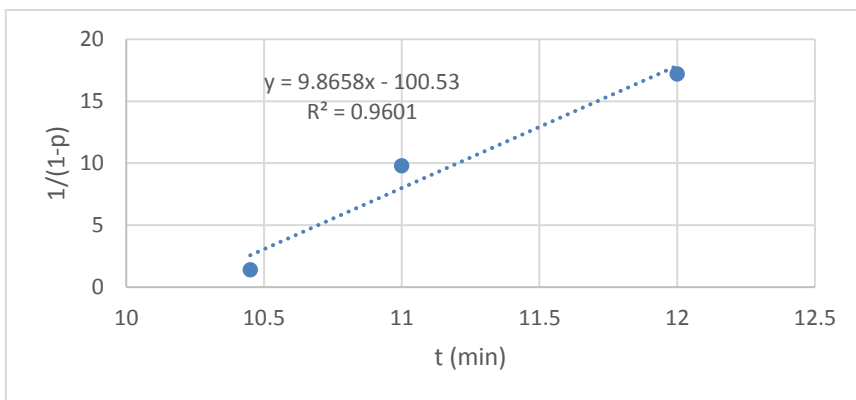


Figura 18. Cinética de reticulación de la reacción de PVA con ácido-4-sulfoftálico por calentamiento por microondas a 100 W



$$K' = 6.56E+05 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Figura 19. Fracción lineal de la cinética de reticulación de la reacción de PVA con ácido-4-sulfoftálico por calentamiento por microondas

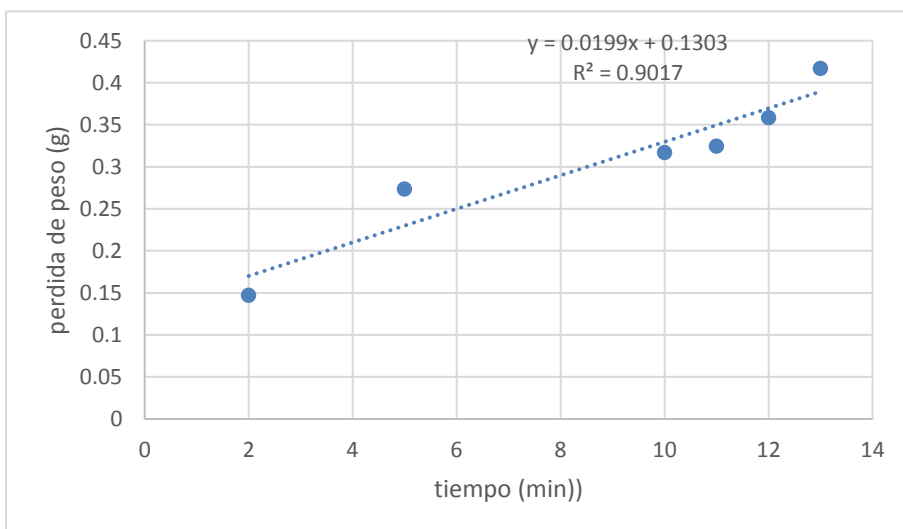
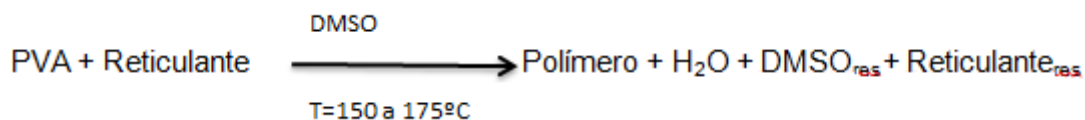


Figura 20. Pérdida de peso de agua y disolvente en la reacción de reticulación de PVA sin agente reticulante por medio de calentamiento con microondas a 100W

Se considera el siguiente diagrama de reacción como consideración en el pesaje final para los datos reportados para cada cinética:



Se considera que no todo el disolvente se elimina por completo quedando residuos del mismo, al igual que el agente reticulante que queda en cantidades pequeñas debido a que no todo el reactivo se esterifica en la reacción, estas consideraciones se pueden notar en los análisis de FTIR para cada membrana.

Las cinéticas de reticulación muestran la rapidez con que el PVA es esterificado por cada ácido. Comparando las constantes ( $K'$ ) en cada una de las gráficas se puede observar que la parte lineal sigue mejor el modelo elegido para este experimento, se observa además que en este tipo de calentamiento se tiene una etapa donde el polímero no se reticula a la misma velocidad al principio de la reacción (etapa de inducción).

La rapidez de la reacción (una vez activada ésta) varía dependiendo de cada ácido dicarboxílico, se puede atribuir al arreglo geométrico y a la disponibilidad de hidrógenos ácidos que existen para generar un enlace éster. La etapa de inducción es mayor con membranas expuestas a potencias bajas debido a que la energía necesaria para activar la reacción se obtiene más lentamente.

El porcentaje de reticulación obtenido para cada una de las películas es diferente según la disponibilidad del hidrogeno ácido para generar enlaces éster. Los valores más altos de reticulación son del ácido-2,5-furanodicarboxílico y el ácido-4-sulfoftálico, este comportamiento debería ser el mismo para el ácido tereftálico, pues su estructura es muy similar al ácido-2,5-furanodicarboxílico, pero esto no fue posible debido a que este ácido no soporta una potencia mayor a 200 W y tiempos más largos de reacción, pues se observó que las películas se destruyeron.

Tomando en cuenta las contantes de rapidez de la esterificación para la síntesis de polietilentereftalato (apéndice 1) como referencia y la Tabla 4, mostrada a continuación, se observa que las contantes obtenidas experimentalmente utilizando microondas como fuente de energía son más altas en comparación de las constantes que se obtienen en la síntesis de la referencia de manera convencional (calentamiento por estufa convencional). Este resultado muestra el incremento de eficiencia al utilizar microondas.

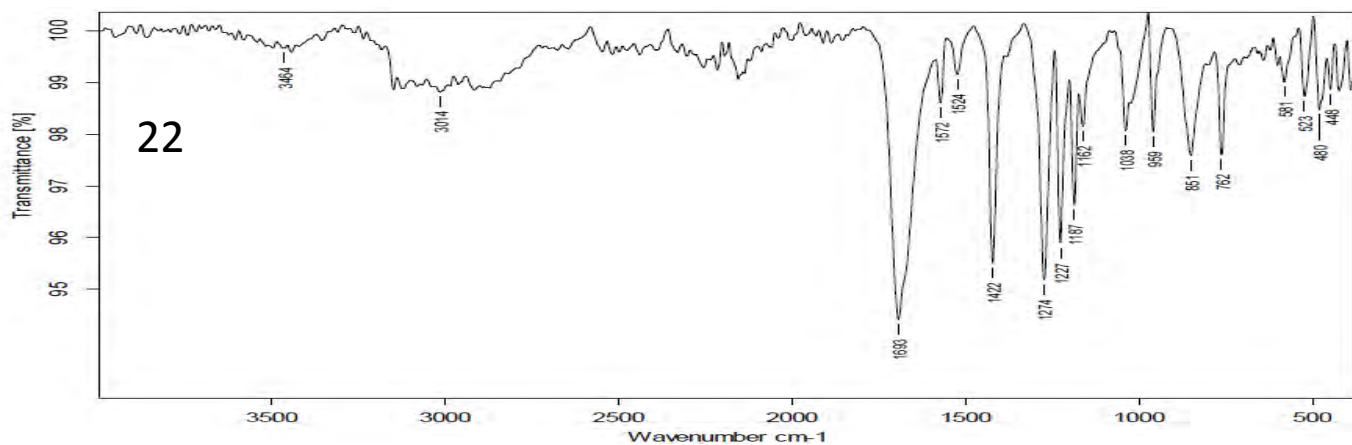
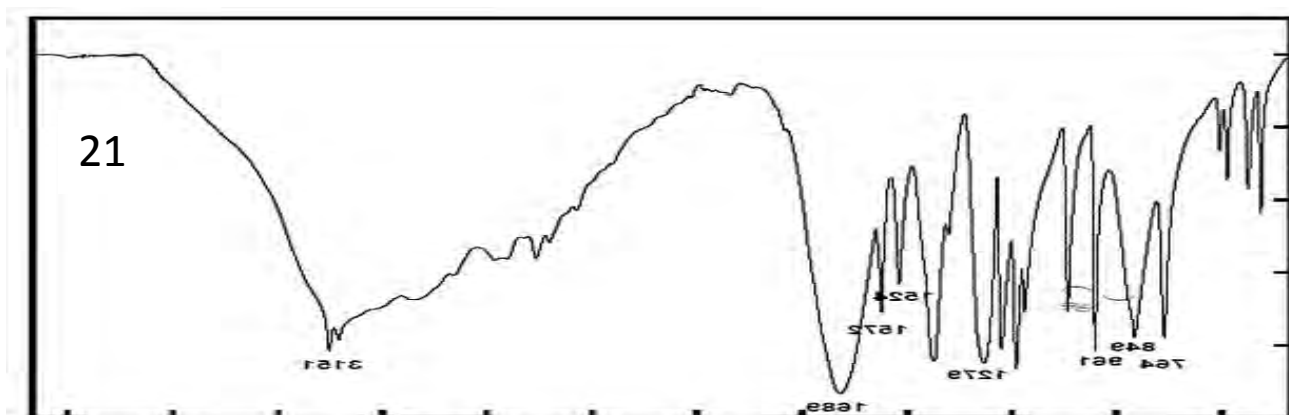
Tabla 4. Comparación de  $K'$  obtenidas en las reacciones utilizando microondas y calentamiento convencional (reacción de síntesis de polietilentereftalato)

Agente reticulante	$K'$
acido-4,4'-oxobis (benzoico)	55318.29 L* $\text{mol}^{-1}$ s $^{-1}$
ácido-2,5-furanodicarboxílico	1.46E+04 L* $\text{mol}^{-1}$ s $^{-1}$
ácido tereftálico	7.27017E+03 L* $\text{mol}^{-1}$ s $^{-1}$
ácido-4-sulfoftálico	6.56E+05 L* $\text{mol}^{-1}$ s $^{-1}$
PVA sin agente reticulante	6.56E+05 L* $\text{mol}^{-1}$ s $^{-1}$
Reacción de síntesis de polietilentereftalato	1.1E-01 L* $\text{mol}^{-1}$ s $^{-1}$

Observando las gráficas tanto pérdida de peso como la cinética del PVA sin reticulante, se puede observar que no existe una etapa de inducción clara, esto puede deberse al tipo de reacción que se lleva a cabo, en este caso esterificación pues solo existen grupos OH en la reacción, se decidió utilizar la ecuación de orden 2 para esta cinética para tener un resultado comparable entre las demás cinéticas y suponiendo que la concentración inicial del PVA reacciona con otra molécula de PVA. El resultado obtenido de porcentaje de reticulación corresponde a la esterificación del PVA y es menor en comparación con las películas que se sintetizaron con ácidos dicarboxílicos, esto puede deberse al tipo de reacción que se lleva a cabo.

### 8.3 Resultados de FTIR

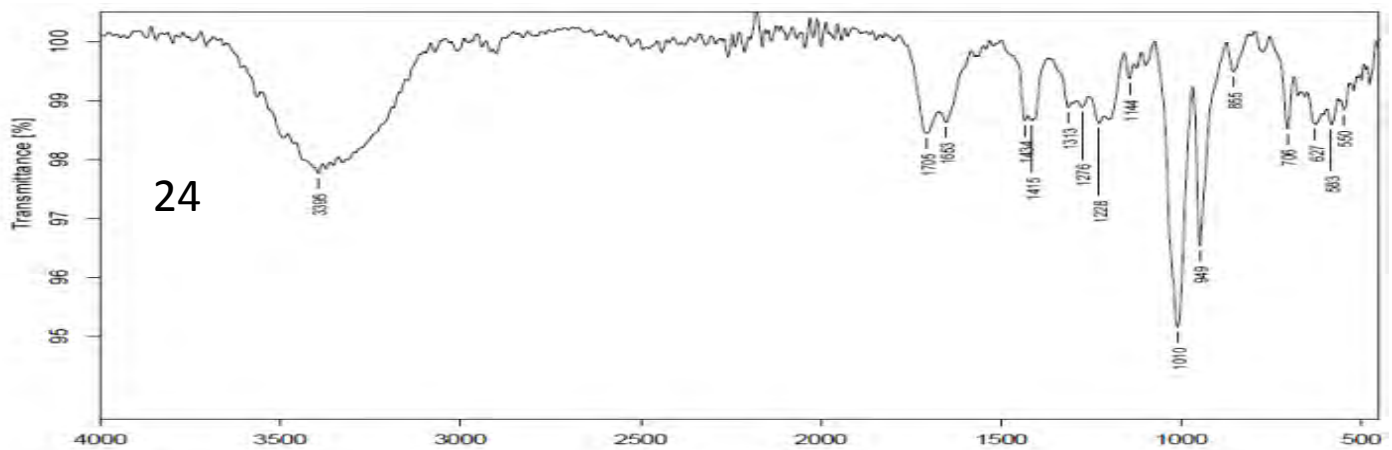
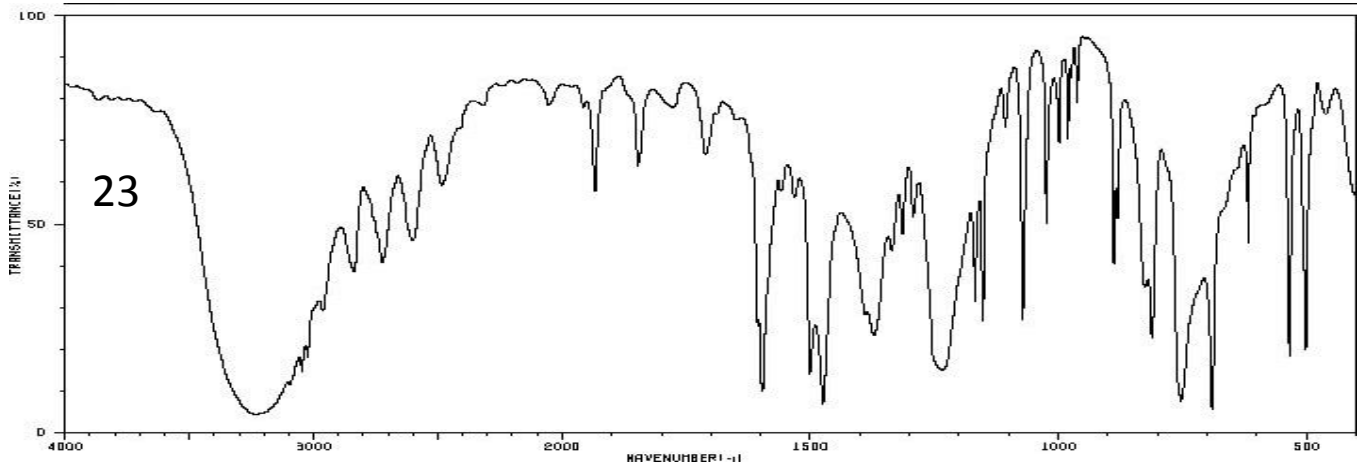
A continuación, se muestran los resultados obtenidos por FTIR para las cuatro muestras de membranas esterificadas por medio de microondas utilizando Cary 630 ATR. Para fines del actual estudio se buscó la banda característica entre 1715-1750  $\text{cm}^{-1}$  correspondientes a la esterificación.



Agente reticulante	No. Onda (cm <sup>-1</sup> )	Intensidad	Asignación
ácido-2,5-furanodicarboxílico	1572	Baja	Núcleo bencénico
	1524	Baja	Sobretono combinación de enlaces aromáticos
	1693	Alta	Estiramiento de carbonilo
	3014	Baja	OH estiramiento
	3464	Baja	OH secundario

Figura 21. Espectro del ácido-2,5-furanodicarboxílico, tomado del catálogo de Watson International

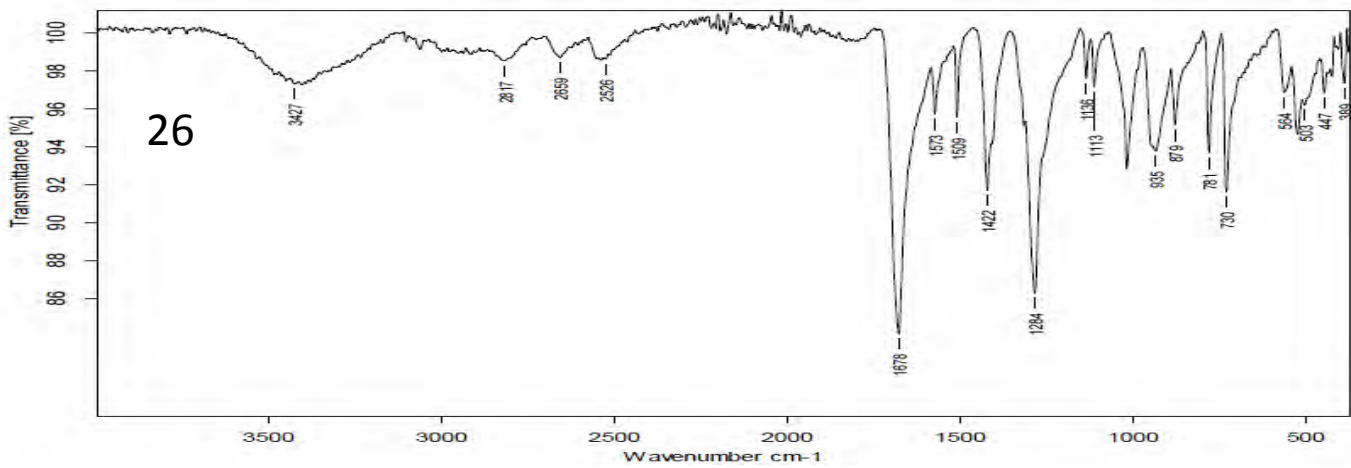
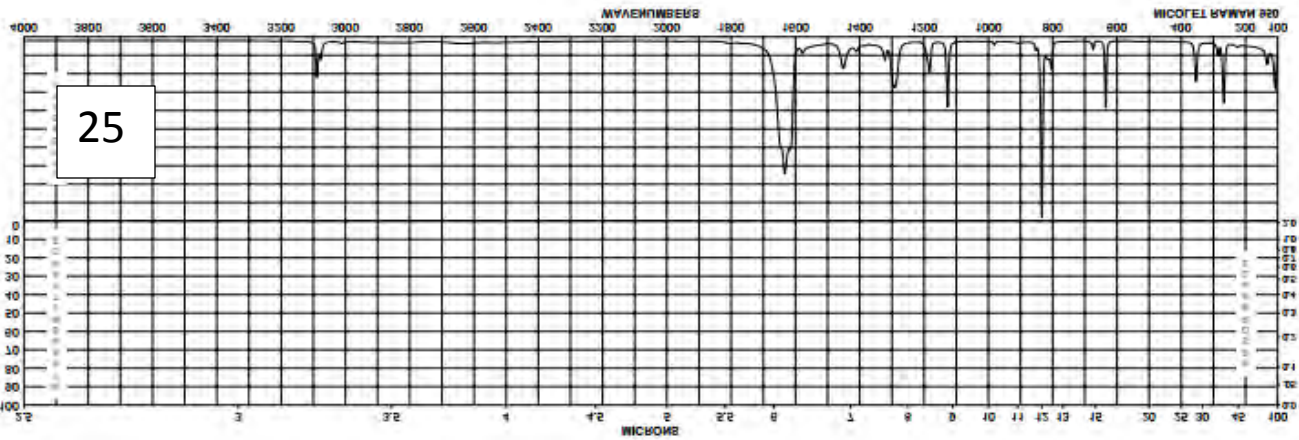
Figura 22. Espectro de infrarrojo para la membrana obtenida por la reacción de reticulación entre PVA y ácido-2,5-furanodicarboxílico por calentamiento por microondas a 300W.



Agente reticulante	No. Onda (cm <sup>-1</sup> )	Intensidad	Asignación
ácido-4-sulfoftálico	1010	Alta	C cuaternario
	1144	Baja	CH <sub>2</sub> movimiento
	1228	Media	Alenos
	1415	Media	Tensión, estiramiento de carbonilo
	1653	Media	Núcleo bencénico
	1705	Media	Estiramiento de carbonilo
	3395	Media	OH estiramiento

Figura 23. Espectro del ácido-4-sulfoftálico, tomado del catálogo de Watson International

Figura 24. Espectro de infrarrojo para la membrana obtenida por la reacción de reticulación entre PVA y ácido-4-sulfoftálico por calentamiento por microondas a 100W

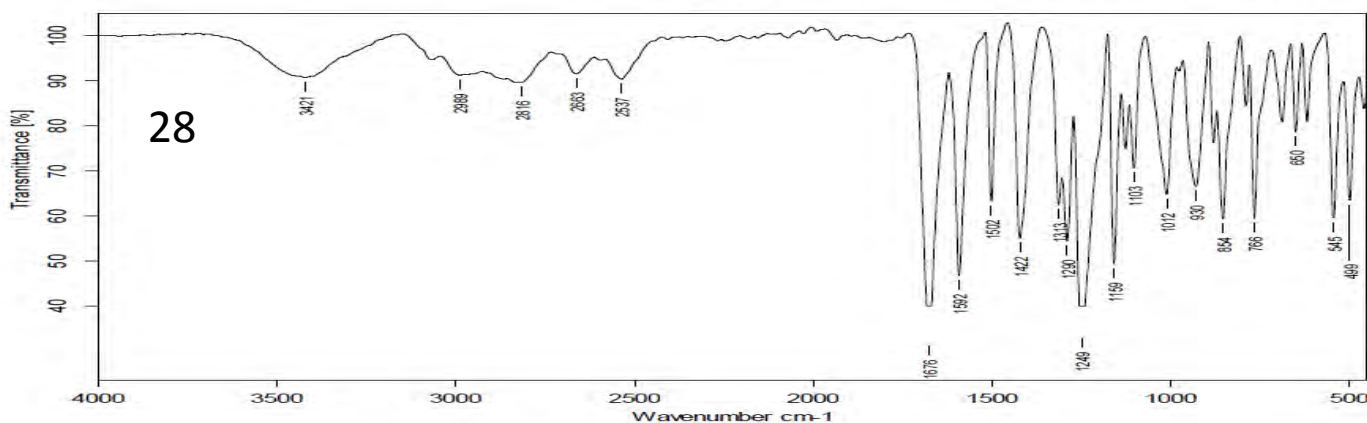
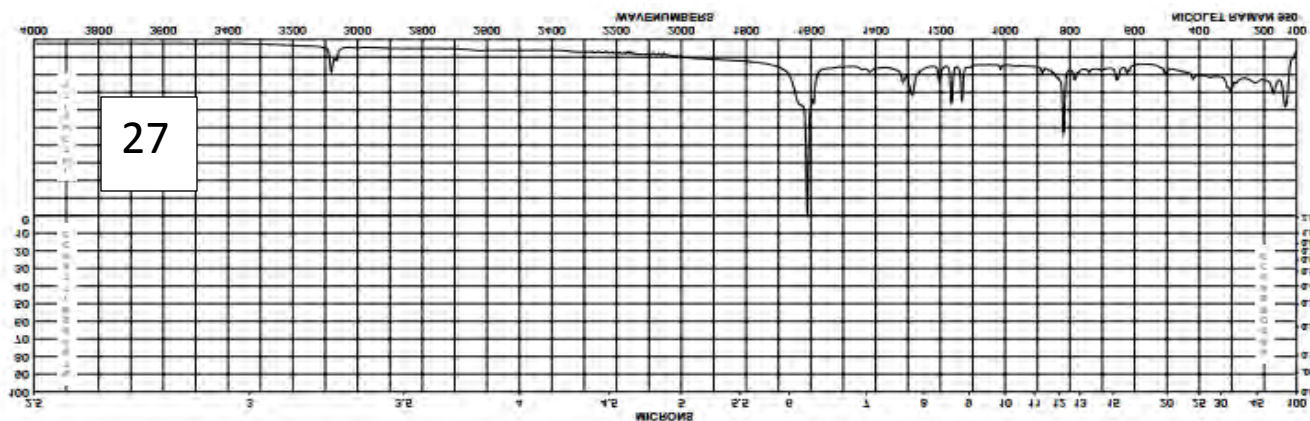


Agente reticulante	No. Onda (cm <sup>-1</sup> )	Intensidad	Asignación
ácido tereftálico	730	Media	C secundario
	1284	Alta	Alenos
	1422	Media	Tensión, estiramiento de carbonilo
	1509	Baja	Núcleo bencénico
	1573	Baja	Sobretono combinación de enlaces aromáticos
	1678	Alta	Estiramiento de carbonilo
	3427	Baja	OH estiramiento

Figura 25. Espectro del ácido tereftálico, tomado del catálogo de Sigma Aldrich.

Figura 26. Espectro de infrarrojo para la membrana obtenida por la reacción de reticulación entre PVA y ácido tereftálico por calentamiento por microondas a 200W.





Agente reticulante	No. Onda (cm <sup>-1</sup> )	Intensidad	Asignación
Ácido-4, 4'-oxobis(benzóico)	1103	Media	C cuaternario
	1422	Alta	Tensión, estiramiento de carbonilo
	1502	Alta	Núcleo bencénic
	1592	Alta	Sobretono combinación de enlaces aromáticos
	1676	Alta	Estiramiento de carbonilo
	3421	Baja	OH estiramiento

Figura 27. Espectro del ácido-4,4'-oxobisbenzóico, tomado del catálogo de Sigma Aldrich.

Figura 28. Espectro de infrarrojo para la membrana obtenida por la reacción de reticulación entre PVA y ácido-4,4'-oxobis (benzoico) por calentamiento por microondas a 200W.

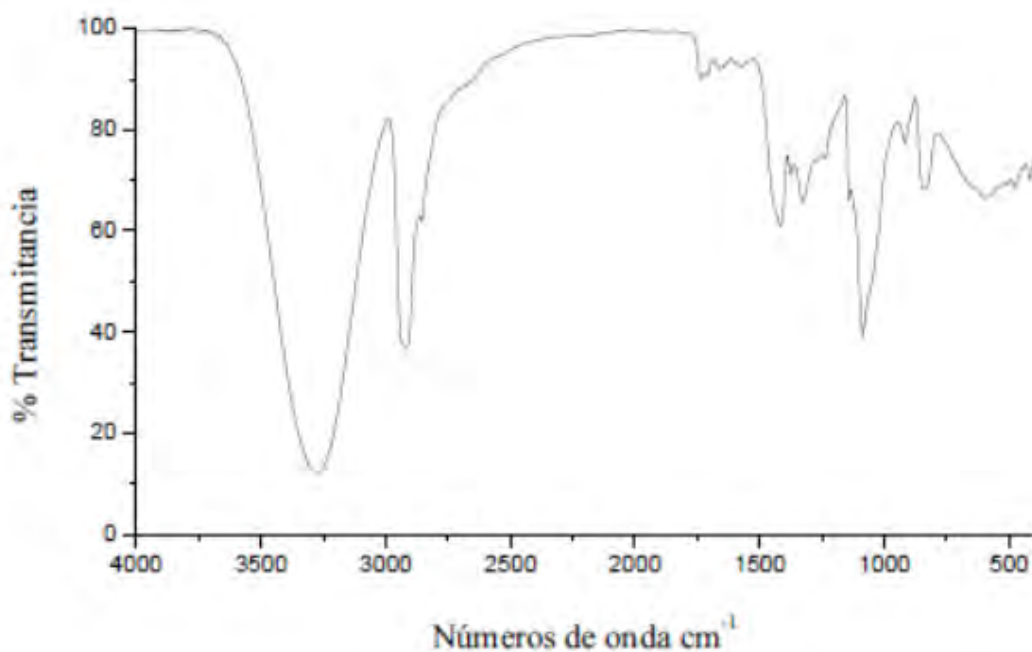


Figura 29. Espectro de infrarrojo para la membrana obtenida por la reacción de esterificación del PVA por calentamiento por microondas a 100W.

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

De acuerdo a los espectros anteriores se observa la banda característica del éster (1735cm<sup>-1</sup>), esto confirma la reticulación del PVA con el ácido utilizado. La intensidad de la banda encontrada es baja.

Se puede observar que la banda más pronunciada y más cercana a 1690 cm<sup>-1</sup> corresponde al carbonilo del ácido. Para el ácido-4-sulfoftálico la banda correspondiente al enlace éster es poco pronunciada corresponde con el porcentaje de reticulación obtenido que fue de 94%, esto se puede deber a que en este ácido es posible generar enlaces tioéster por su hidrogeno ácido los cuales liberan moléculas de agua, haciendo que el cálculo de un resultado mayor para este ácido, pero que se puede verificar y dilucidar en su espectro.

La banda característica del enlace éster es poco notable en los espectros ya que la concentración molar total del ácido dicarboxílico es mayor en comparación con la concentración de PVA de acuerdo a la Tabla 3. Teóricamente los grupos hidroxilos

presentes en el PVA se deberían esterificar por completo con los grupos carbonilos del ácido.

Los espectros en donde la intensidad es más alta corresponden a las membranas en donde el porcentaje de reticulación es mayor.

Los espectros de ácidos dicarboxílicos reticulados con PVA muestran diferencias significativas comparados con los espectros de los ácidos dicarboxílicos sin reticular banda  $3600\text{ cm}^{-1}$ , donde las bandas características de los enlaces hidroxilo y de acoplamiento son más notorias.

Comparando los espectros de ácidos dicarboxílicos reticulados con el espectro de PVA sin reticular se puede observar claramente la pérdida de OH's debido a la esterificación, por la reducción de intensidad de la banda entre  $3200\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$  correspondiente a la concentración de grupos hidroxilos.

#### 8.4 Determinación de la densidad

Tabla 5. Determinación de la densidad de las películas obtenidas.

Membrana	V1(mL)	V2(mL)	Densidad calculada(g/mL)
Oxo/2/20	3.5	5	1.2922
Sul/1/20	5.7	2.3	1.3821
Ter/2/20	3.8	6.2	1.3152
Fur/3/10	2.5	3.7	1.2984
PVA sin reticular	3	3.5	1.2561

La densidad de las muestras se determinó mediante el uso de la técnica de titulación y fue calculada para cada una de las películas, este valor es muy similar a la película de PVA sin reticular, la densidad excedente de las membranas reticuladas con ácidos dicarboxílicos depende de la microestructura de la membrana, que se relaciona con el grado de reticulación pues mientras más cerrada es la microestructura más densa será la membrana.

### 8.5 Cinéticas de hinchamiento

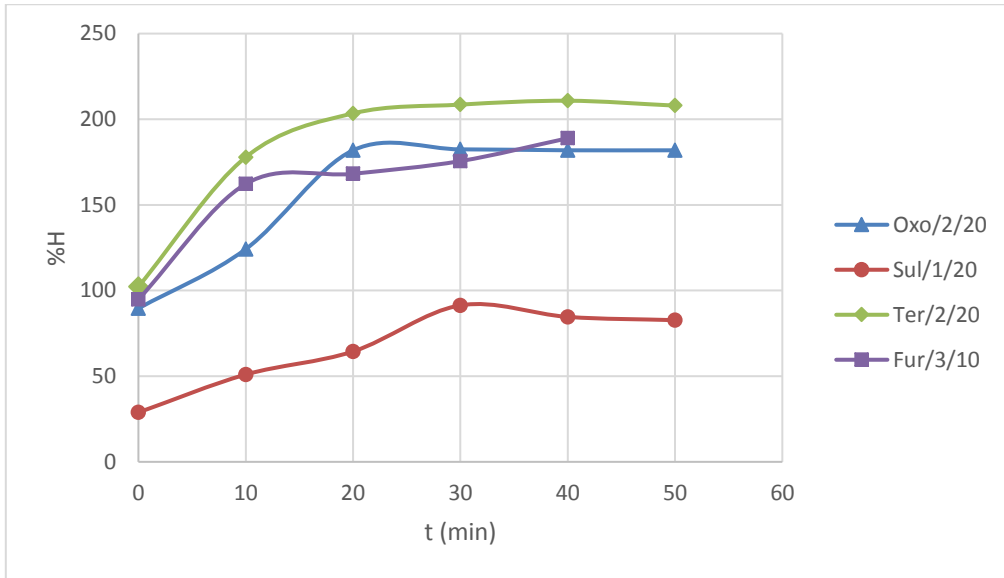


Figura 30. Porcentaje de hinchamiento contra tiempo de las películas de PVA reticuladas con ácidos dicarboxílicos en Agua desionizada.

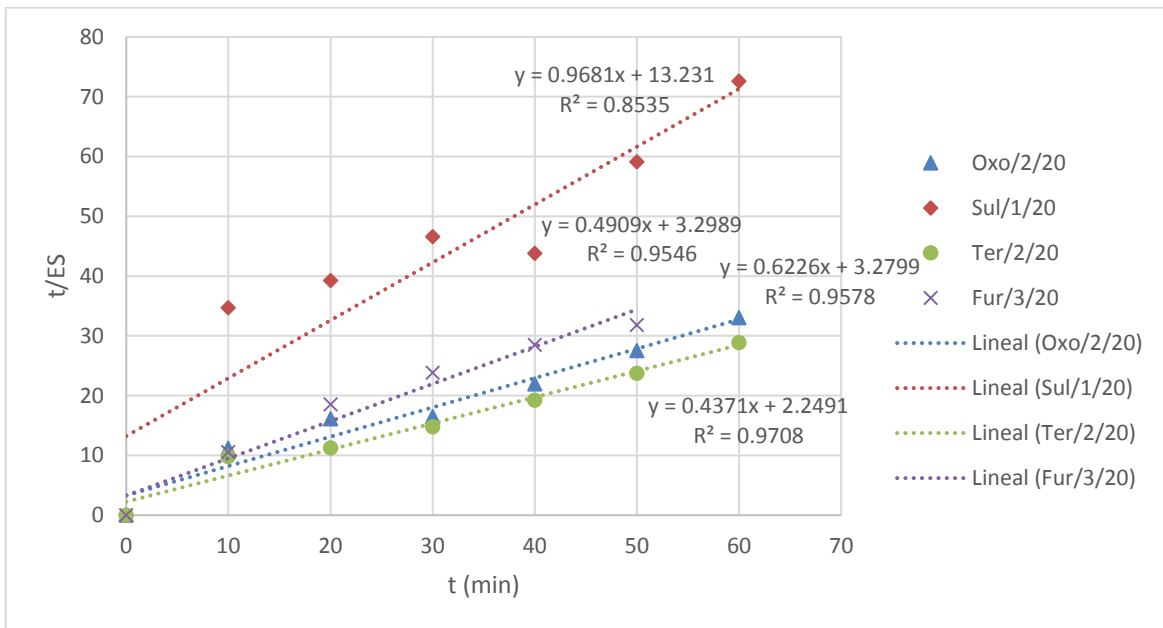


Figura 31. Cinética de hinchamiento para las películas de PVA reticuladas con ácidos dicarboxílicos aromáticos en agua desionizada.

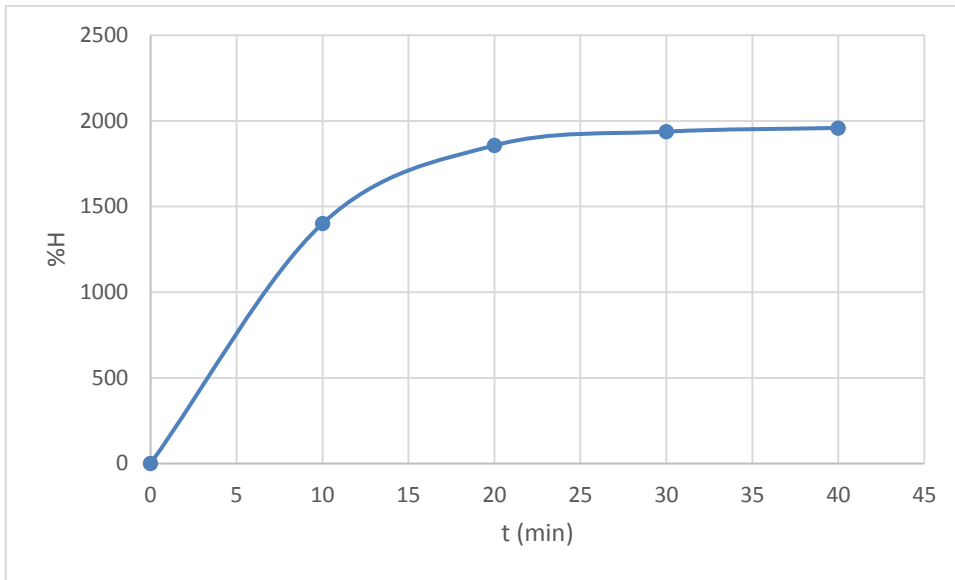


Figura 32. Porcentaje de hinchamiento contra tiempo de la película de PVA sin reticular en agua desionizada.

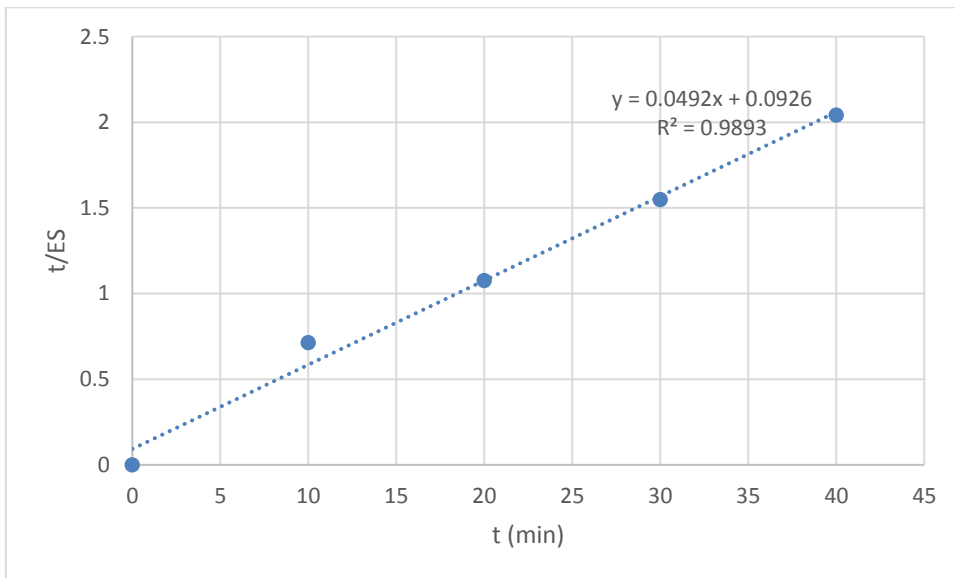


Figura 33. Cinética de hinchamiento para la película de PVA sin reticular en agua desionizada.

Tabla 6. Resultados calculados de las cinéticas de hinchamiento en agua desionizada.

Muestra	Ki	E	R <sup>2</sup>
PVA	10.7991	20.3252	0.9893
Oxo/2/20	0.3048	1.6061	0.9578
Sul/1/20	0.0755	1.0329	0.8535
Ter/2/20	0.2504	3.0969	0.9708
Fur/3/10	0.3031	2.0370	0.9546

De acuerdo a lo mostrado por las gráficas anteriores se puede observar notoriamente el descenso del hinchamiento en las películas que fueron reticuladas con ácidos dicarboxílicos, debido a los sustituyentes que hacen más hidrofóbica la superficie de la membrana. Mientras que en la película de PVA sin reticular el hinchamiento se debe a los grupos hidroxilos que captan más agua

Matemáticamente se puede apreciar con el valor de E, en donde el valor superior corresponde al material que más se hincha llegando al equilibrio. Según su aplicación se elegiría una membrana dependiendo el nivel de hinchamiento que se necesita para el proceso en el que se sometería al material y la aplicación del mismo.

En cuanto al estadístico  $r^2$  confirma que la ecuación utilizada para estas cinéticas se acopla al experimento realizado.

$Ki^{-1}$  corresponde a la ordenada al origen en la ecuación de hinchamiento la cual físicamente corresponde al estado inicial de la muestra, donde la muestra que tiene un  $Ki^{-1}$  más bajo es la que absorbió más agua, confirmando que la membrana de PVA sin reticular absorbe más agua que las demás por su gran hidrofiliidad.

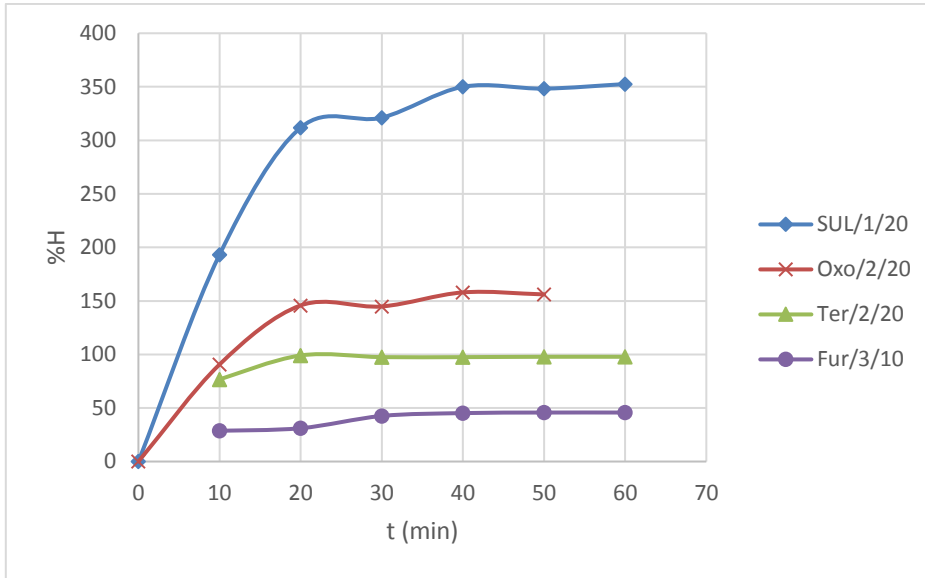


Figura 34. Porcentaje de hinchamiento contra tiempo de las películas de PVA reticuladas con ácidos dicarboxílicos en DMSO.

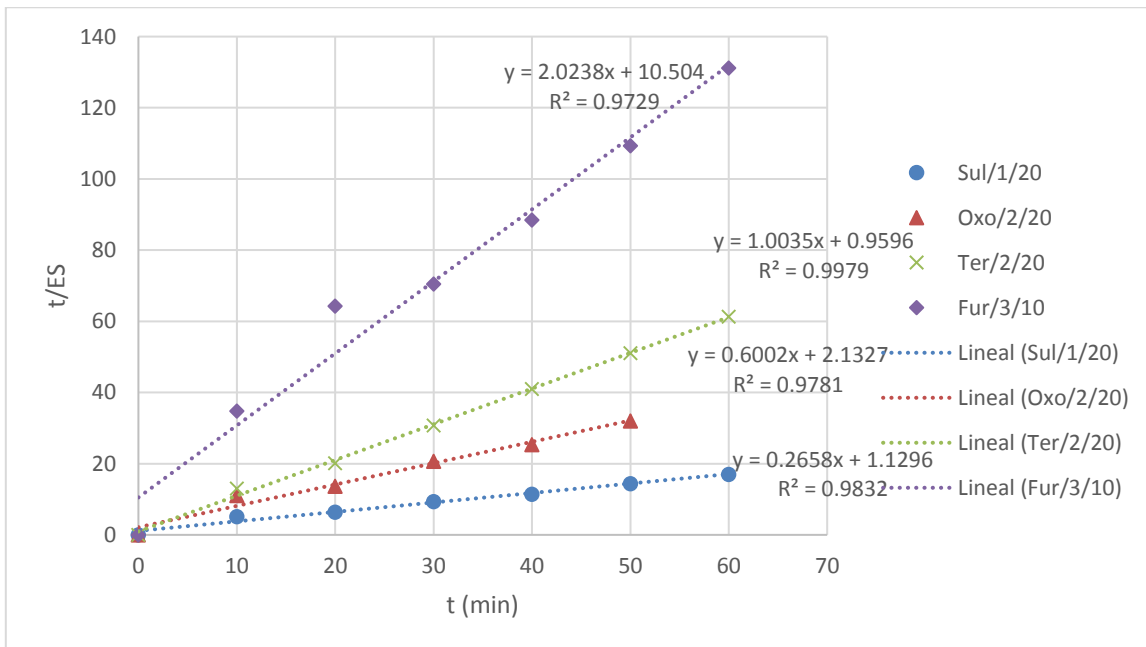


Figura 35. Cinética de hinchamiento para las películas de PVA reticuladas con ácidos dicarboxílicos aromáticos en DMSO.

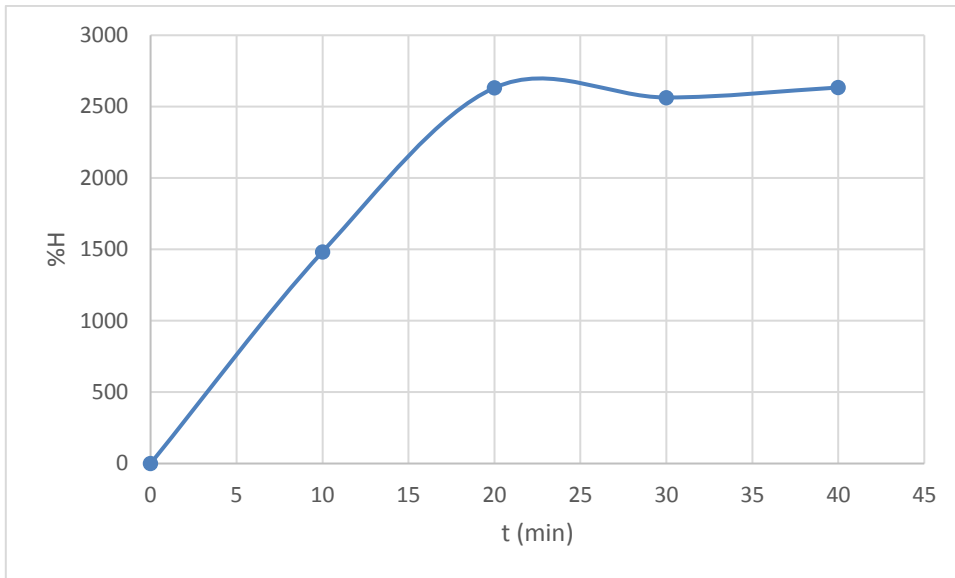


Figura 36. Porcentaje de hinchamiento contra tiempo de la película de PVA sin reticular en DMSO.

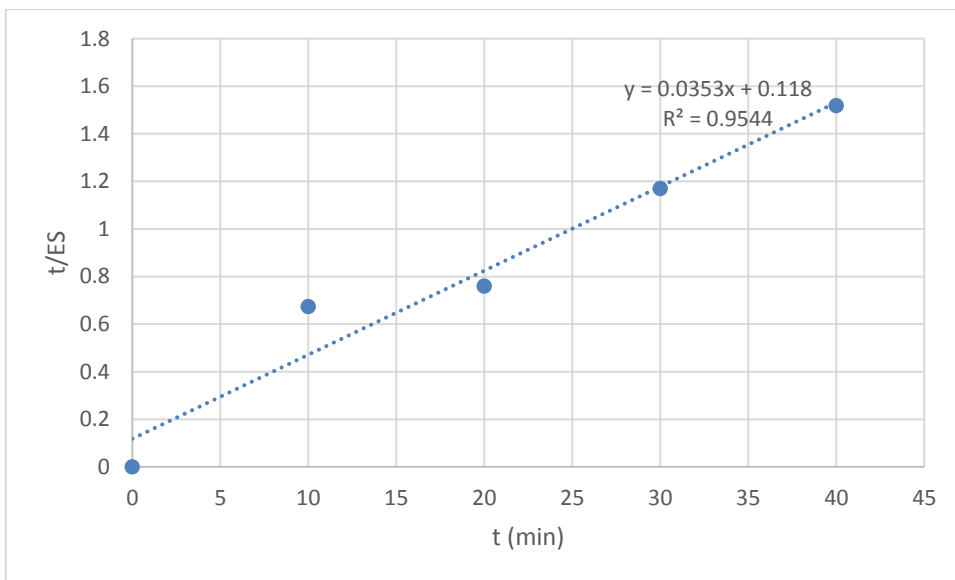


Figura 37. Cinética de hinchamiento para la película de PVA sin reticular en DMSO



Tabla 7. Resultados calculados de las cinéticas de hinchamiento en DMSO.

Muestra	Ki	E	R <sup>2</sup>
PVA	8.4745	28.3286	0.9544
Oxo/2/20	0.4688	1.6661	0.9781
Sul/1/20	0.8852	3.7622	0.9832
Ter/2/20	1.0421	0.9965	0.9979
Fur/3/10	0.0952	0.4941	0.9729

De acuerdo a la polaridad de los sustituyentes del agente reticulante, la película será más afín al agua o al DMSO, según los resultados mostrados, la mayoría de las membranas son más afines al agua que al DMSO por su valor de E, en el caso de la película de PVA sin reticular se hincha más en ambos casos, por aporte de agua y disolvente.

La ecuación de Schott de segundo orden funciona para los experimentos realizados en agua desionizada y DMSO, debido a que los coeficientes de correlación son cercanos a 1.

### 8.6 Análisis Termo gravimétrico (TGA)

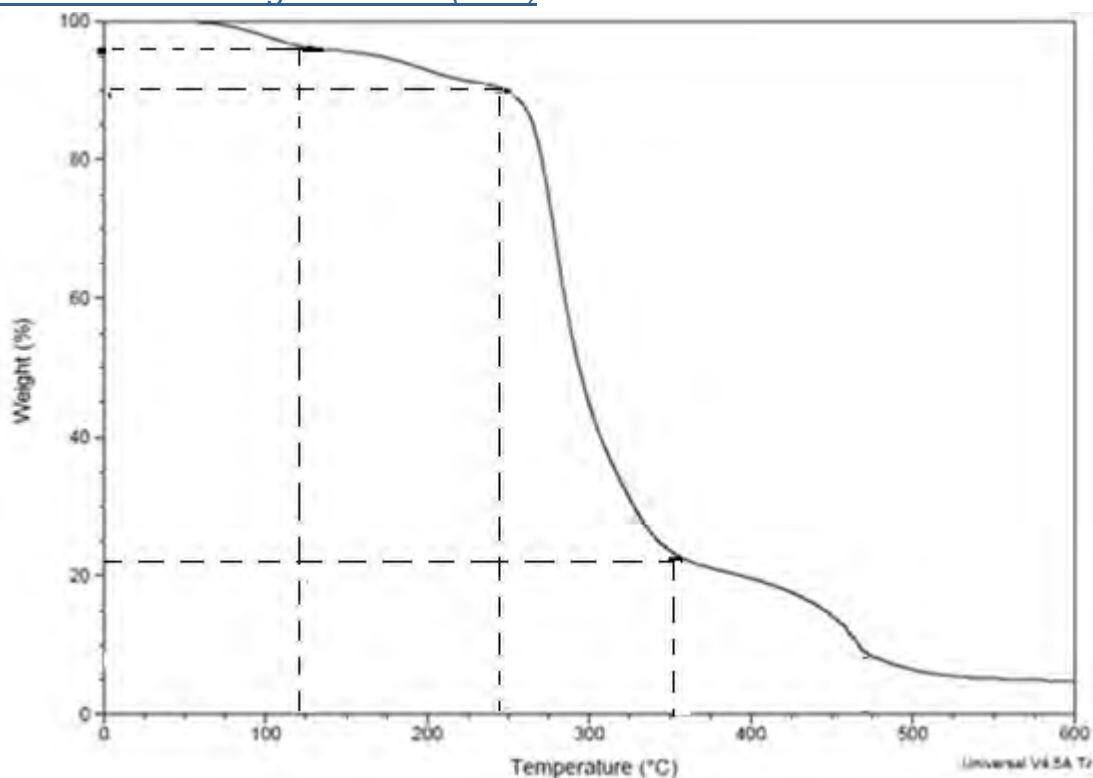


Figura 38. Análisis Termogravimétrico de la película de PVA sin reticular

La membrana de PVA sin agente reticulante tiene tres zonas de inflexión en donde se puede observar la pérdida de agua libre, agua ligada y la degradación del material, la primera zona de inflexión a una temperatura menor a 100°C muestra la pérdida de agua libre. El material pierde el agua ligada en un rango de temperatura de 100 a 250°C y se descompone después de 250°C en degradaciones sucesivas.

Según los compuestos utilizados para la síntesis de esta película, el TGA obtenido tiene los puntos esperados para este material.

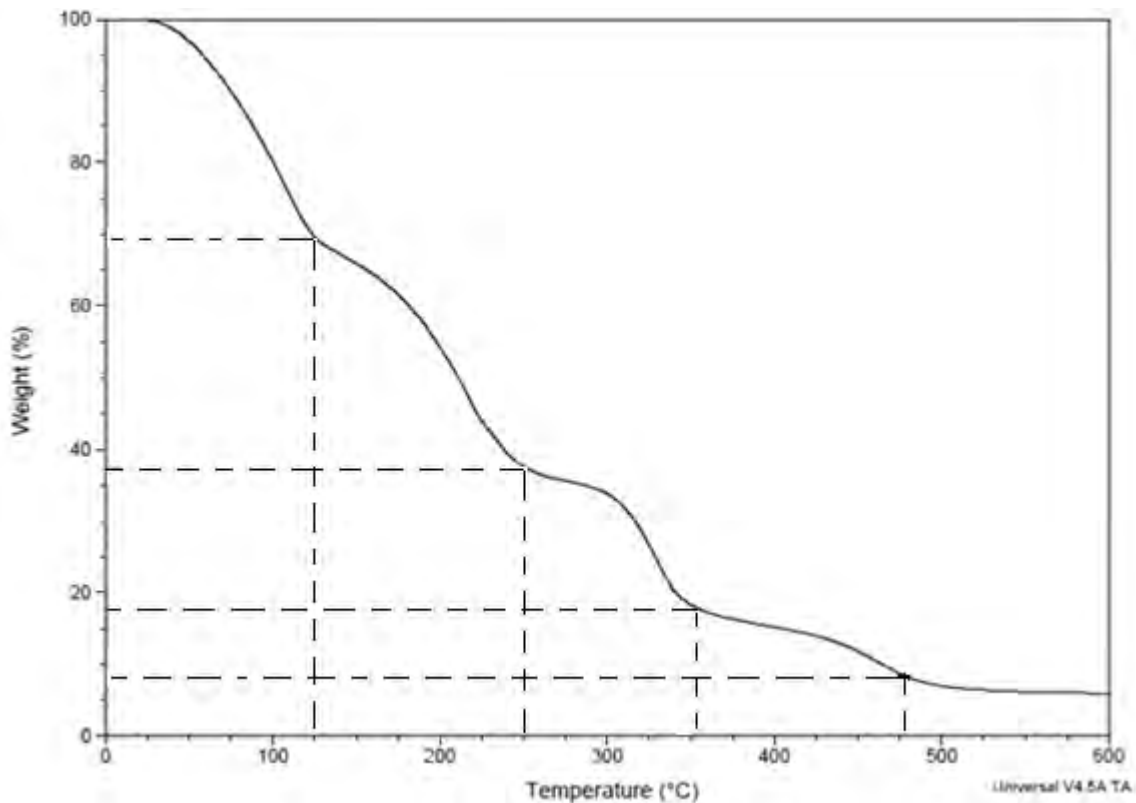


Figura 39. Análisis Termogravimétrico de la película Oxo/2/20

Para la figura 39 se observan cuatro puntos, esto puede deberse a la descarboxilación y a la degradación del material a partir de los 250°C, los puntos de inflexión anteriores corresponden a la pérdida de agua libre y agua ligada de la película.

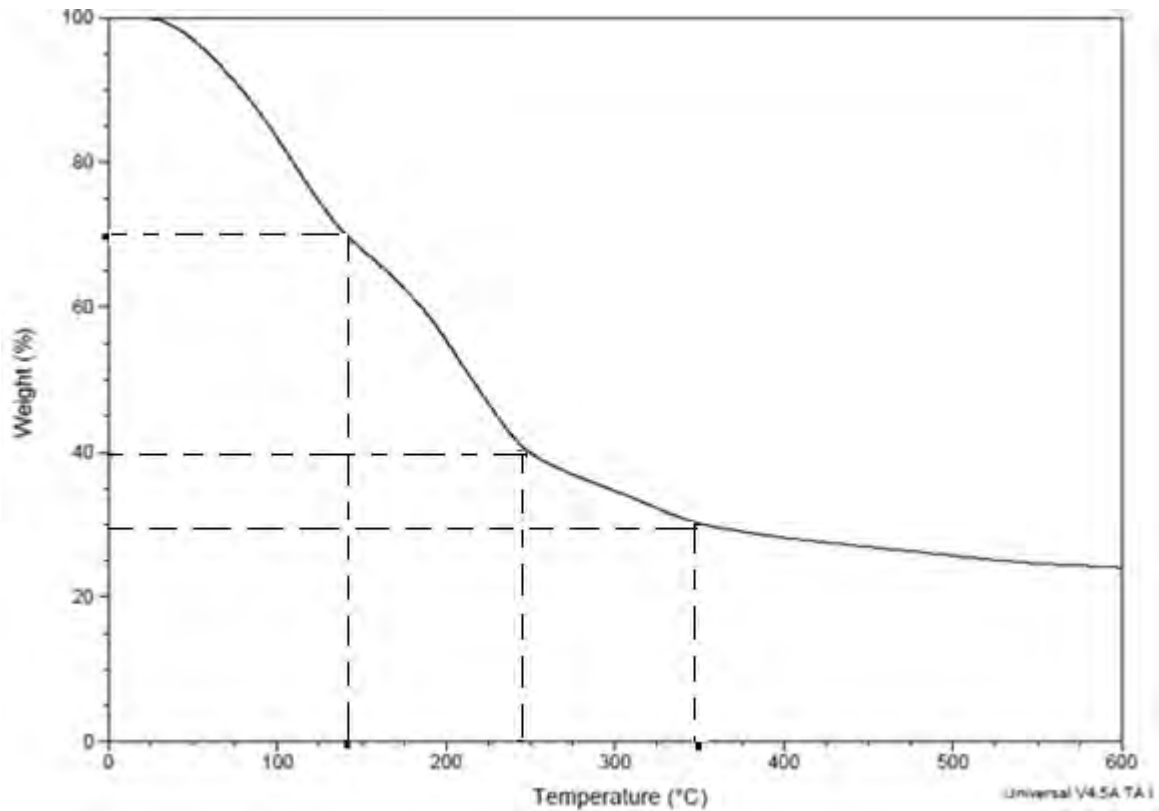


Figura 40. Análisis Termogravimétrico de la película Sul/1/20

En la figura 40 se dificulta observar las zonas específicas de descomposición del material, esto puede deberse a que los compuestos de esta película tienen una temperatura de ebullición muy cercana, las ligeras inflexiones observables corresponden al agua libre terminando en 110°C y la inflexión de degradación específica para este material iniciando en 250°C aproximadamente. Esta membrana tiene la temperatura de degradación más baja en comparación con los otros materiales.

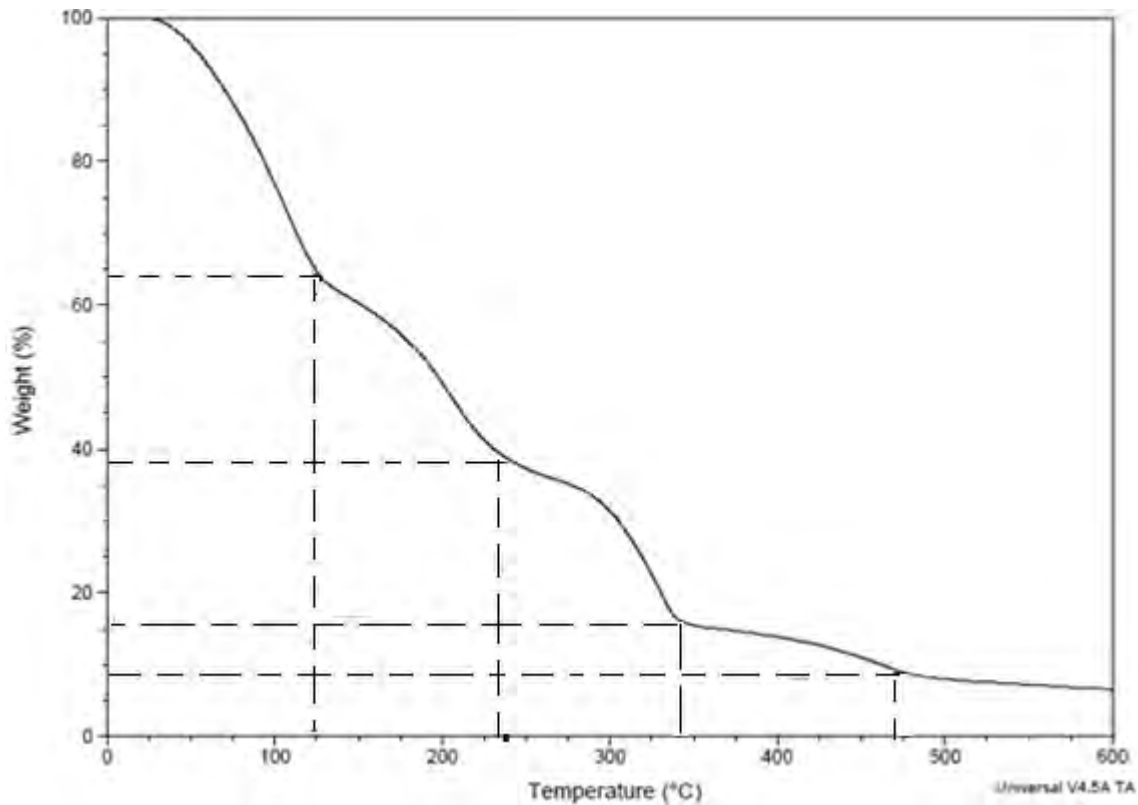


Figura 41. Análisis Termogravimétrico de la película Ter/2/20

En la figura 41, además de la zona del agua libre y agua ligada, las inflexiones características de este material se encuentran desde los 240°C que corresponden a la degradación de la película, aunque estas inflexiones inician aproximadamente a la misma temperatura que las películas anteriores, la degradación sucesiva se da a temperaturas más altas, lo que sugiere la estabilidad de la película con respecto a temperaturas más altas.

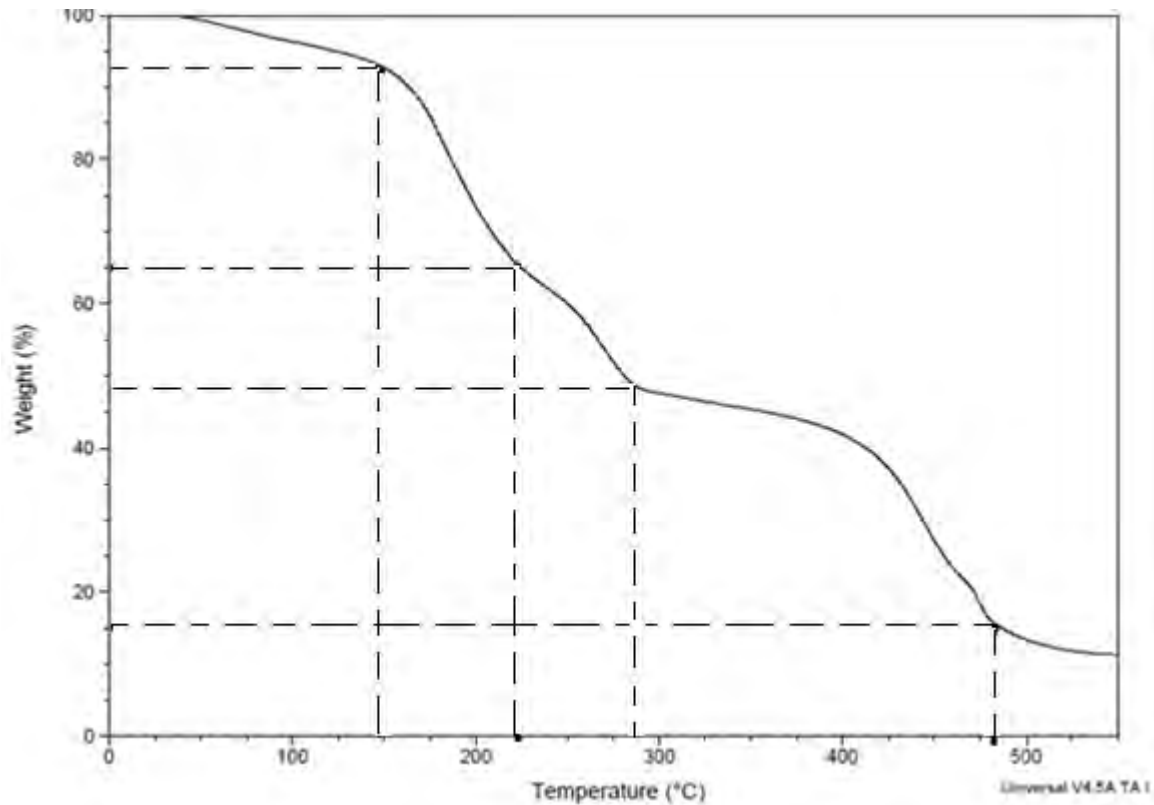


Figura 42. Análisis Termogravimétrico de la película Fur/3/10

Junto con la película Ter/2/20 y Oxo/2/20, el termograma de la figura 42, muestra las temperaturas de degradación más altas, en particular esta película muestra una degradación final a 490°C aproximadamente, lo cual nos indica su resistencia térmica, extrapolado a los usos prácticos de cada membrana, dependerá de la temperatura de degradación el uso en procesos térmicos a nivel experimental o industrial.

### 8.7 Calorimetría Diferencial de Barrido (CSD)

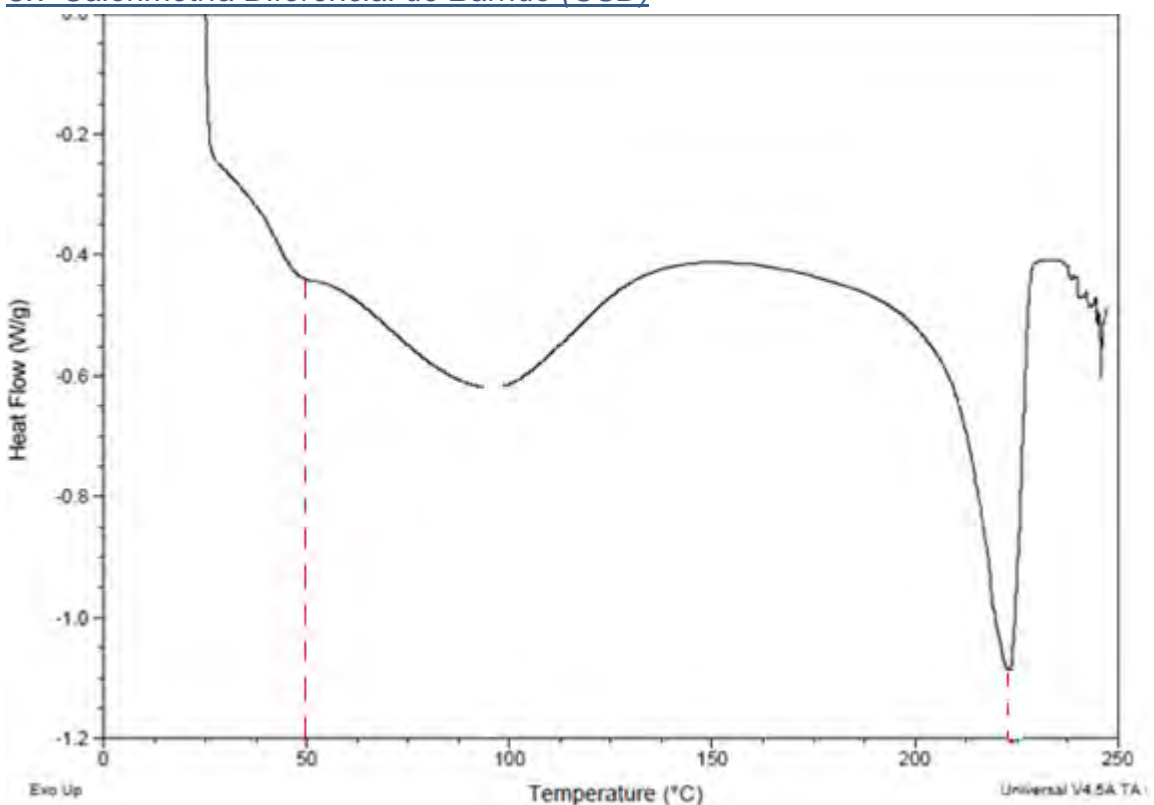


Figura 43. Calorimetría diferencial de barrido para la muestra de PVA sin reticular.

La calorimetría diferencial de barrido de cada película muestra la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) la cual nos indica el reacomodo del polímero como cadena (polímero amorfo) y su resistencia a la deformación con respecto a la temperatura aplicada en él.

De acuerdo a la figura 43 se puede observar a una temperatura de 50 °C la  $T_g$  de la membrana de PVA, tomando este punto como referencia, se espera que los sustituyentes (agente reticulante) en la cadena de PVA modifiquen este valor, el cual se espera sea más alto que el del PVA sin reticular.

La  $T_g$  reportado de PVA según la literatura es de 85°C, esta temperatura es más alta que la del material en estudio, esto puede deberse a que este se sometió a una esterificación y esto cambió las propiedades del material inicial (PVA), lo que modificó su  $T_g$

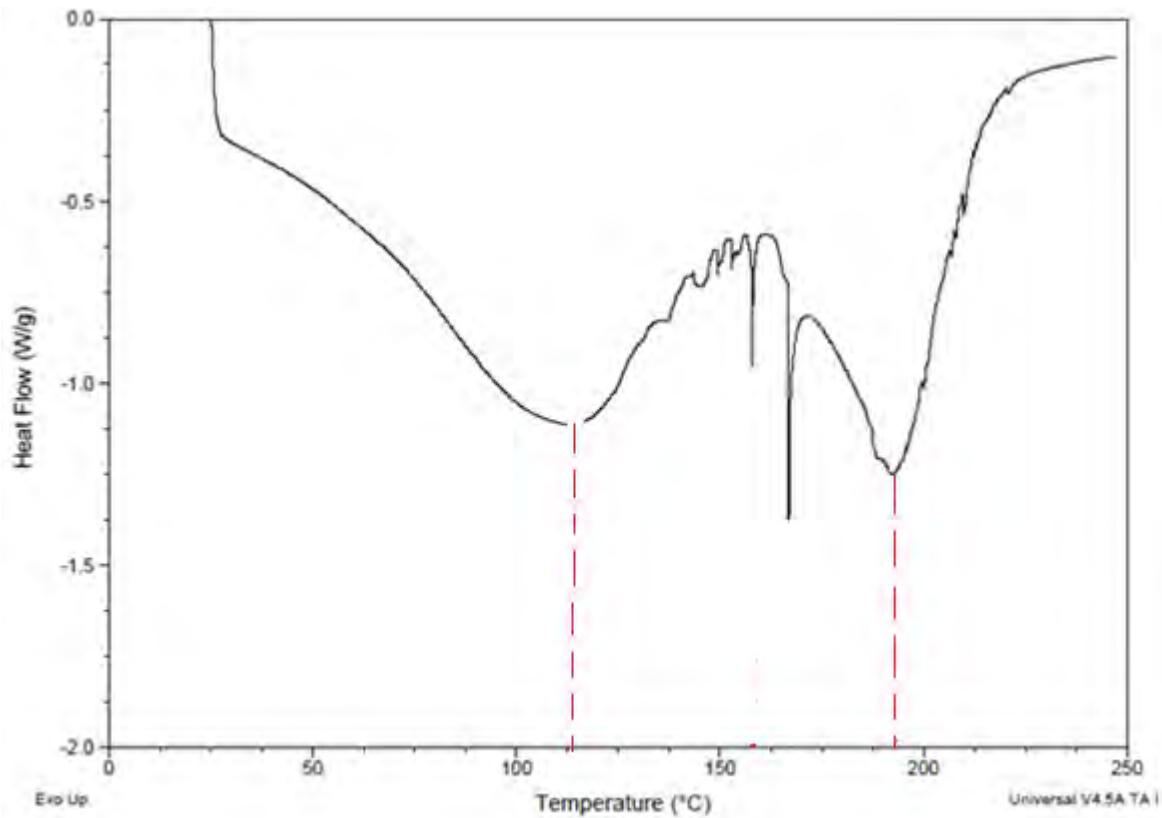


Figura 44. Calorimetría diferencial de barrido para la muestra Ter/2/20.

Según la figura 44 se observa una Tg mayor a 100°C, lo cual corresponde a lo esperado teóricamente, pues al haber un agente reticulante en la cadena principal de PVA, el movimiento molecular de la cadena es menor, haciendo que su Tg sea mayor. El segundo punto de inflexión marcado con líneas punteadas corresponde al punto de fusión del material fabricado, siendo este menor al de la membrana de PVA sin reticulante, esto puede deberse al grado de esterificación de esta película, así como también puede explicarse como la presencia de agente reticulante que no se incorporó a la macromolécula de PVA. La utilización de las películas según su Tg dependerá del proceso en que sea utilizada, evitando o alcanzando este valor según las características de flexibilidad que se requieran en el material.

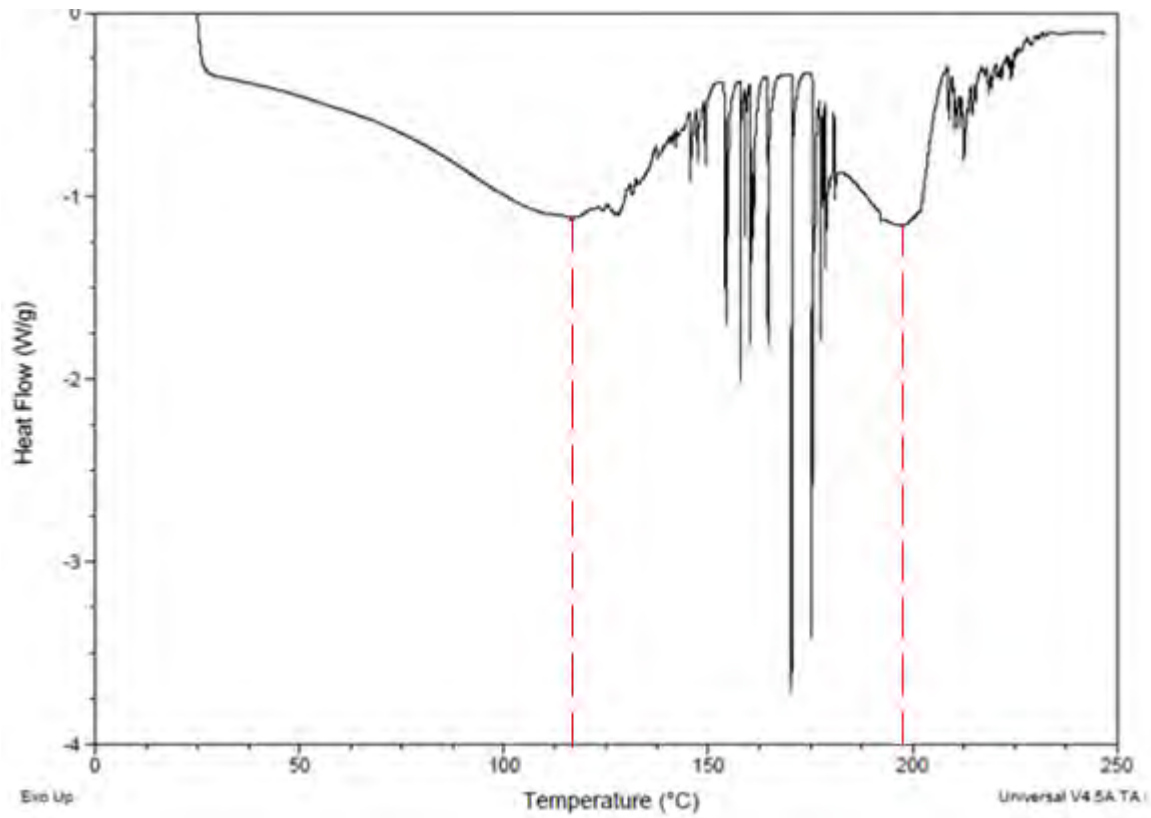


Figura 45. Calorimetría diferencial de barrido para la muestra Oxo/2/20.

La Tg correspondiente a la figura 45 es de 120°C, la cual nos indica la estabilidad térmica del material, junto con su termograma se puede observar la concordancia del resultado obtenido.



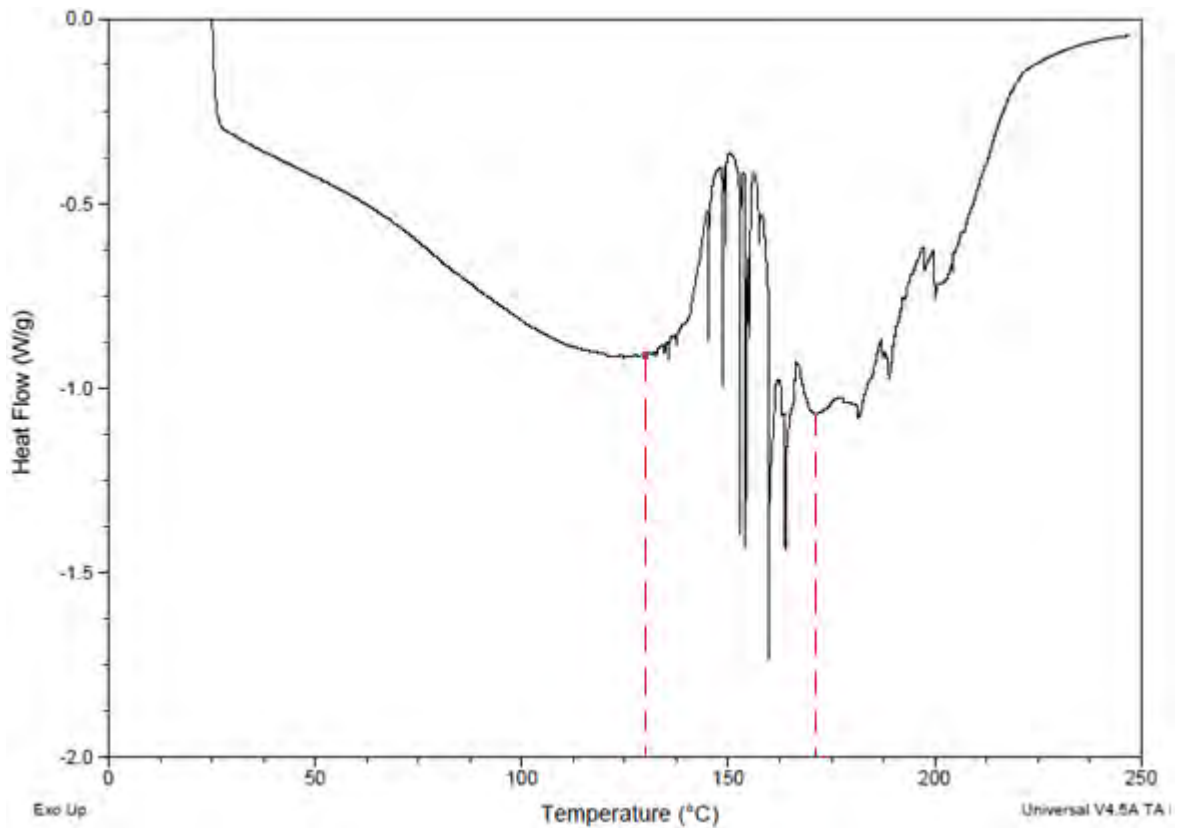


Figura 46. Calorimetría diferencial de barrido para la muestra Sulfo/1/20

La Tg de la figura anterior es la más alta en comparación con las demás películas, esto quiere decir que este material se puede utilizar en procesos térmicos con temperaturas superiores a 100°C, esto puede deberse al tipo de reticulación que tiene en la cadena, la cual no solo se ve beneficiada en su resistencia por los enlaces éster, sino también los grupos tioéster formados que contribuyen en su estabilidad de cadena.

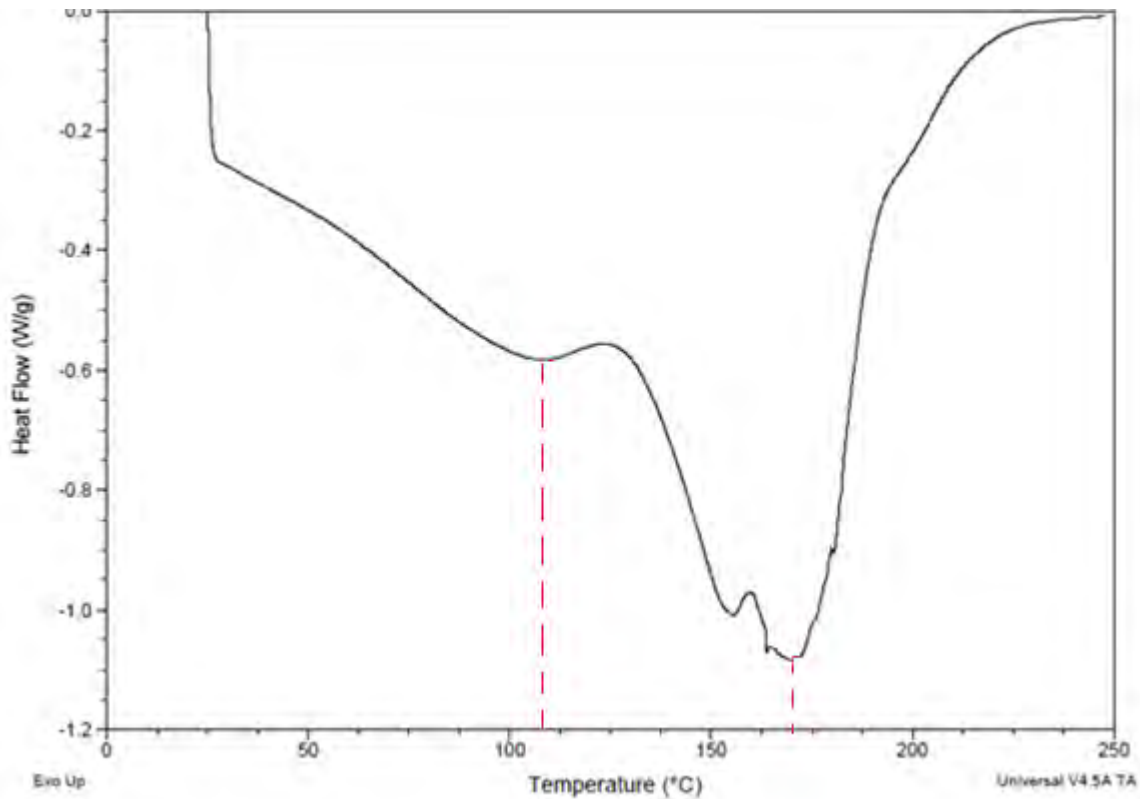


Figura 47. Calorimetría diferencial de barrido para la muestra Fur/3/10

La Tg de la figura 47 correspondiente a la muestra Fur/3/10 es superior a los 100°C como se esperaba, en específico en este material es necesaria una Tg superior a 100°C debido a su amplio campo de aplicación, expuesto en el apartado de antecedentes. Al contener un grupo furanodicarboxílico provee al material de diferentes cualidades para su utilización industrial.

Como se muestra en el apartado de antecedentes en el punto 5.7 este compuesto en forma de polímero puede utilizarse en la fabricación de botellas de bebidas y según las características del producto obtenido mediante la esterificación con PVA se puede utilizar para películas en recubrimientos de verduras y frutas para aumentar su vida de anaquel, aunque se tendría que probar previamente para la utilización del polímero para este propósito.

Se puede observar que en los diagramas de DSC para las películas que contienen algún agente reticulante, el punto de fusión es menor en comparación a la membrana de PVA sin reticular en todos los casos, esto sugiere que el material contiene agente reticulante que no se esterificó lo cual abate el punto de fusión del material.

Tabla 8. Resultados de DSC para las películas fabricadas

Muestra	Tg (°C)	Pf experimental (°C)	Pf del reticulante (°C)
PVA	85	225	120-180 (pf del PVA)
Ter/2/20	112	190	260
Oxo/2/20	115	195	329
Sulfo/1/20	130	172	
Fur/3/10	110	170	342

De acuerdo a la tabla 17, los valores de Tg de las películas que contienen algún agente reticulante son mayores al Tg reportado para el PVA, esto se debe a que la reticulación fue exitosa y por consecuencia el material soporta mayor temperatura al tener una red tridimensional más cerrada a comparación de la película de PVA sin reticulante.

En cuanto al punto de fusión, se puede observar que se abate debido a impurezas de ácidos dicarboxílicos sin reticular, en el caso de la película de PVA sin reticulante el valor de punto de fusión es muy parecido a lo reportado en la literatura.

### 8.8 Microscopia Electrónica de Barrido

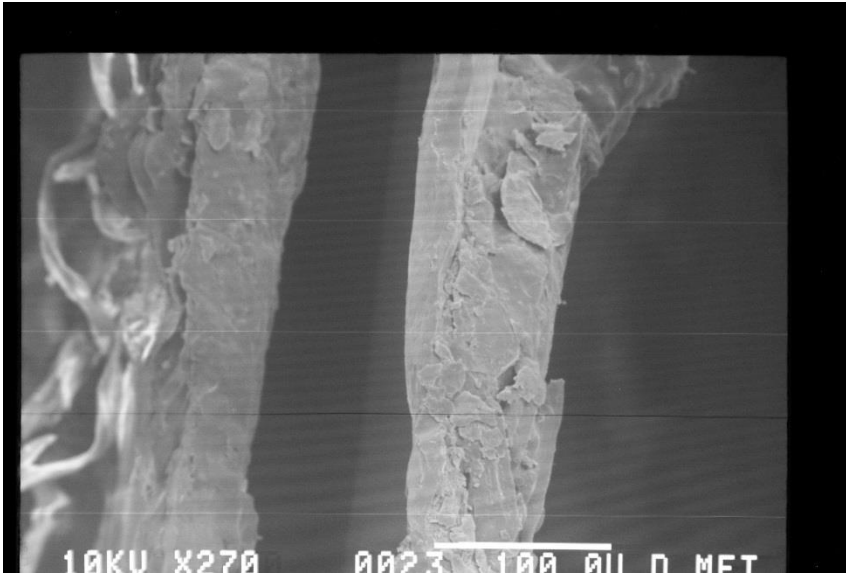


Figura 48. Imagen de membrana Oxo/2/20 a 270 ampliaciones por microscopía electrónica de barrido.

En la figura 48 se puede observar zonas fragmentadas, que se atribuyen al grado de reticulación de esta membrana, el cual fue el más bajo comparado con las muestras que contienen un agente reticulante en su formulación, esta imagen corresponde a lo observado macroscópicamente, pues la película Oxo/2/20 tenía zonas frágiles y poco flexibles, además de ser poco resistente al rompimiento.

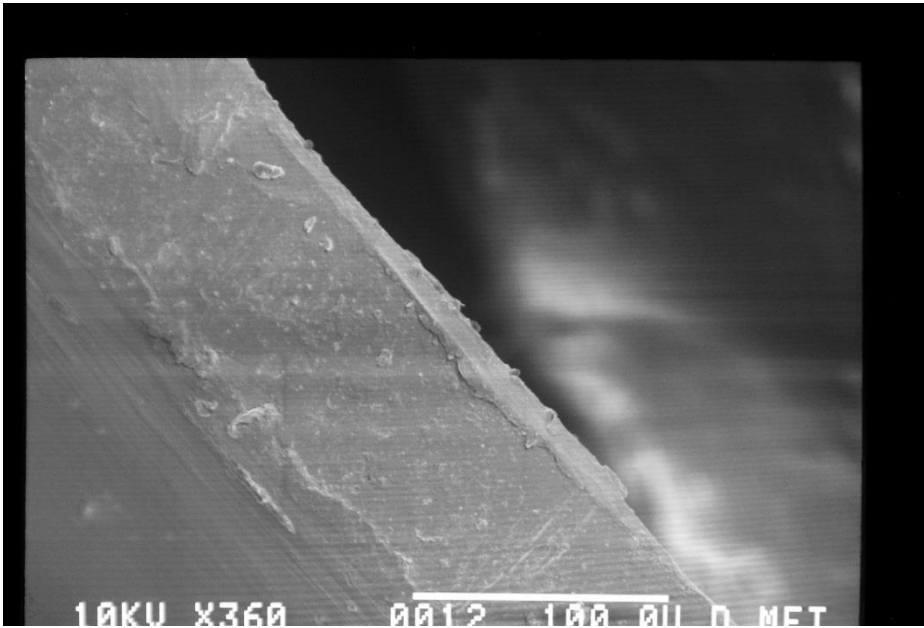


Figura 49. Imagen de membrana Sulfo/1/20 a 360 ampliaciones por microscopía electrónica de barrido



Figura 50. Imagen de membrana Ter/2/20 a 1000 ampliaciones por microscopía electrónica de barrido.

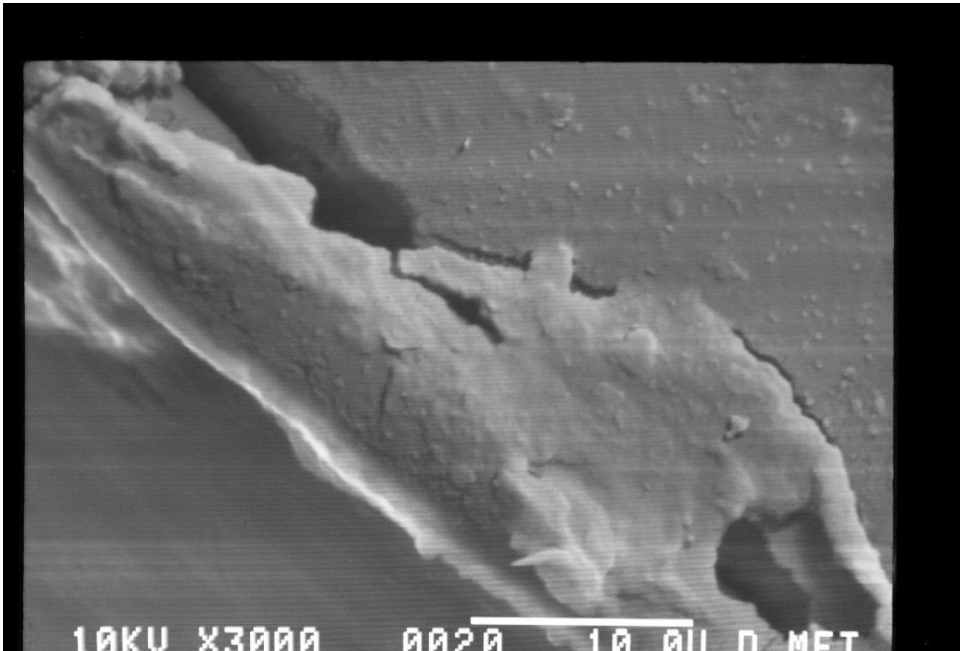


Figura 51. Imagen de membrana Fur/3/10 a 3000 ampliaciones por microscopía electrónica de barrido.

La uniformidad de las películas de las figuras 49, 50 y 51 es notoria comparada con la figura 52 que corresponde a la película de PVA sin reticular. Las películas no presentan pequeños relieves, y sus poros son prácticamente imperceptibles, lo cual se puede atribuir a los sustituyentes en la cadena principal de PVA, extrapolando a los resultados cualitativos, se puede observar que las cadenas más cerradas contribuyen a la resistencia y flexibilidad de las membranas, siendo la película de PVA sin reticular más frágil y menos resistente al rompimiento.

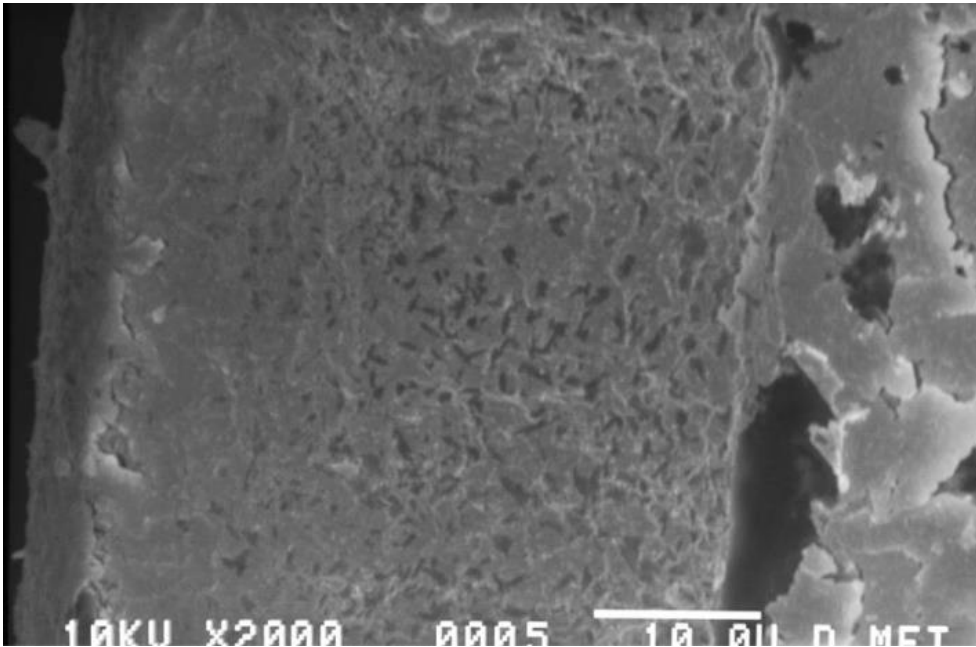


Figura 52. Imagen de membrana PVA sin agente reticulante a 2000 ampliaciones por microscopía electrónica de barrido.

La muestra de la figura 52 muestra características esperadas según el tipo de reticulación que sucede entre PVA sin un agente reticulante, la reacción obtenida en esta película corresponde a una eterificación, la cual aunque uniforme, muestra espacios vacíos más grandes comparados con las películas con agentes reticulantes.

## 9. Conclusiones

Las constantes de rapidez reportadas en la literatura (apéndice 1) son mucho menores en comparación con las constantes experimentales, por lo tanto la reacción utilizando microondas es mucho más rápida que por calentamiento convencional. Comparando estas constantes el mejor agente reticulante según los resultados de porcentaje de conversión y características cualitativas es el ácido-2, 5-furanodicarboxílico.

Tomando en cuenta los resultados cualitativos de solubilidad, las membranas que contenían un agente reticulante no se disolvieron en agua o DMSO, por lo tanto se reticularon correctamente.

El hinchamiento de la membrana dependerá del grado de reticulación que se alcance. Mientras menos hinchamiento exista más hidrofóbica será la membrana.

Las membranas reticuladas con ácidos dicarboxílicos aromáticos tienen temperaturas más altas de degradación comparadas con la membrana de PVA sin reticulante.

Las membranas reticuladas con ácidos dicarboxílicos aromáticos tienen una Tg mayor en comparación con la membrana de PVA sin agente reticulante, siendo esta menos resistente a la deformación por temperatura.

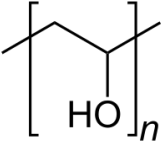
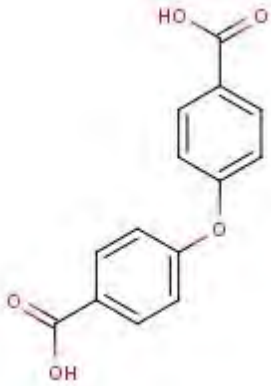
Las estructuras microscópicas de las membranas reticuladas con ácidos dicarboxílicos aromáticos son más compactas y con menos poros que la membrana de PVA sin reticular, estas características corresponden a la esterificación de la película.

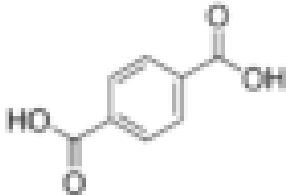
Los experimentos llevados a cabo se apegan a la mayoría de postulados de la química verde.

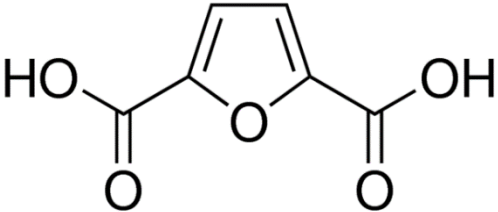


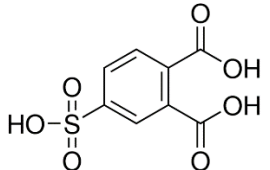
## 10. Fichas técnicas

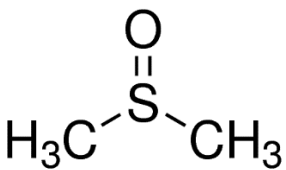
### 10.1. Fichas técnicas de reactivos utilizados

<p>Estructura química:</p>  <p>Nombre: PVA</p>	<p>Precio: \$389.00 por 5g</p>
<p>Propiedades y características físicas: Polvo blanco Formula lineal: HO(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>H pM por monómero: 30.03 punto de fusión: 120-180°C densidad: 1.5 g/cm<sup>3</sup> Uso en alimentos hasta 5g/Kg</p>	<p>CAS: 30525-89-4</p>
<p>Estructura química:</p>  <p>Nombre: acido-4,4'-oxobis(benzoico)</p>	<p>Precio: \$2057.00 por 100g</p>
<p>Propiedades y características físicas: Polvo blanco cristalino Pureza: 99.0% Formula lineal: O(C<sub>8</sub>H<sub>4</sub>CO<sub>2</sub>H)<sub>2</sub> Punto de fusión: 329°C pM: 258.23g/mol Manéjese con precaución</p>	<p>CAS: 2215-89-6</p>

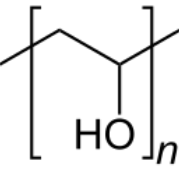
<p>Estructura química:</p>  <p>Nombre: ácido tereftálico</p>	<p>Precio: \$453.00 por 5g</p>
<p>Propiedades y características físicas:</p> <p>Formula lineal: C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>O<sub>4</sub>/C<sub>8</sub>H<sub>4</sub>(COOH)<sub>2</sub></p> <p>Pureza: 98.0%</p> <p>pM: 166.1g/mol</p> <p>punto de fusión: 260°C</p> <p>solubilidad en agua: 0.28g/100mL</p> <p>Uso en común en la fabricación de PET,</p>	<p>CAS. 100-21-0</p>

<p>Estructura química:</p>  <p>Nombre: acido-2,5-furandicarboxílico</p>	<p>Precio: \$3568 por 5g</p>
<p>Propiedades y características físicas:</p> <p>Polvo blanco</p> <p>Formula lineal: C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>O<sub>5</sub></p> <p>pM: 156.09 g/mol</p> <p>punto de fusión: 342°C</p> <p>densidad: 1.5 g/cm<sup>3</sup></p> <p>toxico a la salud, manéjese con precaución</p> <p>Metabolito común en el cuerpo humano.</p>	<p>CAS: 3238-40-2</p>

<p>Estructura química:</p>  <p>Nombre: acido-4-sulfoftálico 50% m/m en agua.</p>	<p>Precio: \$45.10 por 500mL</p>
<p>Propiedades y características físicas: Incoloro a naranja, inodoro Formula lineal: C8O7H6S pM: 246 g/mol densidad: 1.292 g/cm<sup>3</sup> toxico a la salud, manéjese con precaución</p>	<p>CAS: 89-08-7</p>

<p>Estructura química:</p>  <p>Nombre: Dimetil Sulfoxido (DMSO) <b>ACS reagent, ≥99.9%</b></p>	<p>Precio: \$64.30 por 1000mL</p>
<p>Propiedades y características físicas: Liquido incoloro aceitoso Formula lineal: C2H6O-S pM: 156.09 g/mol punto de ebullición: 189°C densidad: 2.7 g/cm<sup>3</sup> toxico a la salud, manéjese con precaución</p>	<p>CAS: 67-68-5</p>

10.2 Tabla de propiedades del PVA

<p>Poli(alcohol vinílico)</p> 	<p>Sigma Aldrich</p>	<p><math>M_w=89000-98000</math> g/mol</p> <p>Masa molar del monómero: 44 g/mol</p> <p>Tg: 85°C</p> <p>% hidrlisis: '99-100</p> <p>Punto de fusión: 200°C</p> <p>Densidad: 1.269 g/cm<sup>3</sup></p>
<p>Propiedad</p>	<p>Valores</p>	<p>Observaciones</p>
<p>Apariencia</p>	<p>Polvo granulado de color blanco o blanco marfil</p>	
<p>Gravedad especifica</p>	<p>1.27 – 1.31</p>	<p>Incrementa al aumentar su grado de cristalinidad</p>
<p>Tensión de ruptura, Mpa (98-99% de hidrolisis)</p>	<p>67-110</p>	<p>Incrementa al aumentar su grado de cristalinidad y su masa molecular.</p>
<p>Tensión de ruptura, MPa (87-88% de hidrolisis)</p>	<p>24-79</p>	<p>Decrece al incrementar su humedad. Incrementa al aumentar su masa molecular, decrece al incrementar su humedad.</p>
<p>Elongación, %</p>	<p>0-300</p>	<p>Incrementa al aumentar su humedad.</p>
<p>Coeficiente de expansión térmica, °C</p>	<p><math>(7-12) \times 10^{-8}</math></p>	

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

# 11. Referencias

- 1) Smith, J. M., *Ingeniería de la Cinética Química*, 3ª. Edición, México, Compañía Editorial Continental, 1991
- 2) Levespiel, O., *Chemical Reactor Engineering*, 3ª. Edición, New York, Wiley, 1998.
- 3) Odian, G., *Principles of Polymerization*, 4a ed., Wiley-Interscience, New York, 2004
- 4) Reyes García Liliana. “Preparación y caracterización de membranas de Poli(alcohol vinílico) (PVA) reticuladas con ácidos dicarboxílicos aromáticos” UNAM, Fac. de Química. (2015).
- 5) Noriega Valencia Mario Andres, *Remoción de alcohol en sistemas de fermentación alcohólica mediante pervaporación*, tesis master en ingeniería química, Facultad de Ingeniería y Arquitectura, Universidad Nacional de Colombia, mayo 2010.
- 6) Marten, F. L., “Vinyl alcohol Polymers” *Encyclopedia of Polymer Science and technology*, Vol. 17, 4<sup>th</sup> ed, Jhon Wiley and Sons, 2002.
- 7) J.J. Mulder, H.A. Thijs, y R.J. Gaymans, *Fracture of polypropylene: 1. The effect of molecular weight and temperature at low and high test speed*. *Polymer*, 39(22): p. 5467-5475 (1998)
- 8) J. Brandrup, Edmund H. Immergut, E. A. Grulke *Polymer Handbook*, 2 Volumes Set, 4th Edition, -New York, May 2003
- 9) David M. Pozar, *Microwave Engineering*, 4th Edition, November 2011.
- 10) (<http://www.ub.edu/talq/es/node/247>) consultado el 26-06-2016
- 11) <http://www.ugr.es/~quiorred/qverde/principios.htm/> consultado el 26-06-2016
- 12) S.K. Burgess, J.E. Leisen, B.E. Kraftschik, C.R. Mubarak, R.M. Kriegel, W.J. Koros: “Chain Mobility, Thermal, and Mechanical Properties of Poly(ethylene furanoate) Compared to Poly(ethylene terephthalate)”. *Macromolecules*, 2014, 47 (4), pp 1383–1391. Publication Date (Web): February 3, 2014.
- 13) [www.avantium.com](http://www.avantium.com) consultado el 29-07-2016
- 14) Álvarez Quintero R., *Formulación de un Recubrimiento Comestible para Frutas Cítricas, Estudio de su Impacto Mediante Aproximación Metabólica y Evaluación de la Calidad Pos cosecha*, Universidad de Antioquia, Tesis Doctoral, 2012.

- 15) 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. Print.
- 16) 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. Print.
- 17) K. Lang, S. Sourirajan, T. Matsuura, G. Chowdhury. "K. Lang, S. Sourirajan, T. Matsuura\*, G. Chowdhury". *Desalination* 104 (1996): 185-196. Print.
- 18) 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. Print.
- 19) Yavuz Salt, Yavuz Salt, Ayc-a Hasanog˘ 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. Print.
- 20) 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. Print.
- 21) Schott Hans, kinetics of swelling of polymers and their gells. *J. Pharm. Sci.* 81: 467-470 (1992).
- 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. Print.
- 23) 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. Print.
- 24) 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. Print.
- 25) Sunil Baran Kuila, Samit Kumar Ray. "Dehydration of dioxane by pervaporation using filled blendmembranes of polyvinyl alcohol and sodium alginate", *Carbohydrate Polymers* 101 (2014): 1154– 1165. Print.

- 26) 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. Print.
- 27) Martino María Belén, Massón Melania. "Revisión del proceso de pervaporación", *Universidad Tecnológica Nacional Facultad Regional Villa Maria*.
- 28) Brian Bolto, Thuy Tran, Manh Hoang, Zongli Xie. "Crosslinked poly (vinyl alcohol) membranes", *Progress in Polymer Science* 34 (2009): 969–981. Print.
- 29) González, R., González, V.M. y Casillas, S. N. "Hinchamiento de Polímeros Reticulados", *Memorias del VIII encuentro Nacional de la AMIDIQ* (1987).
- 30) S.K. Burgess, J.E. Leisen, B.E. Kraftschik, C.R. Mubarak, R.M. Kriegel, W.J. Koros: "Chain Mobility, Thermal, and Mechanical Properties of Poly(ethylene furanoate) Compared to Poly(ethylene terephthalate)". *Macromolecules*, 2014, 47 (4), pp 1383–1391. Publication Date (Web): February 3, 2014.
- 31) Yahya Banat, Ziad Abu, "A Technical and Economic Feasibility Study of Production of Polyethylene Terephthalate by Direct Esterification using Pervaporation" 1997
- 32) K Gupta, A Kufar, "Reaction Engineering of Step Growth Polymerization", Plenum Press, 1987.



## 12. Apéndice 1 Etapas de síntesis de esterificación para Polietilentereftalato

<i>Etapa</i>	<i>Reacción</i>	<i>K de rapidez (L/mol min)</i>
1	$EG+TPA \leftrightarrow tEG+tTPA+W$	1.17E-01
2	$EG+tTPA \leftrightarrow tEG+bTPA+W$	1.17E-01
3	$tEG+TPA \leftrightarrow bEG+tTPA+W$	1.17E-01
4	$tEG+tTPA+tEG \leftrightarrow bEG+tTPA+W$	1.17E-01
5	$tEG+tTPA+tEG \leftrightarrow bEG+tTPA+EG$	3.51E+02
6	$tEG+bTPA+tEG \leftrightarrow bEG+bTPA+EG$	3.51E+02
7	$2EG \leftrightarrow DEG+W$	5.31E-06
8	$Teg+tEG \leftrightarrow bDEG +W$	3.96E-03