



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**  
**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN INGENIERÍA**  
**QUÍMICA –POLÍMEROS**

Membranas de fibra hueca de polisulfona injertada vía UV con ácido tánico para reducir el estrés oxidativo en procesos de hemodiálisis.

TESIS  
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:  
MAESTRO EN INGENIERÍA

PRESENTA:  
ANDRÉS NORIEGA USI

TUTORES PRINCIPALES  
Dr. OCTAVIO MANERO BRITO  
Dr. ALFREDO MACIEL CERDA  
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

Ciudad Universitaria, Cd Mx, febrero 2019



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: Dr. Cruz Gómez Modesto Javier

Secretario: Dr. López Serrano Ramos Francisco

Vocal: Dr. Bucio Carrillo Emilio

1 er. Suplente: Dr. Rosas Aburto Alberto

2 d o. Suplente: Dr. Alfredo Maciel Cerda

Lugar o lugares donde se realizó la tesis: Instituto de investigaciones en Materiales

**TUTOR DE TESIS:**

Dr. OCTAVIO MANERO BRITO

---

**FIRMA**

Dr. ALFREDO MACIEL CERDA

---

**FIRMA**

(Segunda hoja)

# Contenido

Índice de figuras .....	7
Índice de tablas .....	9
Resumen.....	10
Estado del arte .....	10
Problemática actual .....	12
Objetivo general.....	12
Objetivos particulares .....	12
Hipótesis.....	13
Introducción .....	13
1.1 Membranas .....	13
1.1.1 Mecanismos de acción de membranas.....	14
1.1.2 Ensuciamiento de una membrana .....	15
1.1.3 Teoría de transporte en las membranas .....	16
1.2 Membranas poliméricas.....	19
1.2.1 Módulo de membranas.....	20
1.2.2 Membranas de fibra hueca .....	22
1.3 Materiales biológicos .....	24
1.3.1 Células .....	24
1.3.2 Matriz extracelular .....	25
1.3.3 Tejido.....	25
1.3.4 Sangre.....	26
1.4 Polisulfona .....	27
1.4.1 Polimerización .....	28
1.4.2 Propiedades Térmicas .....	29
1.4.3 Propiedades mecánicas.....	29
1.4.4 Solubilidad .....	30
1.4.5 Procesamiento .....	30
1.5 Antioxidante .....	31
1.5.1 Ácido Tánico .....	31
1.6 Fotoquímica.....	32
1.6.1 Fotoquímica.....	32

1.6.2	Partición (reacción de Norrish I) .....	33
1.6.3	Extracción de hidrógeno (reacción de Norrish II).....	34
1.7	Diseño experimental Taguchi .....	34
1.7.1	Minitab 17 Estadistical Software.....	35
2	Materiales y equipo.....	38
2.1	Injerto de ácido tánico a la polisulfona .....	38
2.2	Elaboración de fibras huecas.....	39
3	Desarrollo experimental.....	39
3.1	Caracterización de materia prima .....	39
3.1.1	Caracterización de un dializador de hemodiálisis .....	39
3.1.2	Caracterización de ácido tánico y benzofenona .....	39
3.1.3	Caracterización de la Polisulfona (PSu) .....	40
3.2	Injerto de ácido tánico con radiación UV .....	40
3.2.1	Injerto de ácido tánico con radiación UV .....	40
3.2.2	Obtención de parámetros óptimos .....	41
3.3	Métodos de caracterización del injerto .....	43
3.3.1	FTIR.....	43
3.3.2	Angulo de contacto. ....	43
3.3.3	Reactividad .....	43
3.4	Elaboración de membranas de fibras huecas .....	44
3.4.1	Pruebas de solubilidad. ....	44
3.4.2	Elaboración de membranas de fibras huecas .....	44
3.4.3	Comprobación de morfología por SEM.....	46
4	Resultados experimentales .....	47
4.1	Caracterización de un dializador comercial .....	47
4.1.1	Caracterización de un dializador de hemodiálisis .....	47
4.1.2	Caracterización de ácido tánico .....	49
4.1.3	Caracterización de la Polisulfona (PSu) .....	49
4.2	Injerto con ácido tánico.....	52
4.2.1	Injerto de ácido tánico con radiación UV .....	52
4.2.2	Obtención de parámetros óptimos .....	53
4.3	Métodos de caracterización del injerto .....	57

4.3.1 FTIR.....	57
4.3.2 Angulo de contacto .....	58
4.3.3 Reactividad.....	60
4.4 Elaboración de membranas de fibra huecas.....	61
4.4.1 Pruebas de solubilidad .....	61
4.4.2 Elaboración de membranas de fibras huecas .....	61
4.4.3 Comprobación de morfología por SEM.....	63
4.4.3.1 Efecto de la temperatura .....	63
4.4.3.2 Efecto de la distancia .....	64
4.4.3.3 Porosidad interna.....	68
Conclusiones .....	69
Conclusiones particulares .....	69
Anexo A .....	72
Titulación de peróxido de hidrógeno .....	72
Desarrollo experimental.....	72
Resultados .....	73
Anexo B .....	74
Diseño mecánico.....	74

## Índice de Figuras

Figura 1. Principio básico del funcionamiento de una membrana .....	14
Figura 2: tipos de ensuciamiento de una membrana. ....	16
Figura 3: Diagrama de cambio de fuerza impulsora a través de una membrana. ....	18
Figura 4:Uso de membranas de acuerdo con su tamaño de poro.....	19
Figura 5: a) membrana simétrica    b) membrana asimétrica .....	20
Figura 6: esquema del módulo de membranas tubulares .....	20
Figura 7: esquema del módulo de membranas de fibra hueca .....	21
Figura 8: esquema del módulo de membranas de fibra hueca .....	21
Figura 9: esquema del módulo de membranas de fibra hueca .....	22
Figura 10:esquema de un hilador .....	23
Figura 11: Esquema de un equipo de fabricación de fibras huecas.....	24
Figura 12: Unidades repetitivas de las Polisulfonas a) bisfenol A polisulfona    b) poliéter sulofona c) polifenil sulfona .....	28
Figura 13: Reacción de síntesis de PSO .....	28
Figura 14:estructura del ácido tánico .....	32
Figura 15: diagrama de Jablonski: una molécula en el estado electrónico base $S_0$ , que absorbe energía y alcanza el estado excitado $S_x$ . Del estado $S_x$ , a través de un cambio en el spin del electrón, la molécula llega al estado de excitación $T_1$ . Las flechas curvadas indican la transición no radioactiva del estado $S_0$ al $T_1$ .....	33
Figura 16: mecanismo de la reacción de Norris I para una molécula de acetona .....	34
Figura 17: mecanismo de la reacción de Norris II para una molécula de benzofenona y un polímero. .....	34
Figura 18: tabla de respuesta de los promedios de cada factor y su diferencia ( $\Delta$ ) en un diseño experimental. ....	36
Figura 19: gráfica de efectos principales de un diseño experimental.....	37
Figura 20: gráfica de interacciones para un diseño experimental.....	38
Figura 21: películas de polisulfona .....	43
Figura 22: Configuración de las bombas de inyección de la solución polimérica y de agua.....	45
Figura 23:Fotografía del dializador: cartucho empacado(a), 2 tapas(b) y 2 empaques(c). La cuadrícula mide 5mm por lado. ....	47
Figura 24: a) corte transversal de una fibra hueva comercial.    b) porosidad interna de la fibra ....	48
Figura 25: superficie de una fibra hueva comercial. ....	48
Figura 26: Espectro de FTIR del ácido tánico .....	49
Figura 27: Análisis termogravimétrico de una muestra de 6.45 mg de polisulfona en atmosfera de aire. ....	50
Figura 28: Análisis termogravimétrico de una muestra de 10.22 mg de polisulfona en atmosfera de $N_2$ .....	51
Figura 29: Análisis de calorimetría diferencial de barrido de una muestra de polisulfona con una rampa de calentamiento de $5^\circ C/min$ .....	52



Figura 30: Resultados del diseño experimental Taguchi.....	54
Figura 31: Gráfico de efectos principales para la señal de ruido del diseño experimental. ....	55
Figura 32: Gráfico de efectos principales para el promedio del diseño experimental. ....	56
Figura 33: Gráfico de interacción de factores para el injerto .....	56
Figura 34: Comparación de FTIR entre una película injertada de PSu y una película sin injertar.....	57
Figura 35: Izquierda: Foto de una gota de agua sobre una película de PS. Derecha: Ajuste del programa ImageJ a la gota de agua .....	58
Figura 36: Izquierda: Foto de una gota de n-octano sobre una película de PS. Derecha: Ajuste del programa ImageJ a la gota de n-octano.....	59
Figura 37: Izquierda: Foto de una gota de agua sobre una película de PS injertada. Derecha: Ajuste del programa ImageJ a la gota de agua .....	59
Figura 38: Izquierda: Foto de una gota de n-octano sobre una película de PSu injertada Derecha: Ajuste del programa ImageJ a la gota de n-octano.....	60
Figura 39: Fibra de PSu obtenida con una rapidez de inyección del polímero de 1 ml/hr una rapidez de inyección del agua de 1.5 ml/hr .....	62
Figura 40: Fibra de PSu obtenida con una rapidez de inyección del polímero de 2 ml/hr una rapidez de inyección del agua de 2.5 ml/hr .....	62
Figura 41: Fibra de PSu obtenida con una rapidez de inyección del polímero de 7 ml/hr una rapidez de inyección del agua de 6 ml/hr .....	62
Figura 42: Tapón de polímero ocasionado por la falta de empuje del agua.....	63
<i>Figura 43: Comparación de la superficie de una membrana con un baño coagulante a diferentes temperaturas.....</i>	<i>64</i>
Figura 44: Membrana obtenida a 4.5 ml/hr para el polímero, 6 ml/hr para el agua, 0.5cm de distancia y una concentración de 30% m/m y temperatura del no solvente de 0°C.....	65
Figura 45: Membrana obtenida a 4.5 ml/hr para el polímero, 6 ml/hr para el agua, 1 cm de distancia y una concentración de 30% m/m y temperatura del no solvente de 0°C.....	66
Figura 46: Membrana obtenida a 5 ml/hr para el polímero, 6 ml/hr para el agua, 0.5cm de distancia y una concentración de 30% m/ m y temperatura del no solvente de 0°C.....	67
Figura 47: Porosidad interna de una membrana de polisulfona. ....	68
Figura 48: Reacción de oxido reducción del ion oxalato con permanganato .....	72
Figura 49: Reacción de oxido reducción entre el peróxido de hidrógeno con permanganato.....	73

## Índice de tablas

Tabla 1: Tamaño de los principales solutos encontrados en la sangre.....	27
Tabla 2: Morfología de las células sanguíneas .....	27
Tabla 3: Propiedades físicas de polisulfonas comerciales.....	29
Tabla 4: Propiedades mecánicas de polisulfonas comerciales .....	30
Tabla 5: Procesabilidad de la polisulfona .....	31
Tabla 6: Concentraciones de ácido tánico y benzofenona en varios disolventes para el injerto por radiación UV .....	40
Tabla 7: Variación de parámetros para el injerto de ácido tánico.....	41
Tabla 8: Cálculo de las diluciones para las disolución de benzofenona .....	42
Tabla 9 Aarreglo de viales con diferentes concnetraciones de AT y Bf .....	42
Tabla 10: Masa de ácido tánico colocada en cada muestra.....	42
Tabla 11: Valores de las variables a considerar en la elaboración de fibras huecas.....	46
Tabla 12: Porcentaje de injerto en una película de PSu variando los solventes e iniciadores. ....	52
Tabla 13: Diseño experimental Taguchi para obtener los parámetros óptimos de reacción .....	53
Tabla 14: Comparación de energía superficial entre una película de PSu y una película de PSu injertada .....	60
Tabla 15: Titulación de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> con una película de PSu y una película de PSu injertada.....	60
Tabla 16: Concentración máxima de PSu en cada disolvente.....	61
Tabla 17: Concentración de Permanganato de potasio en función de la masa de oxalato de sodio	73
Tabla 18: Concentración de peróxido de hidrógeno en función de la concentración de permanganato de potasio .....	73

## Resumen.

Los pacientes con enfermedades renales que son sometidos a procesos de hemodiálisis presentan un incremento en el estrés oxidativo durante el tratamiento. El objetivo de este trabajo es obtener una membrana de fibra hueca para los procesos de hemodiálisis hecha de polisulfona injertada por radiación ultravioleta con ácido tánico que tenga la capacidad para combatir el estrés oxidativo en procesos de hemodiálisis. Se obtuvieron los parámetros óptimos para obtener la mayor cantidad de injerto y se compró mediante microscopía electrónica de barrido la morfología de las membranas.

## Estado del arte

Las membranas de hemodiálisis fueron creadas por primera vez a partir de la necesidad de remover urea de la sangre, enfermedad causada cuando los riñones no son capaces de filtrar de forma natural toxinas del cuerpo. Esta enfermedad se conoce como insuficiencia renal. A lo largo del tiempo se han buscado alternativas de polímeros que tengan buenas propiedades de filtración, buena resistencia mecánica y que sean biocompatibles con el cuerpo humano. Hoy en día las membranas de hemodiálisis se pueden clasificar en 2 tipos: celulósicas y sintéticas.

Las membranas celulósicas fueron las primeras en ser utilizadas, y fueron creadas a partir de modificar la celulosa para formar acetato de celulosa. Existen 2 subclases importantes dentro de las membranas celulósicas; las membranas de celulosa regenerada y las membranas de celulosa modificada.

Las membranas sintéticas son, hoy en día, el tipo de membrana más utilizada en hemodiálisis gracias a sus excelentes propiedades mecánicas y su alta calidad en el tratamiento de la insuficiencia renal. En esta categoría encontramos membranas de polímeros tales como polisulfona, polietersulfona, poliamidas y policarbonato.

Las primeras membranas de hemodiálisis eran membranas de hojas planas, por lo que se requerían equipo de gran tamaño para albergar una membrana lo suficientemente grande como para poder tener un flujo adecuado en la filtración. Sin embargo con el desarrollo de la ciencia de materiales, se encontraron nuevos métodos para sintetizar membranas, los cuales, permiten tener membranas con configuraciones pequeñas manteniendo áreas superficiales grandes.

Las membranas de fibras huecas son una de las formas más comunes de síntesis de membranas en hemodiálisis y el método de inversión de fases es el método más utilizado para formar fibras huecas. Los primeros trabajos que se reportan datan de 1977 donde H. Strathmann y K. Kock presentaron uno de los primeros artículos sobre la formación por inversión de fase en el trabajo "The formation mechanism of phase inversion membranes".<sup>1</sup>

A partir de este punto se han generado diferentes variantes para estudiar estas membranas.

La primera y más importante es para conseguir nuevos materiales que sean más selectivos. Muchos trabajos se han realizado con respecto a caracterizar la morfología y cómo esta afecta los procesos de separación. Por último, se ha investigado cómo la posición de las fibras puede optimizar los gradientes difusivos, teniendo como consecuencia una mejor separación de los componentes de interés.

Con respecto a la síntesis de materiales, podemos clasificar las investigaciones en 2 grupos. El primero es sintetizar membranas con nuevos materiales, tal es el caso del trabajo de Qinglei Zhang y colaboradores<sup>2</sup> que sintetizaron una fibra hueca de poli(fluoruro de vinilidieno) (PVDF) preparadas por una separación de fases sin disolvente. En dicho trabajo de investigación se midieron parámetros tales como ancho de la pared de la fibra, el tamaño y morfología del poro, propiedades mecánicas y permeabilidad del material para utilizarse como un sustituto de la polisulfona.

El segundo grupo de trabajos va enfocado a modificar la superficie de la fibra hueca de polisulfona con diferentes materiales para mejorar el desempeño general del proceso de separación o agregar alguna propiedad fisicoquímica que sea benéfica durante la separación. Por dar unos ejemplos de estos trabajos, Muhammad<sup>3</sup> y colaboradores incorporaron ácido cítrico a una membrana de polisulfona para prevenir el taponamiento de los poros de la pared de la membrana.

Filiz YasarMahlicli y colaboradores<sup>4,5</sup> evaluaron 2 metodologías para injertar la enzima superóxido dismutasa para reducir el estrés oxidativo inducido en el proceso de hemodiálisis.

Para intentar hacer un proceso de hemodiálisis libre de heparina, Mohamed S. y colaboradores<sup>6</sup> injertaron heparina y vitamina E a las membranas de un dializador comercial y la probaron en un ensayo con 32 pacientes voluntarios.

Un método sencillo para injertar una sustancia química en la superficie de una membrana es a través de luz UV, tal como lo explica R. Bongiovanni y colaboradores en el trabajo "*UV-Grafting. A powerful tool for cellulose surface modification*". Sin embargo, este método se puede utilizar fácilmente en otros polímeros, tal como demostró Maryam Homayoonfal y colaboradores<sup>8</sup>, quienes injertaron ácido acrílico a una membrana de polisulfona para el tratamiento de aguas duras.

Otro tipo de modificación a la superficie la propuso el equipo de Tao Xiang<sup>9</sup> donde funcionalizaron la superficie de una membrana con grupos hidroxilo, amino y carboxilos con el fin de aumentar la compatibilidad con la sangre.

Con respecto a la caracterización tenemos trabajos tales como el de Arnold P Broek<sup>10</sup> y colaboradores quienes propusieron una metodología para obtener la distribución de tamaños de poro y su relación con el rendimiento de las membranas.

También se han diseñado experimentos para estudiar la transferencia de masa a través las fibras huecas. Tal es el caso de Toshiyuki Kanamori y su equipo<sup>11</sup> quienes crearon una metodología para estudiar la transferencia de masa de un solvente por difusión sobre una fibra hueca.

Por último, en los trabajos enfocados a optimizar el proceso de separación de las fibras, encontramos trabajos como el de Mohammed Zarrebini<sup>12</sup> y colaboradores quienes desarrollaron una técnica de inyección de alta presión para membranas de fibra hueca a base de polisulfona.

Dentro de este último grupo también encontramos trabajos referentes a la modificación de los dializadores para mejorar la difusión, por ejemplo, Andrew Davenport<sup>13</sup> realizó un estudio para conocer como el diseño de dializador afecta tanto el precio del producto final, como el tiempo de tratamiento en los pacientes.

Con estos antecedentes en mente, este trabajo está dirigido a la modificación de una membrana de polisulfona con un agente antioxidante que disminuya la degeneración ocasionada por el estrés oxidativo y que al mismo tiempo mejore la hidrofobicidad de la superficie para prevenir el ensuciamiento de la misma.

## **Problemática actual**

En México existen alrededor de 8 millones de personas con insuficiencia renal de los cuales entre 100 mil y 150 mil de estos enfermos requieren tratamiento de hemodiálisis, el cual puede llegar a costar hasta 250 mil pesos anuales. Esto en parte por el alto costo de las membranas de hemodiálisis, ya que están hechas a base de polisulfonas (un polímero de especialidad química de alto precio).

## **Objetivo general**

Obtener una membrana de fibra hueca, por el proceso de inversión de fases, con una porosidad adecuada para los procesos de hemodiálisis hecha de polisulfona injertada por radiación ultravioleta con ácido tánico, con capacidad para reducir el estrés oxidativo en procesos de hemodiálisis.

## **Objetivos particulares**

1. Diseñar y fabricar un equipo de inversión de fases para la formación de las fibras huecas mediante la coagulación de la solución polimérica en un no disolvente.
2. Injertar ácido tánico por ultravioleta en una matriz de polisulfona a diferentes concentraciones de iniciador, ácido tánico, tiempo de reacción y distancia de irradiación.
3. Confirmar la reacción de injerto mediante FTIR, NMR, energía superficial y su reactividad.

4. Caracterizar la morfología de las fibras huecas en función de la concentración del polímero, rapidez de inyección, distancia del hilador al baño coagulante y temperatura del no disolvente.

## Hipótesis

1. Se puede diseñar y fabricar un equipo de inversión de fases que permita la formación de las fibras huecas mediante la coagulación de la solución polimérica en un no disolvente.
2. Existen unas condiciones óptimas de concentraciones de iniciador, ácido tánico, tiempo de reacción y distancia de irradiación para Injertar ácido tánico por ultravioleta en una matriz
3. Es posible confirmar la reacción de injerto mediante FTIR, , energía superficial y su reactividad.
4. La concentración del polímero, rapidez de inyección, distancia del hilador al baño coagulante y temperatura del no disolvente impacta directamente la morfología de las membranas

## Introducción

### 1.1 Membranas

La palabra membrana viene del latín *membrana*, que significa *piel delgada*. Un proceso de separación por membranas se puede describir como un proceso físico semejante a la filtración convencional, cuya diferencia radica en el tamaño de partículas. Los procesos por membranas se utilizan para separar partículas muy pequeñas, moléculas o inclusive átomos.

Un proceso de separación por membranas consta de una corriente de alimentación con una composición de por lo menos 2 componentes, que al pasar por un medio poroso denominado membrana se dividen en un flujo retenido (fr) y un flujo permeado (fp). En la Figura 1 se muestra un esquema de separación ideal para una membrana.

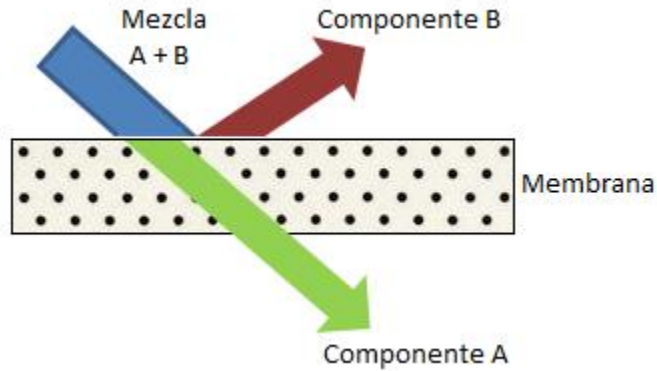


Figura 1. Principio básico del funcionamiento de una membrana

Es importante destacar que una separación completa es muy difícil de lograr, ya que en el flujo retenido también se encuentra una pequeña cantidad del componente que se desea separar, que no tuvo tiempo de pasar a través de la membrana debido al arrastre del flujo rechazado por la membrana. Así mismo se pueden encontrar ciertas partículas no deseadas en el flujo permeado que lograron pasar a través de la membrana.<sup>14</sup>

### 1.1.1 Mecanismos de acción de membranas

En la gran mayoría de las membranas, el mecanismo de remoción se da por exclusión de tamaño y está caracterizado con un parámetro llamado “nominal rate” o tasa nominal. La tasa nominal está definida como el peso molecular de corte, es decir, la molécula más pequeña que tiene un 90% de rechazo. Otro mecanismo consiste en interacciones electrostáticas entre las corriente de alimentación y la membrana. Es importante destacar que estos 2 mecanismos son exclusivamente físicos.

Por otro lado, también puede ocurrir reacción química de algunos elementos de las membranas con componentes de la corriente de alimentación. Se le conocen como membranas reactivas y, aunado a la reacción, también presentan los pasos físicos de separación.

Una forma de evaluar los procesos de separación con membranas es a través de la eficiencia y de la productividad. La productividad está definida como la rapidez de transferencia de un componente a través de la membrana, también se le conoce como flux permeado y está expresada generalmente en  $kg/m^2s$  o bien en  $kmol/m^2s$ . En términos generales, la rapidez de transporte del componente  $i$  es directamente proporcional a la diferencia entre la concentración de la corriente de alimentación y la concentración en la corriente permeada. Para más de un componente el flux total está dado por:

$$J_{total} = \sum_{i=1}^n J_i \quad \dots (1.1)$$

Donde  $J_{total}$  es el flux total y  $J_i$  es el flux del componente  $i$ . Sin embargo, en procesos líquidos es común que se refiera a la productividad como la cantidad de producto permeado o el producto de

interés; la manera más sencilla de medirlo es a través del volumen permeado por unidad de membrana en función del tiempo ( $[m^3 / m^2 s]$  o simplemente  $[m/s]$ )

La eficiencia  $\eta$  está definida simplemente como:

$$\eta = 1 - \frac{C_e - C_s}{C_e} \quad \dots (1.2)$$

Donde  $C_e$  y  $C_s$  son las concentraciones de entrada y de salida del componente  $i$ .

Para las membranas cuya fuerza impulsora sea la diferencia de presión entre la corriente de alimentación y el flujo permeado, podemos calcular un parámetro de suma importancia llamado presión transmembrana. Su cálculo depende del tipo de la membrana, pero se puede aproximar a un promedio entre las presiones de entrada y salida, como se muestra en la siguiente ecuación:

$$P_{tm} = \frac{(P_a - P_p)_{entrada} + (P_a - P_p)_{salida}}{2} \quad \dots (1.3)$$

### 1.1.2 Ensuciamiento de una membrana

El ensuciamiento se define como el proceso por el cual disminuye la productividad y la eficiencia de una membrana, debido al depósito de partículas suspendidas o disueltas en su superficie. Este proceso disminuye el área porosa dando como resultado un menor flujo permeado<sup>15</sup>.

El ensuciamiento es la mayor limitante en los procesos de separación por membranas; los principales factores se enlistan a continuación:

- Naturaleza y concentración del disolvente y solutos
- Tamaño de poro de la membrana
- Propiedades superficiales de la membrana
- Hidrodinámica de la membrana
- Reacción química
- Crecimiento de organismos en la membrana

Como se muestra en la Figura 2, se han identificado 4 mecanismos de ensuciamiento para una membrana,

1. Bloqueo completo de poro
2. Bloqueo interno de poro
3. Bloqueo parcial del poro
4. "cake filtration"



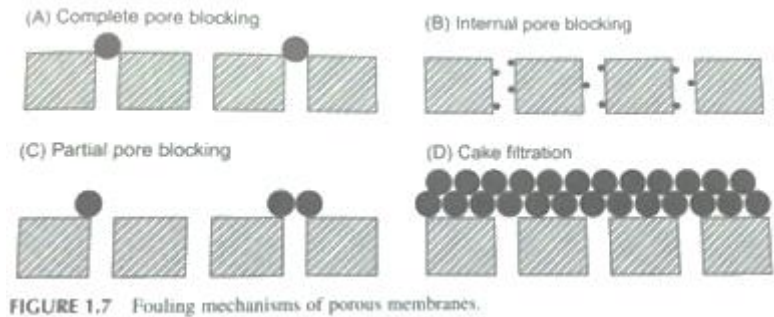


Figura 2: tipos de ensuciamiento de una membrana.

1.1.3 Teoría de transporte en las membranas

Existen 2 modelos que intentan describir los mecanismos de permeación a través de una membrana. El primero es modelo de solución-difusión y establece que el permeado se disuelve en la membrana y se difunde a lo largo de ésta por un gradiente de concentración. Los componentes son separados debido a la diferencia de solubilidad de cada componente en la membrana y por la diferencia en la rapidez de difusión entre los componentes<sup>16</sup>.

La difusión es el proceso por el cual la materia es transportada de un punto del sistema a otro, debido a una diferencia de concentración. Este fenómeno fue descrito por Fick en 1855 y estableció una ley que lleva su nombre.

$$J_i = -D_{ai} \frac{dc_i}{dx} \dots (1.4)$$

Donde  $-D_{ai}$  es el coeficiente de difusividad del componente i en el componente a y  $\frac{dc_i}{dx}$  es el gradiente de concentración entre 2 puntos. Cabe resaltar que el signo negativo corrige la dirección del transporte de materia.

El segundo modelo es el de flujo a través de un poro, el cual postula que el permeado es transportado por un flujo convectivo resultado de una diferencia de presión a lo largo de pequeños poros. La separación ocurre cuando un componente es excluido (filtrado) por los poros mientras que lo demás componentes son permeados a través de éste.

En este modelo se utiliza la ley de Darcy (flujo de fluidos por medios porosos) que puede ser escrita como:

$$J_i = k' c_i \frac{dp}{dx} \dots (1.5)$$

Donde  $\frac{dp}{dx}$  es el gradiente de presión entre los extremos del poro,  $c_i$  es la concentración de la especie i en el medio y  $k'$  es un coeficiente que refleja la naturaleza de la membrana.

Si bien es común encontrar estos 2 fenómenos como eventos separados, es importante tomar en cuenta que la fuerza principal encargada del transporte de materia es la diferencia de potencial químico:

$$J_i = -L \frac{d\mu_i}{dx} \quad \dots (1.6)$$

Donde  $-L$  es un coeficiente (no necesariamente constante) de proporcionalidad y  $\frac{d\mu_i}{dx}$  es la diferencia de potencial químico. Tanto la diferencia de concentración como la diferencia de presión se pueden expresar a través de la definición de potencial químico, de la siguiente forma:

$$d\mu_i = RT d \ln(\gamma_i n_i) + v_i dp \quad \dots (1.7)$$

Donde  $n_i$  es la fracción mol,  $\gamma_i$  es el coeficiente de actividad,  $p$  es la presión y  $v_i$  es el volumen molar. Si bien el volumen molar de los líquidos no cambia, si integramos la ecuación 1.7 nos queda:

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln(\gamma_i n_i) + v_i(p - p_i^\circ) \quad \dots (1.8)$$

Sin embargo, hay ciertas suposiciones que se necesitan hacer. La primera es que el fluido en ambos lados de la membrana está en equilibrio con el fluido en la interfase. Esto asegura que el gradiente de potencial químico a lo largo de la membrana es continuo. Otra implicación de esta suposición es que la rapidez de adsorción y desorción son mucho mayor que la difusión del compuesto. Esta suposición se ha comprobado en la mayoría de los procesos de separación en donde no ocurra reacción química.

La segunda suposición concierne a los gradientes de presión y concentración en la membrana. Para el caso de la presión, esta debe ser constante a lo largo de toda la membrana y deberá ser el valor más alto. Esto significa que el potencial químico a lo largo de la membrana varía únicamente por la diferencia de la concentración.

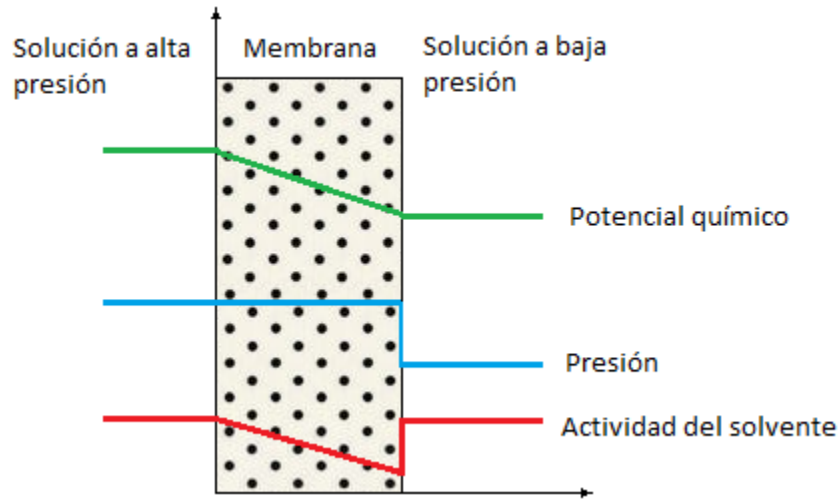


Figura 3: Diagrama de cambio de fuerza impulsora a través de una membrana.

Bajo esta suposición, la diferencia de presión es igual a cero, combinando las ecuaciones 1.6 y 1.7

$$J_i = -\frac{RTL}{n_i} \frac{dn_i}{dx} \quad \dots (1.8)$$

La ecuación 1.8 presenta un gradiente en función de la fracción mol del componente  $i$ , lo cual es poco práctico. Al cambiar la fracción mol por la concentración del componente  $i$ , se tiene:

$$c_i = m_i \rho n_i \quad \dots (1.9)$$

Donde  $m_i$  es el peso molecular del componente  $i$ ,  $\rho$  es la densidad molar, de esta forma obtenemos:

$$J_i = -\frac{RTL}{c_i} \frac{dc_i}{dx} \quad \dots (1.10)$$

La ecuación 1.10 tiene la misma forma que la ecuación 1.4 (ley de Fick) por lo que podemos sustituir  $RTL/c_i$  por el coeficiente de difusión  $D_{ai}$  definido anteriormente, y se obtiene:

$$J_i = -D_{ai} \frac{dc_i}{dx} \quad \dots (1.11)$$

Si se integra a lo largo de la membrana de espesor  $m$  desde 0 hasta  $m$ , resulta:

$$J_i = \frac{D_{ai}(c_{i_0} - c_{i_m})}{l} \quad \dots (1.12)$$

## 1.2 Membranas poliméricas

Hoy en día, las membranas poliméricas son utilizadas ampliamente en una gran variedad de aplicaciones industriales. Este resultado se debe principalmente a 2 factores: los nuevos materiales para su síntesis y el control de su estructura.

Los materiales y la estructura interna de las membranas dependen del uso industrial para el cual se necesiten. Dependiendo de su tamaño se pueden clasificar procesos de Microfiltración (0.1-5 $\mu$ m, 1-10 bar), ultrafiltración (1-100 nm, 1-10 bar), nanofiltración (0.5-10 nm, 10-30 bar) y osmosis inversa (<0.5 nm, 35-100 bar)<sup>3</sup>. En la Figura 4 se puede observar su clasificación de acuerdo con su estructura interna, su morfología y aplicación.

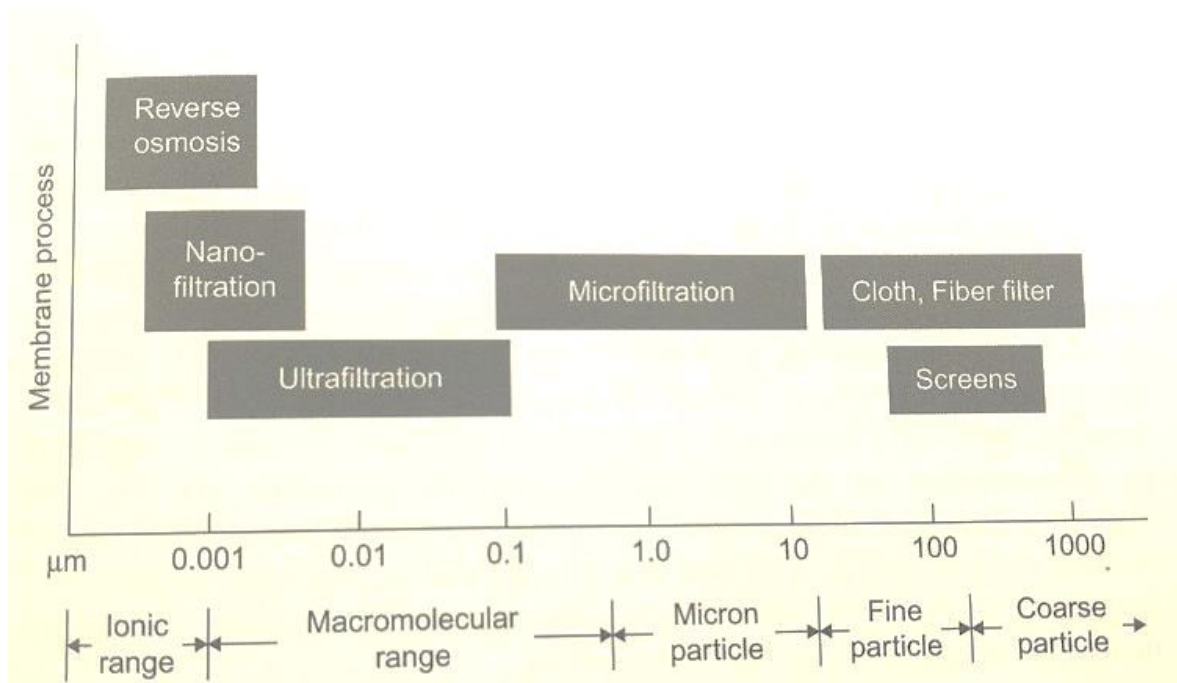


Figura 4: Uso de membranas de acuerdo con su tamaño de poro

Las membranas pueden tener una estructura simétrica (isotrópica) o asimétrica (anisotrópica). Las membranas isotrópicas tienen una estructura uniforme a lo largo de todo el espesor de la pared mientras que las membranas anisotrópicas tienen un gradiente en su estructura. Tal como se muestra en la Figura 4.

En comparación con las membranas simétricas cuya capacidad de separación está determinada a lo largo de toda su estructura, la capacidad de separación de las membranas asimétricas está definida por la subcapa que tenga el menor tamaño de poro.

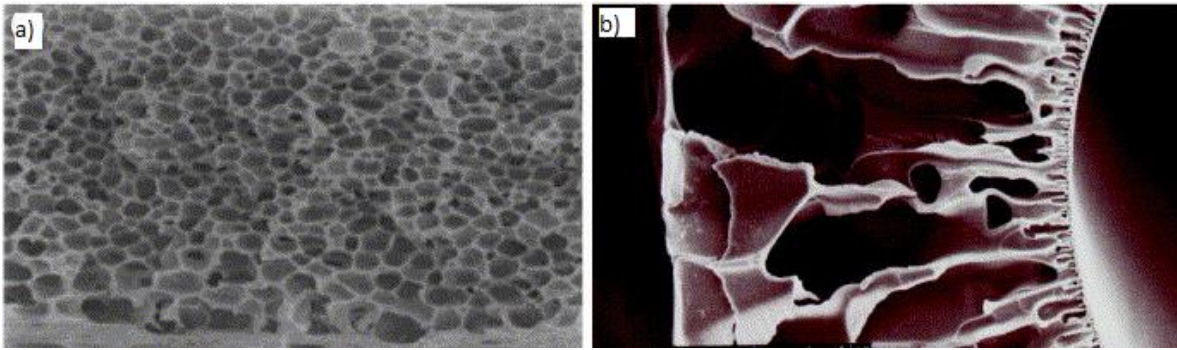


Figura 5: a) membrana simétrica b) membrana asimétrica

Para obtener membranas poliméricas, el método más utilizado es la inversión de fases. A continuación, se enlistan con una breve descripción las técnicas utilizadas en este método<sup>17</sup>.

- Enfriamiento de una solución polimérica
- Precipitación por evaporación de solvente
- Adición de un no-solvente
- Precipitación desde la fase vapor
- Precipitación por evaporación controlada o inversión de fases en seco

A su vez existen varias configuraciones en las que se ensamblan las membranas, a esto se lo conoce como módulo.

### 1.2.1 Módulo de membranas

El módulo de las membranas es la manera en la que se colocan o empaican en algún tipo de dispositivo para facilitar su manejo. Existen 4 tipos principales de módulos<sup>15</sup>:

1. **Tubular:** Están compuesto de un gran número de cilindros o tubos en un arreglo de tubo-coraza. Las dimensiones de los cilindros varían entre los 5 y 25 mm de diámetro y entre 0.6 y 6m el largo. Debido a su gran diámetro, las membranas tubulares pueden separar corrientes con macropartículas con facilidad, además se pueden limpiar fácilmente de forma mecánica o química. Sin embargo, necesitan una gran capacidad de bombeo (con Re mayores a 10,000) y es el módulo que presenta la menor relación área/volumen

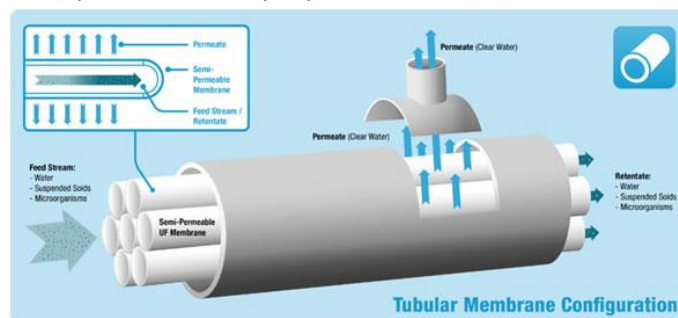


Figura 6: esquema del módulo de membranas tubulares

2. *Fibras huecas*: el concepto es el mismo que el módulo tubular, pero a una escala mucho menor. El diámetro de estas membranas puede ser tan pequeño como 0.05mm para membranas de osmosis inversa y generalmente no pasan los 3mm. Su largo varía entre 18 y 120 cm. Estas generalmente se empaican en cartuchos con una gran cantidad de fibras huecas y se sellan por ambos lados del cartucho con resinas epóxicas. Su diferencia de tamaño hace que sus condiciones de operación sean bastante diferentes que el módulo tubular. El flujo dentro de las membranas se recomienda que sea laminar. Son las que presentan la mayor relación área/volumen y tienen un volumen retenido mucho menor. Además, debido a su resistencia mecánica, son fáciles de limpiar, sin embargo, puede bloquearse fácilmente con partículas grandes.

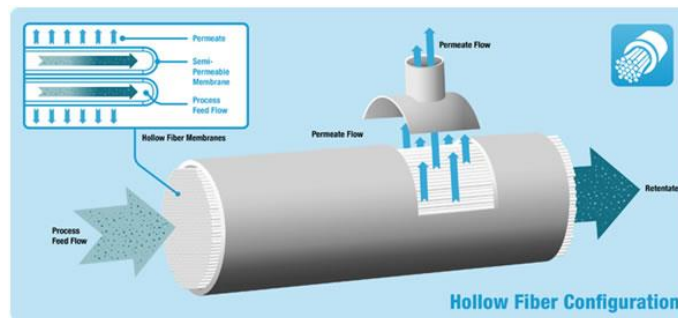


Figura 7: esquema del módulo de membranas de fibra hueca

3. *Hojas planas*: se coloca una membrana plana selectiva encima de un plato, entre estos 2 se coloca un material muy poroso no selectivo que funciona como medio para transportar la corriente permeada. Se puede repetir este procedimiento para tener varias capas de membranas, cada una con una diferente selectividad.

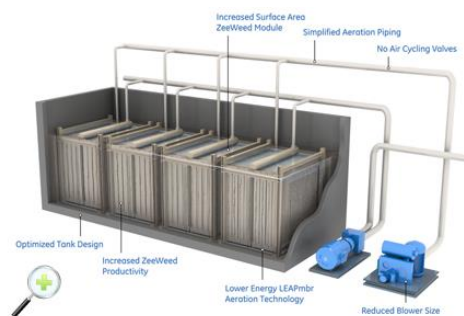


Figura 8: esquema del módulo de membranas de fibra hueca

4. *Enrollado en espiral*: son similares a las hojas planas. Se enrollan dos membranas de hoja plana separadas por una malla hueca, se pegan 4 de los 3 extremos formando una especie de tubo hueco. Se colocan separadores en el centro del "rollo" y al final. Este arreglo se opera en condiciones de turbulencia (debido a los separadores) y presenta una gran caída

de presión. Tiene una buena relación área/volumen; sin embargo partículas grandes pueden tapar la malla hueca, y pueden bloquear toda la membrana.

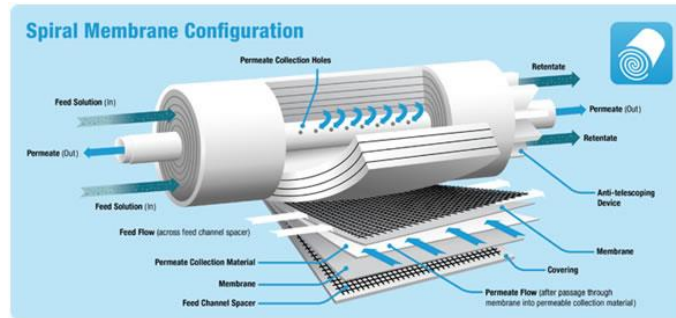


Figura 9: esquema del módulo de membranas de fibra hueca

### 1.2.2 Membranas de fibra hueca

Las membranas de fibras huecas son de alto interés comercial con un gran campo de aplicaciones por ejemplo en bioseparación, purificación de agua, tratamiento de corrientes residuales e inclusive separación de gases. Las membranas de fibra hueca están jugando un papel muy importante en el campo de separación y purificación de compuestos, gracias a su alta selectividad, grandes áreas de transferencia y coeficientes de transferencia de masa altos.

Para obtener fibras huecas por el método de inversión de fases se induce una separación de una solución polimérica termodinámicamente estable a un estado termodinámicamente inestable. Un cambio en la temperatura, presión o composición que dé como resultado la disminución de la energía libre de mezcla de la solución tiene el potencial para iniciar el proceso de separación de fases.<sup>16</sup>

Para esto se realiza una solución polimérica y se vacía a través de un hilador en un no disolvente, para generar la coagulación de la solución polimérica. La coagulación de polímero se define con el proceso de precipitación de un polímero de forma controlada.

Durante el proceso de vaciado existen 2 no disolventes, el primero es el flujo interno del coagulante que forma el hueco en la fibra y el segundo es el baño en donde cae la solución para formar la membrana porosa. En la Figura 10 se muestra de forma esquemática la geometría de un hilador.

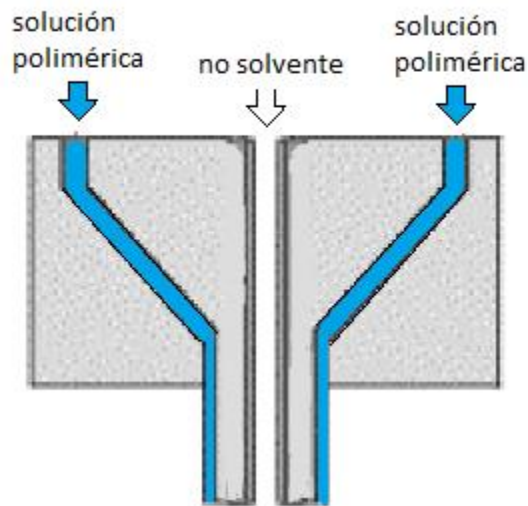


Figura 10:esquema de un hilador

Ambos líquidos son bombeados con bombas de flujo continuo y de alta precisión a través del hilador hacia el baño coagulante. La distancia que recorre la solución antes de entrar al baño coagulante permite la evaporación del disolvente formando una capa densa (no porosa) en la superficie. El espesor de esta capa depende de la distancia entre el hilador y el baño coagulante, la volatilidad del disolvente y de la temperatura de la disolución.

Una vez que la solución polimérica entra al baño coagulante, el solvente es desplazado por el no solvente; este proceso ocasiona que la fibra se coagule y adopte la morfología final. A lo largo del baño se estira la fibra naciente para disminuir aún más su diámetro.

Por último, la fibra es colectada y secada. Mientras la fibra es colectada, esta se adelgaza debido a una fuerza en dirección paralela a la fibra (ocasionada por el colector) la cual determina su diámetro final. Dependiendo del uso de la fibra, ésta puede pasar por otros tratamientos, ya sea para modificar su estructura o para modificar la hidrofobicidad a través de un tratamiento superficial. En la Figura 11 se muestra el esquema de un equipo de fabricación de fibras huecas.

Los parámetros de esta técnica se pueden clasificar en 2 grupos: el primero son los parámetros que dependen de las condiciones de operación del equipo, mientras que el segundo depende de las propiedades fisicoquímicas de la solución y del agente coagulante.

Los parámetros de operación del equipo son los siguientes:

- Rapidez de inyección de ambos fluidos: determina la cantidad de polímeros de la membrana, la rapidez de corte impacta en el alineamiento de las macromoléculas, y con ello modifica la cristalinidad del polímero.
- Geometría del hilador: impacta el diámetro interno y externo de la fibra.
- Distancia entre hilador y el baño coagulante: determina la porosidad en la superficie de la membrana



- Tiempo de residencia de la fibra en el baño coagulante: determina la estructura interna de la fibra.
- Rapidez de colección de las fibras: impacta el diámetro final de la fibra, así como en la cristalinidad final de la misma.
- Tiempo de secado: deja la fibra en condiciones necesarias para su uso.
- Temperatura de los fluidos: impactan en la morfología de la membrana, en la volatilidad del solvente y en la rapidez de transporte del solvente.

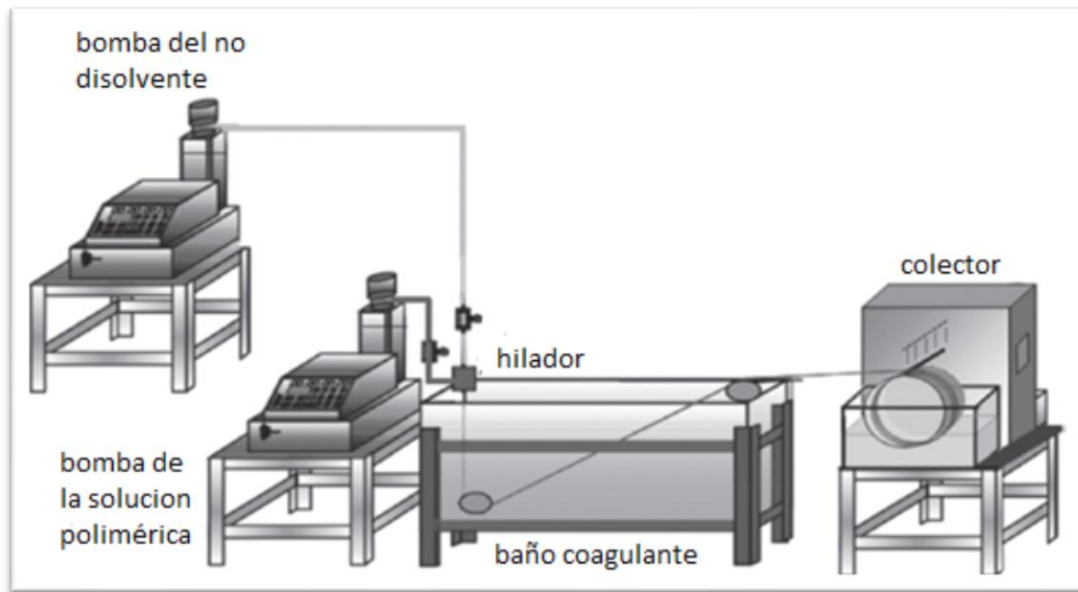


Figura 11: Esquema de un equipo de fabricación de fibras huecas

Los parámetros dependiendo de la solución son los que siguen:

- Viscosidad de la solución polimérica
- Volatilidad del solvente
- Tensión superficial de la solución polimérica
- Afinidad del solvente-no solvente<sup>18</sup>

### 1.3 Materiales biológicos

Los materiales biológicos se constituyen de dos componentes principales: células y matriz extracelular<sup>19</sup>

#### 1.3.1 Células

Son la unidad estructural y fundamental de los tejidos y órganos. Los tres organelos principales de una célula eucarionte son: la membrana celular, el citoplasma y el núcleo.

- La membrana celular está formada por una bicapa fosfolípida con proteínas adheridas, tienen la función de receptores para moléculas específicas, sitios de anclaje, canales para la transferencia de varias sustancias, entre otras.
- El citoplasma es un fluido que contiene el citoesqueleto y los (otros) organelos.
  - El citoesqueleto es una red de proteínas que se extienden lo largo del citoplasma. Este le da estructura a la célula, determina su forma y organización. Es el responsable del transporte interno de la célula. Las 3 proteínas estructurales que lo forman son:
    1. Microfilamentos o filamentos de actina (5 a 9 nm de diámetro).
    2. Filamentos intermediarios 10 nm de diámetro).
    3. Microtúbulos, compuestos de tubulina (25 nm de diámetro)
  - ⊖ Los distintos organelos tienen diferentes funciones específicas.
- El núcleo es donde se almacena el material genético de la célula que codifica la información que condiciona la estructura y la función de la célula y el organismo.

### *1.3.2 Matriz extracelular*

Consiste en proteínas tales como colágeno, elastina, fibronectina y agua. El colágeno es la proteína más abundante del cuerpo. Es la responsable de la dureza de la matriz celular. La elastina es la proteína más químicamente estable. Juntas dan la estructura de un tejido desde el punto de vista mecánico.

Sus principales funciones son el servir como andamio activo donde las células se puedan adherir y emigrar, servir como punto de anclaje a otras moléculas (por ejemplo, los factores de crecimiento o inhibidores), proveer un ambiente acuoso para la difusión de nutrientes entre células y mantener la forma del tejido.

### *1.3.3 Tejido*

Un tejido es un grupo de células que realizan una función similar. Existen 4 tipos básicos de tejidos en el cuerpo humano:

1. Epitelial: es un tejido formado por capas de células que recubre la superficie del organismo (piel), así como las cavidades y superficie de órganos internos (ej. vasos sanguíneos y paredes de los alveolos).
2. Conectivo: son tejidos cuya principal función es la de dar sostén, continuidad y organización a la estructura del organismo, con una gran cantidad de matriz extracelular,

con la excepción de la sangre que no tiene matriz extracelular. Una clasificación simple de este tipo de tejidos es:

- Hueso (Tejido óseo)
  - Tejido conectivo laxo
  - Tejido fibroso conectivo
  - Cartílago (Tejido cartilaginoso)
  - Sangre
  - Tejido adiposo
3. Tejido muscular: es una forma contraíble de tejido que da movimiento al cuerpo. Existen 3 tipos:
- Cardíaco
  - Esquelético (voluntario)
  - Liso (involuntario)
4. Nervioso: compuesto principalmente de neuronas, tiene la función de la comunicar entre si las partes del cuerpo a través de impulsos eléctricos, almacenar y procesar la información y tomar de decisiones.

#### *1.3.4 Sangre*

La sangre es un tejido que realiza 4 funciones principales:

- Transporte de nutrientes y oxígeno en el cuerpo.
- Regulación del equilibrio químico.
- Defensa de cuerpos extraños a través del sistema inmune.
- Cerrar heridas ocasionadas en otros órganos

La sangre está conformada por 55 % de plasma y 45% de células y derivados.

El plasma sanguíneo está compuesto por 92% de agua y 8% de las proteínas albumina, fibrinógeno y globulina, lipoproteínas y otras sustancias tales como grasa, glucosa, vitaminas, hormonas, oxígeno, dióxido de carbono, urea entre otros. En la Tabla 1 se muestran los tamaños de los principales solutos que se encuentran en el plasma sanguíneo.

Tabla 1:: Tamaño de los principales solutos encontrados en la sangre

Clasificación	Peso Molecular (Dalton)
Moléculas pequeñas <ul style="list-style-type: none"> <li>• Urea (60 Da)</li> <li>• Creatinina (113 Da)</li> <li>• Fosfato (134 Da)</li> </ul>	Menores a 500
Moléculas medianas <ul style="list-style-type: none"> <li>• Vitamina B12 (1355 Da)</li> <li>• Inulina (5200 Da)</li> <li>• Endotoxina (1000 a 15000 Da)</li> <li>• B2M (11,818 Da)</li> </ul>	Entre 500 y 15,000
Moléculas grandes <ul style="list-style-type: none"> <li>• Mioglobina (17000 Da)</li> <li>• EPO (30000 Da)</li> <li>• Albumina (66000 Da)</li> <li>• Transferrina (90000 Da)</li> </ul>	Mayores a 15,000

Las células que están presentes en el plasma sanguíneo son los eritrocitos, las plaquetas o trombocitos y los leucocitos. De estas, los eritrocitos y los trombocitos carecen de núcleo mientras que los leucocitos son células eucariontes en el sentido estricto. Además, los leucocitos se pueden clasificar en 5 tipos: Neutrófilos, Eosinófilos, Basófilos, Linfocitos y Monocitos.

En una persona sana, 1  $\mu$ l de sangre contienen alrededor de 5 millones de eritrocitos, 300 mil plaquetas y 7 mil leucocitos. Sus morfologías y sus diámetros se presentan en la Tabla 2.<sup>20</sup>

Tabla 2: Morfología de las células sanguíneas

Nombre	Morfología	Diámetro promedio
Eritrocitos	Redondos	7.5 $\mu$ m
Trombocitos	Forma de gajo	3 $\mu$ m
Neutrófilos	Célula con un núcleo dividido en 3 a 6 partes	12 a 15 $\mu$ m
Eosinófilos	Célula con un núcleo con 2 lóbulos grandes unidos por cromatina	12 a 15 $\mu$ m
Basófilos	Célula con un núcleo con 2 o 3 lóbulos que se pueden presentar en forma de "S"	12 a 15 $\mu$ m
Linfocitos	Núcleo redondo o con una escotadura, sin núcleo presente.	7 $\mu$ m
Monocitos	Núcleo en forma de riñón o herradura	12 a 18 $\mu$ m

## 1.4 Polisulfona

Las polisulfonas son una familia de polímeros caracterizada por tener el grupo sulfona enlazado a 2 bencenos. Es una familia de polímeros amorfos, termoplásticos que se pueden procesar

fácilmente. De esta familia de polímeros los más comunes son el bisfenol A polisulfona, el poliéter sulfona y el polifenil sulfona, los cuales llevan su nombre a partir de los monómeros utilizados en la polimerización. Constan de las unidades repetitivas que se muestra a continuación:

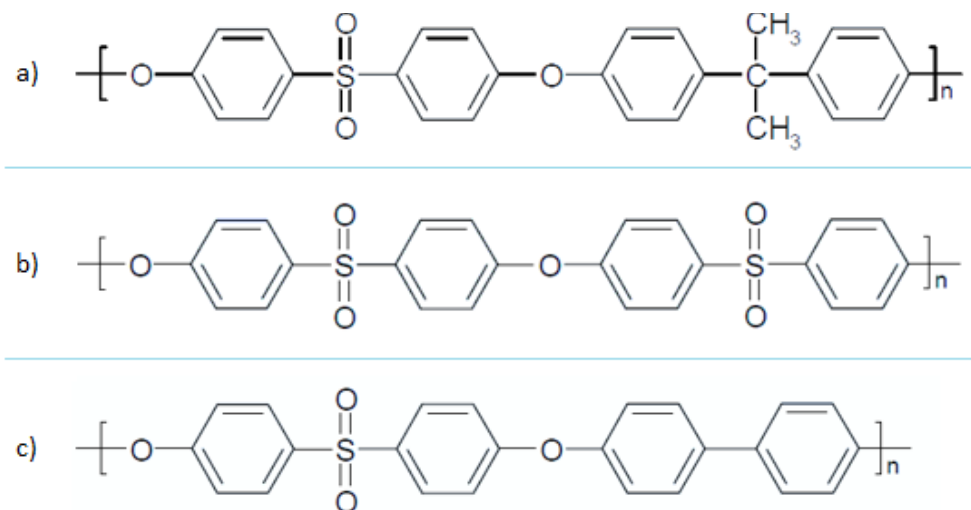


Figura 12: Unidades repetitivas de las Polisulfonas  
a) bisfenol A polisulfona    b) poliéter sulofona    c) polifenil sulfona

Sus cadenas son rígidas principalmente por el relativamente inflexible enlace entre el grupo SO<sub>2</sub> y los bencenos, así como la dureza de los éteres. Estos grupos también le proporcionan una alta resistencia térmica y química, característica de estos polímeros.

En este trabajo se utilizó el bisfenol A polisulfona, por lo que a continuación se usara PSu para referirse a este polímero en específico.

Sus propiedades físicas de muestran en la Tabla 3<sup>21</sup>.

#### 1.4.1 Polimerización

El bisfenol A polisulfona se produce a través de una reacción de sustitución nucleofílica aromática entre la sal disódica del bisfenol A, formada in situ a partir del bisfenol A, y el 4-4'-diclorodifenilsulfona en un medio polar aprótico. A este mecanismo también se le conoce como síntesis de Williamson. Una reacción común para la producción de éteres a partir de un alcóxido y un haluro de alquilo primario. La reacción se muestra a continuación:

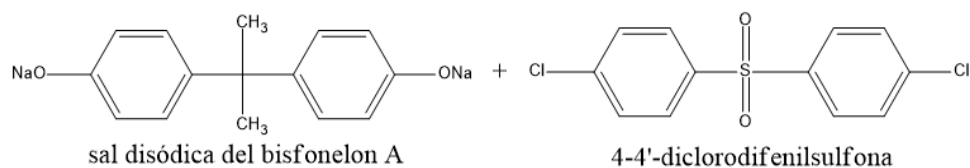


Figura 13: Reacción de síntesis de PSO

Tabla 3: Propiedades físicas de polisulfonas comerciales

Propiedad	Método de prueba	Bisfenol A polisulfona <sup>a</sup>	Polifenil sulfona <sup>b</sup>	Poliéter sulofona <sup>c</sup>
Color		Amarillo claro	Ámbar	Ámbar
Claridad		Trasparente	Trasparente	Trasparente
Índice de refracción		1.63		1.65
Densidad [gr/cm <sup>3</sup> ]	ASTM D1505	1.24	1.29	1.37
Transición vítrea [C°]		185	220	220
Hinchamiento [%]				
24 hrs	ASTM D570	0.22	-	0.61
Al equilibrio	ASTM D570	0.66	1.1	2.1
Flujo fundido [g/10 min]		8 a 343°C	10 a 400°C	25 a 380°C
Contracción en el molde [cm/cm]	ASTM D955	0.005	0.006	0.006

a) Se utilizó la marca registrada Udel P1700

b) Se utilizó la marca registrada Radel R5000

c) Se utilizó la marca registrada Victrex PES 4100G

La reacción se lleva a cabo entre 130 y 160°C, principalmente por la baja solubilidad de la sal disódica a bajas temperaturas. La polimerización es rápida y se pueden obtener pesos moleculares de hasta 250,000 g/mol en una hora. Sin embargo con este peso molecular es sumamente difícil de procesar por lo que se agrega hasta un 2% de una sal de fenol monovalente (por ejemplo el fenato de sodio) una vez que se obtiene el peso molecular deseado para detener la reacción.

La relación molar para obtener pesos moleculares altos debe acercarse a la unidad y deben retirarse todas las trazas de agua que pudieran tener.

#### 1.4.2 Propiedades Térmicas

La PSu presenta su Tg alrededor de los 185 °C. Su temperatura de deflexión térmica a 1.82 MPa es de 174° C. Cabe mencionar que es, en comparación con la poliéter sulfona y la polifenil sulfona, el bisfenol A sulfona presenta la temperatura de deflexión menor (203 y 204°C respectivamente), esto debido a una Tg menor. Estudios de envejecimiento térmico no han demostrado una disminución de su resistencia a la tensión o temperatura de deflexión termina en un ambiente de aire a 150°C durante 2 años.

#### 1.4.3 Propiedades mecánicas

La PSu es un polímero duro y dúctil, con una elongación mayor al 50%. En la Tabla 4 se muestra la comparación entre las propiedades mecánicas de las 3 polisulfonas más comunes.

Tabla 4: Propiedades mecánicas de polisulfonas comerciales

Propiedad	Método de prueba	Bisfenol A polisulfona <sup>a</sup>	Polifenil sulfona <sup>b</sup>	Poliéter sulofona <sup>c</sup>
Resistencia a la tracción [MN/m <sup>2</sup> ]	ASTM D638	70.3	71.7	84.0
Módulo de tracción [GN/m <sup>2</sup> ]	ASTM D638	2.48	2.14	2.40
Elongación al quiebre [%]	ASTM D638	75	60	40
Fuerza de flexión [MN/m <sup>2</sup> ]	ASTM D790	106	85.5	129
Modulo de flexión [GN/m <sup>2</sup> ]	ASTM D790	2.69	2.28	2.60
Shear strenght [MN/m <sup>2</sup> ]	ASTM D732	41.4	-	50

a) Se utilizó la marca registrada Udel P1700

b) Se utilizó la marca registrada Radel R5000

c) Se utilizó la marca registrada Victrex PES 4100G

#### 1.4.4 Solubilidad

La polisulfona presenta un comportamiento de craqueo por estrés cuando esta disuelto en un disolvente orgánico. Una variable importante para determinar la resistencia al craqueo es el parámetro de solubilidad. Como regla general, el craqueo ocurre cuando la diferencia de los parámetros de solubilidad entre el disolvente y el polímero es mayor a 1 unidad. Sin embargo, los solventes unidos por puentes de hidrogeno son la excepción a esta regla. Como resultado, la PSu con un parámetro de solubilidad de 21.8 J/cm<sup>3</sup>, resiste hidrocarburos alifáticos, así como la mayoría de alcoholes, siendo hinchado o disuelto por hidrocarburos clorados, hidrocarburos aromáticos, ésteres y cetonas.

De la familia de las polisulfonas, la PSu es el polímero más soluble. Todos son solubles en disolventes polares apróticos tales como la dimetilformamida (DMM), N-metilpirrolidona (NMP) y dimetilsulfóxido (DMS).

#### 1.4.5 Procesamiento

El PSu puede ser fácilmente procesado por la mayoría de los equipos de inyección y moldeo con temperaturas de operación de 330-400°C. Gracias a la excelente estabilidad térmica del PSU, inclusive se puede moldear a temperaturas de 424°C. Sin embargo se ha notado que en procesos con altos tiempos de residencia y altas temperaturas, éste presenta manchas negras debido a la degradación térmica.

En la Tabla 5 se enlistan los procesos más utilizados y su compatibilidad con este polímero.<sup>22</sup>

Tabla 5: Procesabilidad de la polisulfona

Proceso	Comúnmente usado	Posible, pero con dificultades	Únicamente bajo condiciones especiales
Moldeo por inyección	✓		
Extrusión	✓		
Termoformado	✓		
Moldeo por espuma			✓
Sinterizado			✓
Rotomoldeo	✓		
Recubrimiento en lecho fluidizado			✓
Moldeo por compresión	✓		
Moldeo por inyección reacción (RIM)			✓
Fundición	✓		

## 1.5 Antioxidante

Un antioxidante es una molécula capaz de retardar o prevenir la oxidación de otras moléculas. Las reacciones de oxidación pueden producir radicales que comienzan reacciones en cadena que dañan las células. Los antioxidantes terminan estas reacciones quitando intermedios del radical e inhiben otras reacciones de oxidación oxidándose ellos mismos. Debido a esto es que los antioxidantes son a menudo agentes reductores tales como tioles o polifenoles.

Las reacciones de oxidación son cruciales para la vida, sin embargo, también pueden ser perjudiciales por lo tanto el cuerpo humano cuenta con varios mecanismos que matienen un equilibrio entre agentes oxidantes y agentes antioxidantes a través de compuestos tales como la vitamina E, sin embargo muchos de los agentes antioxidantes deben ser consumidos en la dieta de las personas.<sup>23</sup>

### 1.5.1 Ácido Tánico

El ácido tánico es una estructura orgánica polifenólica compleja que produce ácido gálico y glucosa o ácido quínico como productos de hidrólisis. Es una sustancia de color blanco amarillento a marrón claro en forma de un polvo amorfo, voluminoso, escamas brillantes o masas esponjosas. El ácido tánico se obtiene mediante la extracción con solvente de nogales o excrecencias que se forman en las ramitas jóvenes de *Quercus infectoria* Oliver y especies relacionadas de *Quercus*. El ácido tánico también se obtiene mediante la extracción con solvente de las vainas de semillas de Tara (*Caesalpinia spinosa*) o de las nueces de varias especies de sumac.<sup>24</sup>

En la Figura 14 se muestra su estructura.



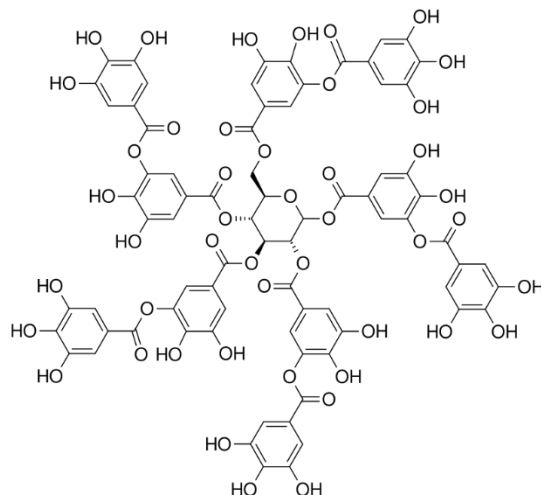


Figura 14: estructura del ácido tánico

## 1.6 Fotoquímica

El *grafting* o injerto a través de radiación UV tiene ventajas sobre otras técnicas de modificación química tradicionales. Es un proceso relativamente fácil de realizar, donde se puede tener un buen control de la zona que se desea modificar obteniendo una gran densidad de sitios activos. Por otro lado, debido a la naturaleza de las reacciones ocurridas, se forman enlaces covalentes que se traducen en una alta estabilidad para los compuestos que se desean adjuntar a la cadena.

Las razones por las cuales esta técnica es conveniente son: (1) se pueden realizar injertos en casi cualquier cadena polimérica. (2) Se puede crear una gran densidad de sitios activos localmente en la interface del polímero con compuesto que se desea injertar. (3) adicionalmente a la simplicidad del proceso, el costo para generar radiación UV es menor que otros tipos de radiación.

### 1.6.1 Fotoquímica

Para que una molécula reaccione con luz UV, esta se tiene que adsorber y dar como resultado una transición electrónica a un estado excitado. La energía remitida puede darse en forma de luz (fluorescencia o fosforescencia) o decaimiento no radioactivo (estado excitado), como se muestra en la figura 15. Es importante recordar que las moléculas paramagnéticas reaccionan fácilmente con otras moléculas paramagnéticas, por poner un ejemplo, con el oxígeno. La reacción con oxígeno es por mucho la reacción que más interfiere el injerto de nuevos monómeros.<sup>7</sup>

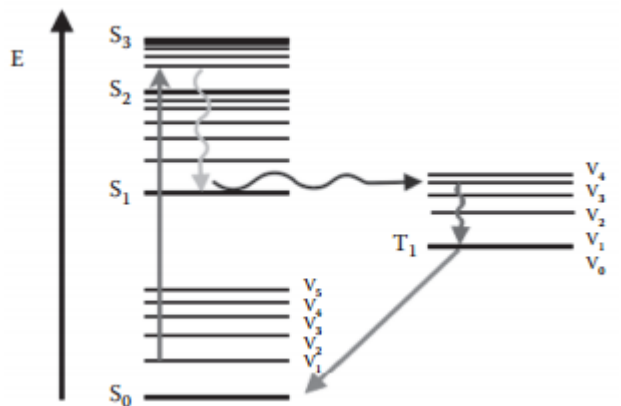


Figura 15: diagrama de Jablonski: una molécula en el estado electrónico base  $S_0$ , que absorbe energía y alcanza el estado excitado  $S_x$ . Del estado  $S_x$ , a través de un cambio en el spin del electrón, la molécula llega al estado de excitación  $T_1$ . Las flechas curvadas indican la transición no radioactiva del estado  $S_0$  al  $T_1$

Las reacciones fotoquímicas se clasifican generalmente en 3 tipos:

1. Partición (reacción de Norrish I).
2. Extracción de hidrógeno (reacción de Norrish II).

Si bien estos mecanismos también pueden ocurrir con procesos térmicos, los procesos fotoquímicos tienen un gran número de ventajas:

- Radiación es el reactivo limitante.
- Control en el tiempo de reacción "stop and go".
- El proceso es específico para un nivel de energía. La absorción de energía está cuantizada (por átomo, molécula o por mol) mientras que la energía térmica no.
- Control de la zona donde se desea hacer reaccionar.
- Reacción en masa.

Si bien estas reacciones se estudiaron en otros compuestos, la fotoquímica del carbono es la misma para los polímeros base carbono. A continuación, se presentan una breve descripción de las 2 reacciones más importantes.

### 1.6.2 Partición (reacción de Norrish I).

La reacción de Norrish tipo 1 es una reacción de homólisis de aldehídos y cetonas que genera 2 radicales libres. En la figura 16 se muestra el mecanismo de reacción

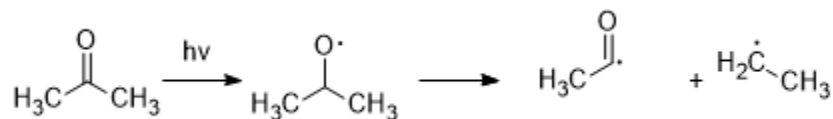


Figura 16: mecanismo de la reacción de Norris I para una molécula de acetona

Cabe señalar que estas especies reactivas reaccionan fácilmente con el oxígeno del medio ambiente, por lo que la reacción se debe realizar en una atmósfera inerte.

### 1.6.3 Extracción de hidrógeno (reacción de Norris II).

Otra manera de formar radicales libres es por el método de extracción de hidrógeno. Es una reacción que se da comúnmente en las biomoléculas y moléculas fotosensibles, pero se puede representar fácilmente con la reacción entre la benzofenona y un alcohol. La reacción se puede representar de la siguiente manera:

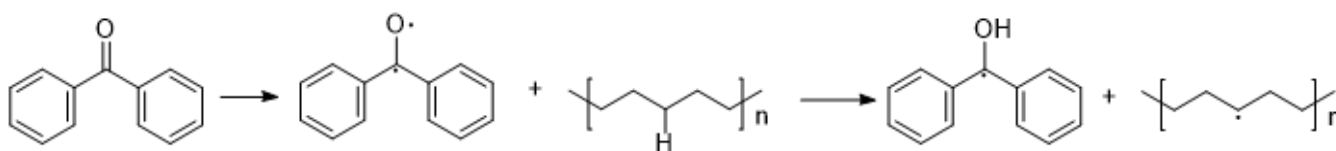


Figura 17: mecanismo de la reacción de Norris II para una molécula de benzofenona y un polímero.

## 1.7 Diseño experimental Taguchi

En el quehacer científico e industrial es frecuente hacer experimentos o pruebas con la intención de resolver un problema o comprobar una idea. El diseño estadístico de experimentos es precisamente la forma más eficaz de hacer pruebas. El diseño de experimentos consiste en determinar cuáles pruebas se deben realizar y de qué manera, para obtener datos que, al ser analizados estadísticamente, proporcionen evidencias objetivas que permitan responder las interrogantes planteadas, y de esa manera clarificar los aspectos inciertos de un proceso, resolver un problema o lograr mejoras.

Uno de los diseños experimentales más utilizados es el diseño Taguchi o robusto, el cual lleva su nombre por su creador Genichi Taguchi. La contribución más importante de este modelo es el “diseño de parámetros” lo cual se convirtió en lo que hoy conocemos como diseño robusto.

El objetivo del diseño robusto (o de parámetros) es lograr productos y procesos que den evidencia del impacto de la variabilidad (ruidos), que hacen que la respuesta de interés de un producto se desvíen de sus valores óptimos.

Existen muchas herramientas capaces de hacer un diseño de experimentos tipo Taguchi y para este trabajo se eligió el programa “Minitab 17 Estadistical Software” para hacer el diseño.<sup>25</sup>

### *1.7.1 Minitab 17 Estadistical Software*

Se utilizó este programa para obtener una ecuación que nos permitió optimizar las condiciones de reacción entre la PSu y el AT. Los factores que influyen de manera directa son 4:

1. Concentración de benzofenona
2. Concentración de ácido tánico
3. Tiempo de radicación
4. Distancia entre la fuente de radiación y la muestra.

Los factores de ruido que podemos identificar son:

1. Temperatura
2. Volumen de solución
3. Tamaño de muestra
4. Oxígeno en la muestra

A continuación, se explica cómo interpretar los resultados que Minitab muestra después de hacer el análisis estadístico.

#### *1.7.1.1 Relación señal a ruido (S/N)*

En un experimento diseñado de Taguchi, los factores de ruido se utilizan para identificar la configuración óptima de los factores de control que haga que el proceso sea robusto (resistente ante la variación provocada por los factores de ruido). Valores más altos en la relación de señal a ruido (S/N) identifican configuraciones de factores de control que minimizan los efectos de los factores de ruido.

La relación de señal a ruido mide cómo varía la respuesta en relación con el valor nominal u objetivo bajo condiciones de ruido diferentes. Puede elegir entre diferentes relaciones de señal a ruido, según la meta de su experimento. Para diseños estáticos, Minitab ofrece cuatro relaciones de señal a ruido:

1. Mas grande es mejor
2. Nominal es mejor
3. Nominal es mejor (predeterminado)
4. Mas pequeño es mejor

### 1.7.1.2 Parámetro Delta

Delta es la diferencia entre los valores de respuesta más altos y más bajos para cada factor. Entre más alto es el valor de delta, más alta es el impacto de ese factor en la Tabla de S/N y en la Tabla para pendientes o medias y en la Ttabla de desviación estándar. Minitab genera una clasificación numérica asigna números a cada factor, donde 1 es el factor prioritario, como se observa en el ejemplo de la figura 18.

Tabla de respuesta para relaciones de señal a ruido					
Respuesta dinámica					
Nivel	Variedad	Luz	Fertilizante	Agua	Riego
1	-1.9266	-0.6911	-4.1399	-0.9870	0.2274
2	2.8068	1.5712	5.0201	1.8672	0.6527
Delta	4.7333	2.2623	9.1600	2.8542	0.4253
Clasificar	2	4	1	3	5

Figura 18: tabla de respuesta de los promedios de cada factor y su diferencia (delta) en un diseño experimental.

### 1.7.1.3 Predicción de valor óptimo

Minitab crea la gráfica con la relación señal a ruido de los efectos principales al graficar el promedio de la característica para cada nivel de factor. Una línea conecta los puntos de cada factor.

Cuando la pendiente de la línea tiende a 0, entonces hay un efecto significativo. Los diferentes niveles del factor afectan la característica de manera diferente. Mientras mayor sea la pendiente de la recta, mayor será la magnitud del efecto principal. En la Figura 19 se muestra la gráfica del ejercicio propuesto de la Figura 18, donde los datos correspondientes al fertilizante muestran la mayor pendiente, por lo que se considera que este parámetro es el que más impacta a la variable respuesta.

Cabe destacar que los efectos de la gráfica para relación S/N de la Figura 19 concuerdan con los valores de delta de la figura 18. Sin embargo, esta representación gráfica nos ayuda para encontrar los valores óptimos de cada factor, en la que se considera que el punto más alto es el valor que maximiza la variable respuesta.

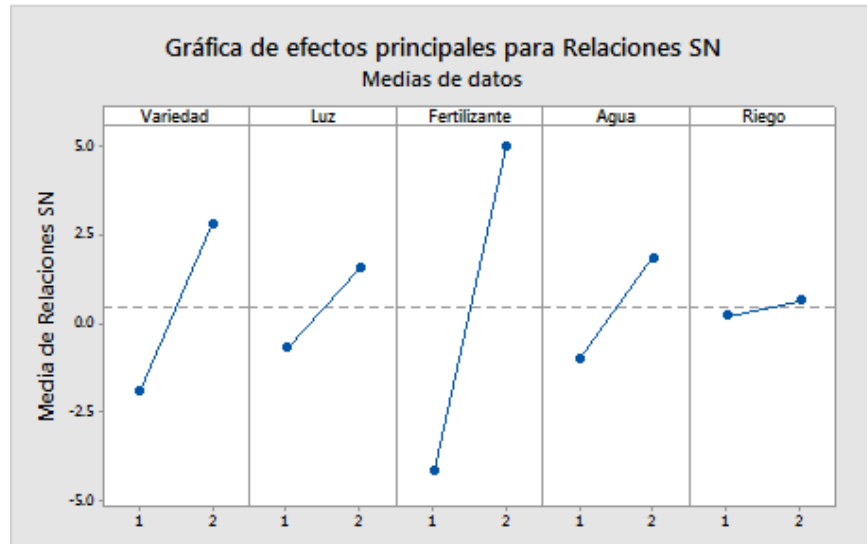


Figura 19: gráfica de efectos principales de un diseño experimental.

#### 1.7.1.4 Gráficas de interacción

Las gráficas de interacción muestran que tanto se correlaciona uno de los factores con los demás. Minitab muestra el nivel de interacción al graficar para n factores el promedio de la característica para cada combinación de los niveles de los factores. Para n factores, Minitab grafica n2 puntos que representan las combinaciones posibles. Los niveles de un factor se indican en el eje horizontal, mientras que los niveles del otro factor se indican con diferentes líneas coloreadas y símbolos.

Si las pendientes de las rectas tienden a ser paralelas, entonces los efectos no tienen correlación entre sí, sin embargo, si las rectas se cruzan, existe una gran correlación entre la combinación de los factores y su impacto en la variable respuesta.

Para seguir con el ejemplo sugerido, en la figura 20 se muestra la correlación entre los factores, donde podemos observar que no existe una gran correlación entre los factores. (Minitab, s.f.)

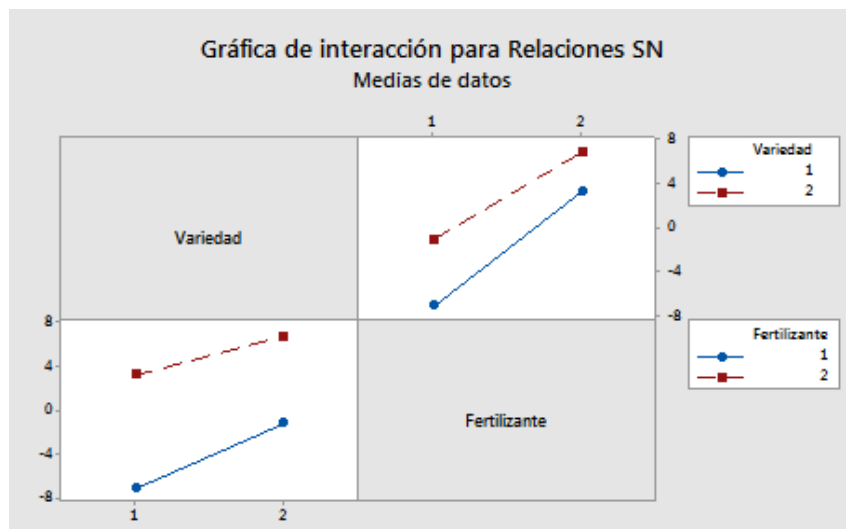


Figura 20: gráfica de interacciones para un diseño experimental.

## 2 Materiales y equipo

### 2.1 Injerto de ácido tánico a la polisulfona

Las sustancias químicas se utilizaron en este trabajo son las siguientes:

- Polisulfona de Sigma-Aldrich de peso molecular Mn de 35,000 g/mol.
- N-N-Dimetilformamida (DMF) de Sigma-Aldrich de 99% de pureza.
- Ácido tánico de Sigma-Aldrich de 99% de pureza.
- Benzofenona de Sigma-Aldrich de 99% de pureza.
- Etanol de Sigma-Aldrich anhidro.
- Nitrógeno ultra puro 99.99% de infra.

Los equipos que se utilizaron para la modificación química son:

- Lámpara UV de 8 Watts con longitud de onda de 264 nm<sup>-1</sup> marca
- Horno de vacío marca Scorpion Scientific
- Parrilla de agitación marca Ika modelo C-MAG HS 7
- Balanza analítica con resolución de 0.1 mg marca RADWAG modelo AS 220/C/2

Los equipos que se utilizaron para la caracterización son:

- Goniómetro
- Microscopio electrónico de barrido (SEM)
- Espectrometro Infrarrojo con Transformada de Fourier (FTIR)
- Pulverizador catódico asistida por plasma

## 2.2 Elaboración de fibras huecas

Para la fabricación de fibras huecas se diseñaron y fabricaron 3 equipos:

- Hilador concéntrico de acero inoxidable
- Baño coagulante de acero inoxidable con rodamientos de poli(tetrafluoro etileno)

Además se utilizaron 2 bombas de desplazamiento positivo

## 3 Desarrollo experimental

Este trabajo se puede separar en 3 series de experimentos diferentes, a continuación, se enlista un resumen de estos.

1. Caracterización de materia prima.
2. Injerto de ácido tánico.
3. Elaboración de membranas de fibras huecas.
4. Caracterización y evaluación de las membranas injertadas.

### 3.1 Caracterización de materia prima

#### 3.1.1 Caracterización de un dializador de hemodiálisis

Se midió un cartucho dializador comercial para obtener sus dimensiones exteriores. Debido a que los cartuchos de hemodiálisis son sellados con una resina epóxica, se cortó con una sierra el cartucho de polímero y la membrana, a 5 cm del sello epóxico para poder tener acceso a las fibras huecas. Cada componente se analizó a través de ATR-FTIR. El diámetro de las fibras y su porosidad, interna y externa, se midió por SEM.

Para observar la fibra en el SEM, se tomó un pedazo de fibra de 2 cm y se colocó en nitrógeno líquido hasta que el burbujeo cesó, se cortó con una navaja previamente enfriada en el mismo nitrógeno líquido. La muestra se colocó en un porta muestras y se bañó en oro por 1 minuto, mediante la técnica de pulverización catódica asistida por plasma. Posteriormente se observó en el SEM.

Para conocer su composición, se tomó una muestra de 5 fibras y se llevaron al equipo de FTIR. Cada fibra fue analizada en 5 posiciones a lo largo de ella, para asegurarnos que tuviera la misma composición.

Para obtener su temperatura de descomposición, se pesaron 52.3 mg y se realizó un análisis termogravimétrico (TGA).

#### 3.1.2 Caracterización de ácido tánico y benzofenona

Se caracterizaron por FTIR y por TGA para obtener sus temperaturas de descomposición, así como el contenido de humedad.



### 3.1.3 Caracterización de la Polisulfona (Psu)

Se caracterizó por FTIR para poder comparar el espectro antes y después del injerto. Se caracterizó por TGA, para obtener su temperatura de descomposición, por DSC para obtener su temperatura de transición vítrea.

## 3.2 Injerto de ácido tánico con radiación UV

Se realizó el injerto de ácido tánico mediante luz ultravioleta con una lámpara de mercurio a una longitud de onda de 264 nm. Primero se probaron 3 disolventes para comprobar cual es el más viable. Los disolventes que se escogieron son agua desionizada, etanol y DMF.

Una vez que se escogió el disolvente se realizó un diseño experimental para obtener la combinación de factores óptima para el injerto.

### 3.2.1 Injerto de ácido tánico con radiación UV

Se prepararon soluciones al 35% g/ml de polisulfona en DMF en matraces aforados de 10 ml. Se vertió cada solución en un molde redondo de 10 cm de diámetro y el solvente se dejó evaporar lentamente por 1 día. La película se cortó en cuadrados de 1cm por lado y se secó en un horno de vacío a 60°C hasta tener un peso constante.

Por otro lado, se prepararon varias soluciones de ácido tánico y benzofenona en agua, etanol y DMF y se varió la concentración de la benzofenona, como se muestra en la Tabla 6.

Tabla 6: Concentraciones de ácido tánico y benzofenona en varios disolventes para el injerto por radiación UV

Solvente	Concentración de ácido tánico g/ml	Concentración de benzofenona mol/l
Agua	20%	0
Agua	20%	0.05
Etanol	20%	0
Etanol	20%	0.05
DMF	20%	0
DMF	20%	0.05

Se colocaron las películas cortadas dentro de viales de vidrio y se vertió 1 ml de cada una de las soluciones en viales diferentes. Los viales se colocaron dentro de una caja plástica, (la cual sirve de soporte para la lámpara UV y proteger al usuario de la radiación) se alinearon con la lámpara UV y se radiaron durante 10 minutos.

Después de la radiación, las muestras fueron lavadas con etanol, y, posteriormente, con agua por 3 horas en agitación vigorosa, y se secaron en el horno de vacío a 60 °C y hasta un peso constante.

Las películas secas fueron pesadas para obtener el porcentaje de injerto mediante la ecuación 1. Además, se analizó la superficie por FTIR y mediante la técnica de ángulo de contacto.

$$\text{Injerto (\%)} = \frac{\text{Peso final} - \text{peso inicial}}{\text{peso inicial}}$$

*Ecuación 1: porcentaje de injerto*

### 3.2.2 Obtención de parámetros óptimos

Se seleccionó un diseño de experimento tipo Taguchi para obtener las condiciones óptimas de concentración de ácido tánico y de benzofenona en etanol, el tiempo de irradiación y la distancia entre la película y la lámpara UV. La variable de respuesta fue el porcentaje de injerto determinado por el aumento de peso.

El diseño experimental se realizó y se evaluó con el programa “Minitab 17 statistical software”.

Los valores que se utilizaron se presentan en la Tabla 7

*Tabla 7: Variación de parámetros para el injerto de ácido tánico.*

Numero de experimentos	Ácido tánico % g/ml	Benzofenona mol/l	Tiempo (min)	Distancia (cm)
1	5%	0.01	1	3
2	5%	0.04	4	7
3	5%	0.07	8	11
4	5%	0.10	12	14
5	10%	0.01	4	11
6	10%	0.04	1	14
7	10%	0.07	12	3
8	10%	0.10	8	7
9	15%	0.01	8	14
10	15%	0.04	12	11
11	15%	0.07	1	7
12	15%	0.10	4	3
13	20%	0.01	12	7
14	20%	0.04	8	3
15	20%	0.07	4	14
16	20%	0.10	1	11

Para realizar las disoluciones, se preparó una disolución de 50 ml de benzofenona (Bf) 0.1 M. Se pesó 0.911g de Bf y se aforó a 50 ml con etanol anhidro. Se tomaron alícuotas de 3.5 ml, 2 ml y 0.5

ml y con una pipeta graduada de 5ml y se aforaron a 5 ml en matraces aforados de 5 ml para obtener las concentraciones de 0.7 M, 0.4 M, 0.01 M respectivamente. Los cálculos se muestran a continuación.

*Tabla 8: Cálculo de las diluciones para las disolución de benzofenona*

<u>Concentración 0.07 M</u>	<u>Concentración 0.04 M</u>	<u>Concentración 0.01 M</u>
$C_1V_1 = C_2V_2$	$C_1V_1 = C_2V_2$	$C_1V_1 = C_2V_2$
$0.1 M * V_1 = 0.07 M * 5 ml$	$0.1 M * V_1 = 0.04 M * 5 ml$	$0.1 M * V_1 = 0.01 M * 5 ml$
$V_1 = 3.5 ml$	$V_1 = 2 ml$	$V_1 = 0.5 ml$

Las 16 soluciones se pusieron en viales de 15 ml con tapa en un arreglo de una cuadrícula de 4x4, como se muestra a continuación.

*Tabla 9 Arreglo de viales con diferentes concentraciones de AT y Bf*

0.1 M Bf 20 % AT	0.1 M Bf 15 % AT	0.1 M Bf 10 % AT	0.1 M Bf 5 % AT
0.7 M Bf 20 % AT	0.7 M Bf 15 % AT	0.7 M Bf 10 % AT	0.7 M Bf 5 % AT
0.4 M Bf 20 % AT	0.4 M Bf 15 % AT	0.4 M Bf 10 % AT	0.4 M Bf 5 % AT
0.01 M Bf 20 % AT	0.01 M Bf 15 % AT	0.01 M Bf 10 % AT	0.01 M Bf 5 % AT

A cada vial se le colocó la cantidad de ácido tánico que se muestra a continuación, para obtener todas las soluciones que se necesitan para el diseño experimental.

*Tabla 10: Masa de ácido tánico colocada en cada muestra*

0.999 g	0.749 g	0.500 g	0.253 g
1.000 g	0.749 g	0.499 g	0.251 g
1.000 g	0.752 g	0.501 g	0.251 g
0.999 g	0.750 g	0.499 g	0.249 g

Las películas de polisulfona se realizaron de la misma manera que en la sección 3.2.1. Las películas se cortaron en cuadrados de 1cm por lado y se pusieron en viales redondos de 1cm de diámetro. Se metieron a presión doblando las esquinas de la película, atorándolas al fondo del vial, ya que dichas películas son menos densas que las soluciones de AT y Bf en etanol. Como se muestra en la Figura 21.



Figura 21: películas de polisulfona

Cada película se pesó antes de colocarla en el vial, se le añadió 400  $\mu\text{l}$  de la solución correspondiente a cada experimento y se taparon con parafilm por 1 minuto. Después, se hizo burbujear una corriente de nitrógeno por 30 segundos para eliminar el oxígeno disuelto en la solución y en el vial, ya que el oxígeno puede reaccionar fácilmente con los radicales libres que forma la benzofenona, evitando de este modo que se lleve a cabo el injerto.

Se diseñaron soportes para la lámpara, y se colocaron junto con la lámpara en una caja cerrada. Los viales se colocaron en una hilera, justo por debajo de la lámpara para que le emisión fuera directa.

Después de la irradiación, las muestras se lavaron en un chorro de agua, se secaron con papel absorbente y se pesaron para determinar el porcentaje de injerto con la ecuación 13

Cada experimento se realizó por duplicado al mismo tiempo.

### 3.3 Métodos de caracterización del injerto

#### 3.3.1 FTIR

Se comprobó los grupos funcionales, se tomaron 2 muestras de la matriz polimérica injertada y se colocaron en el equipo de FTIR. Los espectros fueron analizados con el programa Origin 8.1

#### 3.3.2 Angulo de contacto.

Para obtener la energía superficial de las muestras, se utilizó un goniómetro para medir el ángulo de contacto con un líquido polar y con un líquido apolar, para poder obtener las contribuciones polares y de dispersión de la superficie del material. Los líquidos que se seleccionaron fueron agua y octano. Se colocaron 3 gotas de 4  $\mu\text{l}$  de cada líquido sobre la superficie. Se aumentó el volumen de cada gota en incrementos de 1  $\mu\text{l}$  hasta un volumen de 6  $\mu\text{l}$ . Después disminuyó el volumen hasta el volumen inicial en decrementos de 1  $\mu\text{l}$ , con la finalidad de obtener la histéresis de la superficie. Se analizaron 36 imágenes por muestra con el software ImageJ, para conocer su ángulo de contacto.

#### 3.3.3 Reactividad

Para medir la reactividad de las muestras, se colocó una película de pura PSu en un vaso 10 ml y se le colocó 5ml de peróxido de hidrógeno, se agitó por 5 minutos en un ambiente oscuro a temperatura ambiente (aproximadamente 20°C). Simultáneamente se repitió el experimento con una película de PSu injertada con ácido tánico. Ambos experimentos se hicieron por triplicado. Las

soluciones restantes y una solución de puro peróxido de hidrogeno (el que servirá como blanco) se titularon con  $\text{KMNO}_4$ . El procedimiento para la titulación se encuentra en el anexo A.

### 3.4 Elaboración de membranas de fibras huecas

Para la elaboración de las membranas de fibras huecas se diseñó un hilador concéntrico de acero inoxidable, con un diámetro exterior de 1 mm y un diámetro interior de 0.7 mm, como se muestra en el anexo B. También se diseñó el baño coagulante con una capacidad de 100 litros aproximadamente, con una charola removible y 7 poleas de teflón. Posteriormente se procedió a recubrir el baño con placas de poli estireno espumado de 2 cm de espesor con la finalidad de evitar cambios bruscos de temperatura

Un parámetro crucial para la elaboración de membranas de fibra hueca es la concentración del polímero. Es necesario tener una alta concentración de polímero para formar la porosidad necesaria en los procesos de separación. Por esto se hicieron pruebas de solubilidad en diferentes disolventes, con el objetivo de encontrar aquel que permita mayor solubilidad.

#### 3.4.1 Pruebas de solubilidad.

Se escogieron los disolventes N-N-Dimetilformamida, dimetilsulfóxido y N-metil-pirrolidona. Se prepararon soluciones al 20% en peso de PSu en viales cerrados, con agitación vigorosa, a temperatura ambiente y se revisó si todo el polímero se disolvió. Si se disolvió todo el polímero, se procedió a hacer una solución 5% más concentrada que la anterior. Se repitió este procedimiento hasta una concentración de 40%. Para la solución más concentrada, para la solución de DMF se ajustó la concentración desde 35% hasta 40% aumentando la concentración en 1%.

#### 3.4.2 Elaboración de membranas de fibras huecas

Se prepararon soluciones al 30 y 35% en peso de polisulfona en DMF en viales cerrados, calentados a 100°C y en agitación vigorosa. Se dejaron enfriar sin agitación para liberarlas de burbujas.

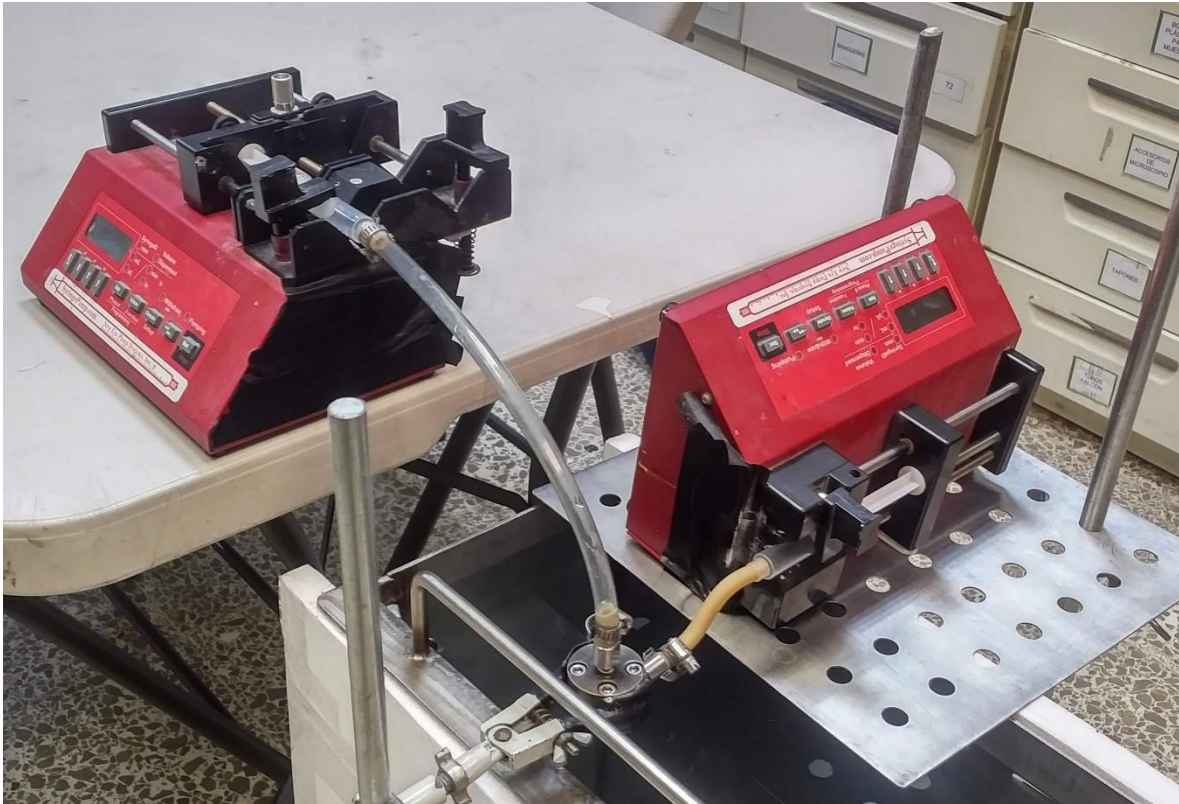
Las soluciones se pusieron, una a una, en jeringas de 6 ml conectadas a una manguera de hule. Se dejaron en forma vertical para sacar todas las burbujas y se conectaron al hilador en la parte exterior.

Por otro lado, se conectó una jeringa a una manguera de 15 cm de PVC trasparente y se llenaron con agua destilada. Esta manguera se conectó al hilador por la parte de adentro. La manguera de PVC fue necesaria porque la presión aumenta significativamente y las mangueras de hule se expandían, modificando el flujo.

Ambas jeringas se pusieron en bombas para jeringas de alta presión (desplazamiento positivo) modelo NE-1000 del a marca SyringePump como se muestra en la Figura 22. La velocidad de inyección se varió de los 0.5ml/h hasta los 10 ml/h.

Se llenó el baño coagulante con agua de la llave. Para controlar la temperatura se ponían 40 litros aproximadamente de hielo, para asegurar que la temperatura del baño se mantuviera en 0°C.

Con la pinza que sostiene el hilador, se modifica la altura del hilador desde los 0.5 cm hasta los 25 cm.



*Figura 22: Configuración de las bombas de inyección de la solución polimérica y de agua.*

Durante en experimento, la concentración de la solución y la temperatura del baño se constantes, la primera variable que se modificó fue la rapidez de inyección de la solución polimérica hasta que se formara una fibra uniforme sin bulbos o zonas más delgadas. Después se varió la rapidez de inyección de agua hasta encontrar una fibra homogénea. Por último, se modificó la distancia entre el hilador y el baño coagulante. En el esquema se presenta el cambio de las variables y la característica en la cual impacta en el proceso.

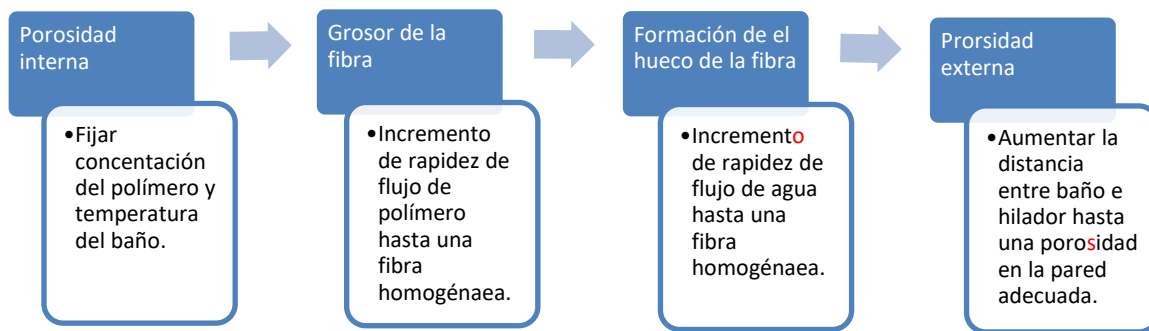


Diagrama 1: Modificación de variables para la elaboración de una fibra hueca

En la Tabla 11 se enlistan las variables que se utilizaron

Tabla 11: Valores de las variables a considerar en la elaboración de fibras huecas.

Temperatura	Concentración 5 m/m	Rapidez de inyección solución polimérica ml/h	Rapidez de inyección agua ml/h	Distancia entre hilador y baño cm
temperatura ambiente  0°C	28 % 29 % 30 % 35 %	de 0.5 hasta 10 en intervalos de 0.5	de 0.5 hasta 10 en intervalos de 0.5	0.5 1 5 10 15 20 25

### 3.4.3 Comprobación de morfología por SEM

Las fibras formadas se dejaron en el baño coagulante por 20 minutos para asegurar que todo el polímero se coagulase. Después, las fibras huecas se recortaron estirándolas con una pinza hasta la ruptura, en trozos de alrededor de 10 cm, y se guardaron en bolsas de polipropileno para mantenerlas libres de polvo o cualquier otro contaminante.

Para preparar las muestras, se pusieron en nitrógeno líquido y se cortaron con la misma metodología de la sección 3.1.1, estirándolas con pinzas hasta el quiebre.

Las muestras se pegaron en un porta muestras cilíndrico de aluminio con cinta de carbón y se recubrieron con oro en un equipo de pulverización catódica asistida o “sputtering” por 2 minutos.

## 4 Resultados experimentales

A continuación, se presentan los resultados de los experimentos. Como se mencionó en la sección de desarrollo experimental, esta sección se dividió en 4 secciones.

### 4.1 Caracterización de un dializador comercial

#### 4.1.1 Caracterización de un dializador de hemodiálisis

El dializador está formado por un cartucho empacado, 2 tapas y 2 empaques. Cada entrada viene cubierta con tapas de PVC. El dializador mide 25.5 cm de largo, 5.5 cm de diámetro externo. El volumen libre del dializador con las membranas se midió con agua y fue de 300 ml. En la Figura 23 se muestran las partes del dializador a escala.

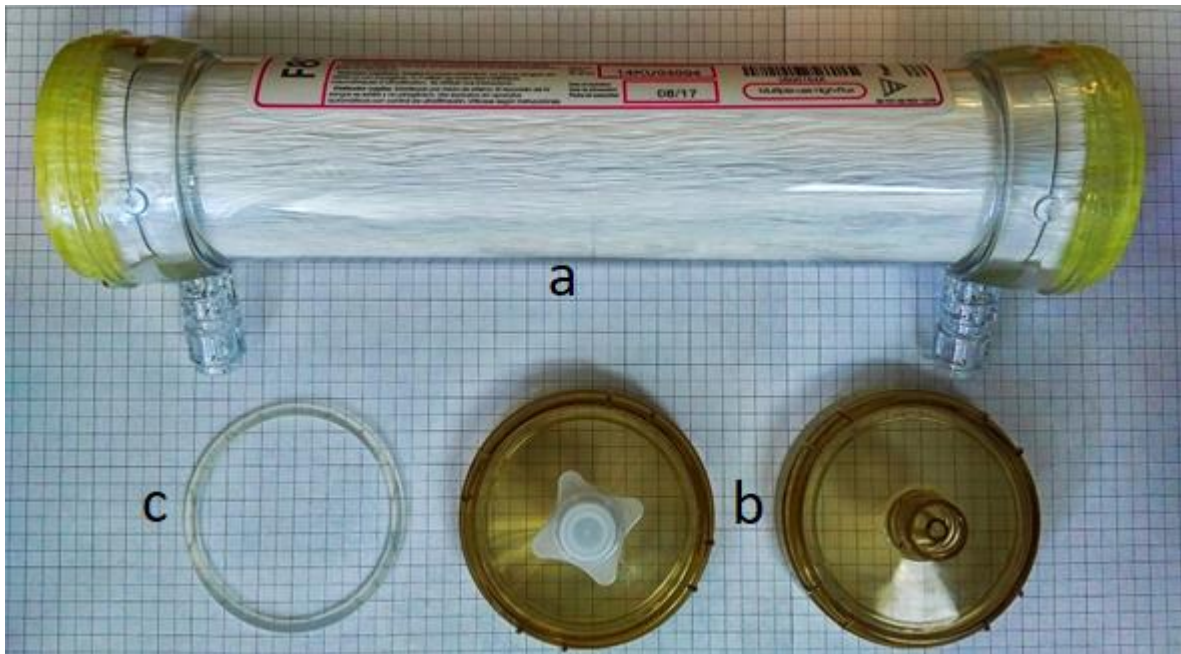


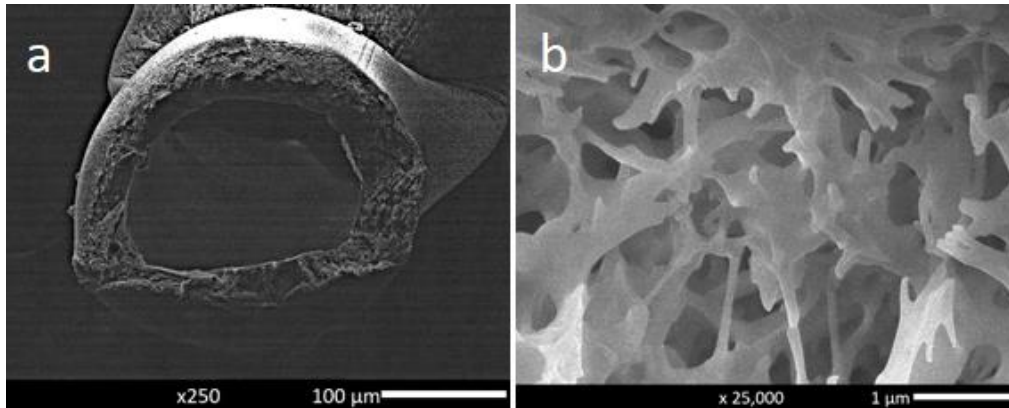
Figura 23:Fotografía del dializador: cartucho empacado(a), 2 tapas(b) y 2 empaques(c). La cuadrícula mide 5mm por lado.

Se realizó una microscopia electrónica de barrido a la fibra de un dializador comercial para conocer su morfología. Se tomaron micrografías de la parte trasversal para conocer la estructura interna de la membrana y de la superficie para conocer el tamaño de poro en la superficie. Las imágenes se presentan a continuación.

En la Figura 24 a observamos el corte trasversal de una fibra hueca obtenida de un dializador comercial, el diámetro interno es de 134  $\mu\text{m}$  y el externo es de 185  $\mu\text{m}$ . Se tomaron 8 medidas de el espesor de la pared (una cada 45°), el valor promedio fue de 47  $\mu\text{m}$  con una desviación estándar de 4  $\mu\text{m}$ . También observamos una estructura simétrica a lo largo de la fibra.

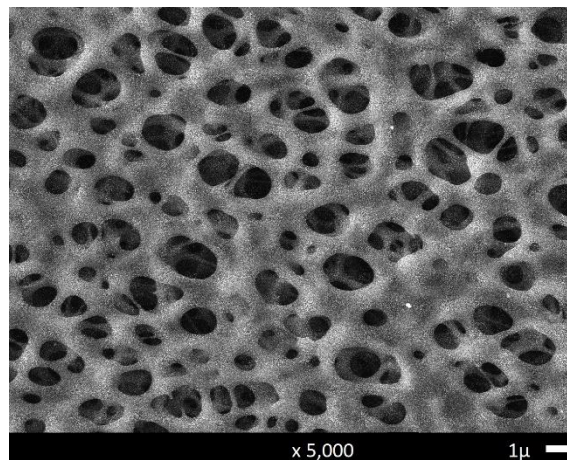


En la Figura 24b observamos un acercamiento de la pared de la fibra hueca. Observamos poros interconectados sin una estructura definida.



*Figura 24: a) corte transversal de una fibra hueca comercial. b) porosidad interna de la fibra*

En la Figura 25 observamos la superficie de la una fibra hueca de un dializador comercial. Se midió el tamaño de poro de esta muestra tomando el lado más largo de los poros y se obtuvo un diámetro promedio de 1.28 μm con una desviación estándar de 0.56 μm.



*Figura 25: superficie de una fibra hueca comercial.*

#### 4.1.2 Caracterización de ácido tánico

Los espectros obtenidos por FTIR se muestran a continuación.

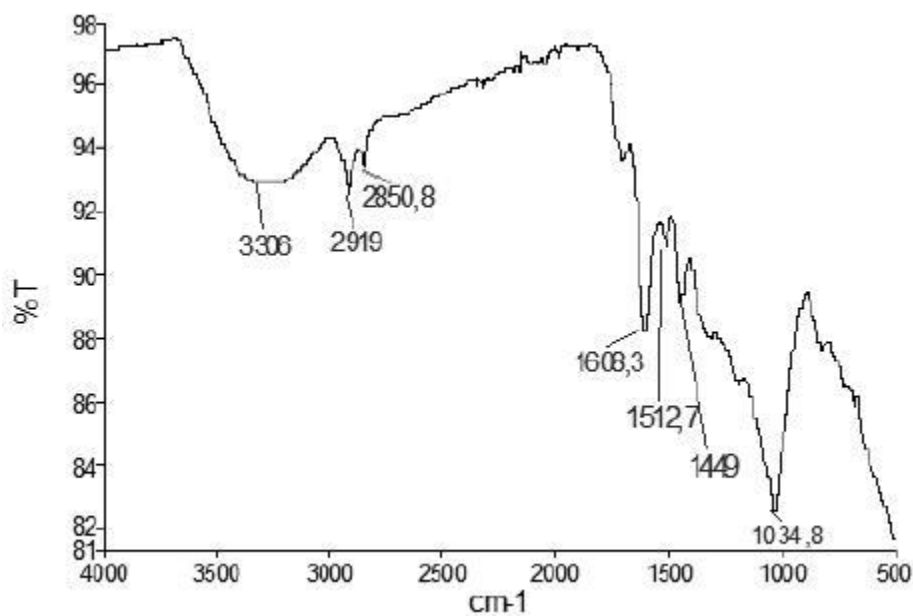


Figura 26: Espectro de FTIR del ácido tánico

#### 4.1.3 Caracterización de la Polisulfona (PSu)

Primero se realizaron análisis termogravimétricos para conocer la temperatura de descomposición de la PSu y conocer el rango de temperatura en que se puede utilizar. Para esto se hicieron 2 termogramas, el primero se hizo una atmósfera de aire hasta los 300 °C. El segundo se realizó hasta 500°C en una atmósfera de nitrógeno.

En la Figura 27 se presenta el termograma de realizado con una atmosfera de aire. La cantidad de muestra fue de 6.45 mg. Se puede observar que es un polímero termicamente muy estable, ya que solo perdió 0.55% en peso a los 300°C. También observamos que es un polímero hidrofóbico ya que no se puede apreciar una pérdida de peso significativa cerca a los 100°C.

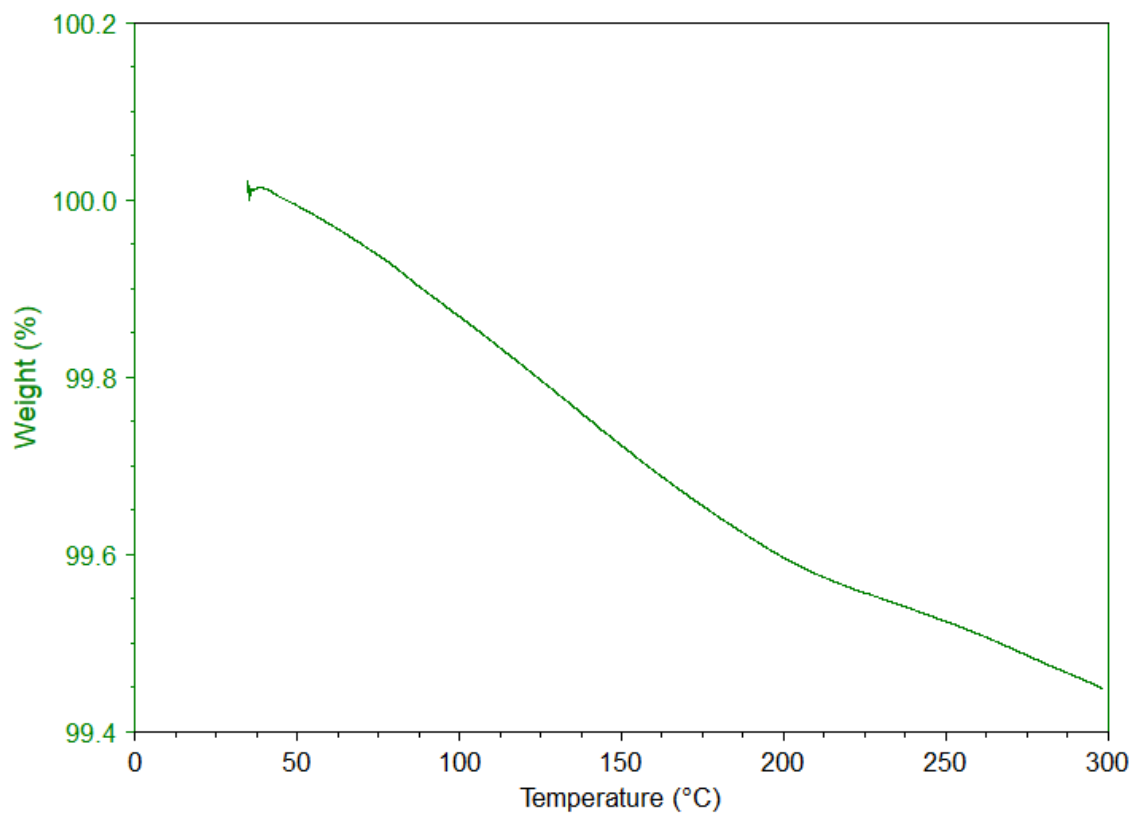


Figura 27: Análisis termogravimétrico de una muestra de 6.45 mg de polisulfona en atmosfera de aire.

En la Figura 28 se presenta el termograma de la muestra realizada en una atmósfera inerte. A los 300 °C se obtuvo un apenas una pérdida de 0.36% en peso y se alcanzó el 10% de pérdida de peso hasta los 494 °C.

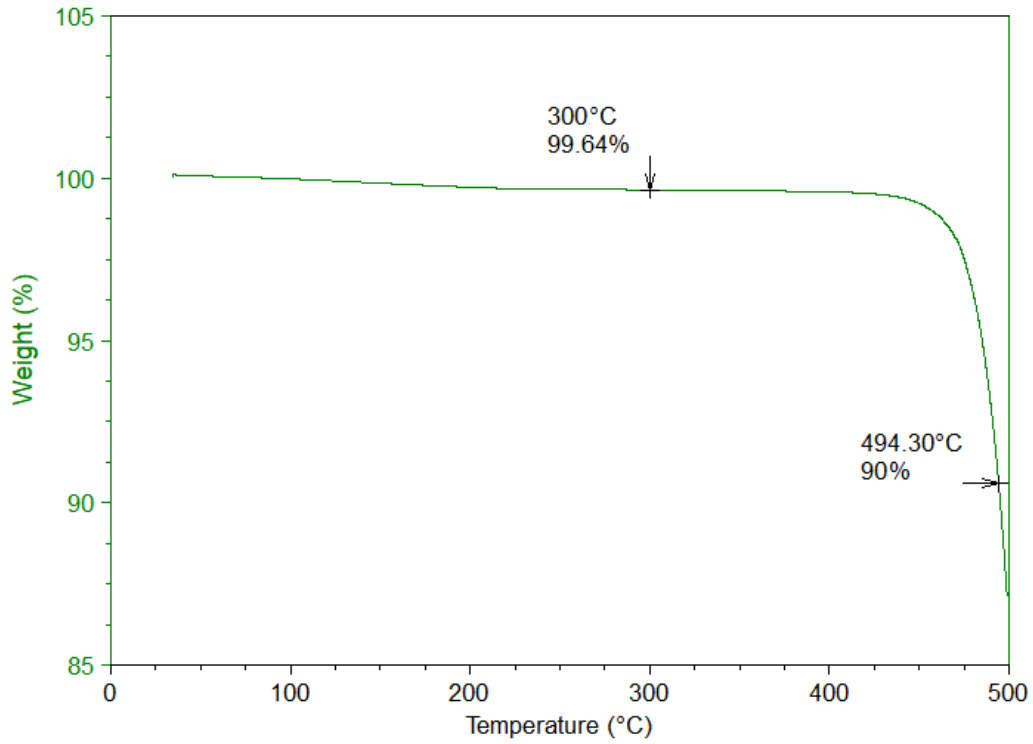


Figura 28: Análisis termogravimétrico de una muestra de 10.22 mg de polisulfona en atmosfera de N<sub>2</sub>.

Para obtener su tg se realizó un análisis DSC con una rampa de calentamiento de 5°C por minuto, de temperatura hasta los 400°C. Como se observa en la Figura 29, su temperatura de transición vítrea se encuentra a los 187°C.

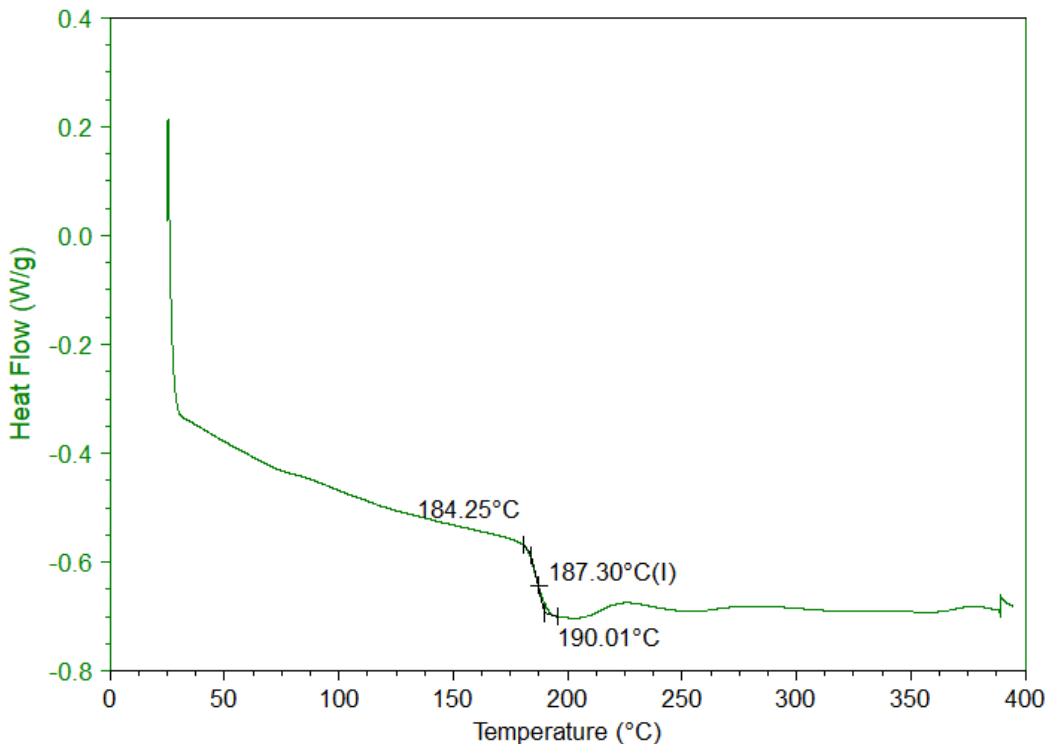


Figura 29: Análisis de calorimetría diferencial de barrido de una muestra de polisulfona con una rampa de calentamiento de 5°C/min.

## 4.2 Injerto con ácido tánico

### 4.2.1 Injerto de ácido tánico con radiación UV

Para comprobar si ocurría alguna reacción entre el polímero, el iniciador y el antioxidante, se realizó la reacción propuesta con 3 solventes, cada uno con y sin iniciador. En la Tabla 12 se muestran las concentraciones y el porcentaje de injerto de cada experimento.

Tabla 12: Porcentaje de injerto en una película de PSu variando los solventes e iniciadores.

	Solvente	Concentración de ácido tánico g/ml	Concentración de benzofenona mol/l	Peso inicial (g)	Peso final	Injerto (%)
1	Agua	20%	0	0.096	0.095	0
2	Agua	20%	0.05	0.089	0.089	0
3	Etanol	20%	0	0.095	0.096	1
4	Etanol	20%	0.05	0.086	0.091	6
5	DMF	20%	0	0.060	X	x
6	DMF	20%	0.05	0.053	X	X

Como se observa en la tabla 12, la reacción solo se llevó a cabo utilizando etanol. Sin embargo, la solución de AT con Bf en agua, cambió drásticamente su viscosidad. Esto lo atribuimos a una

reacción entre el AT y la Bf. La benzofenona es poco soluble en agua, por lo que el ácido tánico pudo actuar como anfifilo, formando micelas que reaccionaron entre sí. No se realizó ninguna otra investigación con respecto a este fenómeno.

Con respecto a las soluciones en etanol, la solución 3 mostró un cambio de peso de solo 0.001g, lo mismo que la resolución de la balanza, por lo que ese resultado se puede atribuir a un error de medición. Para corroborar el resultado, se hizo un análisis de FTIR buscando la presencia de grupos OH en la matriz polimérica, los resultados de ese análisis se muestran en la sección 4.3.1, donde se discute dicho análisis. Para la solución 4 se registró un aumento en peso significativo, lo cual nos indica que la reacción necesita de un iniciador que active la matriz polimérica para que pueda reaccionar.

Las soluciones con DMF disminuyeron drásticamente de peso. La interacción entre el solvente y el polímero fue lo suficientemente rápida para empezar a disolver el polímero antes de llevarse a cabo la reacción.

#### 4.2.2 Obtención de parámetros óptimos

Para obtener los parámetros óptimos de concentración de AT, Bf, distancia y tiempo, se realizó un diseño experimental Taguchi, se hicieron 16 experimentos por duplicado. Se muestra en la Tabla 13 los parámetros de cada experimento y el porcentaje de injerto.

Tabla 13: Diseño experimental Taguchi para obtener los parámetros óptimos de reacción

	Ácido tánico g/ml	Bf mol/l	Tiempo (min)	Distancia (cm)	Peso inicial (g)	Peso final (g)	Injerto (%)	Peso inicial (g)	Peso final (g)	Injerto (%)	Promedio injerto (&)
1	5%	0.01	1	3	0.042	0.045	7%	0.036	0.038	6%	6%
2	5%	0.04	4	7	0.03	0.033	10%	0.069	0.071	3%	6%
3	5%	0.07	8	11	0.062	0.064	3%	0.069	0.074	7%	5%
4	5%	0.10	12	15	0.071	0.074	4%	0.044	0.047	7%	6%
5	10%	0.01	4	11	0.041	0.046	12%	0.02	0.022	10%	11%
6	10%	0.04	1	15	0.037	0.04	8%	0.038	0.04	5%	7%
7	10%	0.07	12	3	0.068	0.075	10%	0.053	0.056	6%	8%
8	10%	0.10	8	7	0.067	0.07	4%	0.068	0.071	4%	4%
9	15%	0.01	8	15	0.071	0.076	7%	0.069	0.074	7%	7%
10	15%	0.04	12	11	0.07	0.074	6%	0.054	0.058	7%	7%
11	15%	0.07	1	7	0.039	0.044	13%	0.026	0.028	8%	10%
12	15%	0.10	4	3	0.04	0.042	5%	0.019	0.02	5%	5%
13	20%	0.01	12	7	0.048	0.049	2%	0.079	0.082	4%	3%
14	20%	0.04	8	3	0.069	0.074	7%	0.073	0.075	3%	5%
15	20%	0.07	4	15	0.069	0.072	4%	0.065	0.067	3%	4%
16	20%	0.10	1	11	0.064	0.067	5%	0.062	0.065	5%	5%

Esta información se metió al programa Minitab y se realizó el análisis de los datos. El tratamiento de datos en el programa Minitab se presenta en el anexo A. Los resultados del análisis de muestra a continuación.

#### 4.2.2.1 Parámetro Delta

El parámetro delta se calculó con un factor de señal ruido de “más grande es mejor” para maximizar el porcentaje de injerto. En la Figura 30 se muestran los resultados del análisis.

Level	AT	BF	t	d
1	-26.43	-24.51	-23.82	-25.46
2	-23.36	-26.22	-25.53	-26.88
3	-23.30	-25.07	-26.60	-24.29
4	-29.00	-26.29	-26.15	-25.47
Delta	5.70	1.78	2.77	2.59
Rank	1	4	2	3

Figura 30: Resultados del diseño experimental Taguchi.

Los valores de Delta nos dicen que tanto cambia un parámetro, de modo que entre más grande sea el valor de Delta, más impacta ese factor en nuestro proceso.

Observamos que el factor más importante es la concentración de ácido tánico que se va a injertar, seguido por el tiempo de radiación, después la distancia entre la lampara y película y por último la concentración de Bf.

#### 4.2.2.2 Predicción del valor óptimo

Minitab calcula y hace el gráfica de la señal de ruido, estos gráficos nos permiten obtener de manera gráfica cuales son los valores con los cuales se cumple la condición del experimento (en este caso se seleccionó “mayor es mejor”). En la Figura 31 se muestra el gráfico con estos valores.

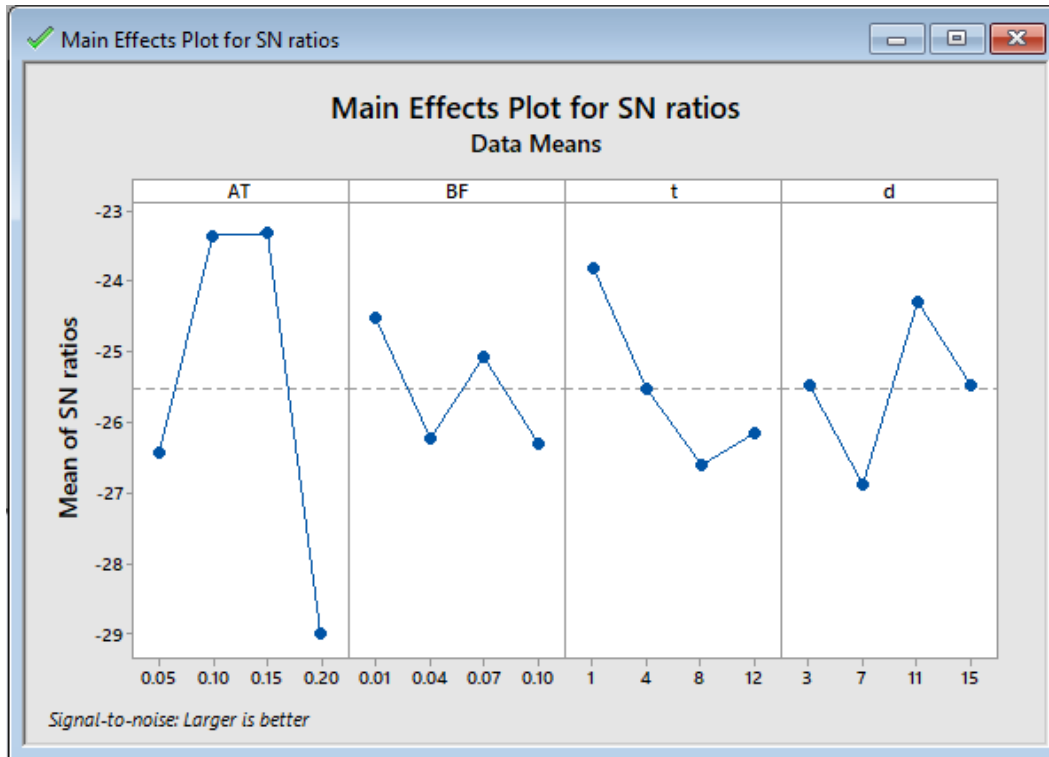


Figura 31: Gráfico de efectos principales para la señal de ruido del diseño experimental.

Para los valores de Bf, tiempo y distancia es claro que se obtiene un máximo, sin embargo, para los valores de AT se tienen 2 valores muy cercanos. Minitab también grafica los efectos generales utilizando los valores promedios, la cual nos permite ver con más claridad los valores óptimos para obtener un mayor injerto. En la Figura 32 se muestra este gráfico.

En la Figura 33 podemos ver claramente cuáles son los factores que, estadísticamente cumplen con la condición de “mayor es mejor”. En nuestro caso son los valores de 10% m/v de AT, 0.01M de Bf, un tiempo de 1 minuto y una distancia de 11 cm. Cada uno de los parámetros juega un papel muy importante en la reacción, Doo Hyun Lee y colaboradores explican detalladamente el impacto de cada uno de los factores.<sup>26</sup>

Por último, Minitab nos presenta un gráfico comparando la interacción de cada uno de los factores. En estos gráficos, si las líneas se cruzan, se puede asumir que hay una influencia entre los factores. En la Figura 33 se muestra el gráfico de interacción entre factores, y se puede observar que todos los factores interactúan entre sí, por lo que es imposible aislar el efecto de un factor sin tomar en cuenta los demás.



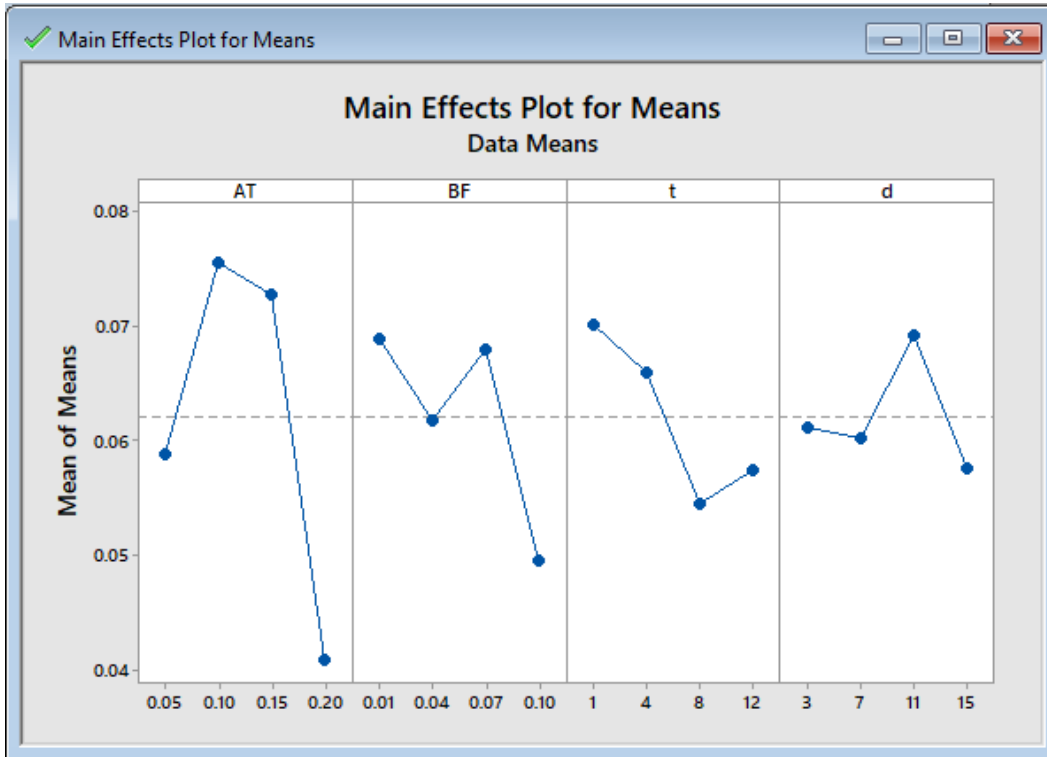


Figura 32: Gráfico de efectos principales para el promedio del diseño experimental.

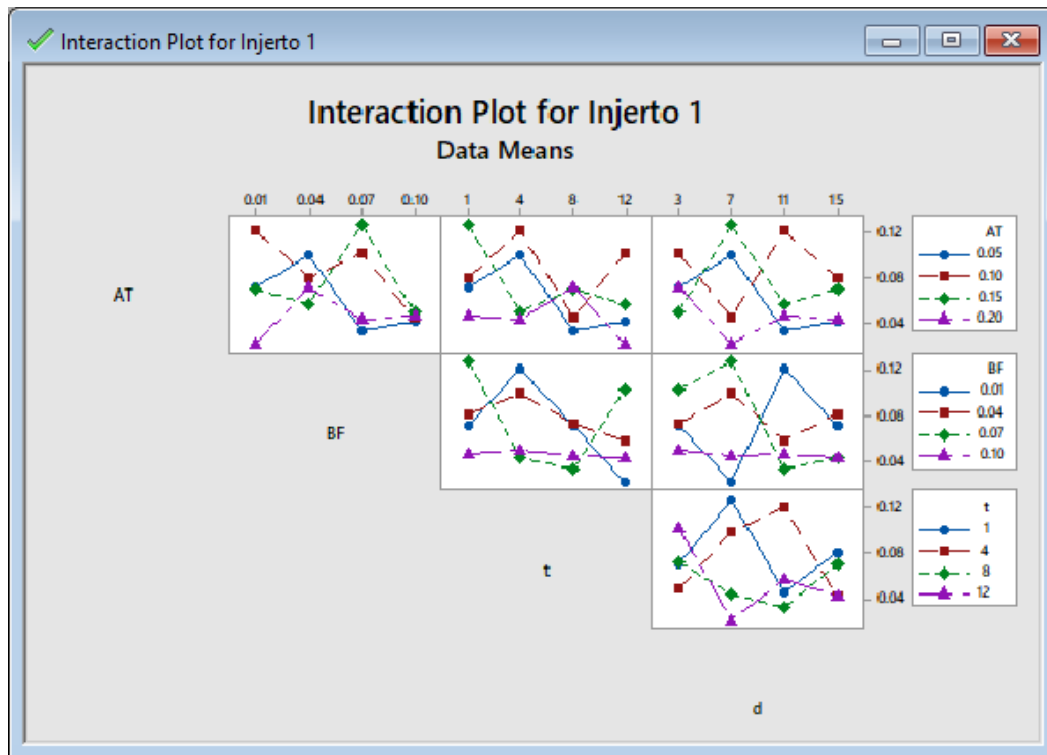


Figura 33: Gráfico de interacción de factores para el injerto

### 4.3 Métodos de caracterización del injerto

Las 4 técnicas que se utilizaron para caracterizar el injerto se reportan a continuación.

#### 4.3.1 FTIR

El primer paso para verificar que se obtuvo un injerto fue buscar la banda de OH en la película injertada, ya que es único grupo funcional que tienen el AT y no la Psu. La banda de OH es muy característica y se presenta como una señal muy ancha a los  $3500\text{ cm}^{-1}$ . En la figura 34 se muestra una comparación entre la película contra una película injertada.

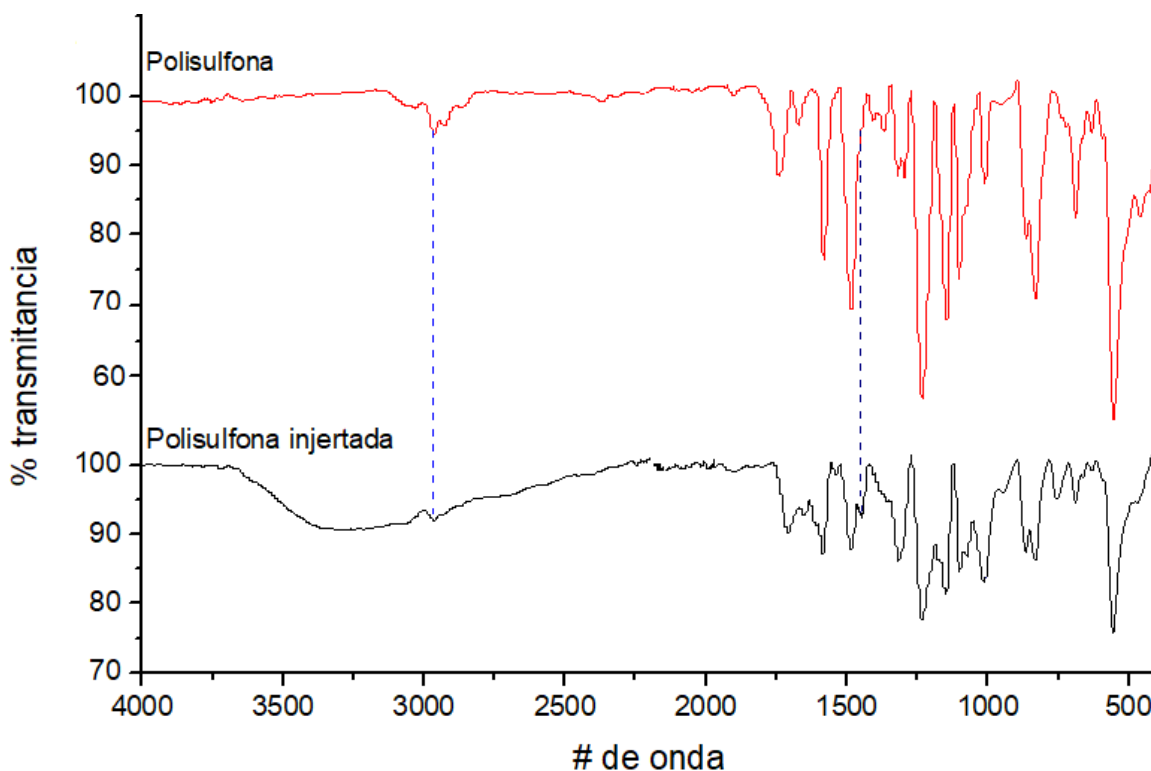


Figura 34: Comparación de FTIR entre una película injertada de PSu y una película sin injertar

Las bandas principales de la PSu se mantienen, ya que ambos compuestos presentan los mismos grupos funcionales. Sin embargo, el mecanismo de reacción propuesto al utilizar Bf, sugiere que este compuesto va a reaccionar con el hidrógeno de un metilo, formando un enlace con el ácido tánico. Esta reacción nos dejaría un  $\text{CH}_2$ , el cual no existía en ninguno de los otros compuestos.

Con esta suposición se buscó la señal asociada al  $\text{CH}_2$ . Las bandas del grupo  $[-\text{CH}_2-\text{O}-]$  son débiles y se encuentran entre  $2940$ - $2915\text{ cm}^{-1}$  (vibración) y  $1480$ - $1440\text{ cm}^{-1}$  (deformación), estas se señalan con una línea punteada en la Figura 5. La primera banda en  $2960\text{ cm}^{-1}$  se observa en ambos espectros, se refiere a los grupo metilos que presenta la polisulfona. Estas señales son muy intensas y es posible que se traslapen con las señales del  $\text{CH}_2$ . Sin embargo, la segunda señal en  $1450\text{ cm}^{-1}$  se puede observar únicamente en el espectro de la polisulfona injertada.

#### 4.3.2 Angulo de contacto

Se midió el ángulo de contacto con agua y con n-octano de la membrana injertada y se comparó con una película de PSu. Para medir el ángulo se utilizó el programa ImageJ con el plugin de “ángulo de contacto”. La energía superficial se calculó utilizando la ecuación de Young. Se utilizó un método numérico para calcular la componente de dispersión y la componente polar usando el programa WXMaxima.

Se colocaron 3 gotas y se midieron ambos ángulos de contacto para los 2 líquidos. Para la membrana de PSu, el valor de ángulo de contacto es de  $52.25^\circ$  para el agua y de  $76.17^\circ$  para el n-octano. En la Figura 35 y 36 se muestran respectivamente las gotas sobre la muestra de PSu sin injerto.

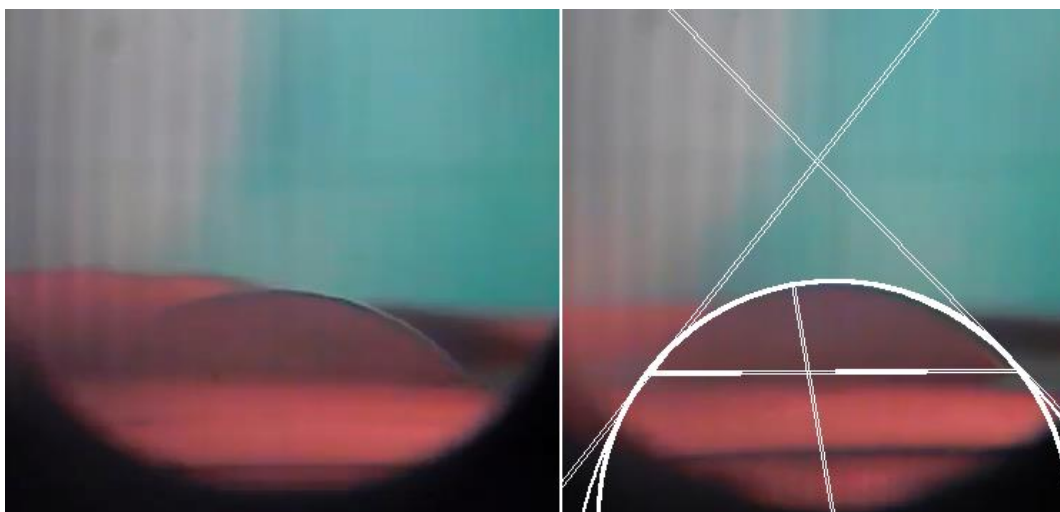


Figura 35: Izquierda: Foto de una gota de agua sobre una película de PS. Derecha: Ajuste del programa ImageJ a la gota de agua

En la Figura 36 se muestra una gota de n-octano en la muestra de PSu sin injerto.

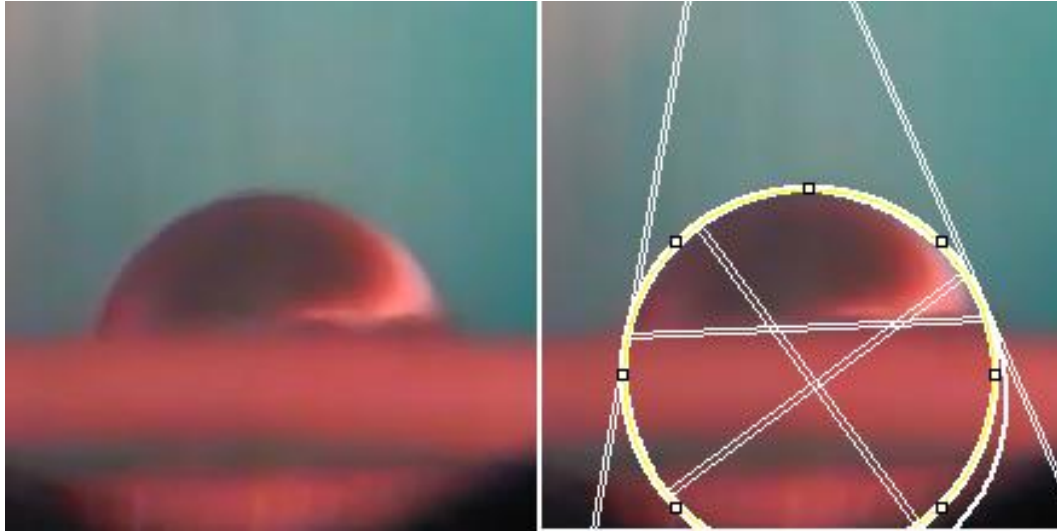


Figura 36: Izquierda: Foto de una gota de n-octano sobre una película de PS. Derecha: Ajuste del programa ImageJ a la gota de n-octano.

La componente polar es de 23.75 N/m y la componente de dispersión es de 33.33 N/m. La energía superficial es de 57.04 N/m.

Después del injerto, se volvió a medir la energía de superficie. El ángulo de contacto con el agua aumento a 55.3°, mientras que el ángulo con el n-octano disminuyó a 61.3°. Por lo tanto la componente polar disminuyo a 22.7 N/m y la componente de dispersión aumento a 38.85 N/m.

A continuación, se presentan las imágenes de ambas gotas, así como una tabla con los valores de ángulo de contacto, componente polar y dispersión y energía superficial. En la Tabla 14 se presenta un resumen de la energía superficial.

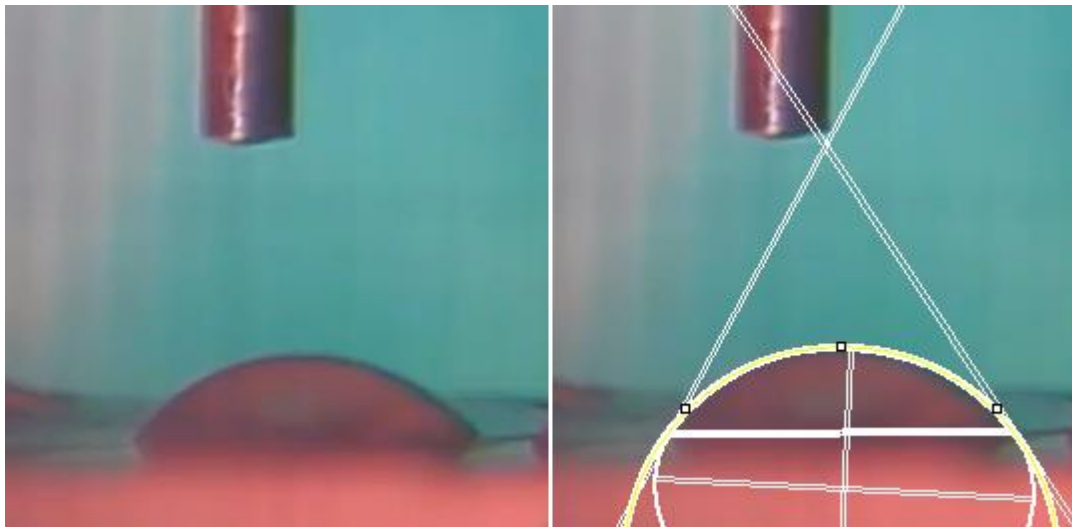


Figura 37: Izquierda: Foto de una gota de agua sobre una película de PS injertada. Derecha: Ajuste del programa ImageJ a la gota de agua

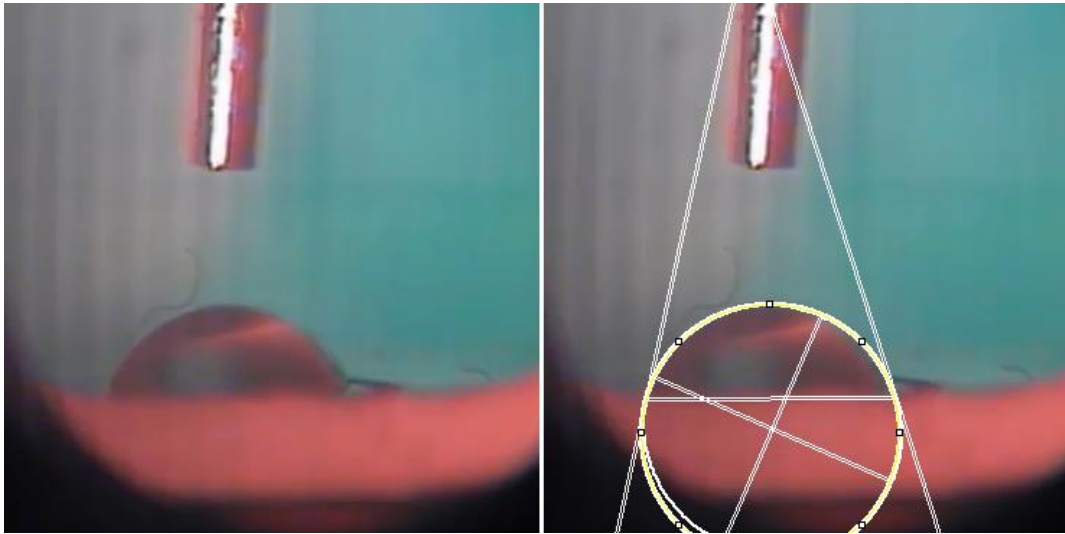


Figura 38: Izquierda: Foto de una gota de n-octano sobre una película de PSu injertada Derecha: Ajuste del programa ImageJ a la gota de n-octano

Tabla 14: Comparación de energía superficial entre una película de PSu y una película de PSu injertada

	Ángulo agua (grados)	Ángulo N-Octano (grados)	Componente polar (N/m)	Componente de dispersión (N/m)	Energía superficial (N/m)
<b>Película Psu</b>	52.25	76.17	22.71	33.33	57.04
<b>Película injertada</b>	55.3	61.7	22.07	38.85	60.92

#### 4.3.3 Reactividad.

Las soluciones de peróxido de hidrógeno a las cuales se le agregó una película de PSu y una película de PSu injertada con ácido tánico se titularon con una solución 0.2 molar de  $\text{KMNO}_4$ . La titulación para obtener la concentración de  $\text{KMNO}_4$  se muestra en el anexo. En la Tabla 15 se enlistan los resultados de la titulación del peróxido de hidrógeno.

Tabla 15: Titulación de  $\text{H}_2\text{O}_2$  con una película de PSu y una película de PSu injertada

	Alícuota	Volumen de peróxido (ml)	Volumen de permanganato (ml)	Concentración de $\text{H}_2\text{O}_2$ (g/l)	Promedio
Película de PSu	1	2	12.4	10.5%	10.5%
	2	2	12.4	10.5%	
	3	2	12.3	10.5%	
Película injertada	4	2	12.0	10.2%	10.2%
	5	2	11.9	10.1%	
	6	2	12.0	10.2%	

Las películas que se utilizaron en ambos experimentos fueron de  $1\text{cm}^2$ . Para las películas injertadas se utilizaron los parámetros obtenidos del diseño experimental y todas las películas tenían 8% de injerto.

Como se señala en el anexo A, la concentración inicial del peróxido solo fue de 10.5%, por lo que se puede concluir que la película de PSu no reacciona con el peróxido. Por otro lado, en las películas de PSu injertadas con AT se notó un ligero burbujeo al contacto de la superficie injertada con el peróxido. La concentración final del peróxido disminuyó 0.3% g/l. La eficiencia de remoción se calculó con la ecuación 1 y es del 3% por centímetro cuadrado.

## 4.4 Elaboración de membranas de fibra huecas

### 4.4.1 Pruebas de solubilidad

Se realizaron pruebas de solubilidad en los disolventes N-N-Dimetilformamida, dimetilsulfóxido y cloroformo. En la Tabla 16 se muestra la solubilidad máxima del polímero en cada solvente a temperatura ambiente.

Tabla 16: Concentración máxima de PSu en cada disolvente

Disolvente	Polisulfona
Dimetil Formamida (DMF)	36%
Dimetil Sulfóxido (DMS)	27%
Cloroformo	30%

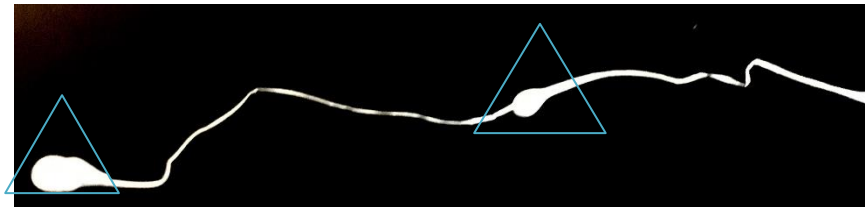
### 4.4.2 Elaboración de membranas de fibras huecas

Una vez realizadas las soluciones de PSu en DMF al 35%, se colocaron en una jeringa de plástico, sin embargo, la disolución estuvo tan concentrada que empezó a precipitar instantáneamente, tapando la jeringa o el hilador, por lo que se descartó utilizar las soluciones al 35%.

Las soluciones al 30% no formó tapones al inicio del proceso. La primera etapa fue purgar la bomba con agua. Una vez que empezaba el goteo se detuvo la bomba y se secó la salida del hilador para evitar que la solución se coagule y tape el hilador. Después se purgó bomba con la disolución polimérica y en cuanto empieza a fluir por la boquilla se encendió la bomba con el agua.

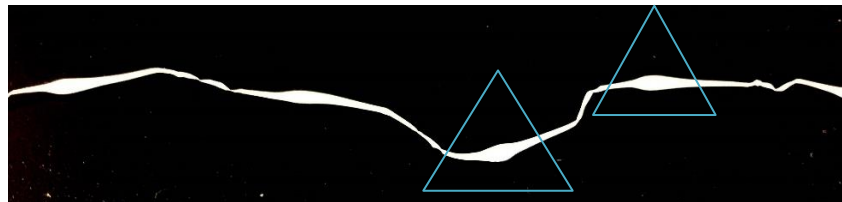
Se encontró que, si la rapidez de inyección es más lenta de 3 ml/h, las fibras presentan muchos bulbos (triángulos azules en la Figura 39). La solución formó pequeñas gotas en la punta del

hilador que después de unos segundos se desprenden a causa del mismo flujo. Sin embargo, la cantidad de polímero no fue lo suficiente para aguantar su propio peso y se elongó hasta unas fibras muy delgadas que terminaron por romperse. En la Figura 39 se observa una fibra obtenida con una rapidez de inyección del polímero de 1ml/h y una rapidez de inyección del agua de 1.5 ml/h.



*Figura 39: Fibra de PSu obtenida con una rapidez de inyección del polímero de 1 ml/h una rapidez de inyección del agua de 1.5 ml/h.*

En la Figura 40 se observa una fibra con bulbos más pequeños y un diámetro un poco más uniforme. La fibra de la Figura 40 se obtuvo con una rapidez de inyección del polímero de 2ml/h y una rapidez de inyección del agua de 2.5 ml/h.



*Figura 40: Fibra de PSu obtenida con una rapidez de inyección del polímero de 2 ml/h una rapidez de inyección del agua de 2.5 ml/h*

Por otro lado, si la rapidez de inyección del polímero sobrepasa los 7 ml/h, se obtienen fibras con bordes muy rugosos tal como se presenta en la Figura 41. Este mismo fenómeno se presenta en muchos procesos fabricación de polímeros y se debe principalmente al hinchamiento que presenta el polímero al salir de la boquilla debido a su comportamiento no Newtoniano.



*Figura 41: Fibra de PSu obtenida con una rapidez de inyección del polímero de 7 ml/h una rapidez de inyección del agua de 6 ml/h*

La rapidez de inyección de la solución que formó fibras uniformes, sin bulbos ni defectos en la pared fue de 4.5ml/h.



*Figura 42: Tapón de polímero ocasionado por la falta de empuje del agua*

Un parámetro muy importante es la rapidez de inyección del agua, si esta es menor que la rapidez de inyección del polímero se observó que el polímero se acumuló en la punta del hilador formando un tapón. Es necesario un flujo de agua mayor que ayude el polímero a fluir. En la Figura 42 se muestra el hilador con un tapón de polímero. Las condiciones fueron 4.5 ml/h para el polímero y 3 ml/h para el agua. Por otro lado

El flujo de agua debe ser lo suficientemente grande para formar un hueco constante a lo largo de la fibra. Sin embargo., si es muy rápido, el agua coagula rápidamente el polímero, ocasionando un taponamiento. Para evitar la formación de este tapón, se decidió modificar el hilador dejando la ajuga por donde pasa el agua 0.5 cm por fuera de la boquilla por donde fluye el polímero para evitar este taponamiento.

La rapidez de inyección de agua con la que se obtuvieron fibras huecas y uniformes fue de 6 ml/h.

#### *4.4.3 Comprobación de morfología por SEM*

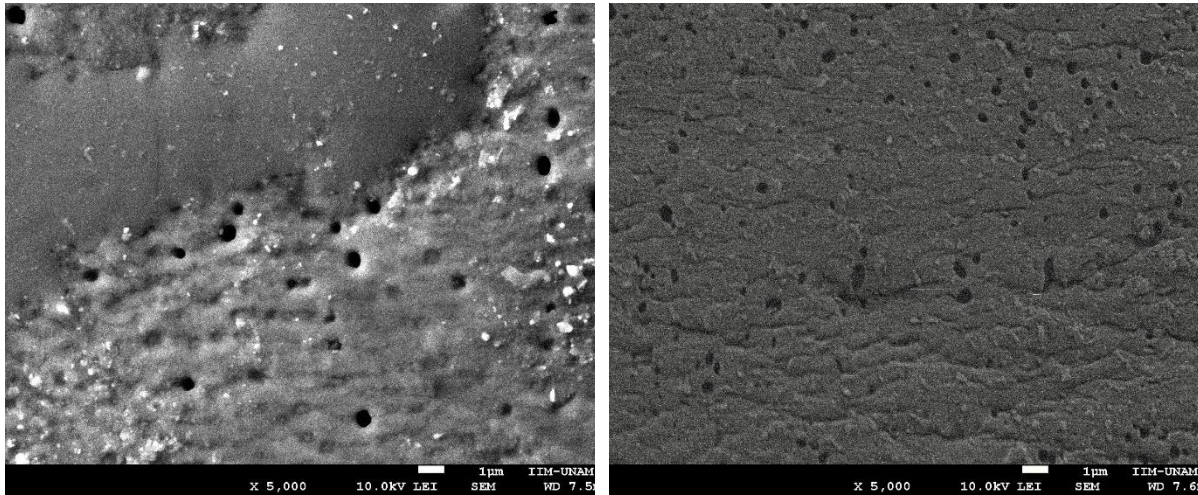
A continuación se muestran las micrografías obtenidas por SEM

##### *4.4.3.1 Efecto de la temperatura*

La altura entre el hilador y el baño coagulante impacta de manera específica la porosidad en la pared externa de la fibra. Para determinar el tercer parámetro del proceso de inversión de fases, es necesario tomar micrografías para observar la superficie.

Sin embargo, aun con una altura de 0.5 cm, la pared no era porosa y regular. Ya que los poros se forman por un fenómeno difusivo, la temperatura juega un papel importante en la rapidez de difusión del solvente. Se llenó la mitad de la tina con hielo para asegurar que el baño estuviera a 0° C, disminuyendo la rapidez de difusión del disolvente en el agua. En la Figura 43 se muestra una comparación entre la porosidad de la superficie 2 fibras fabricadas a las mismas condiciones. Las condiciones fueron: rapidez de polímero de 3ml/h, rapidez de inyección del agua de 3.5 ml/h y 10 cm de altura. La Figura 43 (izquierda) se realizó con un baño a temperatura ambiente y la Figura 43 (derecha) en un baño a 0 °C





*Figura 43: Comparación de la superficie de una membrana con un baño coagulante a diferentes temperaturas*

#### *4.4.3.2 Efecto de la distancia*

La porosidad en la pared está en función de la rapidez de evaporación del solvente, por lo que a mayor distancia entre el hilador y el baño, menor será la porosidad en la superficie. A continuación se presentan las morfologías que presentaron las fibras al cambiar la distancia.

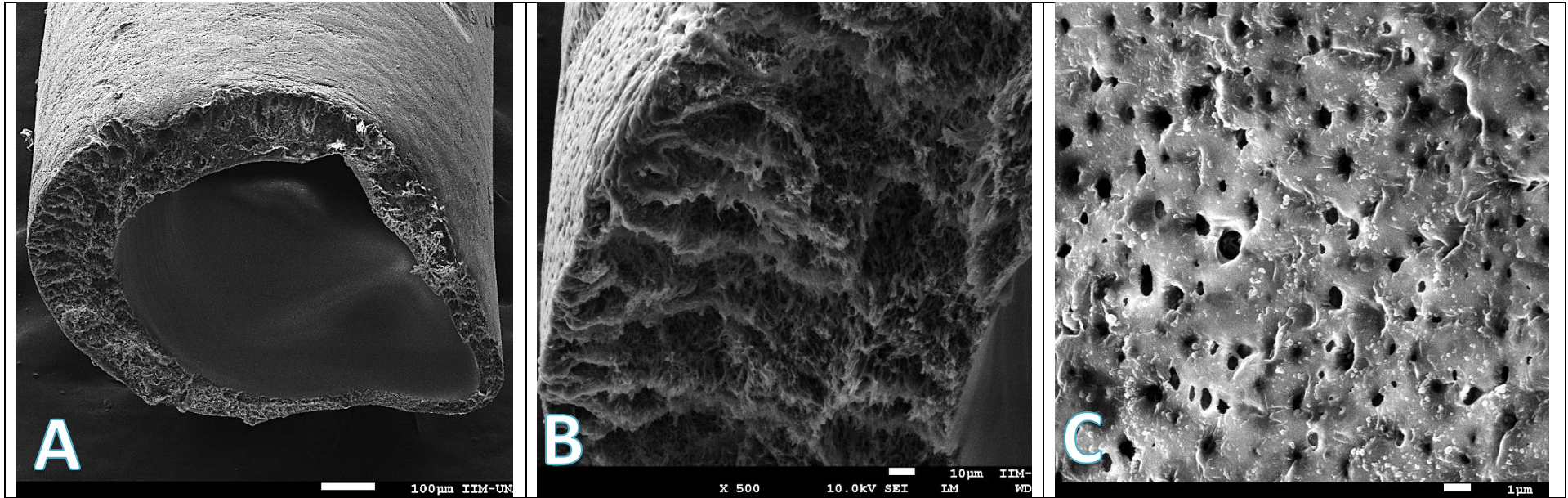


Figura 44: Membrana obtenida a 4.5 ml/hr para el polímero, 6 ml/hr para el agua, 0.5cm de distancia y una concentración de 30% m/m y temperatura del no solvente de 0°C

En esta fibra para la Figura 44A, observamos que el espesor de la pared no es homogéneo, en su sección más ancha mide aproximadamente 160  $\mu\text{m}$  mientras que la sección más delgada mide 26  $\mu\text{m}$ . Este fenómeno se debe a una incorrecta alineación en el hilador. La porosidad interna de la fibra se ve homogénea a lo largo de la fibra (Figura 44B). Cabe mencionar que el corte no es perfecto, por lo que se ven zonas más empacadas. Por último, en la Figura 44C, se midió el tamaño de poro, teniendo un tamaño promedio de 0.630  $\mu\text{m}$  con una desviación estándar de 0.236  $\mu\text{m}$ . Comparado con una membrana comercial, el tamaño de poro es menor. Esto nos asegura que es un tamaño adecuado, ya que las células de la sangre tienen un tamaño mayor.

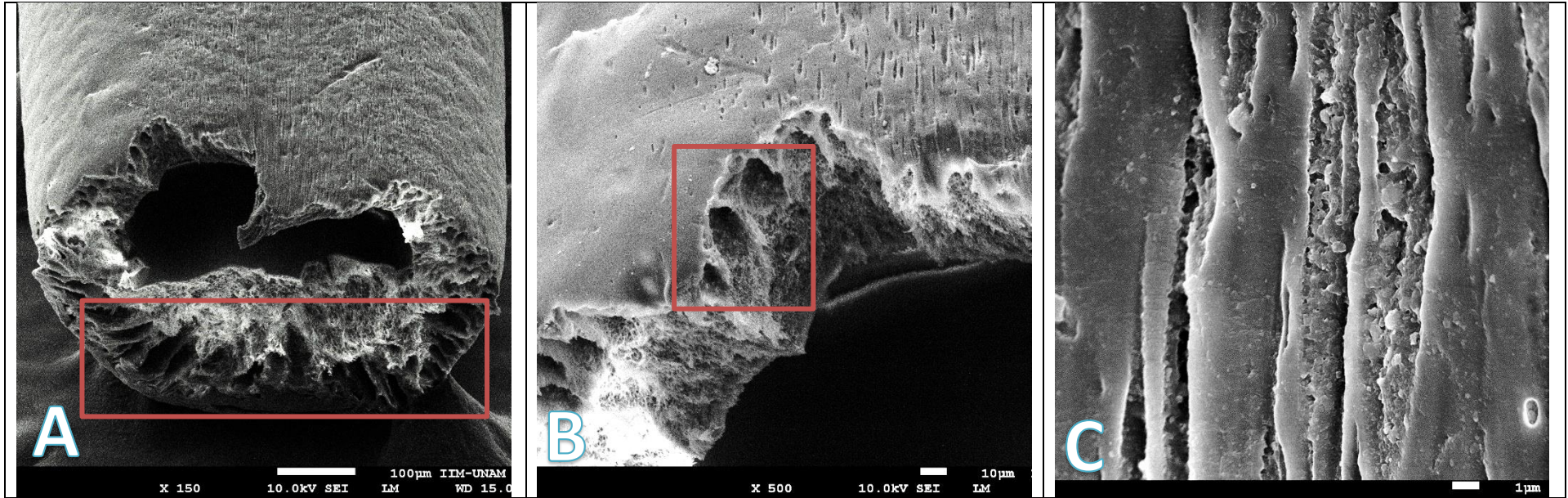


Figura 45: Membrana obtenida a 4.5 ml/hr para el polímero, 6 ml/hr para el agua, 1 cm de distancia y una concentración de 30% m/m y temperatura del no solvente de 0°C

En esta fibra observamos que, en la Figura 45A, el espesor de la pared tampoco es homogéneo, en su sección más ancha mide aproximadamente 180  $\mu\text{m}$  mientras que la sección más delgada mide 53  $\mu\text{m}$ . Sin embargo debido al tipo de ruptura es difícil obtener una medición precisa. La porosidad interna de la fibra no se ve homogénea a lo largo de la misma. Se observa en la Figura 45A y 45B (cuadros rojos) que tiene poros muy grandes. Por lo que no es una membrana simétrica. Por último, para la Figura 45C, se observa que los poros son muy alargados y muy irregulares. Esto indica que la rapidez de difusión del solvente fue muy rápida, evitando que se formen los poros.

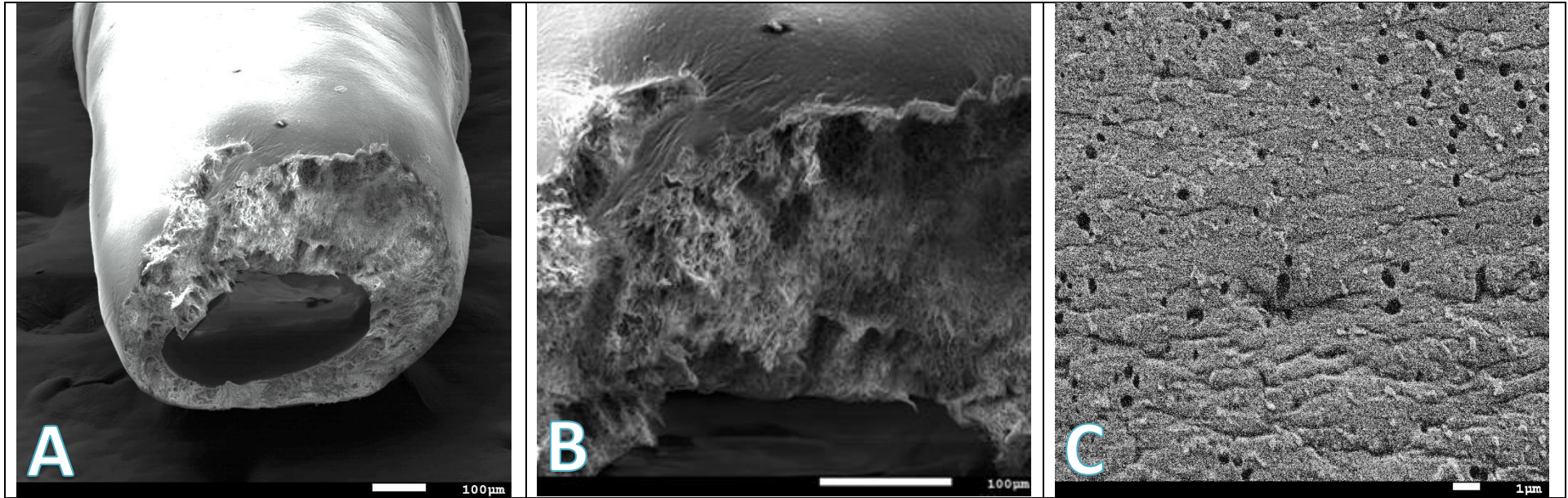


Figura 46: Membrana obtenida a 5 ml/hr para el polímero, 6 ml/hr para el agua, 0.5cm de distancia y una concentración de 30% m/m y temperatura del no solvente de 0°C

En la Figura 46A observamos la fibra es la más gruesa de todas, esto se atribuye al incremento de la rapidez de inyección del polímero, además el espesor de la pared tampoco es homogéneo, en su sección más ancha mide aproximadamente 218  $\mu\text{m}$  mientras que la sección más delgada mide 42  $\mu\text{m}$ . También se observa una película en la pared muy poco porosa y lisa. La porosidad interna de la fibra es homogénea a lo largo de la fibra, aunque debido por la ruptura hay zonas más expuestas. Se observa en la Figura 46B que la película de la pared está bien definida. Sin embargo, debido a la naturaleza del polímero y a lo irregular del corte, fue imposible hacer un mayor aumento a esta zona, ya que el haz de electrones degradó la muestra. Por último, para la Figura 46C, se observan poros son muy pequeños que no parecen estar interconectados. Esto indica que la pared se forma muy rápidamente, lo cual impide que se una membrana homogénea.

#### 4.4.3.3 Porosidad interna

Se seleccionó la membrana obtenida a 4.5 ml/h para el polímero, 6 ml/h para el agua, 0.5 cm de distancia y una concentración de 30% m/m y temperatura del no solvente de 0°C y se midió el tamaño de poro de su estructura interna. En la Figura 47 se observa que los poros están interconectados y tienen un tamaño de 0.892  $\mu\text{m}$  con una desviación estándar de 0.278  $\mu\text{m}$ . La célula más pequeña es el trombocito y tiene un diámetro de 3  $\mu\text{m}$ , por lo que el tamaño de poro es adecuado.

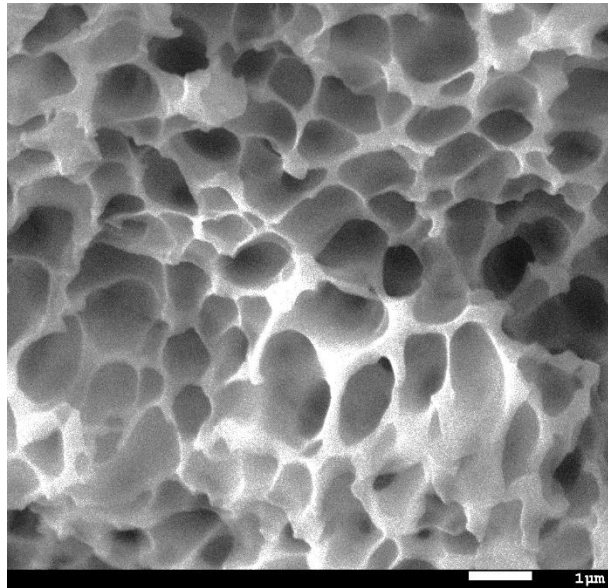


Figura 47: Porosidad interna de una membrana de polisulfona.

## Conclusiones

Se obtuvo una membrana de fibra hueca de polisulfona injertada por radiación ultravioleta con ácido tánico, por el proceso de inversión de fases, con un tamaño de poro menor a los  $0.9 \mu\text{m}$ , con un tamaño de poro que permite llevar a cabo el proceso de hemodiálisis, con la posibilidad de reducir el estrés oxidativo en procesos de hemodiálisis.

### Conclusiones particulares

1. Se comprobó que el equipo de inversión de fases con una capacidad de 100 l de agua tiene las características adecuadas para la formación de las fibras huecas mediante la coagulación de la solución polimérica.
2. Los parámetros óptimos para el injerto de ácido tánico por ultravioleta en una matriz de polisulfona fueron de 0.01M de concentración de iniciador, 10%M/M de ácido tánico, un tiempo de reacción de 1 minuto y una distancia de irradiación de 11 cm, con lo que se logró un injerto del 8%.
3. La aparición de las bandas en FTIR a  $3500 \text{ cm}^{-1}$  en número de onda confirmaron la presencia de grupos hidroxilo en el polímero. Así como la aparición de la banda en  $1480$  y  $2960 \text{ cm}^{-1}$  correspondiente a los metilenos ( $\text{CH}_2$ ). Su reactividad y su energía fueron mayores en el polímero injertado.
4. La concentración adecuada de polímero para obtener una fibra hueca en el equipo fue de 30%. La rapidez de inyección para lograr una fibra hueca sin defectos fue de 4.5 ml/h para el polímero y de 6 ml/h para el agua. Mientras que la distancia para formar fibras continuas fue de 0.5 cm. La temperatura del agua del baño de coagulación debe ser de  $0^\circ\text{C}$  para lograr la porosidad en la pared de la membrana.

## Bibliografía

1. Strathmann H, Kock K. The formation mechanism of phase inversion membranes. *Desalination*. 1977;21(3):241-255. doi:10.1016/S0011-9164(00)88244-2
2. Zhang Q, Lu X, Zhao L. Preparation of polyvinylidene fluoride (PVDF) hollow fiber hemodialysis membranes. *Membranes (Basel)*. 2014;4(1):81-95. doi:10.3390/membranes4010081
3. Abidin MNZ, Goh PS, Ismail AF, et al. Antifouling polyethersulfone hemodialysis membranes incorporated with poly (citric acid) polymerized multi-walled carbon nanotubes. *Mater Sci Eng C*. 2016;68:540-550. doi:10.1016/j.msec.2016.06.039
4. Mahlicli FY, Altinkaya SA. Immobilization of alpha lipoic acid onto polysulfone membranes to suppress hemodialysis induced oxidative stress. *J Memb Sci*. 2014;449:27-37. doi:10.1016/j.memsci.2013.07.061
5. Yasar Mahlicli F, en Y, Mutlu M, Alsoy Altinkaya S. Immobilization of superoxide dismutase/catalase onto polysulfone membranes to suppress hemodialysis-induced oxidative stress: A comparison of two immobilization methods. *J Memb Sci*. 2015;479:175-189. doi:10.1016/j.memsci.2014.12.025
6. Islam MS, Hassan ZA, Chalmin F, et al. Vitamin E–Coated and Heparin-Coated Dialyzer Membranes for Heparin-Free Hemodialysis: A Multicenter, Randomized, Crossover Trial. *Am J Kidney Dis*. 2016;68(5):752-762. doi:10.1053/j.ajkd.2016.05.013
7. R. Bongiovanni, A. Chiappone and EZ. UV-Grafting. A powerful tool for cellulose surface modification. In: *Cellulose-Based Graft Copolymer*. ; 2015:123-144.
8. Homayoonfal M, Akbari A, Mehrnia MR. Preparation of polysulfone nanofiltration membranes by UV-assisted grafting polymerization for water softening. *Desalination*. 2010;263(1-3):217-225. doi:10.1016/j.desal.2010.06.062
9. Xiang T, Xie Y, Wang R, Wu MB, Sun SD, Zhao CS. Facile chemical modification of polysulfone membrane with improved hydrophilicity and blood compatibility. *Mater Lett*. 2014;137:192-195. doi:10.1016/j.matlet.2014.09.037
10. Broek AP, Teunis HA, Bargeman D, Sprengers ED, Smolders CA. Characterization of hollow fiber hemodialysis membranes: pore size distribution and performance. *J Memb Sci*. 1992;73(2-3):143-152. doi:10.1016/0376-7388(92)80124-3
11. Kanamori T, Shinbo T. Mass transfer of a solute by diffusion with convection around a single hollow-fiber membrane for hemodialysis. *Desalination*. 2000;129(3):217-225. doi:10.1016/S0011-9164(00)00062-X
12. Zarrebini M, Saghafi R, Semnani D, Mahmoudi MR. High pressure injection technique for hypochlorite treatment of polysulfone hollow fibre membranes. *Indian J Fibre Text Res*. 2015;40(4):405-413.
13. Davenport A. How can dialyzer designs improve solute clearances for hemodialysis patients? *Hemodial Int*. 2014;18(S1):S43-S47. doi:10.1111/hdi.12223

14. Baker RW. *Membrane Technology and Applications*. Wiley. California; 2010.
15. Muralidhara HS. *Membrane Technology. A Practical Guide for Membrane Technology and Applications in Food and Bioprocessing*. Elsevier. Oxford; 2010.
16. Mexicano I, Javier D, Lucero G, Froylán J, Santiago P. Sistema de Fabricación de Membranas Poliméricas de Fibra Hueca Por Inversión de Fases Manual de Operación.
17. Shi, Lei & Wang, Rong & Cao Y. Effect of the rheology of poly(vinylidene fluoride- co- hexafluoropropylene) (PVDF–HFP) dope solutions on the formation of microporous hollow fibers used as membrane contactors. *J Membr Sci*. 2009;(344):112-122.
18. Wan CF, Yang T, Lipscomb GG, Stookey DJ, Chung TS. Design and fabrication of hollow fiber membrane modules. *J Memb Sci*. 2017;538(May):96-107. doi:10.1016/j.memsci.2017.05.047
19. G F. *Histología*. Tercera ed. (Panamericana E, ed.); 2000.
20. Mollica F, Preziosi L, Rajagopal KR. *Modeling of Biological Materials*.; 2007. doi:10.1007/b138320
21. Charles G. Overberger NM. *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, Vol 13*. John Wiley. New York; 1987.
22. Rubin II. *Handbook of Plastic Materials and Technology*. John Wiley. New York; 1990.
23. Srdí-Rají T, Koní Ristí A. Antioxidants: Role on Health and Prevention. *Encycl Food Heal*. 2015:227-233. doi:10.1016/B978-0-12-384947-2.00038-6
24. Service U. D of health & H. U.S FOOD & DRUG ADMINISTRATION. <https://www.accessdata.fda.gov/scripts/cdrh/cfdocs/cfcfr/CFRSearch.cfm?fr=184.1097>. Published 2018.
25. Humberto Gutierrez Pulido R de la V. *Control Estadístico de La Calidad y Seis Sigma*. Tercera ed. McGraw Hill; 2013.
26. Lee DH, Kim H-I, Kim SS. Surface Modification of Polymeric Membranes by UV Grafting. *Adv Mater Membr Sep*. 2004;876:281-299. doi:10.1021/bk-2004-0876.ch019
27. Quimcia F de. Determinación de concentraciones y las diversas maneras de expresarla. Segunda parte: titulaciones rédox. [http://depa.fquim.unam.mx/amyd/archivero/P4\\_Titulacionesredox\\_22663.pdf](http://depa.fquim.unam.mx/amyd/archivero/P4_Titulacionesredox_22663.pdf). Published 2012. Accessed June 10, 2018.



## Anexo A

### Titulación de peróxido de hidrógeno

Para conocer cuantitativamente cuántos radicales libres pueden reaccionar con la membrana de polisulfona injertada con ácido tánico, se realizó una titulación de peróxido de hidrógeno con permanganato de potasio.

Debido a que las soluciones de permanganato de potasio no son muy estables y durante su preparación suceden reacciones parásitas que modifiquen la concentración real, primero se debe titular la solución de permanganato de sodio con un agente primario, en este caso se utilizó oxalato de sodio. <sup>27</sup>

#### Desarrollo experimental

Se pesaron 15.08 g de permanganato de potasio y se disolvieron en agua destilada en un matraz aforado de 500ml. Se procedió a envolver el matraz con papel aluminio para evitar la oxidación con la luz. Después, se vertieron 50 ml de la solución en una bureta color ámbar para su titulación.

Posteriormente, se tomó una muestra de aproximadamente 0.4 g de oxalato de sodio y se metió a un horno a 100° C por 2 horas hasta un peso constante. Se disolvió 0.1 g de oxalato en 10 ml de agua caliente en un matraz Erlenmeyer de 50 ml. Debido a que la reacción se lleva a cabo en medio ácido, se agregaron 5 ml de ácido sulfúrico con concentración 1:8 a la disolución. Se valoró la disolución de permanganato con la disolución de oxalato de sodio. Esta titulación se realizó por triplicado. Las reacciones se muestran en la figura 1

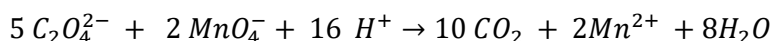


Figura 48: Reacción de oxido reducción del ion oxalato con permanganato

Para conocer la concentración de permanganato de potasio se utilizó la siguiente ecuación:

$$g Na_2(C_2O_4) \left( \frac{mol Na_2(C_2O_4)}{134 g Na_2(C_2O_4)} \right) \left( \frac{2 mol KMnO_4}{5 mol Na_2(C_2O_4)} \right) \left( \frac{1}{l KMnO_4} \right) = \frac{mol}{l} KMnO_4$$

Ecuación 1: Cálculo para obtener la concentración de permanganato a partir de una masa de oxalato

Para calcular la concentración del peróxido de hidrógeno, se colocaron 10 ml de peróxido de hidrogeno en un matraz Erlenmeyer junto con 1 ml de ácido sulfúrico 1:8. La titulación se llevó a cabo con el permanganato de potasio recién valorado con el patrón primario y se hizo por triplicado. La reacción de oxido reducción se muestra a continuación:

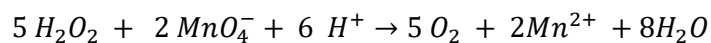


Figura 49: Reacción de oxidación-reducción entre el peróxido de hidrógeno con permanganato

Para conocer la concentración de peróxido de hidrógeno se utilizó la ecuación 2.

$$ml\ KMnO_4 \left( \frac{mol\ KMnO_4}{1000ml\ KMnO_4} \right) \left( \frac{5\ mol\ KMnO_4}{2\ mol\ H_2O_2} \right) \left( \frac{18\ g\ H_2O_2}{1\ mol\ H_2O_2} \right) \left( \frac{1}{l\ H_2O_2} \right) = \frac{g}{l}\ H_2O_2$$

Ecuación 2: Cálculo para obtener la concentración de peróxido a partir de un volumen de permanganato

### Resultados

La concentración de la solución de permanganato de sodio se muestra en la tabla 1. La concentración del peróxido se muestra en la tabla 2

Tabla 17: Concentración de Permanganato de potasio en función de la masa de oxalato de sodio

Alícuota	Masa de Oxalato (g)	Volumen de permanganato (ml)	Molaridad de permanganato mol/l
1	0.1	1.4	0.20
2	0.1	1.5	0.20
3	0.1	1.4	0.20

0.20 Promedio

Tabla 18: Concentración de peróxido de hidrógeno en función de la concentración de permanganato de potasio

Alícuota	Volumen de peróxido (ml)	Volumen de permanganato (ml)	concentración del H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (g/ml)
1	0.1	1.4	0.20
2	0.1	1.5	0.19
3	0.1	1.4	0.20

0.20 Promedio

## Anexo B

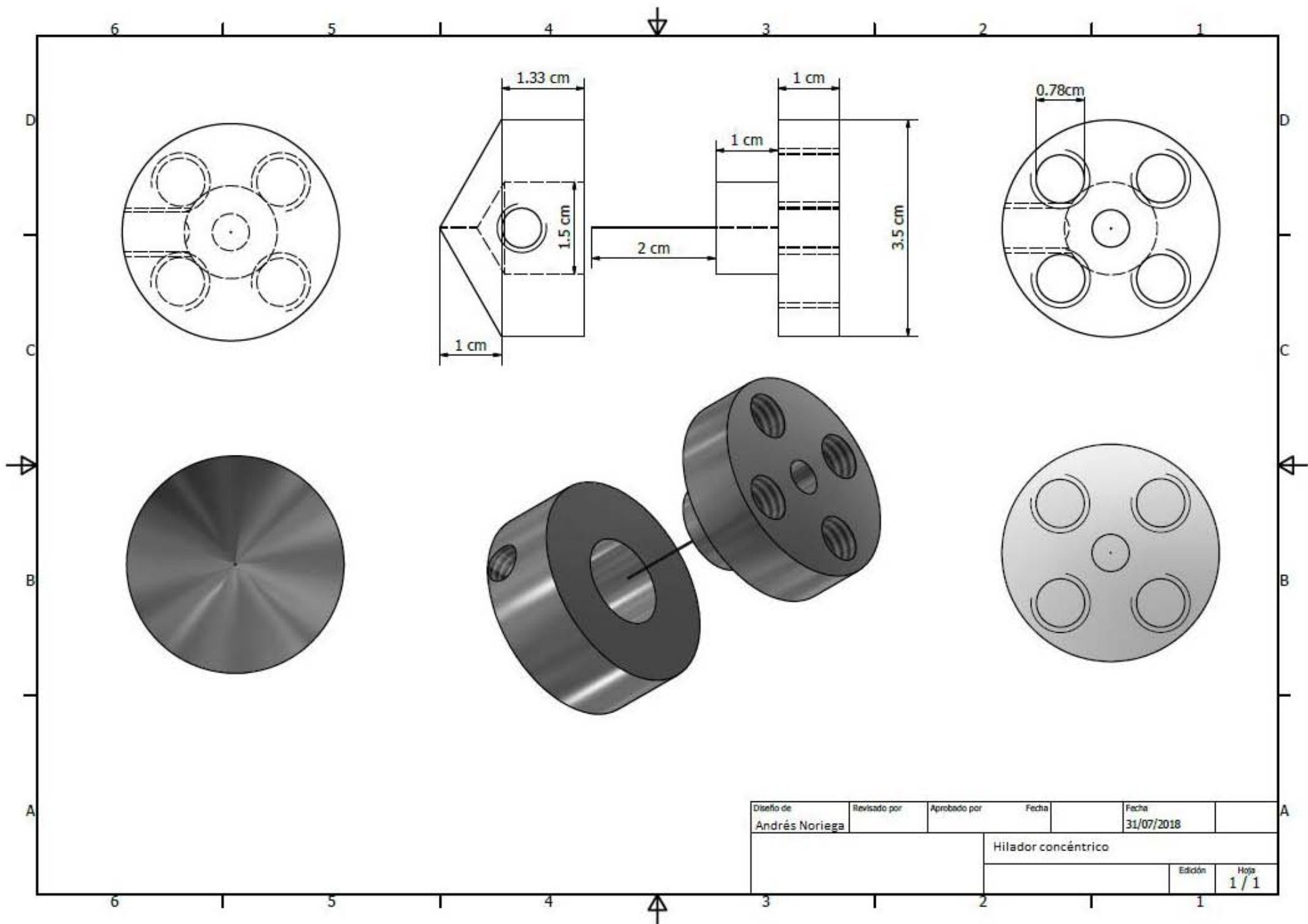
### *Diseño mecánico.*

Se utilizó el programa Autocad Inventor para hacer los planos y modelos de las piezas que se fabricaron. A continuación, se muestran los planos y los modelos del hilador concéntrico, del baño coagulante y de la charola del baño coagulante.

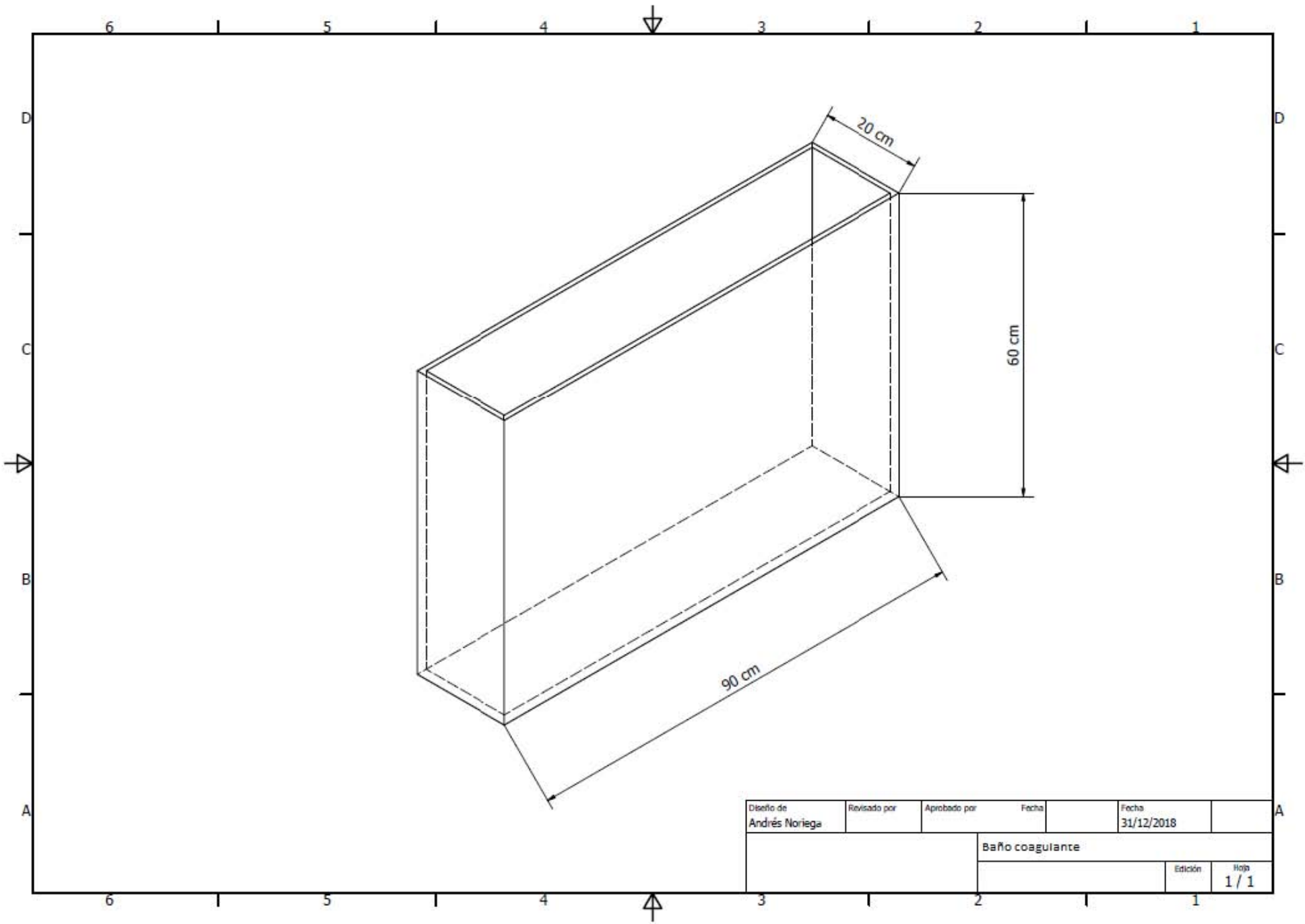
El hilador concéntrico se fabricó de acero inoxidable. La punta de la parte hembra se obtuvo de un catéter calibre 20 y se soldó en su lugar. Para hacer un sello mecánico se colocó un empaque entre ambas piezas. Este empaque nos permite, también, poder centrar la ajuga apretando los 4 tornillos de la aguja de forma estratégica.

El tanque se fabricó con una lámina de acero inoxidable de 11mm de espesor. El tanque tiene una capacidad de aproximadamente 108 litros.

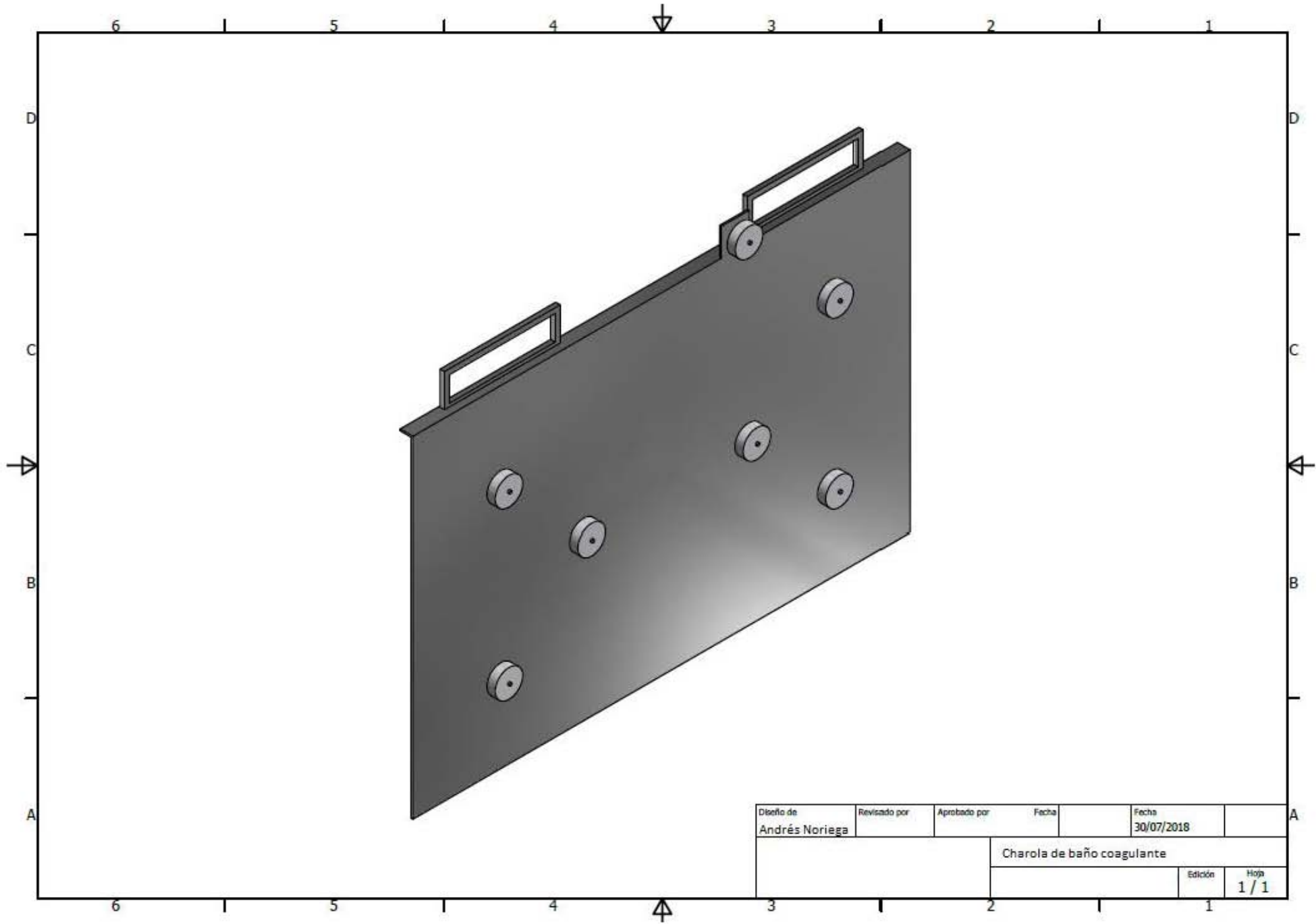
La charola se fabricó con la misma lámina de acero que el tanque. Para los rodillos se soldaron barras de acero inoxidable de 19 mm de diámetro. Las poleas se fabricaron a partir de una barra de teflón en un torno.



Diseño de	Revisado por	Aprobado por	Fecha	Fecha
Andrés Noriega				31/07/2018
			Hilador concéntrico	
			Edición	Hoja
				1 / 1



Diseño de Andrés Noriega	Revisado por	Aprobado por	Fecha	Fecha 31/12/2018
			Baño coagulante	
			Edición	Hoja 1 / 1



Diseño de	Revisado por	Aprobado por	Fecha	Fecha	
Andrés Noriega				30/07/2018	
			Charola de baño coagulante		
			Edición	Hoj	
				1 / 1	

