



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MEXICO**

**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS**

PREPARACIÓN DE MEMBRANAS DE POLI(ALCOHOLES) MODIFICADAS  
CON AGENTES RETICULANTES: PROPIEDADES Y APLICACIONES EN LA  
SEPARACIÓN DE LÍQUIDOS

**PROYECTO DE INVESTIGACIÓN  
PARA OPTAR POR EL GRADO DE**

**MAESTRO EN CIENCIAS**

PRESENTA

I.Q. DAVID ALEJANDRO SALGADO CHAVARRÍA

DR. JOAQUÍN PALACIOS ALQUISIRA  
FACULTAD DE QUÍMICA

CIUDAD DE MÉXICO, AGOSTO 2020



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



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

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

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

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



# UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

## PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

PREPARACIÓN DE MEMBRANAS DE POLI(ALCOHOLES) MODIFICADAS  
CON AGENTES RETICULANTES: PROPIEDADES Y APLICACIONES EN LA  
SEPARACIÓN DE LÍQUIDOS

### PROYECTO DE INVESTIGACIÓN

PARA OPTAR POR EL GRADO DE

### MAESTRO EN CIENCIAS

PRESENTA

I.Q. DAVID ALEJANDRO SALGADO CHAVARRÍA

DR. JOAQUÍN PALACIOS ALQUISIRA  
FACULTAD DE QUÍMICA



Ciudad de México, Agosto 2020

## **Jurado asignado:**

Presidente: Dr. Ricardo Vera Graziano.

Primer Vocal: Dra. Josefina de Gyves Marciniak.

Segundo Vocal: Dr. Mikhail Zolotukhin.

Tercer Vocal: Dra. Yara Cecilia Almanza Arjona.

Secretario: Dra. Selena Gutiérrez Flores.

## **Lugar donde se realizó el trabajo de investigación:**

Laboratorio de Físicoquímica Macromolecular, Departamento de Físicoquímica,  
Facultad de Química, UNAM.

## **Agradecimientos**

- Al Dr. Joaquín Palacios Alquisira, por aceptarme en su grupo de trabajo, su valioso apoyo, dirección en esta investigación, amistad y ejemplo para ser mejor.
- Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT), por el apoyo otorgado a través de la beca de maestría, CVU: 918535.
- A M. Gutiérrez Franco (USAI), R. del Villar Morales (USAI), K.E. Reyes Morales (IIM-UNAM) y R.I. Puente Lee (USAI), por sus apoyos en las técnicas de FTIR, RMN, TGA y AFM, respectivamente.
- A mis profesores, por todo el conocimiento brindado para mejorar mi formación.
- A mis compañeros de laboratorio, por su apoyo y amistad durante la realización de esta investigación.
- Al jurado asignado, por sus valiosas aportaciones.

**A Dios.**

A mis padres:

***Claudio y Marlen.***

A mis hermanos y sobrina:

***Carolina, Claudio, Eduardo y Andrea.***

A mi abuela:

***Ana Rosa (Tita).***

A mi mejor amigo:

***Pbro. Guillermo Mendoza Rodríguez.***

A mis amigos mexicanos:

***Aimeé Flores, Claudia Fuentes, Ema Valencia, Neyra Cabrera,  
diác. Carlos Herrera† y Gerson Pineda.***

**Algunos resultados relacionados con esta investigación fueron presentados en:**

### **Revista internacional**

David Salgado-Chavarría, Joaquín Palacios-Alquisira. Poly(vinyl alcohol) membranes cross-linked with maleic anhydride and 2,5-furandicarboxylic acid: conventional heating and microwave irradiation. *ChemistrySelect*. 2020, 5, 4826-4838.

### **Congreso**

David Salgado-Chavarría, Joaquín Palacios-Alquisira. *Cinética de hinchamiento de poli(alcohol vinílico) reticulado con anhídrido maleico. Estudio comparativo*. VIII Congreso Nacional de la Sociedad Mexicana de Ciencia y Tecnología de Membranas A.C., Cuernavaca, Morelos, México. Junio del 2019. Presentación oral.

### **Memorias de congreso**

D.A. Salgado-Chavarría, J. Palacios-Alquisira. *Cinética de hinchamiento de poli(alcohol vinílico) reticulado con anhídrido maleico. Estudio comparativo*. Memorias del Congreso de la Sociedad Mexicana de Ciencia y Tecnología de Membranas. No. 6, p. 15-23, 2019.

# Contenido

<b>Objetivo general</b> .....	I
<b>Objetivos específicos</b> .....	I
<b>Hipótesis</b> .....	I
<b>1. Antecedentes</b> .....	1
1.1. Reticulación por calentamiento convencional .....	1
1.2. Reticulación por irradiación por microondas .....	3
1.3. Aplicación de los principios de Química Verde .....	4
1.4. Aplicaciones de las membranas de PVA .....	5
<b>2. Metodología Experimental</b> .....	6
2.1. Materiales .....	6
2.2. Preparación de la membrana empleando calentamiento convencional (CH) .....	6
2.3. Preparación de las membranas empleando irradiación por microondas (MW) .....	6
2.4. Caracterización de las membranas .....	7
2.4.1. Porcentaje de hinchamiento .....	7
2.4.2. Cinética de hinchamiento .....	7
2.4.3. Determinación de la densidad .....	7
2.4.4. Parámetro de solubilidad ( $\delta$ ) .....	8
2.4.5. Determinación del parámetro de interacción de Flory ( $\chi_{12}$ ) .....	8
2.4.6. Peso molecular promedio entre puntos de reticulación ( $M_c$ ) .....	8
2.4.7. Fracción de volumen libre (FFV) .....	9
2.4.8. Otros estudios .....	9
2.5. Medición de qué tan verde es el proceso .....	9
2.6. Nomenclatura de las membranas .....	9
2.7. Espesor de las membranas .....	10
2.8. Número de réplicas experimentales .....	10
<b>3. Resultados y discusión</b> .....	11
3.1. Baja solubilidad del FDCA en PVA .....	11
3.2. Membranas PVA/MA activadas por medio de calentamiento convencional (CH): Porcentaje de hinchamiento .....	12
3.3. Membranas PVA/MA activadas por medio de irradiación por microondas (MW): Porcentaje de hinchamiento .....	14
3.4. Reticulación de membranas de PVA/FDCA empleando calentamiento convencional (CH) y activación por microondas (MW) .....	16
3.5. Membranas PVA/FDCA activadas por calentamiento convencional (CH) e irradiación por microondas (MW): Porcentaje de hinchamiento .....	16
3.6. Cinética de hinchamiento .....	18
3.7. Determinación de la densidad .....	19
3.8. Parámetro de solubilidad ( $\delta$ ) .....	19
3.9. Determinación del parámetro de interacción de Flory ( $\chi_{12}$ ) .....	20



3.10.	Peso molecular promedio entre puntos de reticulación ( $M_c$ ).....	20
3.11.	Fracción de volumen libre (FFV) .....	22
3.12.	Espectroscopía FTIR.....	22
3.13.	Espectroscopía $^{13}\text{C}$ RMN .....	23
3.14.	Estabilidad térmica .....	25
3.15.	Microscopía de fuerza atómica (AFM) .....	27
3.16.	Evaluación de qué tan verde es el proceso de reticulación de las membranas de PVA/MA... ..	29
3.17	Comparación con otros estudios.....	30
<b>4.</b>	<b>Conclusiones</b> .....	<b>32</b>
<b>5.</b>	<b>Referencias</b> .....	<b>34</b>
<b>6.</b>	<b>Apéndice</b> .....	<b>38</b>

# Índice de figuras

<b>Figura 1.</b> Separación en fases del PVA y del FDCA. ....	11
<b>Figura 2.</b> Porcentaje de hinchamiento vs. tiempo de inmersión para la membrana de PVA.....	12
<b>Figura 3.</b> Porcentaje de hinchamiento vs. tiempo de inmersión para las membranas de PVA/MA reticuladas por calentamiento convencional.....	13
<b>Figura 4.</b> Relación entre el hinchamiento de las membranas de PVA/MA CH y PVA sin reticular, contra el tiempo de inmersión. ....	13
<b>Figura 5.</b> Influencia de a) tiempo de reticulación, b) concentración de MA en las muestras reticuladas convencionalmente. ....	14
<b>Figura 6.</b> Porcentaje de hinchamiento vs. tiempo de inmersión para las membranas reticuladas de PVA/MA empleando microondas. ....	14
<b>Figura 7.</b> Relación entre el hinchamiento de las membranas reticuladas de PVA/MA MW y PVA sin reticular, contra el tiempo de inmersión.....	15
<b>Figura 8.</b> Influencia de a) tiempo de reticulación, b) concentración de anhídrido maleico en las muestras activadas por MW. ....	15
<b>Figura 9.</b> Porcentaje de hinchamiento vs. tiempo de inmersión para las membranas PVA/FDCA CH y PVA/FDCA MW. ....	16
<b>Figura 10.</b> Relación entre el hinchamiento de las membranas reticuladas de a) PVA/FDCA CH y PVA sin reticular; b) PVA/FDCA MW y PVA sin reticular. Ambos gráficos están graficados contra el tiempo de inmersión. ....	17
<b>Figura 11.</b> Gráfico del porcentaje de hinchamiento vs. concentración de FDCA para ambos tipos de activación: CH y MW. ....	18
<b>Figura 12.</b> Influencia sobre la densidad de las membranas de a) tiempo de reticulación, b) concentración de agente reticulante. En la Figura 8a, $t_4 > t_3 > t_2 > t_1$ , se colocó esta escala debido a la variación en tiempos de reticulación para CH y MW.....	19
<b>Figura 13.</b> Unidades repetitivas de las membranas de: a) PVA/MA; b) PVA/FDCA.....	19
<b>Figura 14.</b> Gráfico del peso molecular promedio entre puntos de reticulación contra a) concentración de MA, b) concentración de FDCA. ....	21
<b>Figura 15.</b> Espectros de FTIR de a) muestras de PVA/MA reticuladas convencionalmente (CH), b) muestras de PVA/MA reticuladas por irradiación por microondas (MW). ....	22
<b>Figura 16.</b> Espectros FTIR para las membranas de PVA y PVA/FDCA MW 2.5%. ....	23
<b>Figura 17.</b> Espectros <sup>13</sup> C RMN para las muestras PVA, PVA/MA CH 15%, PVA/MA CH 30% y PVA/MA MW 30%. ....	24
<b>Figura 18.</b> Espectros de <sup>13</sup> C RMN de las membranas de PVA y PVA/FDCA MW 2.5%. ....	25
<b>Figura 19.</b> Termograma de a) influencia de la concentración de agente reticulante sobre las muestras de PVA/MA MW, b) diferencia entre las membranas obtenidas por diferentes métodos de activación PVA/MA CH 30% y PVA/MA MW 30%. ....	26
<b>Figura 20.</b> Termograma para las membranas de PVA y PVA/FDCA MW 2.5%. ....	27
<b>Figura 21.</b> Imágenes de AFM 2D de las membranas: PVA, PVA/MA CH 15%, PVA/MA CH 30%, PVA/MA MW 15% y PVA/MA MW 30%. ....	28

**Figura 22.** Imágenes de AFM en 3D de a) PVA, b) PVA/MA CH 15%, c) PVA/MA CH 30%, d) PVA/MA MW 15%, e) PVA/MA MW 30%..... 29

**Figura 23.** a) Imagen de AFM en 2D AFM de la membrana PVA/FDCA MW 2.5%, b) Imagen de AFM en 3D de la membrana of PVA/FDCA MW 2.5%. .... 29

# Índice de tablas

<b>Tabla 1.</b> Principios de la Química Verde .....	4
<b>Tabla 2.</b> Parámetros de solubilidad del PVA y FDCA calculados a partir del método de contribución de grupos de Hoftyzer – van Krevelen .....	11
<b>Tabla 3.</b> Coeficiente de correlación ( $r^2$ ) para las membranas activadas por calentamiento convencional (CH) e irradiación por microondas (MW). .....	18
<b>Tabla 4.</b> Parámetros de solubilidad de las membranas de PVA/MA, PVA/FDCA y PVA calculados empleando el método de contribución de grupos de Hoftyzer-Van Krevelen. ....	20
<b>Tabla 5.</b> Peso molecular promedio entre puntos de reticulación para las membranas PV/MA CH 30% y PVA/MA MW 30%. .....	21
<b>Tabla 6.</b> Grado de reticulación ( $X_c$ ) y fracción de volumen libre (FFV) para las membranas reticuladas por calentamiento convencional (CH) e irradiación por microondas (MW). .....	21
<b>Tabla 7.</b> Parámetros de rugosidad de las membranas: PVA, PVA/MA and PVA/FDCA, obtenidas empleando activación por CH y MW. ....	28
<b>Tabla 8.</b> Resumen de la evaluación del proceso de reticulación de las membranas PVA/MA empleando los doce principios de Química Verde .....	30
<b>Tabla 9.</b> Comparación con otros estudios. ....	31

## Objetivo general

Sintetizar y caracterizar membranas reticuladas de poli(alcohol vinílico) con anhídrido maleico (PVA/MA) y poli(alcohol vinílico) con ácido 2,5-furandicarboxílico (PVA/FDCA), para uso eventual en la separación de mezclas de etanol-agua.

## Objetivos específicos

- Sintetizar membranas de PVA/MA y PVA/FDCA empleando calentamiento convencional e irradiación por microondas como medios de activación.
- Obtener el grado de hinchamiento de las membranas reticuladas de PVA/MA y PVA/FDCA, activadas a través de calentamiento convencional e irradiación por microondas.
- Observar la influencia de la concentración de agente reticulante y el tiempo de reacción en el hinchamiento de las membranas.
- Evaluar la cinética de hinchamiento de las membranas reticuladas de PVA/MA y PVA/FDCA, empleando un modelo cinético de primer orden y uno de segundo orden (Schott).
- Realizar cálculos teóricos para determinar el parámetro de solubilidad ( $\delta$ ), el parámetro de interacción de Flory ( $\chi_{12}$ ), el peso molecular promedio entre puntos de reticulación ( $M_c$ ) y la fracción de volumen libre (FFV).
- Caracterizar las membranas mediante espectroscopía de infrarrojo de la transformada de Fourier (FTIR), resonancia magnética nuclear de  $^{13}\text{C}$  ( $^{13}\text{C}$  RMN), análisis termogravimétrico (TGA) y microscopía de fuerza atómica (AFM).

## Hipótesis

Mediante el uso de calentamiento convencional y, de manera comparativa, por medio de la activación por microondas, se reticulará poli(alcohol vinílico) con anhídrido maleico y poli(alcohol vinílico) con ácido 2,5-furandicarboxílico, los cuales, a través de condiciones controladas, formarán poliésteres que promoverán la disminución de la hidrofiliidad de las membranas y por ende su grado de hinchamiento en agua. Además, la irradiación por microondas será un medio de activación más eficiente que el calentamiento convencional, reduciendo los tiempos de reacción necesarios para reticular las membranas.

# 1. Antecedentes

## 1.1. Reticulación por calentamiento convencional

El glutaraldehído es uno de los aldehídos que se ha empleado con mayor frecuencia en la reticulación de poli(alcohol vinílico) (PVA), esto se debe a que es un agente reticulante que presenta un bajo grado de hinchamiento si se compara contra el formaldehído. Praptowidodo (2005), utilizó membranas de PVA (PM 31,000-50,000 g/mol) y dos copolímeros: poli(alcohol vinílico)-co-ácido itacónico y poli(alcohol vinílico)-co-cloruro de N-3-trimetil-amonio-propil-acrilamida para separar mezclas de etanol-agua por pervaporación. Las tres membranas fueron reticuladas con 0.025% w/w y 0.100% w/w de glutaraldehído a varios tiempos de reticulación (0.5 h, 1.0 h, 1.5 h, 2.0 h). Se encontró que a mayor concentración de agente reticulante, menor era el grado de hinchamiento y se observó en las pruebas de pervaporación, que la densidad de flujo incrementa en la membrana más hinchada, pero la selectividad disminuye. Al hacer una comparación entre los tres tipos de PVA sometidos a prueba, se observó que el grado de hinchamiento es menor en el poli(alcohol vinílico)-co-ácido itacónico y mayor en el poli(alcohol vinílico), lo cual explica porqué esta última membrana es la que tiene la menor selectividad de las tres a pesar que la densidad de flujo sea mayor.

Como se comentó anteriormente, el formaldehído también ha sido empleado como agente reticulante del PVA. Durmaz-Hilmioglu et al. (2011), compararon membranas reticuladas con glutaraldehído y formaldehído para la deshidratación de ácido acético y reportaron que las membranas reticuladas con glutaraldehído presentan una mayor selectividad.

A partir de estudios sobre el hinchamiento de membranas reticuladas con ácido maleico, Gohil et al. (2005), determinaron que la cantidad óptima de agente reticulante se encontraba entre 30 y 40% w/w con respecto al PVA y que las condiciones más favorables para la reticulación por calentamiento convencional eran 140 °C durante 90 minutos. En esta investigación también se realizaron pruebas de resistencia química, encontrándose que las membranas reticuladas con ácido maleico fueron bastante estables en diferentes disolventes polares y no polares, además que no presentan pérdida de peso en medios ácidos, sin embargo, mostraron poca resistencia en un medio alcalino. Finalmente, aunque las membranas reticuladas con ácido maleico presentaron una disminución importante en el hinchamiento al estar en contacto con agua fría (30 °C), estas membranas seguían mostrando un hinchamiento importante al sumergirse en agua caliente (80 - 85 °C).

Heydari et al. (2013), reticularon PVA con ácido fumárico. Inicialmente prepararon una disolución de PVA al 10% w/w con agua desionizada, a la que se le agregó ácido fumárico (0.03 mol por cada unidad repetitiva del PVA); la disolución fue vaciada sobre una placa de vidrio y fue reticulada convencionalmente en un horno de vacío, empleando 150 °C y diferentes tiempos de reticulación (10, 30 y 60 min). Se encontró que al aumentar el tiempo de reticulación, disminuía el grado de hinchamiento; contrario a eso, la resistencia de tensión a la rotura, fue mayor en las membranas reticuladas por menor tiempo, esto debido a que hay más grupos hidroxilos y también mayor cristalinidad en esta membrana, por lo tanto mayor resistencia a la rotura. Las membranas fueron empleadas en la pervaporación de mezclas de agua/isopropanol, encontrando que la membrana con mayor tiempo de reticulación (60 min) presentó la mayor selectividad al agua ( $\alpha = 1492$ ), cuando el contenido de agua en la alimentación era bajo (10% w/w); esto debido a que al aumentar el tiempo de reticulación, aumentó la rigidez de las cadenas poliméricas, lo que evitó el paso de las moléculas de alcohol isopropílico a través de la membrana.

Dlamini et al. (2014), depositaron una capa ultra delgada de PVA reticulado (agentes reticulantes: ácido *cis*-aconítico, ácido *trans*-aconítico, ácido ftálico, ácido isoftálico y ácido tereftálico) sobre una membrana porosa de polisufona (PSf), empleando el método de *dip-coating*. Las membranas fueron caracterizadas por SEM, AFM, FTIR, XRD y ángulo de contacto. Se encontró

que el incremento de las propiedades de barrera de la fase cristalina de los polímeros es un resultado de la presencia de orden cristalino, el cual, retrasa el transporte debido a que actúa como una estructura cristalina tridimensional impermeable que es responsable del impedimento del transporte de solutos. En este caso, la cristalinidad del poli(alcohol vinílico) decrece luego de la reticulación debido a que se anexan grandes moléculas de ácidos dicarboxílicos y tricarboxílicos en la estructura, esto implica que hay un aumento en la fracción amorfa de las membranas. En películas de PVA, el transporte de especies, como el agua, ocurre a través de las regiones amorfas, es por eso que el resultado más interesante de este estudio es que la permeabilidad del agua a través de las membranas sigue la tendencia: PVA-PSf < ácido ftálico-PVA-PSf < ácido isoftálico-PVA-PSf < ácido tereftálico-PVA-PSf < ácido *cis*-aconítico-PVA-PSf < ácido *trans*-aconítico-PVA-PSf; además, hay que considerar el hecho que la naturaleza alifática de los ácidos aconíticos, permite que el agua penetre más fácil la cadena polimérica, comparado contra los grupos aromáticos, ya que se incrementa el desorden en la matriz del polímero.

Li et al. (2015), prepararon membranas compuestas de poli(alcohol vinílico) con poli(acrilonitrilo) (PAN), reticuladas con N,N'-Metilbisacrilamida (MBA) en presencia de persulfato de amonio (APS). La MBA es soluble en agua y tiene dos grupos vinilo terminales que pueden reaccionar con radicales libres; este reactivo se utilizó ya que tanto la hidrofiliidad y el grado de reticulación son factores importantes para alcanzar una mayor densidad de flujo a través de la membrana durante la pervaporación y una mayor selectividad, reteniendo el grupo hidroxilo del PVA vía una reacción radicalaria. El PVA, con grado de polimerización de 1700, fue disuelto al 5% w/w en agua desionizada y se agitó a 90°C por 6 horas. Cuando se enfrió a temperatura ambiente, tanto el APS como el MBA fueron agregados y la mezcla permaneció en agitación por 6 horas más. Para preparar la membrana compuesta, la disolución desgasificada fue colocada en una membrana de ultrafiltración de poli(acrilonitrilo) usando una espátula. La película fue calentada en un horno a 80 °C por 4 horas para permitir que ocurriera la reacción de reticulación. Al realizar las pruebas de pervaporación de una mezcla de etanol conteniendo 5% de agua, las membranas no tuvieron un hinchamiento significativo luego de 48 horas de operación, lo que convierte a esta membrana en una excelente candidata para la deshidratación de alcoholes.

Shafiq et al. (2017), emplearon quitosano (un biopolímero que se caracteriza por su baja toxicidad, biodegradabilidad y relativamente fácil modificación) para reticularlo con poli(alcohol vinílico) (PM  $1.3 \times 10^5$  g/mol) utilizando tetraetilortosilicato (TEOS), como agente reticulante, a diferentes concentraciones, y así usar estas membranas en ósmosis inversa. El análisis termogravimétrico mostró que a medida que aumentaba la cantidad de TEOS, aumentaba el grado de reticulación y eso favorecía la estabilidad térmica de las membranas. La calorimetría diferencial de barrido reveló que, al aumentar el grado de reticulación, aumentaba la temperatura de transición vítrea de la membrana, provocando que esta se volviera rígida. Las pruebas de hinchamiento revelaron que, debido a la naturaleza hidrofílica del TEOS, el grado de hinchamiento aumentaba al estar presente en mayor cantidad este agente reticulante, ya que forma puentes de hidrógeno. Las pruebas de degradación se realizaron sumergiendo las muestras en soluciones buffer con pH 3, 7.4 y 9; la muestra con mayor cantidad de agente reticulante fue la que obtuvo menor pérdida de masa. Al finalizar los experimentos, se concluyó que la adición de 400  $\mu$ L de TEOS favoreció el desempeño de las membranas (densidad de flujo de 1.84 L/m<sup>2</sup>h y rechazo de sal del 80%).

Sonker et al. (2018), estudiaron el efecto de la geometría del agente reticulante en la reacción de reticulación del poli(alcohol vinílico). En este caso emplearon un ácido dicarboxílico alifático (subérico) y un ácido dicarboxílico aromático (Tereftálico) para realizar la comparación. Utilizaron PVA (PM 85,000-124,000 g/mol y grado de hidrólisis de 86-89%), ácido subérico al 98% y ácido tereftálico al 98%. Para preparar la membrana con el ácido subérico, se utilizó una disolución de PVA 5% w/v disuelta en N,N-dimetilformamida (DMF) y la concentración del agente reticulante fue variada de 10, 15, 20, 25, 30, 35 y 40% w/w con respecto al PVA. Luego de la reacción, las muestras se dejaron secando por 16 horas a 50 °C en un horno para asegurar la evaporación completa de DMF. El mismo procedimiento se empleó para el ácido tereftálico, solo que este fue disuelto en dimetilsulfóxido (DMSO). Se concluyó que, en cuanto a las pruebas de hinchamiento, no hay diferencias significativas correspondientes a la geometría de los agentes reticulantes. Las

membranas reticuladas con ácido subérico tuvieron una mayor resistencia a la tracción (32.5 MPa) comparado contra el ácido tereftálico (10.5 MPa) y también se encontró que las membranas con ácido subérico eran térmicamente más estables que las muestras reticuladas con ácido tereftálico.

## 1.2. Reticulación por irradiación por microondas

En cuanto a la reticulación de PVA empleando irradiación por microondas, es relativamente poco lo que se ha escrito sobre este tema.

Petrova et al. (2005), estudiaron el efecto del calentamiento y las microondas sobre el PVA. Cuando el PVA se calienta de 100 a 150 °C, éste se deshidrata y se reticula a sí mismo a través de enlaces éter; calentarlo a mayores temperaturas causa la formación de dobles enlaces y la aparición de estructuras conjugadas que imparten el color oscuro al polímero. También encontraron que bajo las mismas condiciones, el grado de reticulación de las películas de PVA irradiadas por microondas, es mayor que empleando calentamiento convencional.

Cook et al. (2012), emplearon polímeros solubles en agua [PVA, poli(ácido acrílico), poli(metilviniléter-*alt*-anhídrido maleico), 2-hidroxietilcelulosa y poli(acrilamida)], los cuales fueron disueltos en agua y posteriormente irradiados por microondas para producir hidrogeles. Una de las mejores combinaciones resultó de la mezcla de PVA con poli(ácido acrílico) (PAA), la cual dio un rendimiento de 20% en 20 min. Para comparar la diferencia entre los dos tipos de calentamiento (convencional y por microondas), se preparó una membrana utilizando la misma mezcla de PVA con PAA; dicha mezcla fue colocada en una celda de presión y calentada a 150 °C en un baño de arena sobre una parrilla (calentamiento convencional). El proceso resultó ser mucho más lento bajo estas condiciones, con un rendimiento de 10% luego de 60 min de reacción.

La reticulación de PVA comparando calentamiento convencional y la irradiación por microondas, como medio de activación también fue empleada por Reyes García (2015), quien utilizó como agentes reticulantes a los reactivos: ácido 2,5-furandicarboxílico, 4,4'-oxibis (ácido benzoico), ácido bifenil-4,4'-dicarboxílico y ácido tereftálico. El disolvente empleado fue dimetilsulfóxido (DMSO) y se utilizaron concentraciones específicas de cada uno de los agentes reticulantes (10, 20 y 30% en peso con respecto al PVA). Para el calentamiento convencional, la reticulación se llevó a cabo por 2 horas a 120 °C y para la activación por microondas se emplearon 100 W, 200 W y 300 W, cada potencia durante 1 min, 3 min, 5 min y 10 min. Los resultados demostraron que las membranas reticuladas por calentamiento convencional presentaron un menor hinchamiento que las obtenidas por microondas. En ambos métodos de activación, al incrementar la concentración de agente reticulante y el tiempo de reticulación (incluyendo la potencia para la irradiación por microondas), se observó que el hinchamiento disminuía. Al final del estudio, el agente reticulante que provocó el menor grado de hinchamiento fue el ácido tereftálico.

Domínguez Gómez (2018), empleó: ácido malónico, ácido subérico, ácido sebácico y ácido sulfosuccínico, como agentes del reticulantes para el PVA. La reticulación se llevó a cabo a través de calentamiento convencional (120 °C / 4 h) e irradiación por microondas (100 W / 5-25 min). Las membranas reticuladas por microondas presentaron un cambio de tonalidad, mientras que las obtenidas por calentamiento convencional no lo hicieron. Durante las pruebas de hinchamiento, las membranas activadas por microondas presentaron menor absorción de agua, es decir, la irradiación por microondas fue más efectiva para promover la reticulación. El polímero poli(alcohol vinílico-co-ácido sebácico) fue el que mostró menor grado de hinchamiento probablemente porque este monómero contenía la cadena más larga de carbonos.

Verma & Sonker (2018), reticularon el poli(alcohol vinílico) (Grado de polimerización 1700-1800, hidrólisis 98%-99%) con ácido tartárico (99%) y se comparó la activación de la membrana tanto por calentamiento convencional como por microondas. Se preparó una disolución de PVA (2.5% w/v) en agua a 90 °C, la cual fue mezclada con el ácido tartárico (TA) y agitada por una hora.



Las concentraciones de ácido tartárico se llevaron de 5% w/w a 40% w/w con intervalos de 5%. Las disoluciones se llevaron a una placa y se secaron por 36 horas a 45 °C en un horno. Las películas secas tuvieron un espesor de aproximadamente 160 micrómetros. La reticulación de las películas secas se realizó usando calentamiento convencional (0.5, 1, 2 y 4 horas en un horno a 120 °C) y por microondas (con una potencia de microondas máxima de 750 Watts), cada película seca de PVA/TA fue reticulada con ciclos múltiples de dosis de microondas; la duración de cada dosis fue de 2 minutos con tiempos de espera de 30 segundos entre cada una. Al realizar las pruebas de hinchamiento, se percataron que las diferencias entre el calentamiento convencional y por microondas son pequeñas (siendo ligeramente menor la membrana reticulada por microondas). Estos resultados llevaron a concluir que la reticulación de las membranas era equivalente por los dos métodos, pero con mucho menor tiempo de reticulación al usar un horno de microondas (el tiempo de calentamiento por microondas fue de alrededor de 1/8 con respecto al empleado por el calentamiento convencional). En cuanto a la resistencia a la tracción y la estabilidad térmica, ambos tipos de calentamiento produjeron membranas muy similares y no fueron factores determinantes para concluir que una membrana presentara características significativamente diferentes a la otra.

### 1.3. Aplicación de los principios de Química Verde

Durante los últimos 30 años, el incremento en la preocupación ambiental ha llevado a un aumento en el interés por la química verde (Iwamura, et al., 2009). El aspecto más importante de la química verde es el concepto de diseño de procesos y por esa razón Los Doce Principios de Química Verde fueron introducidos en 1998, como una guía para el diseño de nuevos productos y procesos (Anastas & Eghbali, 2010), (Lancaster, 2002). Los principios son cualitativos y su objetivo es minimizar el impacto de las actividades químicas sobre la salud humana y el ambiente, sin comprometer el progreso de la química (Ribeiro & Machado, 2013).

Los 12 Principios de la Química Verde, se presentan en la Tabla 1.

**Tabla 1.** Principios de la Química Verde

No.	Principio
1	Prevención
2	Economía atómica
3	Uso de metodologías que generen productos con toxicidad reducida
4	Generar productos eficaces pero no tóxicos
5	Reducir el uso de sustancias auxiliares
6	Disminuir el consumo energético
7	Utilización de materias primas renovables
8	Evitar la derivatización innecesaria
9	Potenciación de la catálisis
10	Generar productos biodegradables
11	Desarrollar metodologías analíticas para la monitorización en tiempo real
12	Minimizar el potencial de accidentes químicos

La medición de qué tan verde es un proceso, ha llevado a la elaboración de algunas metodologías como las propuestas por los siguientes autores: Trost (1991), Van Aken et al. (2006), Ribeiro et al. (2014) y Morales Galicia et al. (2011).

En este caso, la evaluación de qué tan verde es la reacción de reticulación de PVA, será realizada a través de la discusión de cada uno de los preceptos, tomando en cuenta los lineamientos propuestos por Anastas (Anastas & Eghbali, 2010); luego, se determinará si los preceptos “cumplen” o “no cumplen” los principios de la química verde.

## **1.4. Aplicaciones de las membranas de PVA**

El PVA es un polímero de gran interés, en especial para la industria farmacéutica, biomédica y procesos de separación. En los dos primeros casos, el PVA se utiliza debido a que es no tóxico ni carcinogénico (DeMerlis & Schoneker, 2003). El poli(alcohol vinílico) se ha utilizado para producir lentes de contacto y sistemas de entrega de medicamentos y simulación de tejidos (Gajra, et al., 2012).

La Administración de Alimentos y Medicamentos de los Estados Unidos (FDA, por sus siglas en inglés), permite que se emplee el PVA como un aditivo alimentario indirecto en los productos que están en contacto con alimentos (DeMerlis & Schoneker, 2003), por ejemplo, como diluyente en mezclas de colorantes.

Otras aplicaciones de las membranas de PVA corresponden a los procesos de separación: pervaporación, ósmosis inversa, extracción por membrana y ultrafiltración (Patachia, et al., 2009). Cabe resaltar que la pervaporación (PV) es una de las mayores aplicaciones de las membranas de PVA.

El PVA, al estar constituido por muchos grupos hidroxilos, es altamente hidrofílico y por lo tanto puede ser empleado en la separación de mezclas que contienen agua. El PVA puede disolverse en agua y por lo tanto, para mejorar sus propiedades mecánicas, éste debe ser modificado por diferentes métodos como la reticulación a través de agentes químicos, irradiación de radiación gamma, entre otros (Bolto, et al., 2009).

La pervaporación se considera como una alternativa más limpia, económica, segura y amigable con el medio ambiente si se compara con tecnologías convencionales como la destilación. Este proceso de separación se puede clasificar en tres campos principales: (1) deshidratación de mezclas acuosas-orgánicas, (2) remoción de compuestos orgánicos volátiles de disoluciones acuosas, (3) separación de disolventes orgánicos.

De acuerdo con el tipo de agente reticulante, hay diversas mezclas que pueden ser separadas a través de la pervaporación: etanol/agua, isopropanol/agua, ácido acético/agua, acetona/agua (Patachia, et al., 2009). Para que se lleve a cabo un proceso de separación eficiente, se busca que la membrana tenga un bajo grado de hinchamiento y generalmente, valores apropiados de este índice, deberían encontrarse entre 5 y 25% (Basile, et al., 2015).

## **2. Metodología Experimental**

### **2.1. Materiales**

Poli(alcohol vinílico) (PVA, Mw 89,000 – 98,000 g/mol, 99%+ hidrolizado, Sigma-Aldrich); anhídrido maleico (MA, 99%, Sigma-Aldrich) (empleado como agente reticulante); ácido 2,5-furandicarboxílico (FDCA, 97%, Sigma-Aldrich) (empleado como agente reticulante); ácido sulfúrico concentrado (95% - 98%, Sigma-Aldrich); agua desionizada; dimetilsulfóxido (DMSO, reactivo ACS  $\geq$  99.9%, Sigma-Aldrich).

### **2.2. Preparación de la membrana empleando calentamiento convencional (CH)**

Se preparó una disolución de PVA (10% w/v) con agua desionizada, empleando un baño de aceite. La disolución se mantuvo entre 85 y 90 °C, en agitación constante durante 1 hora. Luego de disolver el PVA, se agregó el MA, variando su concentración de 5 % w/w, con intervalos de 5%, hasta alcanzar 35% w/w con respecto al peso del PVA; se agregaron 4 gotas de ácido sulfúrico concentrado, empleado como catalizador, manteniendo la agitación constante. Para formar las películas, la disolución resultante se vació sobre placas de vidrio templado (20 cm x 20 cm) y fue extendida utilizando un agitador de vidrio. Las películas fueron secadas a temperatura ambiente por 24 horas; luego de este tiempo, las membranas fueron reticuladas en un horno a 120 °C por 0.5, 0.75, 1 y 2 horas.

Por otra parte, las membranas de PVA/FDCA fueron preparadas empleando una disolución PVA (10% w/v) con DMSO como disolvente, utilizando un baño de aceite calentado entre 85-90 °C, mantenido bajo agitación constante durante 1 hora. Subsecuentemente, se agregó el FDCA, de 0.5% w/w hasta 2.5% w/w, en intervalos de 0.5% w/w, junto con 4 gotas de ácido sulfúrico; la mezcla se mantuvo durante 3 horas bajo agitación y calentamiento (85-90 °C). La disolución resultante fue vaciada en cajas de Petri, dejando que la membrana reposara a temperatura ambiente durante 24 horas. Para eliminar el DMSO residual, las muestras fueron calentadas en un horno a 50 °C por 16 horas. Luego, se realizó la reticulación de las membranas a 120 °C por 2 horas.

Para remover PVA no reticulado o agente reticulante que no reaccionó, las muestras se colocaron en una bandeja llena con agua desionizada durante 3 días.

### **2.3. Preparación de las membranas empleando irradiación por microondas (MW)**

El mismo procedimiento que se empleó para preparar las membranas por CH, fue utilizado para la activación por MW, hubo solamente algunas variantes. Una vez que la disolución de PVA/MA fue obtenida, se vació sobre cajas de Petri, secándolas a temperatura ambiente por 24 horas; luego, las películas fueron colocadas en un horno a 40 °C para remover todo el aire contenido. La reticulación por MW, se realizó en un horno de microondas multimodal de la marca LG, modelo MS-0747 con una frecuencia de 2450 MHz. Las películas secas fueron reticuladas empleando 200 W por 14, 17, 20 y 23 minutos.

Las membranas de PVA/FDCA activadas por MW, tuvieron la misma preparación que las reticuladas por CH, la diferencia fue que la activación se realizó a 100 W por 30 minutos en el horno de microondas multimodal descrito anteriormente.

Para remover PVA no reticulado o agente reticulante que no reaccionó, las muestras se colocaron en una bandeja llena con agua desionizada durante 3 días.

## 2.4. Caracterización de las membranas

### 2.4.1. Porcentaje de hinchamiento

Muestras de las membranas reticuladas fueron sometidas a pruebas de hinchamiento en agua desionizada a temperatura ambiente; cada muestra fue previamente secada en un horno a 50 °C. El porcentaje de hinchamiento fue calculado empleando la Ecuación (1):

$$\text{Hinchamiento (\%)} = \left( \frac{W_S - W_D}{W_D} \right) \times 100 \quad (1)$$

donde,  $W_S$  es el peso de la película hinchada en el tiempo  $t$  y  $W_D$  es el peso de la película seca.

### 2.4.2. Cinética de hinchamiento

Para corroborar la cinética de hinchamiento, se probaron dos modelos; uno de ellos es un modelo cinético de primer orden, que se representa en la Ecuación (2):

$$\ln \frac{W_\infty}{W_\infty - W_S} = Kt \quad (2)$$

donde,  $W_\infty$  es el hinchamiento en el equilibrio y  $W_S$  es el hinchamiento en el tiempo  $t$ . El segundo modelo, obedece una cinética física de segundo orden y fue propuesto por Schott (1992), éste corresponde a la Ecuación (3):

$$\frac{t}{W_S} = A + Bt \quad (3)$$

donde,  $A$  y  $B$  son constantes,  $t$  es el tiempo, y  $W_S$  es el hinchamiento en el tiempo  $t$ .

### 2.4.3. Determinación de la densidad

Para determinar la densidad de los polímeros, fue utilizado el método de titulación (Bruzan et al., 1993) y (ASTM, 2010), donde dos disolventes miscibles con densidades conocidas son puestas en contacto con una muestra que es insoluble en ambos. La densidad de los disolventes determina el intervalo que comprende a la densidad de la muestra a caracterizar. Como disolventes, se emplearon tolueno ( $\rho = 0.87 \text{ g/cm}^3$  a 20 °C) y cloroformo ( $\rho = 1.4832 \text{ g/cm}^3$  a 20 °C) y la densidad de las membranas fue calculada con la Ecuación (4):

$$\rho_P = \rho_1 \frac{V_1}{V_T} + \rho_2 \frac{V_2}{V_T} \quad (4)$$

donde,  $\rho_p$  es la densidad del polímero,  $\rho_1$  y  $\rho_2$  son las densidades del tolueno y cloroformo respectivamente,  $V_1$  y  $V_2$  son los volúmenes de tolueno y cloroformo empleados en el experimento y  $V_T$  es el volumen total de ambos disolventes utilizados durante el experimento.

#### 2.4.4. Parámetro de solubilidad ( $\delta$ )

El parámetro de solubilidad ( $\delta$ ) fue estimado teóricamente, utilizando el método de contribución de grupos de Hoftzyer y van Krevelen (Van Krevelen & Te Nijenhuis, 2009). Los valores de las diferentes fuerzas de interacción fueron considerados, tal como se observa en la Ecuación (5):

$$\delta^2 = \delta_d^2 + \delta_p^2 + \delta_h^2 \quad (5)$$

donde,  $\delta_d$  es la contribución por fuerzas de dispersión,  $\delta_p$  corresponde a las fuerzas polares y  $\delta_h$  es la contribución por puentes de hidrógeno.

#### 2.4.5. Determinación del parámetro de interacción de Flory ( $\chi_{12}$ )

El parámetro de interacción de Flory, se calculó empleando la Ecuación (6) (Fried, 2014):

$$\chi_{12} = 0.34 + \frac{V_{m1}}{RT} (\delta_1 - \delta_2)^2 \quad (6)$$

donde, 0.34 corresponde al componente entrópico ( $\chi_s$ ),  $V_{m1}$  es el volumen molar del disolvente (agua desionizada),  $R$  es la constante del gas ideal ( $8.314 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ ),  $T$  es la temperatura absoluta de la disolución en Kelvin ( $K$ ),  $\delta_1$  y  $\delta_2$  son los parámetros de solubilidad del disolvente y el polímero, respectivamente.

#### 2.4.6. Peso molecular promedio entre puntos de reticulación ( $M_c$ )

La estimación del peso molecular entre puntos de reticulación ( $M_c$ ) se calculó a partir de la ecuación de Flory-Rehner (Flory & Rehner, 1943), que se representa en la Ecuación (7):

$$\frac{1}{M_c} = - \frac{\ln(1 - V_p) + V_p + \chi_{12} V_p^2}{V_{m2} \rho_p (V_p^{\frac{1}{3}} - \frac{V_p}{2})} \quad (7)$$

donde,  $V_p$  es la fracción volumen del polímero en la muestra hinchada,  $\chi_{12}$  es el parámetro de interacción de Flory,  $V_{m2}$  es el volumen molar del polímero y  $\rho_p$  es la densidad del polímero. La fracción volumen del polímero en la muestra hinchada ( $V_p$ ), es calculada empleando la Ecuación (8) (Ganji, et al., 2010):

$$V_p = \frac{\frac{1}{\rho_p}}{\frac{Q_m}{\rho_s} + \frac{1}{\rho_p}} \quad (8)$$

donde,  $Q_m$  es la razón de masa hinchada (masa del polímero hinchado/masa del polímero seco),  $\rho_p$  es la densidad del polímero y  $\rho_s$  es la densidad del disolvente.

### 2.4.7. Fracción de volumen libre (FFV)

La fracción de volumen libre (FFV), se define en la Ecuación (9):

$$FFV = (V - V_0)/V \quad (9)$$

donde,  $V$  y  $V_0$  son los volúmenes específicos del polímero y el volumen ocupado por las cadenas del polímero, respectivamente. El método de contribución de grupos de Bondi (Bondi, 1968), fue utilizado para calcular  $V_0$ , el cual se relaciona al volumen de van der Waals ( $V_w$ ) a través de la Ecuación (10):

$$V_0 = 1.3 \sum_{k=1}^K (V_w)_k \quad (10)$$

donde,  $k$  es el número de grupos totales en que se divide la unidad repetitiva del polímero.

### 2.4.8. Otros estudios

La espectroscopía de infrarrojo de transformada de Fourier con reflectancia total atenuada (FTIR-ATR) fue realizada en un intervalo de 400 a 4000  $\text{cm}^{-1}$  utilizando el equipo Spectrum 400, FT-IR/FT-FIR (Perkin Elmer). La espectroscopía  $^{13}\text{C}$  RMN fue realizada en estado sólido utilizando la técnica de polarización cruzada con ángulo mágico (CP-MAS); la caracterización se realizó en un espectrómetro Bruker Avance 600 MHz. La estabilidad térmica de los polímeros fue medida mediante análisis termogravimétrico (TGA) en atmósfera de  $\text{N}_2$ , con una rampa de calentamiento de 10  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , en un rango de temperaturas de 25  $^{\circ}\text{C}$  a 600  $^{\circ}\text{C}$  con el equipo Q5000 IR (TA Instruments). La morfología de la superficie fue estudiada mediante microscopía de fuerza atómica (AFM) con ayuda del equipo Park NX10 AFM (Park Systems) en modo no contacto (NC-AFM).

## 2.5. Medición de qué tan verde es el proceso

En este estudio, la evaluación de qué tan verde es el proceso de la reticulación de las membranas de PVA/MA, obtenidas por calentamiento convencional e irradiación por microondas, se realizó a través de un estudio cualitativo de cada uno de los preceptos, donde, luego de analizarlos, se determinaba si cada principio era cumplido o no cumplido.

## 2.6. Nomenclatura de las membranas

Por conveniencia, la nomenclatura de las membranas reticuladas fue expresada como: PVA/AR TA XX%, donde AR es el agente reticulante [anhídrido maleico (MA) o ácido 2,5-furandicarboxílico (FDCA)], TA es el tipo o método de activación [calentamiento convencional (CH) o irradiación por microondas (MW)] y XX% es el porcentaje w/w del agente reticulante en la membrana.

## **2.7. Espesor de las membranas**

El espesor de las membranas se determinó empleando un cálculo teórico. En el cálculo, se considera el volumen agregado de la disolución a una caja de Petri y también, el área de la caja de Petri junto con su espesor. A cada una de las cajas, se le agregan 5 cm<sup>3</sup> de disolución (conteniendo PVA, agente reticulante y H<sub>2</sub>O), estos 5 cm<sup>3</sup>, están formados por 0.43 cm<sup>3</sup> de PVA, 0.10 cm<sup>3</sup> de agente reticulante y 4.5 cm<sup>3</sup> de H<sub>2</sub>O. Solamente el 5% de agua permanece en la membrana (dato obtenido experimentalmente, luego de introducir las membranas a una bomba de vacío), provocando que la membrana tenga un volumen de 0.76 cm<sup>3</sup>. Al conocer que el volumen de un cilindro se calcula como  $\pi r^2 h$ , y sabiendo que el radio de la caja de Petri es de 4.5 cm, luego al despejar para h, se obtiene que el espesor de la membrana es de 119  $\mu\text{m}$ .

## **2.8. Número de réplicas experimentales**

Previo a realizar los experimentos, se realizaron una serie de pruebas para encontrar los parámetros adecuados para reticular las membranas, con esto, se comprobaron las condiciones más favorables para reticular las muestras. También, los experimentos correspondientes a la determinación del porcentaje de hinchamiento de las membranas se repitieron 3 veces y los relativos a la medición de la densidad, se repitieron 2 veces. Sin embargo, en general los valores reportados en este trabajo corresponden a una sola medición.

### 3. Resultados y discusión

#### 3.1. Baja solubilidad del FDCA en PVA

Durante las pruebas iniciales de disolución, se observó que el FDCA se separó del PVA, como se observa en la Figura 1.



Figura 1. Separación en fases del PVA y del FDCA.

De acuerdo con van Krevelen (Van Krevelen & Te Nijenhuis, 2009), la miscibilidad del PVA y el FDCA puede ser descrita empleando la Ecuación (11):

$$\Delta\delta = \left[ (\delta_{d2} - \delta_{d1})^2 + (\delta_{p2} - \delta_{p1})^2 + (\delta_{h2} - \delta_{h1})^2 \right]^{1/2} \quad (11)$$

donde,  $\delta_{d2}$ ,  $\delta_{p2}$  y  $\delta_{h2}$ , corresponden a los valores de las contribuciones de grupo del PVA debidos a fuerzas de dispersión, polares y puentes del hidrógeno, respectivamente;  $\delta_{d1}$ ,  $\delta_{p1}$  y  $\delta_{h1}$ , tienen el mismo significado pero corresponden al FDCA. Para una buena solubilidad,  $\Delta\delta$  debería ser menor o igual a  $5 \text{ MPa}^{1/2}$ ; en este caso, de acuerdo con los valores reportados (Van Krevelen & Te Nijenhuis, 2009) para cada uno de los grupos que forman las unidades estructurales del PVA y del FDCA y cuyas contribuciones se observan en la Tabla 2,  $\Delta\delta$  resultó en  $10.2 \text{ MPa}^{1/2}$ , confirmando una baja solubilidad entre el PVA y el FDCA, es por esto que se emplearon muy bajas concentraciones de FDCA en las formulaciones: 0.5% – 2.5% w/w. Es necesario aclarar que las contribuciones de grupo, se obtuvieron a partir de la unidad repetitiva del PVA y de la estructura del FDCA; dichos contribuciones se encuentran en la referencia: Van Krevelen & Te Nijenhuis (2009).

**Tabla 2.** Parámetros de solubilidad del PVA y FDCA calculados a partir del método de contribución de grupos de Hoftyzer – van Krevelen

Parámetro de solubilidad y sus contribuciones [MPa] <sup>1/2</sup>	PVA	FDCA
$\delta_d^a$	15.8	19.4
$\delta_p^b$	14.1	9.5
$\delta_h^c$	23.7	15.3
$\delta^d$	31.8	26.5
$\Delta\delta$	10.2	

<sup>a</sup> Contribuciones de grupo debidas a fuerzas de dispersión.

<sup>b</sup> Contribuciones de grupo debidas a fuerzas polares.

<sup>c</sup> Contribuciones de grupo debidas a puentes de hidrógeno.

<sup>d</sup> Parámetro de solubilidad.



### 3.2. Membranas PVA/MA activadas por medio de calentamiento convencional (CH): Porcentaje de hinchamiento

Las membranas no reticuladas de PVA tienen un gran número de grupos hidroxilo (aproximadamente 2,125), los cuales pueden formar fácilmente puentes de hidrógeno con agua, esto conlleva a un alto hinchamiento con bajas propiedades mecánicas, como se observa en la Figura 2.

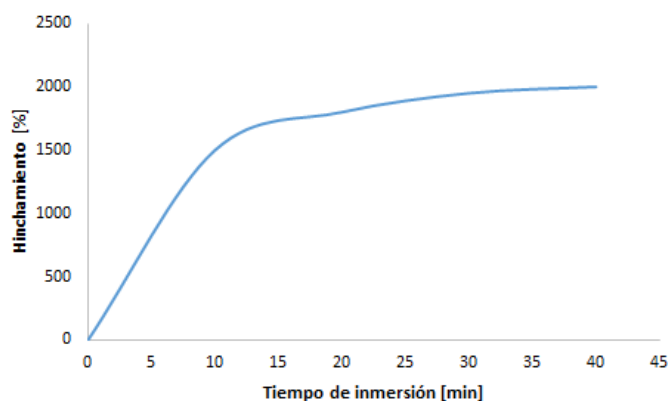


Figura 2. Porcentaje de hinchamiento vs. tiempo de inmersión para la membrana de PVA. Datos obtenidos de Domínguez Gómez, (2018).

Luego de reticular el PVA, la cantidad de grupos hidroxilo disminuye y el agua no puede interactuar fácilmente con el polímero, también, las cadenas de PVA están enlazadas covalentemente por el agente reticulante, haciendo que la molécula sea más rígida y por lo tanto, con una menor capacidad para hincharse. El gráfico del porcentaje de hinchamiento, se muestra en la Figura 3.

Las muestras que fueron reticuladas por 2 horas, fueron utilizadas para realizar este gráfico. Tal como se observa en la Figura 3, el polímero reticulado tiende a estar menos hinchado conforme aumenta la concentración de agente reticulante. La membrana PVA/MA CH 5% es la que más se hincha, alcanzando un máximo de 28.95% en los primeros 25 minutos de inmersión en agua desionizada. La Figura 3, también muestra las membranas PVA/MA activadas por CH que contienen concentraciones mayores o iguales al 25% w/w de MA, no difieren significativamente en sus valores de hinchamiento. Cuando un disolvente se agrega a un polímero, el polímero se hinchará. El porcentaje de hinchamiento depende de factores como: 1) qué tan soluble es el polímero (no reticulado) en el disolvente y éste es controlado por el parámetro de interacción de Flory ( $\chi_{12}$ ); 2) la longitud de las cadenas entre puntos de reticulación (peso molecular entre puntos de reticulación ( $M_c$ )), a menor  $M_c$ , menor hinchamiento (Abbott, 2017). Como se podrá observar más adelante, específicamente en la sección 3.10, concerniente al cálculo del  $M_c$ , a partir de concentraciones de 25% w/w, para la activación por medio de CH, el  $M_c$  tiene valores límites de 370 g/mol. La importancia de este hecho se debe a que las membranas de PVA/MA, han alcanzado un límite en el peso molecular entre las cadenas reticuladas y por esto, la Figura 3, presenta grados de hinchamiento similares cuando las concentraciones son mayores al 25% w/w. Es evidente que el hinchamiento no es un proceso continuo; la elasticidad de la red reticulada covalentemente, balanceará el estiramiento infinito, para prevenir su destrucción (Ganji, et al., 2010) (Nandi & Winter, 2005).

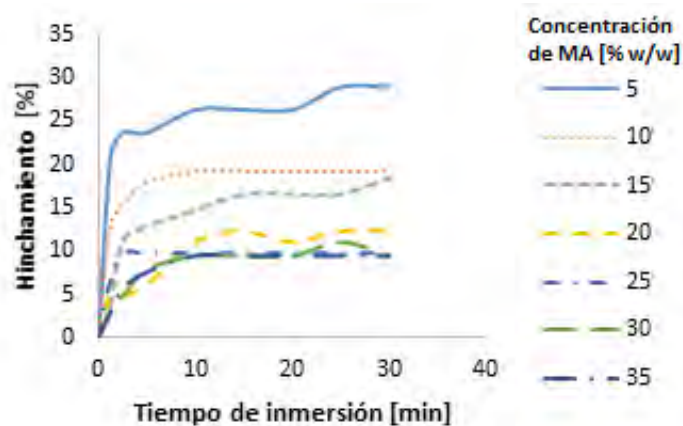


Figura 3. Porcentaje de hinchamiento vs. tiempo de inmersión para las membranas de PVA/MA reticuladas por calentamiento convencional.

La Figura 4, muestra la relación de los resultados del hinchamiento de las membranas de PVA/MA reticuladas por medio de CH, con respecto al hinchamiento de las muestras de PVA sin reticular. Se puede observar que conforme incrementan el porcentaje de agente reticulante y el tiempo de inmersión, disminuye la razón de hinchamiento entre ambas membranas, ésto debido a que en las membranas de PVA/MA, disminuye la cantidad de grupos hidroxilos disponibles para reaccionar.

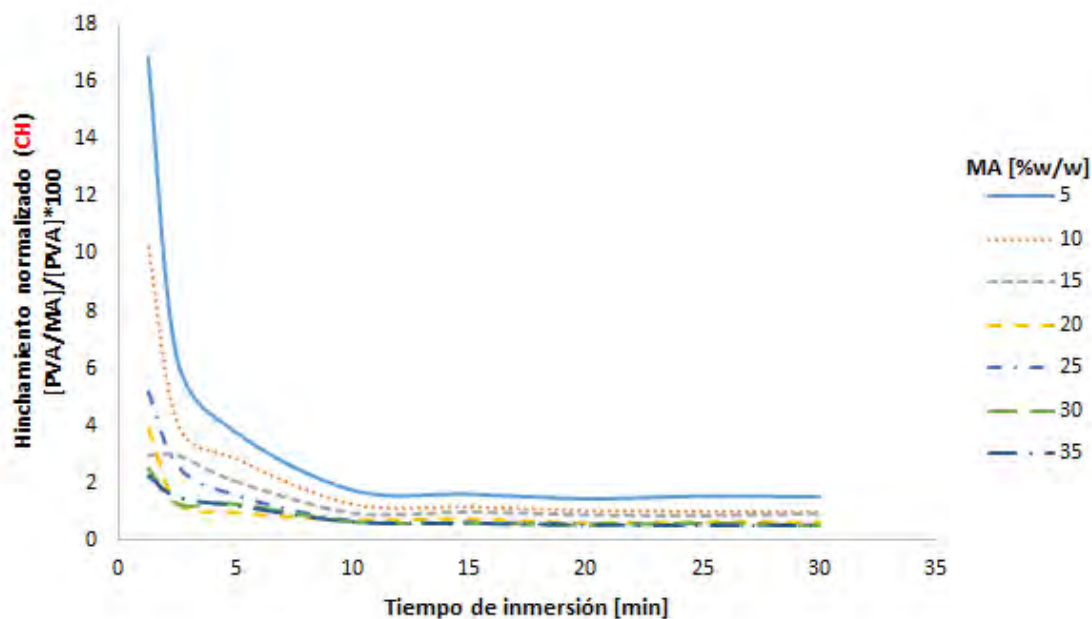


Figura 4. Relación entre el hinchamiento de las membranas de PVA/MA CH y PVA sin reticular, contra el tiempo de inmersión.

El porcentaje de hinchamiento graficado contra el tiempo de reticulación de las membranas de PVA/MA activadas por calentamiento convencional se observa en la Figura 5a.

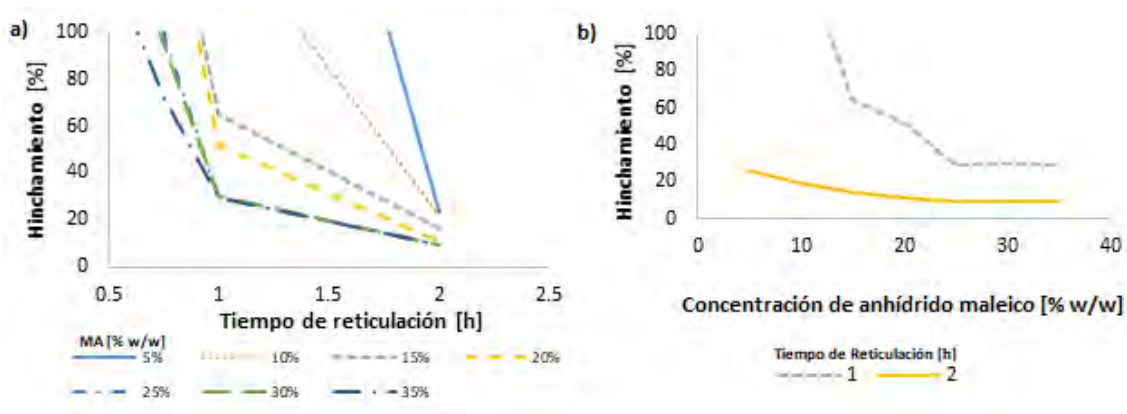


Figura 5. Influencia de a) tiempo de reticulación, b) concentración de MA en las muestras reticuladas convencionalmente.

Se observa en la Figura 5a, que el incremento del tiempo de reticulación, reduce la absorción de agua y que el porcentaje de hinchamiento en 2 horas, es similar a diferentes concentraciones del agente reticulante, resultado de que el peso molecular entre puntos de reticulación ( $M_c$ ) presenta un valor límite a partir de concentraciones de 25% w/w de MA, como se explicó anteriormente; los resultados del  $M_c$  se muestran en la sección 3.10 del informe. La Figura 5b, resume la influencia de la concentración del MA sobre el hinchamiento: al aumentar la concentración, disminuye el hinchamiento de las membranas en agua desionizada. A partir de estos resultados, es notorio que el hinchamiento del polímero depende tanto del tiempo de reticulación como de la concentración del agente reticulante, es por esto, que un tiempo de reticulación de 2 horas y una concentración de MA de 30% w/w, fueron elegidos como las mejores condiciones para obtener membranas con bajo hinchamiento. Durante la caracterización (FTIR,  $^{13}\text{C}$  RMN, TGA y AFM), la membrana PVA/MA CH 30% será comparada contra PVA/MA CH 15% (ambas reticuladas a 120 °C por 2 horas) y también se compararán contra las membranas de PVA puro.

### 3.3. Membranas PVA/MA activadas por medio de irradiación por microondas (MW): Porcentaje de hinchamiento

Una potencia de 100 W no fue suficiente para reticular la membranas, mientras que una potencia de 300 W, provocaba que las membranas se tornaran negras y arrugadas. Es por ésto que se empleó una potencia de 200 W para reticular las muestras. En la Figura 6, se observa el gráfico de porcentaje de hinchamiento contra el tiempo de inmersión en agua desionizada.

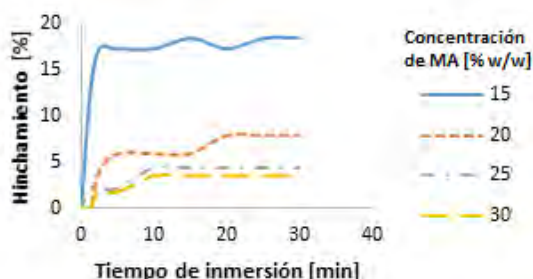


Figura 6. Porcentaje de hinchamiento vs. tiempo de inmersión para las membranas reticuladas de PVA/MA empleando microondas.

El gráfico representado en la Figura 6, fue elaborado a partir de los datos recabados de las membranas reticuladas por 23 min y 200 W. En este caso, la curva para el 30% w/w de MA es la que muestra el menor hinchamiento.

La Figura 7, muestra la relación de los resultados del hinchamiento de las membranas de PVA/MA reticuladas por medio de MW, con respecto al hinchamiento de las muestras de PVA sin reticular (Domínguez Gómez, 2018). Se observa, al igual en la Figura 4, que conforme incrementan el porcentaje de agente reticulante y el tiempo de inmersión, disminuye la razón de hinchamiento entre ambas membranas.

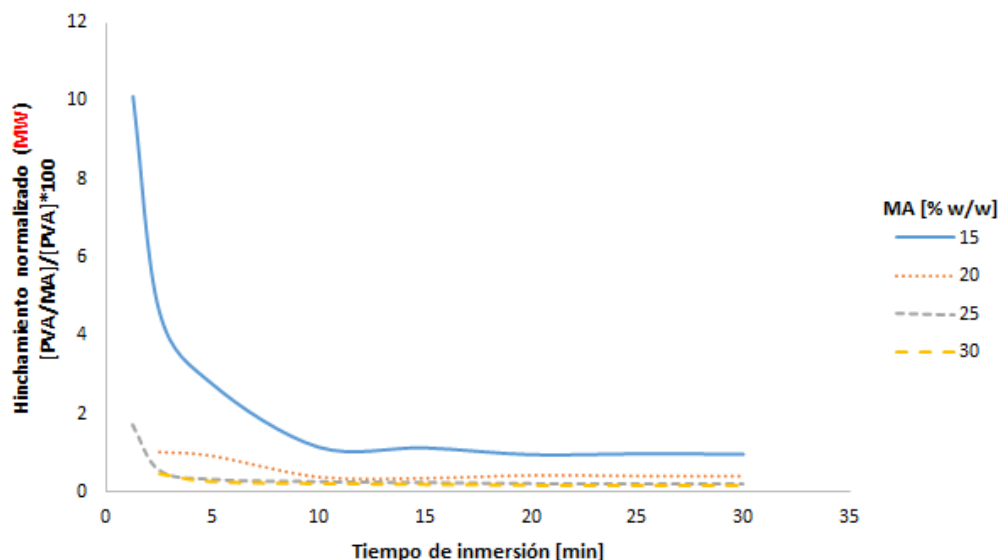


Figura 7. Relación entre el hinchamiento de las membranas reticuladas de PVA/MA MW y PVA sin reticular, contra el tiempo de inmersión

La Figura 8a, representa el porcentaje de hinchamiento de las membranas activadas por MW contra el tiempo de reticulación; se observa que al incrementar el tiempo de reacción, el valor del porcentaje de hinchamiento se reduce. La Figura 8b, muestra la influencia de la concentración de agente reticulante sobre el hinchamiento, donde, al incrementar la concentración de MA, ocurre un menor hinchamiento de la membrana.

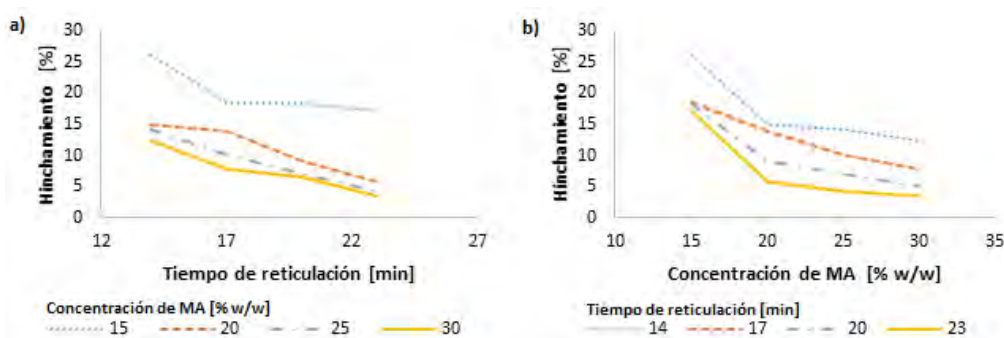


Figura 8. Influencia de a) tiempo de reticulación, b) concentración de anhídrido maleico en las muestras activadas por MW.

Con base en los resultados, las condiciones experimentales elegidas fueron: concentración de 30% w/w de MA, 23 minutos de tiempo de reticulación y 200 W de potencia. Para la caracterización (FTIR,  $^{13}\text{C}$  RMN, TGA y AFM), la membrana PVA/MA MW 30% será comparada contra PVA/MA MW 15% (ambas reticuladas a 200 W por 23 minutos) y también se compararán contra las membranas de PVA puro.

### 3.4. Reticulación de membranas de PVA/FDCA empleando calentamiento convencional (CH) y activación por microondas (MW)

Las condiciones (120 °C / 2 h) elegidas para reticular las membranas de PVA/MA empleando CH, fueron también utilizadas para reticular convencionalmente las muestras de PVA/FDCA. Por otra parte, una potencia de 200 W, provocaba que las muestras se tornaran negras y arrugadas, por lo que 100 W / 30 min fueron las condiciones utilizadas para reticular las membranas PVA/FDCA activadas por MW.

### 3.5. Membranas PVA/FDCA activadas por calentamiento convencional (CH) e irradiación por microondas (MW): Porcentaje de hinchamiento

Las bajas concentraciones de FDCA indujeron altos porcentajes de hinchamiento, a pesar del resultado, una tendencia general se observa en la Figura 9, donde para los dos tipos de métodos de activación (CH y MW), al aumentar la concentración de FDCA, los porcentajes de hinchamiento se reducen.

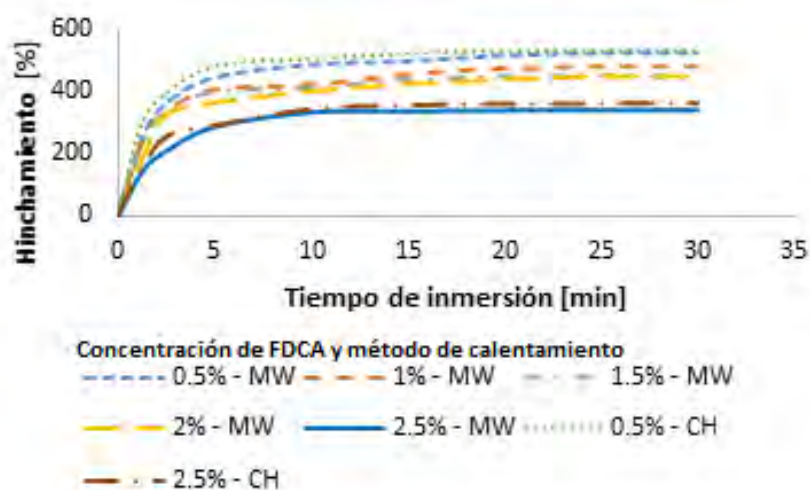
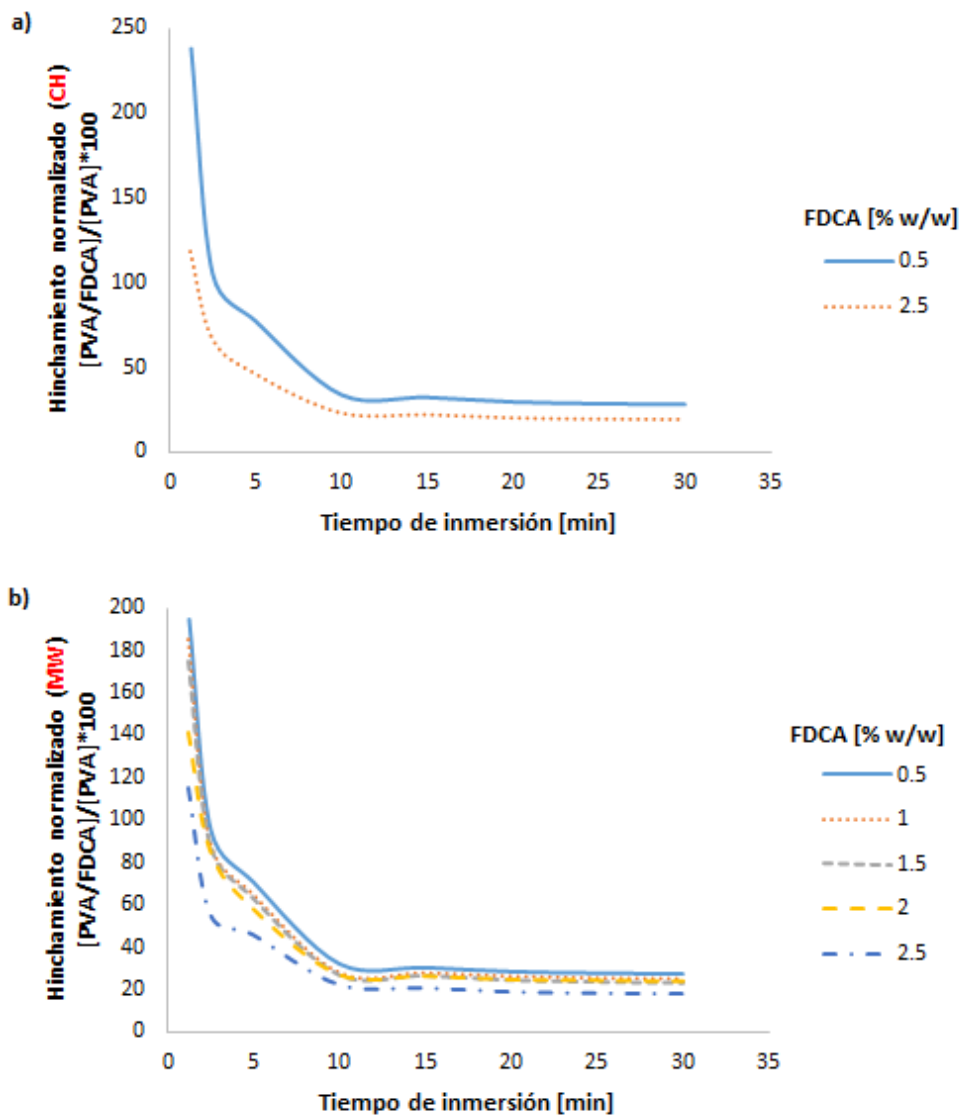


Figura 9. Porcentaje de hinchamiento vs. tiempo de inmersión para las membranas PVA/FDCA CH y PVA/FDCA MW.



**Figura 10.** Relación entre el hinchamiento de las membranas reticuladas de a) PVA/FDCA CH y PVA sin reticular; b) PVA/FDCA MW y PVA sin reticular. Ambos gráficos están graficados contra el tiempo de inmersión.

Las Figuras 10a y 10b, muestran la relación de los resultados del hinchamiento de las membranas de PVA/FDCA CH y PVA/FDCA MW, con respecto al hinchamiento de las muestras de PVA sin reticular. Se observa, al igual que en la Figura 4 y en la Figura 7, que conforme incrementan el porcentaje de agente reticulante y el tiempo de inmersión, disminuye la razón de hinchamiento entre ambas membranas.

La influencia de la concentración de agente reticulante sobre el porcentaje de hinchamiento, se observa en la Figura 11, donde el porcentaje de hinchamiento se reduce cuando hay mayor cantidad de agente FDCA, como resultado de la formación de más enlaces tipo éster.

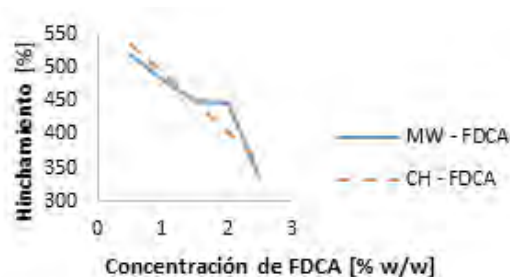


Figura 11. Gráfico del porcentaje de hinchamiento vs. concentración de FDCA para ambos tipos de activación: CH y MW.

Las membranas PVA/FDCA MW, presentaron un menor hinchamiento que las membranas PVA/FDCA CH, es por ésto, que la película de PVA/FDCA MW 2.5%, será la única caracterizada por FTIR,  $^{13}\text{C}$  RMN, TGA y AFM y será comparada contra la membrana de PVA sin reticular. El interés por continuar con la caracterización de las membranas de PVA/FDCA, a pesar que el grado de hinchamiento presenta valores mayores a 300%, se debe a la importancia que ha adquirido el FDCA en los últimos años, debido a su uso, en conjunto con el etilenglicol, para fabricar una alternativa al polietilentereftalato (PET). El beneficio de emplear FDCA como monómero, se basa en que este último proviene de fuentes renovables. La información obtenida servirá como base para estudios posteriores.

### 3.6. Cinética de hinchamiento

La cinética de hinchamiento fue calculada para las membranas de PVA/MA que fueron reticuladas convencionalmente por 1 h / 120 °C y para las películas activadas por MW bajo las condiciones de 20 min / 200 W, ésto debido a que las membranas con los mayores tiempos de reticulación (CH: 2 h ó MW: 23 min), rápidamente alcanzaron el equilibrio y el logaritmo natural planteado por los modelos cinéticos de primer y segundo orden, tendría que ser evaluado en cero, resultando en números indefinidos. La cinética de hinchamiento también fue calculada para las membranas de PVA/FDCA CH y PVA/FDCA MW. Los coeficientes de correlación ( $r^2$ ) para la cinética de primer orden y para el modelo de Schott, se presentan en la Tabla 3.

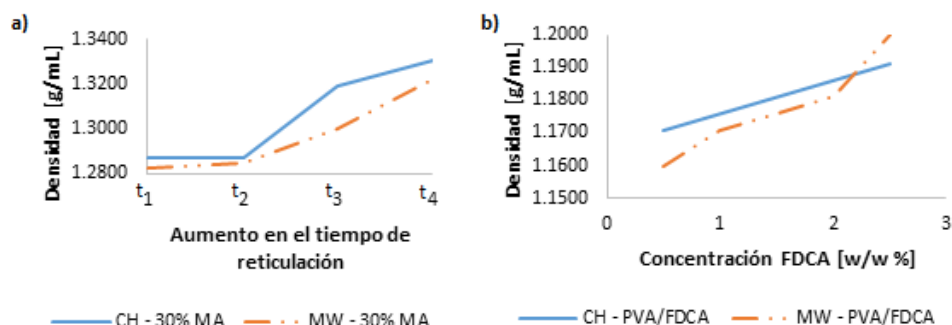
Tabla 3. Coeficiente de correlación ( $r^2$ ) para las membranas activadas por calentamiento convencional (CH) e irradiación por microondas (MW).

	PVA/MA				PVA/FDCA				
	CH		MW		CH		MW		
	(%)	(Primer Orden)	Schott (Segundo Orden)	(Primer Orden)	Schott (Segundo Orden)	(%)	(Primer Orden)	Schott (Segundo Orden)	(Primer Orden)
15	0.2369	0.9999	0.1265	0.9969	0.5	0.9671	0.9999	0.963	0.9997
20	0.009	0.9963	0.068	0.9401	1.5	-	-	0.9603	0.9995
25	-	0.9992	0.2035	0.8912	2	-	-	0.9439	0.9989
30	-	0.9998	0.426	0.9711	2.5	0.9793	0.9990	0.9125	0.9985

Se observa que el coeficiente de correlación ( $r^2$ ) es mayor para el modelo de Schott que para la ecuación cinética de primer orden, lo que indica que el modelo de Schott es más adecuado para modelar el comportamiento cinético de los polímeros hinchados.

### 3.7. Determinación de la densidad

Los efectos del tiempo de reticulación y la concentración sobre la densidad de las membranas, se presentan en la Figura 12a y en la Figura 12b, respectivamente.

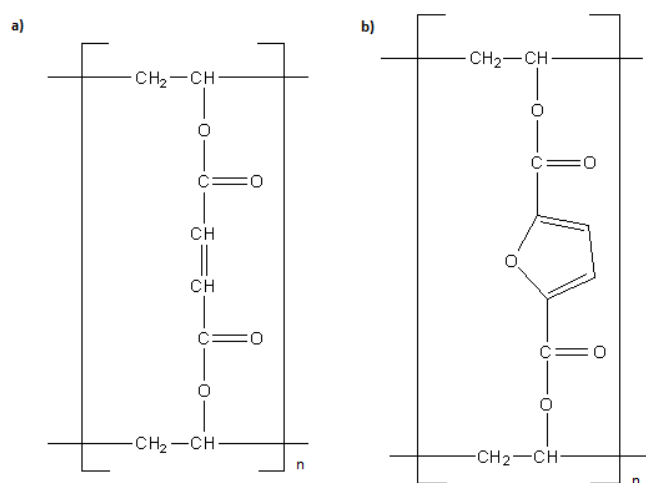


**Figura 12.** Influencia sobre la densidad de las membranas de a) tiempo de reticulación, b) concentración de agente reticulante. En la Figura 8a,  $t_4 > t_3 > t_2 > t_1$ , se colocó esta escala debido a la variación en tiempos de reticulación para CH y MW.

La Figura 12a y la Figura 12b, muestran que la densidad incrementa cuando el tiempo de reticulación y la concentración de agente reticulante aumentan; esto puede asociarse con acoplamiento molecular y efectos intra- e intermoleculares en las membranas, porque la estructura interna se está volviendo más empacada, principalmente por la introducción del agente reticulante.

### 3.8. Parámetro de solubilidad ( $\delta$ )

Los parámetros de solubilidad ( $\delta$ ) fueron calculados a partir de las estructuras esperadas de las membranas reticuladas de PVA/MA y PVA/FDCA, ambas mostradas en la Figura 13.



**Figura 13.** Unidades repetitivas de las membranas de: a) PVA/MA; b) PVA/FDCA.



Los parámetros de solubilidad calculados para las películas PVA/MA, PVA/FDCA y PVA empleando el método de Hoftzyer-Van Krevelen se presentan en la Tabla 4.

**Tabla 4.** Parámetros de solubilidad de las membranas de PVA/MA, PVA/FDCA y PVA calculados empleando el método de contribución de grupos de Hoftzyer-Van Krevelen.

<b>Parámetro de solubilidad y contribuciones [MPa]<sup>1/2</sup></b>	<b>PVA/MA</b>	<b>PVA/FDCA</b>	<b>PVA</b>
$\delta_d^a$	14.6	13.0	15.8
$\delta_p^b$	7.6	5.9	14.1
$\delta_h^c$	10.4	9.7	23.7
$\delta^d$	19.5	17.3	31.8

<sup>a</sup> Contribuciones de grupo debidas a fuerzas de dispersión.

<sup>b</sup> Contribuciones de grupo debidas a fuerzas polares.

<sup>c</sup> Contribuciones de grupo debidas a puentes de hidrógeno.

<sup>d</sup> Parámetro de solubilidad.

Como se espera, los parámetros de solubilidad de las membranas de PVA/MA y PVA/FDCA son menores que los calculados para la película del PVA, significando que las membranas no se disolverán en agua sino que se hincharán.

### 3.9. Determinación del parámetro de interacción de Flory ( $\chi_{12}$ )

Conociendo el parámetro de solubilidad del polímero ( $\delta_2$ ), el volumen molar del agua ( $V_{m1} = 18 \text{ cm}^3/\text{mol}$ ) y su parámetro de solubilidad ( $\delta_1 = 47.9 \text{ [MPa]}^{1/2}$ ), es posible determinar el parámetro de interacción de Flory empleando la Ecuación (6). Los parámetros de interacción para las membranas de PVA/MA y PVA/FDCA (ambas obtenidas mediante CH y MW), resultaron en 6.2 y 7.2, respectivamente, indicando que el agua es un disolvente termodinámicamente pobre para las películas. Para propósitos de este estudio y basado en estudios previos (Verma & Sonker, 2018) y (Gohil, et al., 2005), el valor del parámetro de interacción para el sistema PVA/H<sub>2</sub>O ( $\chi_{12} = 0.494$ ) será utilizado para las membranas PVA/MA y PVA/FDCA, obtenidas empleando activación por CH y MW.

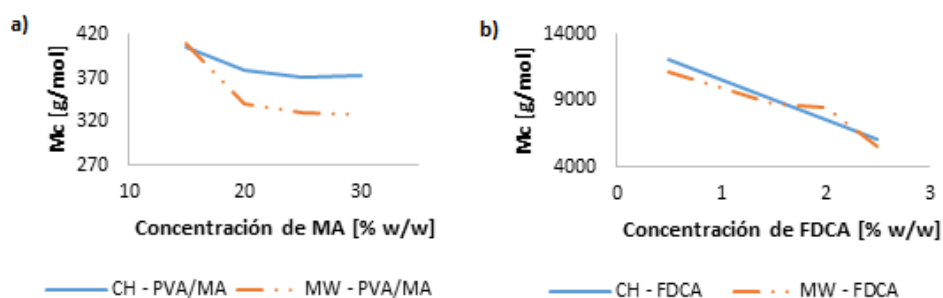
### 3.10. Peso molecular promedio entre puntos de reticulación ( $M_c$ )

El peso molecular promedio entre puntos de reticulación ( $M_c$ ), fue calculado para las membranas de PVA/MA CH 30% y PVA/MA MW 30%. La Tabla 5, resume los resultados de la influencia del tiempo de reticulación. No se realizaron cálculos para las películas PVA/FDCA debido a que el tiempo de reacción y la potencia permanecieron constantes durante el experimento.

Como se observa en la Tabla 5, al aumentar el tiempo de reticulación,  $M_c$  disminuye. La Figura 13, muestra la variación de  $M_c$  contra la concentración de agente reticulante: si la concentración aumenta, entonces  $M_c$  se reduce.

**Tabla 5.** Peso molecular promedio entre puntos de reticulación para las membranas PV/MA CH 30% y PVA/MA MW 30%.

Calentamiento convencional (CH)		Irradiación por microondas (MW)	
Tiempo de reticulación (h)	$M_c$ (g/mol)	Tiempo de reticulación (min)	$M_c$ (g/mol)
0.5	2248	14	353
0.75	1114	17	327
1	514	20	321
2	373	23	318



**Figura 14.** Gráfico del peso molecular promedio entre puntos de reticulación contra a) concentración de MA, b) concentración de FDCA.

La disminución del valor de  $M_c$  se debe al incremento del número de retículos en el copolímero, lo que reduce la rapidez de hinchamiento y la razón de hinchamiento de la membrana (Bajpai, et al., 2004).

Basado en los resultados obtenidos de la Figura 14a y la Figura 14b, el grado de reticulación ( $X_c$ ) fue calculado de acuerdo con la Ecuación (12):

$$X_c = \frac{M_{W\ PVA}}{M_c} \quad (12)$$

donde  $M_{W\ PVA}$  es el peso molecular del PVA utilizado en los experimentos (98,000 g/mol) y  $M_c$  es el peso molecular promedio entre puntos de reticulación. Los resultados se muestran en la Tabla 6.

**Tabla 6.** Grado de reticulación ( $X_c$ ) y fracción de volumen libre (FFV) para las membranas reticuladas por calentamiento convencional (CH) e irradiación por microondas (MW).

Concentración MA (%w/w)	PVA/MA				PVA/FDCA				
	$X_c$		FFV		$X_c$		FFV		
	CH	MW	CH	MW	Concentración FDCA (%w/w)	CH	MW	CH	MW
15	43	276	0.1829	0.1805	0.5	8	8	0.3184	0.3249
20	87	299	0.1717	0.1793	1.5	-	11	-	0.3153
25	190	304	0.1650	0.1707	2	-	11	-	0.3123
30	262	308	0.1624	0.1678	2.5	16	17	0.3066	0.3012

De acuerdo con la Tabla 6, para ambos tipos de métodos de activación (CH y MW), al aumentar la concentración de agente reticulante, el grado de reticulación aumenta.

### 3.11. Fracción de volumen libre (FFV)

Independiente del método de activación, el valor del volumen de van der Waals ( $V_w$ ) de las membranas de PVA/MA es  $0.48 \text{ cm}^3/\text{g}$  (calculado por el método de contribución de grupo de Bondi); por otra parte,  $V_o$ , calculado a partir de la Ecuación (10), es  $0.63 \text{ cm}^3/\text{g}$ . Para las membranas de PVA/FDCA,  $V_w = 0.45 \text{ cm}^3/\text{g}$  y  $V_o = 0.58 \text{ cm}^3/\text{g}$ . Los valores de FFV fueron calculados y se presentan en la Tabla 6. Se observa que cuando incrementa la concentración de agente reticulante, FFV disminuye; esto se debe a las fuerzas atractivas de interacción, que acortan la distancia entre las cadenas del polímero (Dong, et al., 2014).

### 3.12. Espectroscopía FTIR

La espectroscopía infrarroja de la transformada de Fourier (FTIR) fue realizada en las muestras de PVA/MA obtenidas mediante activación por CH y MW. Los espectros de las membranas PVA, PVA/MA CH 15% y PVA/MA MW 30%, se presentan en la Figura 15a.

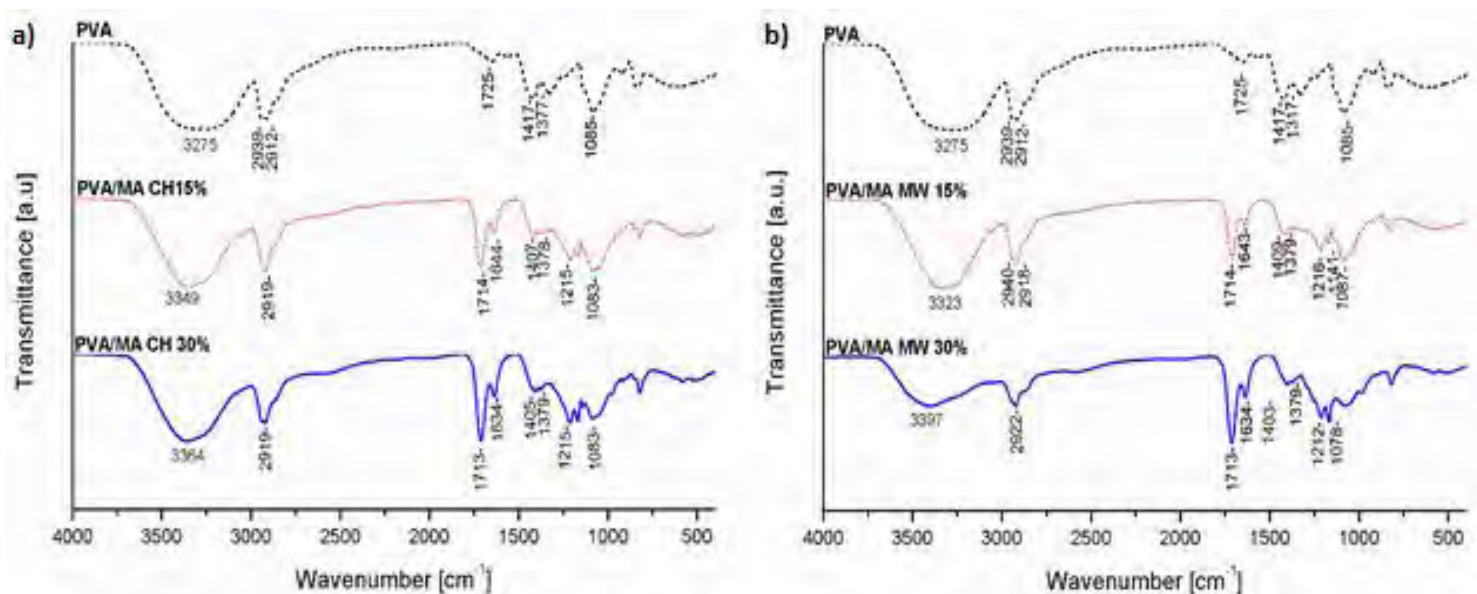


Figura 15. Espectros de FTIR de a) muestras de PVA/MA reticuladas convencionalmente (CH), b) muestras de PVA/MA reticuladas por irradiación por microondas (MW).

La banda fuerte y amplia de  $3200 \text{ a } 3400 \text{ cm}^{-1}$ , es asignada al estiramiento de O-H, debido a puentes de hidrógeno de tipo intermolecular; al incrementar la concentración de agente reticulante, la banda se vuelve más débil, significando que hay una reducción de grupos hidroxilos. La vibración de estiramiento de C-H fue observada a  $2919 \text{ cm}^{-1}$  (vibraciones de -CH- y -CH<sub>2</sub>- del PVA). Las señales fuertes a  $1713\text{-}1714 \text{ cm}^{-1}$  son atribuidas a la vibración de estiramiento del grupo carbonilo (C=O) debidas a la presencia de enlaces tipo éster entre PVA y MA; en este caso, cuando las bandas normalizadas de las concentraciones de 15% y 30% w/w de MA son comparadas, se puede observar que el pico C=O, correspondiente al grupo éster, se hace más fuerte cuando la concentración del agente reticulante aumenta y por lo tanto la esterificación se hace más notoria. Bandas entre  $1634\text{-}1644 \text{ cm}^{-1}$ , corresponden a la vibración

de estiramiento de C=C de un alqueno disustituido (*cis*), debida a la apertura del anillo de MA que deja una doble ligadura residual en la membrana.

En la Figura 15b, se comparan los espectros de las membranas de PVA/MA activadas vía irradiación por microondas contra el PVA sin reticular. (O-H estiramiento) 3200-3400  $\text{cm}^{-1}$ ; (C-H estiramiento) 2918-2940  $\text{cm}^{-1}$ ; (C=O estiramiento, éster) 1713-1714  $\text{cm}^{-1}$ ; (C=C estiramiento) 1634-1643  $\text{cm}^{-1}$ . En las membranas de PVA/MA reticuladas por MW también se observa que a incrementar la concentración de agente reticulante, la banda correspondiente a la vibración de estiramiento del grupo carbonilo, que corresponde al grupo éster, se hace más intensa, significando que la esterificación tiene un mayor rendimiento. Considerando que la intensidad de una banda es proporcional a la cantidad de muestra presente, se puede realizar un análisis cuantitativo con ayuda de la espectroscopía de infrarrojo (Nakanishi & Solomon, 1977). Luego, la relación de las intensidades de la absorción C=O/C-H fue tomada en cuenta; relaciones similares se han elaborado en estudios previos (Kumar Sonker, et al., 2016). Para las muestras activadas por CH, la relación de intensidad aumentó de 1.9 a 2.8 cuando la concentración de MA incrementó de 15% a 30% w/w, respectivamente. Por otra parte, las razones de intensidad relativas de las membranas activadas por microondas PVA/MA MW 15% y PVA/MA MW 30%, aumentaron de 1.6 a 3.1, respectivamente.

La Figura 16, muestra los espectros de FTIR de las membranas de PVA y PVA/FDCA MW 2.5%. Los principales picos de absorción de la membrana de PVA/FDCA MW 2.5% corresponden a: (O-H estiramiento) 3200-3400  $\text{cm}^{-1}$ ; (C-H estiramiento) 2920  $\text{cm}^{-1}$ ; (C=O estiramiento, éster) 1706  $\text{cm}^{-1}$ ; y las bandas características del anillo de furano aparecen a 829  $\text{cm}^{-1}$  y 770  $\text{cm}^{-1}$  (Gomes, et al., 2011). En la Figura 16, la razón (C=O/C-H) para el PVA es 0.16 y luego de la reticulación entre PVA y FDCA utilizando activación por MW, ésta aumenta a 0.63, confirmando la formación de nuevos enlaces tipo éster.

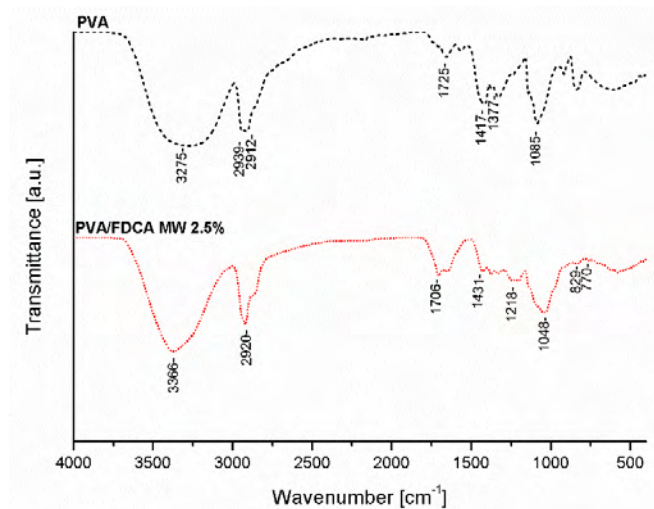


Figura 16. Espectros FTIR para las membranas de PVA y PVA/FDCA MW 2.5%.

### 3.13. Espectroscopía $^{13}\text{C}$ RMN

La Figura 17, muestra los espectros de  $^{13}\text{C}$  RMN, en estado sólido, de las membranas PVA, PVA/MA CH 15%, PVA/MA CH 30% y PVA/MA MW 30%. La muestra de PVA muestra sus desplazamientos químicos característicos,  $^{13}\text{C}$  RMN (150 MHz,  $\delta/\text{ppm}$ ): 48.9 (-CH<sub>2</sub>-, señal: a); 68.2, 47.2, 80.3 (-CH-, señal: b), donde la señal dividida del carbono del grupo metino se debe a la tacticidad del polímero (Lai, et al., 2002).

Posterior a la poliesterificación entre PVA y MA, aparecen dos señales más, además de las señales de los carbonos del PVA; una corresponde al carbono de un doble enlace  $^{13}\text{C}$  RMN (150 MHz,  $\delta/\text{ppm}$ ): 136.6-139.6 (-CH=CH-, señal: c), y la otra es asignada al carbono del grupo carbonilo de un éster, 168.2-171.2 ppm (C=O, señal: d). Las membranas de PVA/MA CH 15% y PVA/MA CH 30%, tienen espectros similares y prácticamente los mismos desplazamientos químicos se observan.

El espectro de la membrana PVA/MA MW 30%, muestra señales similares a los espectros de las membranas obtenidas por calentamiento convencional:  $^{13}\text{C}$  RMN (150 MHz,  $\delta/\text{ppm}$ ): 140.6 (-CH=CH-, señal: c); 170.0 (C=O, señal: d); además de las señales características del PVA.

La Figura 18, muestra los espectros de  $^{13}\text{C}$  RMN para las membranas PVA y PVA/FDCA MW 2.5%. En la Figura 18, se observa la aparición de tres señales más aparte de las de los carbonos del PVA. Para la muestra reticulada por microondas de PVA/FDCA, las señales de los carbonos del PVA están posicionadas a  $^{13}\text{C}$  RMN (150 MHz,  $\delta/\text{ppm}$ ): 48.9 (-CH<sub>2</sub>-, señal: a); 68.2, 47.2, 80.3 (-CH-, señal: b); otra señal correspondiente al carbono del grupo carbonilo de un éster aparece a 162.1 ppm (C=O, señal: c); y dos señales más aparecen a 151.7 ppm (C2/C5 anillo de furano, señal: d) (Gomes, et al., 2011), (Gandini, et al., 2009) y a 109.1 ppm (C3/C4 anillo de furano, señal: e) (Pretsch, et al., 2009).

En la Figura 18, también se visualiza la aparición de una banda alrededor de 140 ppm. El PVA al ser calentado a altas temperaturas, causa la formación de puentes de éter y de dobles enlaces (Petrova, et al., 2005). Es posible que dicha señal, sea provocada por la razón anteriormente expuesta, pero se requiere un estudio más profundo para comprobarlo.

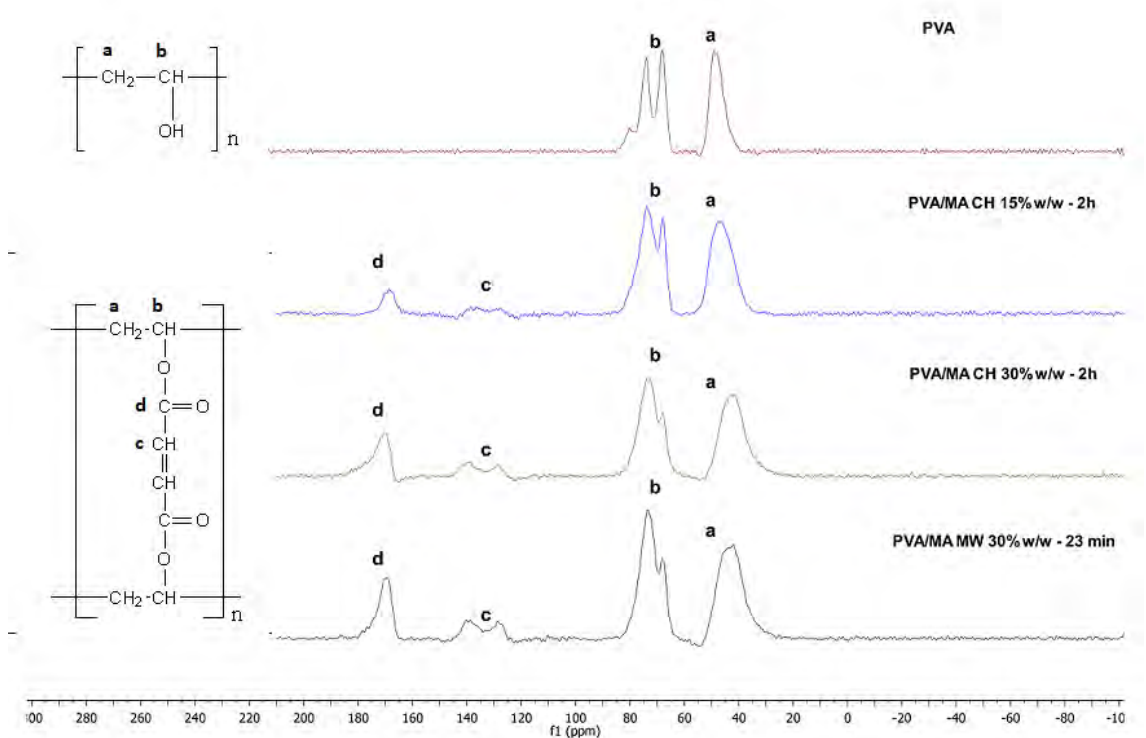


Figura 17. Espectros  $^{13}\text{C}$  RMN para las muestras PVA, PVA/MA CH 15%, PVA/MA CH 30% y PVA/MA MW 30%.

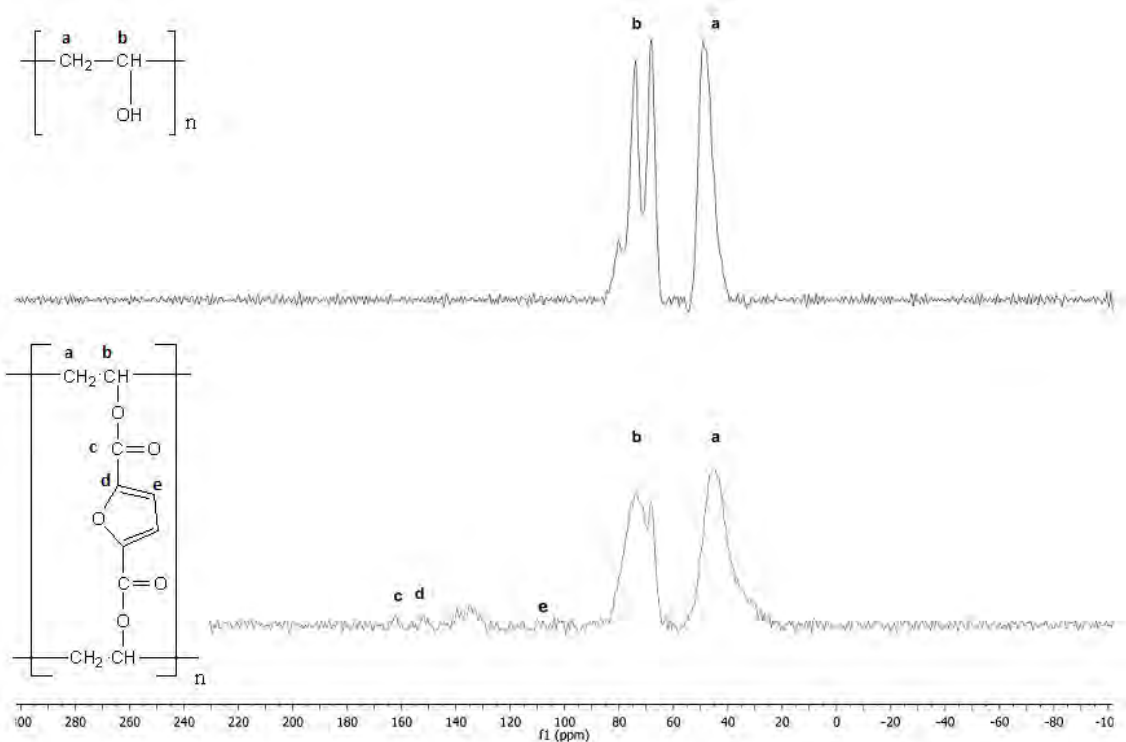


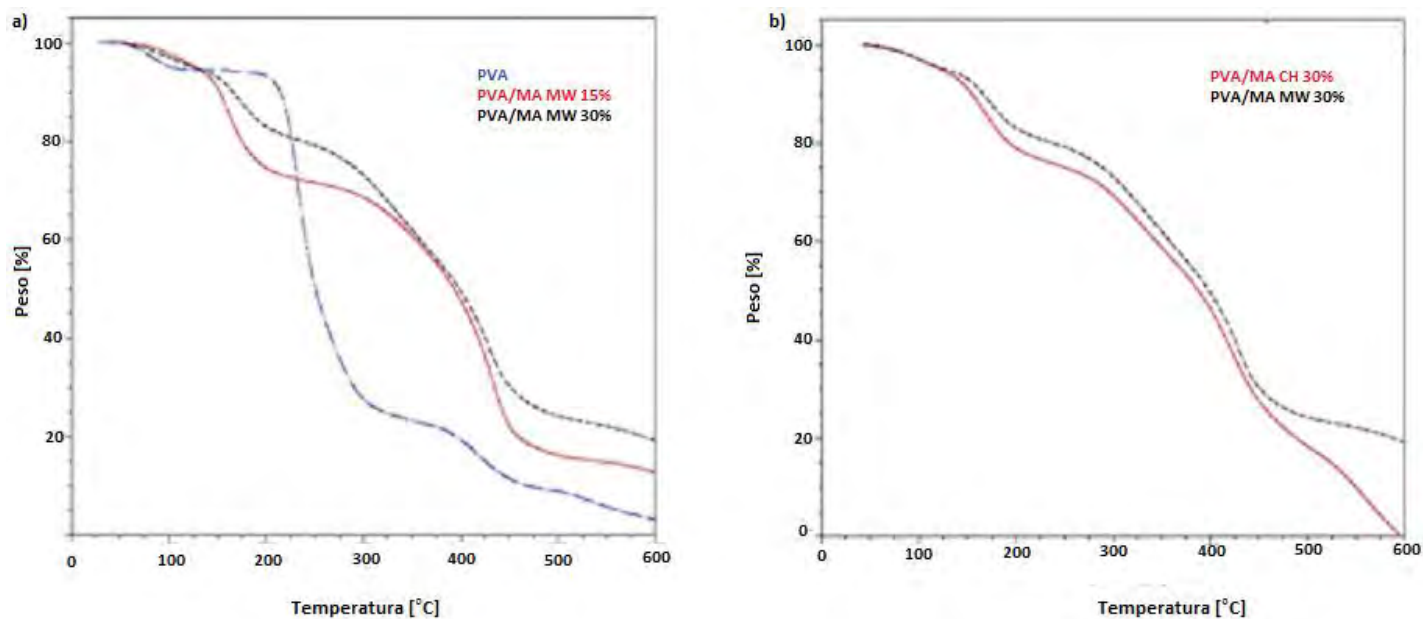
Figura 18. Espectros de  $^{13}\text{C}$  RMN de las membranas de PVA y PVA/FDCA MW 2.5%.

### 3.14. Estabilidad térmica

La estabilidad térmica de los polímeros fue estudiada mediante análisis termogravimétrico (TGA). La Figura 19a, muestra los termogramas para las muestras PVA, PVA/MA MW 15% y PVA/MA MW 30%.

En la Figura 19a, el intervalo de temperaturas de 25-100 °C, corresponde a la pérdida de masa causada por la evaporación de agua no ligada. En esta etapa, las membranas de PVA sin reticular y reticuladas, tienen una pérdida de masa de 3% a 5%, luego ese punto, en el intervalo de 100-215 °C, una meseta se observa para la membrana de PVA, la cual retiene 90% de su peso, sin embargo, en esta misma etapa, las membranas de PVA/MA activadas por MW sufren una pérdida de 17-25% de su masa original, debido a la evaporación de agua ligada y volátiles.

La tercera etapa (215-300 °C), muestra una pérdida del 73% de la masa original del PVA, debida a la degradación de la cadena principal del PVA, mientras que las membranas de PVA/MA reticuladas vía MW muestran una meseta de estabilidad, perdiendo 25-30% de su masa; en esta etapa, la formación de enlaces intermoleculares tipo éster, proveen estabilidad térmica a las membranas reticuladas.



**Figura 19.** Termograma de a) influencia de la concentración de agente reticulante sobre las muestras de PVA/MA MW, b) diferencia entre las membranas obtenidas por diferentes métodos de activación PVA/MA CH 30% y PVA/MA MW 30%.

El cuarto intervalo de temperaturas (300-450 °C), muestra una importante pérdida de peso para las membranas PVA/MA, debido a que la membrana PVA/MA MW 15% retuvo solo 20% de su masa original, mientras que la membrana con mayor concentración de agente reticulante (PVA/MA MW 30%), retuvo 30% de su masa inicial. A 500 °C, las membranas PVA/MA reticuladas conservan 16-24% de su masa original, comparadas contra el PVA que retiene solamente 8%.

En general, las membranas reticuladas tuvieron una mayor estabilidad térmica que las membranas de PVA sin modificar; el termograma también muestra que a mayor concentración de MA, las membranas son más termoestables.

La Figura 19b, muestra los termogramas de membranas que contienen la misma concentración de agente reticulante, pero fueron reticuladas empleando diferentes métodos de activación (PVA/MA CH 30% y PVA/MA MW 30%). Si se toman en cuenta las mismas etapas de degradación mencionadas para el análisis hecho de la Figura 19a, se puede observar que, a pesar de tener la misma cantidad de MA, las muestras activadas vía microondas son más estables que las activadas por calentamiento convencional.

El termograma de las membranas de PVA y PVA/FDCA MW 2.5% se presenta en la Figura 20.

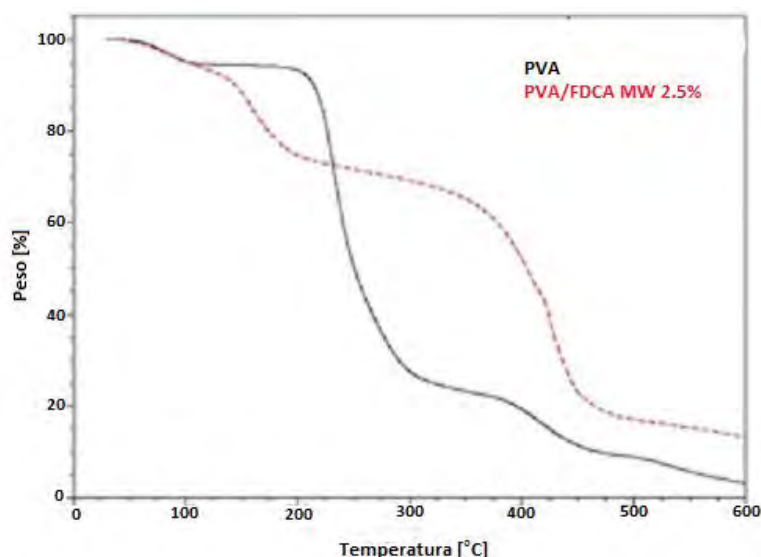


Figura 20. Termograma para las membranas de PVA y PVA/FDCA MW 2.5%.

En este caso, la membrana PVA/FDCA MW 2.5% tiene tres principales etapas de degradación. En el primer intervalo de temperaturas (25-100 °C), una pérdida de 5% en masa se debe a la evaporación de agua no ligada. En la segunda etapa (100-215 °C), una reducción del 26% en masa se observa en la membrana PVA/FDCA MW 2.5%, debida a la pérdida de agua ligada y volátiles.

Una meseta de estabilidad aparece en la tercera etapa (210-350 °C), donde la pérdida de masa, para la muestra PVA/FDCA MW 2.5%, es del 9%, solamente tomando en cuenta ese intervalo de temperaturas. Una degradación importante se muestra en el rango de temperaturas (340-500 °C) debido a la escisión de la cadena y la degradación de la cadena principal del PVA (Verma & Sonker, 2018). A 500 °C, la película PVA/FDCA MW 2.5%, retuvo 17% de su masa inicial y al final de la observación experimental (600 °C), la membrana conservó 13% de su masa original.

### 3.15. Microscopía de fuerza atómica (AFM)

Las imágenes 2D de las membranas de PVA, PVA/MA CH 15%, PVA/MA CH 30%, PVA/MA MW 15% y PVA/MA MW 30%, sobre un área de 10 x 10  $\mu\text{m}^2$ , se muestran en la Figura 21. Las diferencias en la morfología de las muestras de PVA y PVA/MA, activadas por calentamiento convencional e irradiación por microondas, pueden ser cuantificadas por algunos parámetros de rugosidad como la rugosidad media ( $R_a$ ), el valor cuadrático medio de la rugosidad ( $R_q$ ), la asimetría de la rugosidad ( $R_{sk}$ ) y la curtosis de la rugosidad ( $R_{ku}$ ).

$R_a$ , es el parámetro de rugosidad más utilizado y se define como el promedio de la desviación absoluta de las irregularidades de la rugosidad a partir de la línea media (Gadelmawla, et al., 2002).  $R_q$ , representa la desviación estándar de la distribución de alturas de la superficie (Raposo, et al., 2007).  $R_{sk}$ , mide el perfil de simetría cerca de la línea media.  $R_{ku}$ , es utilizado para medir la distribución de picos arriba y debajo de la línea media/plano (Kumar & Rao, 2012).

Como se muestra en la Tabla 7, las membranas reticuladas de PVA/MA muestran valores mayores de  $R_a$  y  $R_q$ , comparados contra el PVA sin modificar, excepto para la película PVA/MA MW 15%, cuyos parámetros  $R_a$  y  $R_q$ , son menores. Con respecto a la influencia de la concentración de agente reticulante, no se encontró ninguna tendencia, ya que la membrana de PVA/MA CH 15% tuvo valores mayores de  $R_a$  que la película PVA/MA CH 30% y lo contrario ocurrió para las membranas activadas por MW.



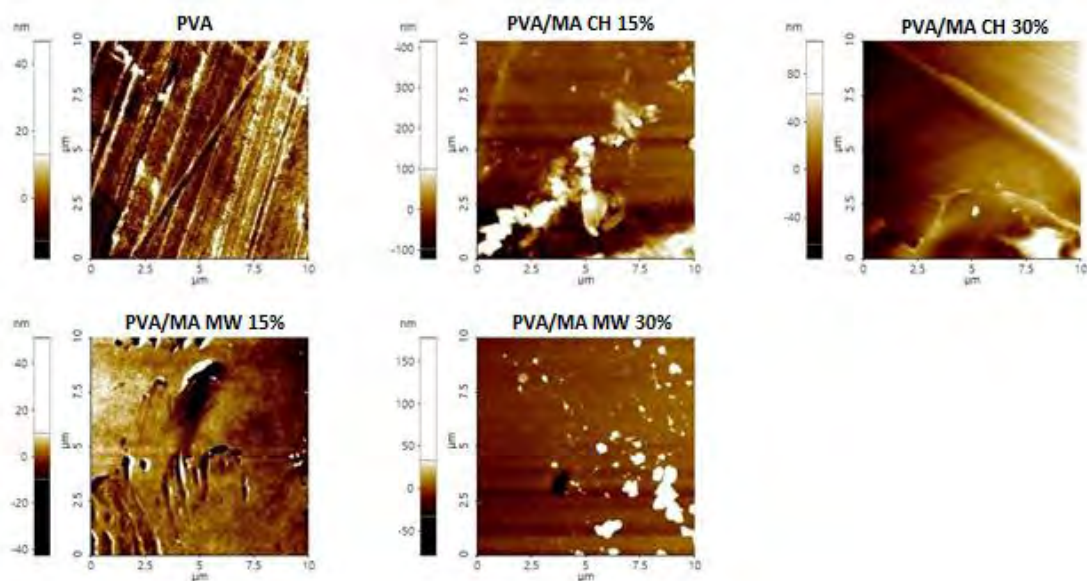


Figura 21. Imágenes de AFM 2D de las membranas: PVA, PVA/MA CH 15%, PVA/MA CH 30%, PVA/MA MW 15% y PVA/MA MW 30%.

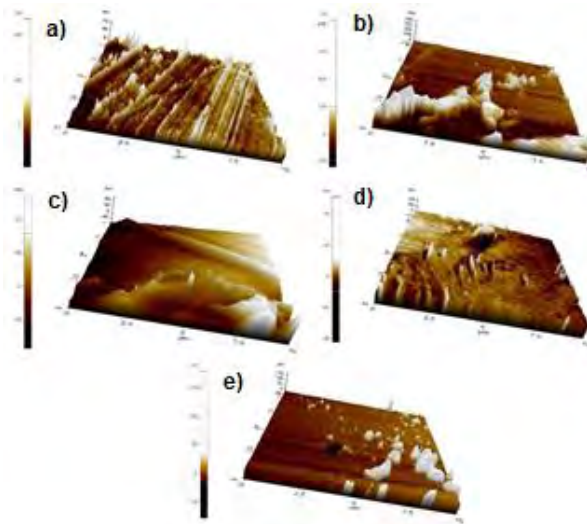
Tabla 7. Parámetros de rugosidad de las membranas: PVA, PVA/MA and PVA/FDCA, obtenidas empleando activación por CH y MW.

Parámetro	PVA	PVA/MA CH 15%	PVA/MA CH 30%	PVA/MA MW 15%	PVA/MA MW 30%	PVA/FDCA MW 2.5%
$R_a$ (nm)	5.0	31.9	27.0	3.5	8.7	16.3
$R_q$ (nm)	6.5	50.2	32.2	5.0	17.0	19.4
$R_{sk}$	-0.6	-1.8	-0.1	0.3	-3.6	0.02
$R_{ku}$	4.6	9.7	2.3	10.5	21.6	2.1

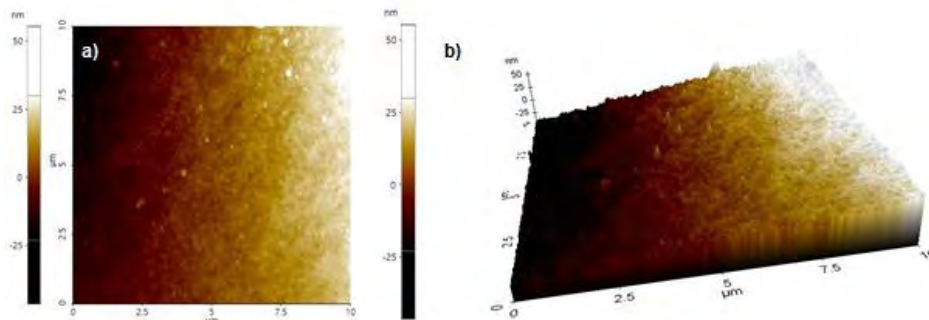
Con respecto a la asimetría y la curtosis, las membranas de PVA, PVA/MA CH 15% y PVA/MA MW 30%, presentan valores negativos de  $R_{sk}$ , y su  $R_{ku}$  es positivo y mayor que 3, significando que las distribuciones de las tres membranas tienen más valles que picos y su superficie es puntiaguda. Por otra parte, la película de PVA/MA CH 30% tiene un valor negativo de  $R_{sk}$  y un  $R_{ku}$  igual a 2.3, significando que la distribución presenta pocos picos altos con una superficie irregular con depresiones.

Los resultados de la asimetría y curtosis, se presentan visualmente en la Figura 22, que muestra las imágenes AFM en 3D de las membranas.

La Tabla 7, también muestra que, a pesar de la baja concentración de FDCA, la membrana PVA/FDCA MW 2.5%, incrementó sus valores de  $R_a$  y  $R_q$ , comparado contra la membrana de PVA sin modificar, esto puede observarse en la Figura 23a, que presenta la imagen de AFM en 2D de la membrana PVA/FDCA MW 2.5%. Por otra parte, el valor de  $R_{sk}$  es próximo a cero, significando que la superficie es simétrica y el valor de la curtosis es menor que 3 y por lo tanto la superficie contiene hundimientos. La Figura 23b, muestra la imagen de AFM en 3D de la membrana PVA/FDCA MW 2.5%, si se compara contra las películas de PVA/MA de la Figura 21, la superficie de la membrana de PVA/FDCA MW 2.5%, no presenta valles o picos prominentes.



**Figura 22.** Imágenes de AFM en 3D de a) PVA, b) PVA/MA CH 15%, c) PVA/MA CH 30%, d) PVA/MA MW 15%, e) PVA/MA MW 30%.



**Figura 23.** a) Imagen de AFM en 2D AFM de la membrana PVA/FDCA MW 2.5%, b) Imagen de AFM en 3D de la membrana of PVA/FDCA MW 2.5%.

### 3.16. Evaluación de qué tan verde es el proceso de reticulación de las membranas de PVA/MA

Luego de comparar los métodos de reticulación (CH y MW), de las membranas de PVA/MA se elaboró una tabla que resume si los preceptos cumplen o no con los principios de la química verde. Se recomienda ver el Apéndice, para observar la discusión realizar para determinar el cumplimiento o no, de cada uno de los principios.

La Tabla 8, muestra que ambas membranas cumplen con 9 de los 12 principios de la química verde. Para conocer si los preceptos son cumplidos o no, se realizó una discusión basada en los comentarios propuestos por Anastas (Anastas & Eghbali, 2010). La razón para el no cumplimiento del principio 2, se debe a que las membranas (PVA/MA y PVA/FDCA) liberan moléculas de agua durante la reacción de entrecruzamiento, provocando que el porcentaje de economía atómica sea del 90%, por ende, el principio no es cumplido.

**Tabla 8.** Resumen de la evaluación del proceso de reticulación de las membranas PVA/MA empleando los doce principios de Química Verde.

Principio	Calentamiento	Irradiación por
	Convencional	Microondas
1. Prevención	Cumple	Cumple
2. Economía atómica	No cumple	No cumple
3. Uso de metodologías que generen productos con toxicidad reducida	Cumple	Cumple
4. Generar productos eficaces pero no tóxicos	Cumple	Cumple
5. Reducir el uso de sustancias auxiliares	Cumple	Cumple
6. Disminuir el consumo energético	No cumple	No cumple
7. Utilización de materias primas renovables	No cumple	No cumple
8. Evitar la derivatización innecesaria	Cumple	Cumple
9. Potenciar la catálisis	Cumple	Cumple
10. Generar productos biodegradables	Cumple	Cumple
11. Desarrollar metodologías analíticas para la monitorización en tiempo real	Cumple	Cumple
12. Minimizar el potencial de accidentes químicos	Cumple	Cumple

Los preceptos 6 y 7, no cumplen con los principios de la química verde debido a que existe falta de información para conocer las fuentes utilizadas para obtener las materias primas y la electricidad (requerida para iniciar el calentamiento). Por lo tanto, se decidió que dichos preceptos no cumplen con la química verde. A pesar de esto, un análisis puede considerar que el empleo de microondas mejora el proceso, con respecto al calentamiento convencional, debido a la reducción del tiempo de reticulación empleado por MW. Las membranas reticuladas convencionalmente, fueron calentadas por 2 horas en un horno de aire caliente; la reacción de activación por microondas se realizó durante 23 minutos. El proceso que utilizó la irradiación por microondas, empleó solamente un octavo (1/8) del tiempo total necesitado por el calentamiento convencional; esto, se relaciona con una mayor eficiencia y por lo tanto un menor consumo energético.

Las membranas reticuladas vía microondas, pueden considerarse más verdes que las activadas por calentamiento convencional. La principal diferencia entre ambos medios de activación, se debe a las diferencias en los mecanismos de calentamiento. Efectos térmicos y no térmicos ocurren cuando las microondas son empleadas (de la Hoz, et al., 2005), observándose tiempos más cortos de reacción al utilizarlas debido efectos físicos, como la aparición de puntos calientes (*hot spots*) (Mendoza Tellez, et al., 2011).

### 3.17 Comparación con otros estudios

La Tabla 9, presenta valores obtenidos en investigaciones previas. Cabe resaltar, que cada una de las investigaciones emplea agentes reticulantes distintos al MA y al FDCA. Algunos valores no fueron reportados, por lo tanto, se colocó el carácter "-".

En resumen, la membrana que tuvo menor hinchamiento, al colocarla en agua desionizada, fue PVA/MA activada mediante MW, mientras que la que tuvo el hinchamiento mayor, fue la reticulada con ácido malónico. La película con mayor densidad es la de PVA/MA CH y la menos densa fue la reticulada con ácido sebásico. En cuanto a la degradación, la más resistente fue la membrana de PVA reticulada con ácido malónico, por otra parte, la menos resistente fue la reticulada con anhídrido maleico a través de calentamiento convencional.

**Tabla 9.** Comparación con otros estudios.

Autor	Agente Reticulante	Concentración de Agente Reticulante (%)	Medio de activación	Hinchamiento (%)	Cinética de Hinchamiento		Densidad (g/ml)	Temperatura de Degradación (K)
					A (min g/g)	B (g/g)		
(Salgado Chavarría, 2020)	Anhídrido maleico	30	CH	9.38	250.4	1686.1	1.33	432
	Anhídrido maleico	30	MW	3.45	3740.3	3038.8	1.32	469
	Ácido 2,5-furandicarboxílico	2.5	CH	361.29	65.5	41.7	1.19	467
	Ácido 2,5-furandicarboxílico	2.5	MW	339.74	-	-	1.2	466
(Reyes García, 2015)	Ácido tereftálico	30	CH	24.38	-	-	1.285	-
	Ácido bifeníl-4,4'-dicarboxílico	30	CH	57.07	-	-	1.307	-
	4,4'-Oxibis(ácido benzoico)	30	CH	68.63	-	-	1.309	-
(Domínguez Gómez, 2018)	Ácido subérico	20	MW	94	1.29	1.04	1.24	433
	Ácido sebáico	20	MW	8.6	19.37	10.89	1.13	485
	Ácido malónico	20	MW	536.84	0.52	0.18	1.17	510
	Ácido sulfosuccínico	20	MW	310.44	2.9	0.87	1.16	473
(Verma & Sonker, 2018)	Ácido tartárico	35	MW	28.1	-	-	-	-
(Gohil, et al., 2005)	Ácido maleico	40	CH	13	-	-	-	-
(Heydari, et al., 2013)	Ácido fumárico	7	CH	43.2	-	-	-	-

## 4. Conclusiones

- Las membranas reticuladas de PVA/MA y PVA/FDCA, obtenidas por dos medios de activación (calentamiento convencional e irradiación por microondas), presentaron una disminución en el grado de hinchamiento al compararse con las membranas de PVA sin modificar; además, las membranas activadas empleando microondas, mostraron hinchamientos menores que las membranas reticuladas mediante calentamiento convencional, ésto debido a las diferencias en el mecanismo de calentamiento de ambos medios de activación.
- Las condiciones empleadas para activar convencionalmente a las membranas de PVA/MA y PVA/FDCA fueron 120 °C / 2 h. Por otra parte, en la activación por microondas, se utilizaron 200 W / 23 min y 100 W / 30 min, para reticular las membranas de PVA/MA y PVA/FDCA, respectivamente. Bajo dichas condiciones, las membranas no presentarán cambios significativos en el hinchamiento.
- Se evidenció que tanto el aumento en concentración de agente reticulante como el incremento en el tiempo de reticulación, disminuyen el grado de hinchamiento, tanto de las membranas activadas por calentamiento convencional como reticuladas vía irradiación por microondas.
- Las membranas de PVA/FDCA, mostraron hinchamientos superiores al 300%. Dichas membranas no pueden considerarse útiles para emplearse en procesos como la pervaporación. En este trabajo, la inclusión de los resultados, concernientes a las películas de PVA/FDCA, solamente pretende publicar información inicial sobre este tipo de membranas.
- El modelo de una cinética física de orden 2 propuesto por Schott, tiene un mayor coeficiente de correlación que un modelo de orden 1 cuando se utiliza para estudiar el hinchamiento de las membranas de PVA/MA y PVA/FDCA, es decir, el hinchamiento de las membranas no se lleva a cabo a través de procesos difusivos sino de estrés-relajación de las cadenas poliméricas.
- Los cálculos teóricos del parámetro de solubilidad ( $\delta$ ), confirmaron que las membranas de PVA/MA y PVA/FDCA, no se disolverán en agua, sino que solamente se hincharán, confirmando los resultados experimentales encontrados mediante las pruebas de inmersión de las muestras en agua desionizada.
- El parámetro de interacción de Flory ( $\chi_{12}$ ) calculado para las membranas de PVA/MA y PVA/FDCA resultó en 6.2 y 7.2, respectivamente, indicando que la reticulación de las membranas reduce su interacción con el agua, por lo que es termodinámicamente un disolvente pobre para ellas.
- Se observó que, al aumentar la concentración de los agentes reticulantes, el peso molecular entre puntos de reticulación ( $M_c$ ), disminuye, esto debido al incremento del número de retículos en los copolímeros (PVA/MA y PVA/FDCA), los cuales reducen el hinchamiento de las membranas.
- La espectroscopía FTIR, mostró la presencia de enlaces éster para las membranas de PVA/MA y PVA/FDCA, comprobando que la poliesterificación pudo llevarse a cabo independiente del medio de activación empleado. Se evidenció que la relación de las señales de los grupos C=O/C-H, aumentaba conforme incrementaba la concentración de agente reticulante, siendo esta relación mayor para la membrana de PVA con 30% de MA activada vía microondas.

- La espectroscopía  $^{13}\text{C}$  RMN, mostró la presencia de los grupos funcionales esperados para las unidades repetitivas de las membranas de PVA/MA y PVA/FDCA, obtenidas tanto por CH como por MW.
- El efecto de la concentración de agente reticulante fue observado en los análisis termogravimétricos, donde, al incrementar la concentración de MA o FDCA, las membranas presentaron una mayor estabilidad térmica. También se observó que las muestras activadas vía irradiación por microondas son más termoestables que las reticuladas convencionalmente.
- La microscopía de fuerza atómica (AFM), mostró que el incremento en rugosidad no fue necesariamente proporcional al incremento en la concentración de agente reticulante, debido a que no se observaron tendencias que pudieran confirmar este hecho.
- Tanto la reticulación por calentamiento convencional como por microondas, cumplen con 9 de los 12 principios de la química verde. A pesar de esto, se considera que la irradiación por microondas aún es más verde que el proceso realizado por calentamiento convencional, esto principalmente debido al mecanismo de calentamiento por MW que ocupa aproximadamente un octavo (1/8) del tiempo total necesario para activar la reacción convencionalmente, siendo la reticulación por microondas, un proceso más eficiente debido a la disminución de consumo energético.

## 5. Referencias

- Abbott, S., 2017. *Solubility Science, Principles and Practice*. s.l.:Electron B.
- Alemán-Nava, G. S. et al., 2014. Renewable energy research progress in Mexico: a review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Volume 32, pp. 140-153.
- Anastas, P. & Eghbali, N., 2010. Green chemistry: principles and practice. *Chemical Society Reviews*, 39(1), pp. 301-312.
- ASTM, 2010. Standard test method for density of plastics by the density-gradient technique. *D1505-10*, pp. 1-7.
- Bajpai, A. K., Bajpai, J., Shukla, S. & Kulkarni, R. A., 2004. Modulation in sorption dynamics of a pH sensitive interpenetrating polymer network (IPN). *Journal of Macromolecular Science*, A41(2), pp. 211-230.
- Basile, A., Figoli, A. & Khayet, M., 2015. Pervaporation, vapour permeation and membrane distillation: principles and applications. En: A. Figoli, S. Santoro, F. Galiano & A. Basile, edits. s.l.:Elsevier, p. 34.
- Bolto, B., Tran, T., Hoang, M. & Xie, Z., 2009. Crosslinked poly(vinyl alcohol) membranes. *Progress in Polymer Science*, Volume 34, pp. 969-981.
- Bondi, A. A., 1968. Catalog of Molecular Properties. In: *Physical properties of molecular crystals, liquids, and glasses*. New York: Wiley, pp. 451-495.
- Bruzan, R. & Baker, D., 1993. Plastic density determination by titration. *Journal of Chemical Education*, 70(5), p. 397.
- Cook, J. P., Goodall, G. W., Khutoryanskaya, O. V. & Khutoryanskiy, V. V., 2012. Microwave-assisted hydrogel synthesis: A new method for crosslinking polymers in aqueous solutions. *Macromolecular Rapid Communications*, Volume 33, pp. 332-336.
- de la Hoz, A., Díaz-Ortíz, Á. & Moreno, A., 2005. Microwaves in organic synthesis. Thermal and non-thermal microwave effects. *Chemical Society Reviews*, 34(2), pp. 164-178.
- DeMerlis, C. C. & Schoneker, D. R., 2003. Review of the oral toxicity of polyvinyl alcohol (PVA). *Food and Chemical Toxicology*, 41(3), pp. 319-326.
- Dlamini, D. S. et al., 2014. Effect of cross-linking agent chemistry and coating conditions on physical, chemical, and separation properties of PVA-Psf composite membranes. *Separation Science and Technology*, pp. 22-29.
- Domínguez Gómez, A. A., 2018. Preparación de membranas poliméricas de PVA reticuladas con ácidos dicarboxílicos alifáticos, empleadas en el proceso de pervaporación. *Tesis de Licenciatura, Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM)*.
- Dong, X. et al., 2014. Molecular simulation and experimental study on propylene dehumidification through PVA-PAA blend membrane. *Journal of Materials Chemistry A*, 2(39), pp. 16687-16696.
- Durmaz-Hilmioglu, N., Yildirim, A. E., Sakaoglu, A. & Tulbentci, S., 2011. Acetic acid dehydration by pervaporation. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, pp. 263-267.
- Eseyin, A. E. & Steele, P. H., 2015. An overview of the applications of furfural and its derivatives. *International Journal of Advanced Chemistry*, 3(2), pp. 42-47.
- Flory, P. J. & Rehner, J., 1943. Statistical mechanics of crosslinked polymer networks. Swelling. *The Journal of Chemical Physics*, 11(11), pp. 521-526.
- Fried, J. R., 2014. *Polymer Science and Technology*. s.l.:Pearson Education.

- Gadelmawla, E. S. et al., 2002. Roughness parameters. *Journal of Materials Processing Technology*, 123(1), pp. 133-145.
- Gajra, B. et al., 2012. Poly vinyl alcohol hydrogel and its pharmaceutical and biomedical applications: A review. *International Journal of Pharmaceutical Research*, 4(2), pp. 20-26.
- Gandini, A. et al., 2009. Materials from renewable resources on furan monomers and furan chemistry: work in progress. *Journal of Materials Chemistry*, Volume 19, pp. 8656-8664.
- Ganji, F., Vasheghani-Farahani, S. & Vasheghani-Farahani, E., 2010. Theoretical description of hydrogel Swelling: a review. *Iranian Polymer Journal*, 19(5), pp. 375-398.
- Gohil, J. M., Bhattachary, A. & Ray, P., 2005. Studies on the cross-linking of poly(vinyl alcohol). *Journal of Polymer Research*, Volume 65, pp. 161-169.
- Gomes, M., Gandini, A., Silvestre, A. J. & Reis, B., 2011. Synthesis and characterization of poly(2,5-furan dicarboxylate)s based on a variety of diols. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, Volume 49, pp. 3759-3768.
- Guo, R., Hu, C., Jiang, Z. & Li, B., 2006. Pervaporation separation of ethylene glycol/water mixtures through surface crosslinked PVA membranes: Coupling effect and separation performance analysis. *Journal of Membrane Science*, pp. 191-198.
- Han, N. W., Kim, K. J. & Lee, S. B., 1993. Effects of the degree of crosslinking on properties of poly(vinyl alcohol). *Polymer Journal*, 25(12), pp. 1295-1302.
- Heydari, M., Moheb, A., Ghiaci, M. & Masoomi, M., 2013. Effect of cross-linking time on the thermal and mechanical properties and pervaporation performance of poly(vinyl alcohol) membrane cross-linked with fumaric acid used for dehydration of isopropanol. *Journal of Applied Polymer Science*, pp. 1640-1651.
- Iwamura, T., Ashizawa, K. & Sakaguchi, M., 2009. Efficient and eco-friendly anionic polymerization of acrylamide under microwave irradiation and hydrolysis of the obtained polymers by microwave irradiation. *Macromolecules*, 42(14), pp. 5001-5006.
- Kerton, F. M., 2013. *Alternative solvents for green chemistry*. Cambridge: The Royal Society of Chemistry.
- Kumar Sonker, A., Tiwari, N., Krishna Nagarale, R. & Verma, V., 2016. Synergistic Effect of Cellulose Nanowhiskers Reinforcement and Dicarboxylic Acids Crosslinking Towards Polyvinyl Alcohol Properties. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 54(16), pp. 2515-2525.
- Kumar, B. R. & Rao, T. S., 2012. AFM studies on surface morphology, topography and texture of nanostructured zinc aluminum oxide thin films. *Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures*, 7(4), pp. 1881-1889.
- Lai, S. et al., 2002. Solid-state <sup>13</sup>C NMR study of poly(vinyl alcohol) gels. *Solid State Nuclear Magnetic Resonance*, 21(3-4), pp. 187-196.
- Lancaster, M., 2002. *Green chemistry - an introductory text*. Cambridge: The Royal Society of Chemistry.
- Li, J. et al., 2015. Cross-linking of poly(vinyl alcohol) with N,N'-methylene bisacrylamide via a radical reaction to prepare pervaporation membranes. *Royal Society of Chemistry* 5, pp. 19859-19864.
- Likert, R., 1932. A technique for the measurement of attitudes. *Archives of Psychology*.
- Li, X., Ko, J. & Zhang, Y., 2018. Highly efficient gas phase oxidation of renewable furfural to maleic anhydride over plate VPO catalyst. *ChemSusChem*, 11(3), pp. 612-618.



- Mendoza Tellez, H. et al., 2011. Comparative kinetic study and microwaves non-thermal effects on the gormation of poly(amic acid) 4,4'-(hexafluoroisopropylidene)diphthalic anhydride (6FDA) and 4,4'-(hexafluoroisopropylidene)bis(p-phenyleneoxy)dianiline (BAPHF). Reaction activated by mic. *International Journal of Molecular Sciences*, 12(10), pp. 6703-6721.
- Mohsenzadeh, A., Zamani, A. & Taherzadeh, M. J., 2017. Bioethylene production from ethanol: a review and techno-economical evaluation. *ChemBioEng Reviews*, 4(2), pp. 75-91.
- Morales Galicia, M. L. et al., 2011. ¿Qué tan verde es un experimento?. *Educación Química*, 22(3), pp. 240-248.
- Nakanishi, K. & Solomon, P. H., 1977. *Infrared Absorption Spectroscopy*. 2 ed. s.l.:Emerson-Adams Press.
- Nandi, S. & Winter, H. H., 2005. Swelling Behavior of Partially Cross-Linked Polymers: A Ternary System. *Macromolecules*, Volumen 38, pp. 4447-4455.
- Patachia, S., Valente, A., Papancea, A. & Lobo, V., 2009. *Poly (vinyl alcohol) (PVA) - based polymer membranes*. s.l.:Nova Science Publishers Incorporated.
- Petrova, N. et al., 2005. Effect of microwave irradiation on the cross-linking of polyvinyl alcohol. *Russian Journal of Applied Chemistry*, Volume 78, pp. 1158-1161.
- Praptowidodo, V. S., 2005. Influence of swelling on water transport through PVA-based membrane. *Journal of Molecular Structure*, Volume 739, pp. 207-212.
- Pretsch, E., Buhlmann, P. & Badertscher, M., 2009. <sup>13</sup>C NMR spectroscopy. In: *Structure determination of organic compounds: tables of spectral data*. Heidelberg: Springer-Verlag, pp. 69-156.
- Raposo, M., Ferreira, Q. & Ribeiro, P. A., 2007. A guide for atomic force microscopy analysis of soft-condensed matter. *Modern Research and Educational Topics in Microscopy*, Volume 1, pp. 758-769.
- Reyes García, L., 2015. Preparación y caracterización de membranas de poli(alcohol vinílico) (PVA) reticuladas con ácidos dicarboxílicos aromáticos. *Tesis de Licenciatura, Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM)*.
- Ribeiro, M. & Machado, A., 2013. Holistic Metrics for Assessment of the Greenness of Chemical Reactions in the Context of Chemical Education. *Journal of Chemical Education*, 90(4), pp. 432-439.
- Ribeiro, M., Yunes, S. F. & Machado, A. A., 2014. Assessing the Greenness of Chemical Reactions in the Laboratory Using Updated Holistic Graphic Metrics Based on the Globally Harmonized System of Classification and Labeling of Chemicals. *Journal of Chemical Education*, 91(11), pp. 1901-1908.
- Rudra, R., Kumar, V. & Paban Kundu, P., 2015. Acid catalysed cross-linking of poly vinyl alcohol (PVA) by glutaraldehyde: effect of crosslink density on the characteristics of PVA membranes used in single chambered microbial fuel cells. *Royal Society of Chemistry* 5, pp. 83436-83447.
- Schott, H., 1992. Kinetics of swelling of polymers and their gels. *Journal of Pharmaceutical Sciences*, 81(5), pp. 467-470.
- Shafiq, M. et al., 2017. Development and performance characteristics of silane crosslinked poly(vinyl alcohol)/chitosan membranes for reverse osmosis. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 48, pp. 99-107.
- Sonker, A. K., Rathore, K. & Nagarale, R. K., 2018. Crosslinking of Polyvinyl Alcohol (PVA) and Effect of Crosslinker Shape (Aliphatic and Aromatic) Thereof. *J Polym Environ*, pp. 1782-1794.

Trost, B. M., 1991. The atom economy: A search for synthetic efficiency. *Science*, 254(5037), pp. 1471-1477.

Van Aken, K., Streckowski, L. & Patiny, L., 2006. EcoScale, a semi-quantitative tool to select an organic preparation based on economical and ecological parameters. *Beilstein Journal of Organic Chemistry*, 2(1), p. 3.

Van Krevelen, D. W. & Te Nijenhuis, K., 2009. Cohesive properties and solubility. In: *Properties of polymers: their correlation with chemical structure; their numerical estimation and prediction from additive group contributions*. Oxford: Elsevier, pp. 189-227.

Verma, V. & Sonker, A. K., 2018. Influence of crosslinking methods towards poly(vinyl alcohol) properties: Microwave irradiation and conventional heating. *Journal of Applied Polymer Science* 46125, pp. 1-8.

## 6. Apéndice

### Los doce principios de la química verde aplicados a la evaluación del sistema reticulado de PVA/MA

#### 1. Prevención

De acuerdo con Lancaster (Lancaster, 2002), el desperdicio es una consecuencia de toda actividad humana, incluyendo el proceso de vivir. En el sistema PVA/MA, para formar dos puntos de reticulación, dos moléculas de agua deben ser liberadas. El primer principio de la química verde, establece que es mejor prevenir el desperdicio que tratarlo o limpiarlo luego de que se forma. En este caso, siendo el agua inocua, no representa un daño a la salud o al ambiente, por lo tanto, este precepto cumple con los principios de la química verde.

#### 2. Economía atómica

La economía atómica es esencialmente una medida de cuántos átomos de reactantes terminan el producto final y cuántos terminan en subproductos o desperdicio. El porcentaje de economía atómica puede ser calculado como 100 veces la masa molecular relativa de todos los átomos usados para preparar el producto deseado, dividido entre la masa molecular de todos los reactantes (Ecuación 1).

$$\%Economía\ atómica = 100 \times \frac{Masa\ molecular\ relativa\ de\ los\ productos\ deseados}{Masa\ molecular\ relativa\ de\ todos\ los\ reactantes} \quad (1)$$

En este caso, la unidad repetitiva de PVA, tiene un peso molecular de 44 g/mol, pero debido a que es una reacción de reticulación, entonces 2 cadenas de PVA reaccionan con MA para formar un retículo, por lo tanto, la masa molecular del PVA se considera como 88 g/mol. Por otra parte, MA tiene un peso molecular de 98 g/mol (PVA y MA son reactantes). El producto deseado es poli(alcohol vinílico-co-anhídrido maleico), cuya unidad repetitiva es 168 g/mol. Luego, para la reacción de reticulación de PVA/MA, la economía atómica es 90%, lo cual es bueno si se considera que el subproducto es agua, sin embargo, este principio exige un cumplimiento del 100% de la economía atómica, por lo tanto, la reacción que involucra la modificación del polímero, no cumple los principios de la química verde.

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

Con relación al tercer principio, cuando el MA se incorpora al PVA a través de una reacción de reticulación, el subproducto liberado es agua. Luego de que la reacción se completa, el producto principal es un polímero que está compuesto por grupos éster y también grupos hidroxilos que provienen del PVA, luego, estas películas pueden ser consideradas como no tóxicas o con una toxicidad muy baja, debido a que se componen en su mayoría por PVA. El último se considera que tiene una baja toxicidad oral aguda, es pobremente absorbido en el tracto gastrointestinal, no se acumula en el cuerpo cuando se administra oralmente y no es mutagénico (DeMerlis & Schoneker, 2003), por lo tanto, este precepto cumple con los principios de química verde.

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

Las membranas reticuladas de PVA, se emplean en procesos de pervaporación para la separación de mezclas de alcohol/agua. Las pruebas para cuantificar la permeabilidad de las membranas, no se han realizado todavía. Con respecto a la toxicidad, la membrana tiene una baja toxicidad debido a que el PVA compone la mayoría del producto, como se explicó anteriormente. Por lo tanto, este precepto cumple con los principios de la química verde.

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

Como se sabe, los disolventes representan un reto importante para la química verde porque con mucha frecuencia, ellos comprenden la mayoría del desperdicio en los procesos de síntesis (Anastas & Eghbali, 2010). Se utilizó agua desionizada como disolvente en este trabajo de laboratorio. Para comenzar la reacción de polimerización, el disolvente (agua) fue evaporado luego de dejar secando las membranas a temperatura ambiente por 24 horas, esto se realizó debido a que la reacción se lleva a cabo como una polimerización en estado sólido. Desde el punto de vista de la química verde, el uso de agua como disolvente tiene muchas ventajas porque es no tóxica, no inflamable, de bajo costo y renovable, también tiene una conductividad eléctrica y una constante dieléctrica muy altas. Sin embargo, el agua también tiene desventajas, como la baja solubilidad de compuestos orgánicos y también tiene una capacidad calorífica elevada, lo que hace difícil su calentamiento o enfriamiento rápido (Kerton, 2013). Vale la pena mencionar que en este estudio, el agua actúa como un buen disolvente para el PVA y para el MA y aunque el agua se evapora, no causa daños al ambiente ni a la salud, debido a que es inocua. Luego que el agua se evapora, se lleva a cabo una polimerización libre de disolventes. Las reacciones libres de disolvente se consideran como situaciones ideales debido a que son muy convenientes para la industria química y también para los laboratorios, porque se reducen los riesgos. Por lo tanto, debido a las razones mencionadas, se puede considerar que este principio se cumple.

## **6. Disminuir el consumo energético**

Los hornos convencionales y de microondas donde se reticulan las muestras, demandan energía para comenzar el proceso de calentamiento. Este tipo de energía puede ser obtenida a partir de combustibles fósiles o de energías renovables como la solar, eólica, geotérmica, hidroeléctrica o biomasa. En México, la mayoría de la electricidad proviene de fuentes no renovables como los combustibles fósiles (Alemán-Nava, et al., 2014), pero, a pesar que hay fuentes renovables que se están empleando, es difícil conocer qué tipo de energía es empleada en nuestras instalaciones. Debido a que el calentamiento es necesario, un acercamiento inicial para reducir el consumo energético es a través del empleo de métodos de calentamiento convencionales como la irradiación por microondas, la que ha demostrado rendimientos similares al calentamiento convencional pero con menos tiempos de reacción (Verma & Sonker, 2018). Finalmente, debido a la incertidumbre de la fuente de electricidad utilizada para la activación por CH y MW y debido a que la reacción no se realiza a temperatura ambiente, entonces el principio no se cumple.

## **7. Utilización de materia prima renovable**

Actualmente, la mayoría del PVA y del MA, son obtenidos a partir de derivados del petróleo, sin embargo, también pueden ser sintetizados a partir de recursos renovables, por ejemplo, el PVA se obtiene de la polimerización del poli(acetato de vinilo) (PVAc); el PVAc se obtiene a partir de la polimerización de acetato de vinilo, el cual se obtiene de la reacción entre etileno, oxígeno y ácido acético. Hay estudios acerca de la producción de bioetileno a partir de la deshidratación de etanol (Mohsenzadeh, et al., 2017). Por otra parte, el ácido acético se puede obtener de la fermentación de etanol.

Con respecto al MA, es posible producirlo a partir del furfural (Li, et al., 2018), el cual es una fuente renovable, debido a que proviene de residuos de la agricultura (Eseyin & Steele, 2015). Pero, a pesar que hay otras alternativas más verdes para producir PVA y MA, se considera que este precepto no cumple con los principios de química verde, debido a la falta de información sobre la fuente de los reactivos utilizados en la reacción de reticulación.

## **8. Evitar la derivatización innecesaria**

En el proceso sintético propuesto, no hay una necesidad para producir algún tipo de derivatización, debido a que la reacción entre los hidroxilos del PVA y los grupos carbonilo del AM, directamente proceden a una reacción de esterificación, por lo tanto, el principio se cumple.

## **9. Potenciar la catálisis**

Ácido sulfúrico se emplea como catalizador en la reacción de reticulación entre PVA y MA. Con se mencionó con anterioridad, para preparar películas con un tamaño de 20 X 20 cm<sup>2</sup>, 5cm<sup>3</sup> de disolución son necesarios y una gota (0.05 cm<sup>3</sup>) de ácido sulfúrico es suficiente para catalizar dicha disolución. La cantidad de ácido es baja y no representa un factor importante para la sustentabilidad del proceso, por lo tanto, este principio cumple con los principios de la química verde.

## **10. Generar productos biodegradables**

A pesar que no se ha realizado una prueba de biodegradabilidad, se ha encontrado en estudios similares (Sonker, et al., 2018), que luego de 60 días de experimentos de biodegradación, las membranas reticuladas de PVA se degradan en el entorno. Se espera que se cumplan resultados similares con las membranas de PVA/MA, por lo tanto, el principio se cumple.

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

Mientras ocurre la reacción de reticulación entre PVA y MA, una evaluación analítica no es necesaria, debido a que el progreso de la reacción se observa con un cambio en la tonalidad de la membrana. Las películas cambiar de transparente a color ámbar, significando que la reacción de esterificación puede ser observada a través de una evaluación colorimétrica. Esta es una herramienta interesante y práctica, debido a que se puede seguir como se forma el nuevo material a través de la observación del cambio en color. Por lo tanto, este principio se cumple.

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

En cada trabajo experimental realizado en el laboratorio, se debe utilizar equipo de protección personal (EPP). Sin embargo, en este experimento, el riesgo es reducido debido a la baja toxicidad y a la baja cantidad de reactantes empleados, por lo tanto, este precepto cumple con los principios de la química verde.

## Materials Science inc. Nanomaterials &amp; Polymers

# Poly(vinyl alcohol) Membranes Cross-linked with Maleic Anhydride and 2,5-Furandicarboxylic Acid: Conventional Heating and Microwave Irradiation

David Salgado-Chavarría\* and Joaquín Palacios-Alquisira<sup>[a]</sup>

Poly(vinyl alcohol) (PVA) was cross-linked with maleic anhydride (MA) and 2,5-furandicarboxylic acid (FDCA) under conventional heating (CH) and microwave irradiation (MW) to obtain different membranes of PVA/MA and PVA/FDCA modified by the cross-linking agent concentration, reaction time and type of activation method. The influence of the latter parameters, was studied by comparing the swelling degree of the membranes, swelling kinetics, solubility parameter ( $\delta$ ), Flory interaction parameter ( $\chi_{12}$ ), molecular weight between cross-links ( $M_c$ ) and the fractional free volume (FFV).

Conditions to cross-link the membranes were chosen from swelling percentage tests and the samples with the lowest water uptake were characterized by means of Fourier transform

infrared spectroscopy (FTIR), <sup>13</sup>C nuclear magnetic resonance (<sup>13</sup>CNMR), thermogravimetric analysis (TGA) and atomic force microscopy (AFM). MW activation used from 23 to 30 minutes to cross-link the membranes, meanwhile, conventionally heated samples were introduced in an oven for 120 min, meaning that MW activation provided high reaction yields in shorter times. For both activation methods, FTIR spectra recorded peaks in an interval of 1706–1713 cm<sup>-1</sup>, and <sup>13</sup>CNMR presented signals from 162 to 171 ppm, meaning that carbonyl groups from esters were formed. AFM images showed that the rise in roughness was not necessarily directly proportional to the increase in the concentration of cross-linking agent.

## 1. Introduction

The employment of technologies that reduce energy consumption has led to consider membranes as useful elements for the purification of liquid mixtures. The separation of liquids through membranes is a good alternative due to their high selectivity, compact design and lower costs.<sup>[1]</sup> Poly(vinyl alcohol) (PVA) is a synthetic, biodegradable polymer of great interest because of its many desirable characteristics specifically for various pharmaceutical, biomedical, and separation applications;<sup>[2,3]</sup> for the latter, pervaporation<sup>[4–8]</sup> is known to use membranes as separation media. Even though PVA has a good film forming ability, it must be modified to minimize swelling in water when fabricated for aqueous applications<sup>[9]</sup> due to its hydrophilic nature. There are several approaches to modify PVA, one of them is through cross-linking, which is when the molecules of a polymer are linked to each other at points other than their ends.<sup>[10]</sup> Different cross-linking agents have been used, among them: dicarboxylic acids,<sup>[11]</sup> tricarboxylic acids,<sup>[12]</sup> dialdehydes,<sup>[13,14]</sup> dianhydrides,<sup>[15]</sup> and organosilanes.<sup>[16]</sup>

In order to initiate chemical cross-linking, heat is generally necessary to activate the reaction. The most common way to do this is through conventional heating (CH), by using hot air

from an oven, but there are other alternatives such as microwave irradiation (MW). Since 1960s, MW has been used to synthesize and process polymeric materials.<sup>[17]</sup> There are investigations involving MW and PVA,<sup>[18,19]</sup> which have concluded that the degree of cross-linking, reaction yield and efficiency is higher compared to convection heating. In recent studies A.K. Sonker, V. Verma,<sup>[20]</sup> cross-linked PVA with tartaric acid and compared CH versus MW activation, obtaining similar mechanical properties and thermal stabilities between the two methods, but reducing cross-linking time to one-eighth when microwaves were used. The diminution in cross-linking reaction times was confirmed by A.K. Sonker, K. Rathore, A.K. Teotia, A. Kumar, V. Verma,<sup>[21]</sup> where CH samples were cross-linked for 2 h and MW activated samples only needed 14 min of irradiation.

In this study, maleic anhydride (MA) and 2,5-furandicarboxylic acid (FDCA) were used as cross-linking agents. Even though they are chemically different, their structure is somewhat similar due to the 5-membered heterocyclic ring. MA is found to be a very useful monomer for two reasons: the first one is due to its chemical structure, which comprises a double bond (well known to be reactive) and the second one, relates to its economics, since it is mostly derived from butane gas.<sup>[22]</sup> On the other hand, FDCA is one of the twelve potential sugar-based building blocks reported in 2004 by the U.S. Department of Energy, since then, research regarding FDCA based polyesters has increased mainly for the fact that furan monomers are readily prepared from widely available renewable resources<sup>[23]</sup> and also, due to the resemblance of FDCA terephthalic acid (TPA).<sup>[24]</sup> FDCA based polyesters, especially poly(ethylene 2,5-furandicarboxylate) (PEF), poly(propylene 2,5-

[a] D. Salgado-Chavarría, Dr. J. Palacios-Alquisira  
Laboratorio de Físicoquímica Macromolecular, Facultad de Química  
Universidad Nacional Autónoma de México  
Escolar s/n, C.U., Coyoacán, 04510, Ciudad de México (México)  
E-mail: dasch\_90@hotmail.com

Supporting information for this article is available on the WWW under  
<https://doi.org/10.1002/slct.202000564>

furandicarboxylate) (PPF) and poly(butylene 2,5-furandicarboxylate) (PBF), have demonstrated excellent barrier, thermal and mechanical properties.<sup>[25]</sup>

Therefore, the aim of the present work was to prepare and compare PVA/MA and PVA/FDCA membranes, cross-linked by two methods: CH and MW. Swelling percentage and swelling kinetics of the polymer samples were assessed in deionized water at room temperature. Solubility parameters ( $\delta$ ) were obtained using van Krevelen's group contribution method; Flory interaction parameters ( $\chi_{12}$ ) were calculated using Flory-Huggins solution theory; the molecular weight between cross-links ( $M_c$ ) was evaluated with Flory-Rehner equation and the fraction of free volume (FFV) was obtained using Bondi's group contribution method. The structure and properties of the membranes were characterized by means of Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), nuclear magnetic resonance spectroscopy (<sup>13</sup>CNMR), thermogravimetric analysis (TGA) and atomic force microscopy (AFM).

## 2. Results and Discussion

For convenience, the nomenclature of the cross-linked membranes was expressed as:

PVA/CA AM XX%, where CA is the cross-linking agent [maleic anhydride (MA) or 2,5-furandicarboxylic acid (FDCA)], AM is the activation method [conventional heating (CH) or microwave irradiation (MW)] and XX% is the percent weight of the cross-linking agent in the membrane.

### 2.1 Low solubility of FDCA in PVA

During initial dissolution tests, it was observed that FDCA phase separated from PVA, as seen in Figure 1.

As a theoretical criterion, the solubility parameter ( $\delta$ ) was calculated for PVA and FDCA using Hoftzyer - van Krevelen group contribution method,<sup>[26]</sup> the different contributions are shown in Table 1.

Solubility parameters for PVA and FDCA are not close to each other and as an initial approach, the lack of solubility can be calculated by subtracting  $\delta$  values as seen in Table 1, where  $\Delta\delta = 5.3$  [MPa]<sup>1/2</sup>; an ideal  $\Delta\delta$  should be close to zero. According to van Krevelen, the miscibility of PVA and FDCA can be better described using Equation (1)

$$\Delta\delta = [(\delta_{d2} - \delta_{d1})^2 + (\delta_{p2} - \delta_{p1})^2 + (\delta_{h2} - \delta_{h1})^2]^{1/2} \quad (1)$$

where  $\delta_{d2}$ ,  $\delta_{p2}$  and  $\delta_{h2}$  correspond to PVA's values from group contributions due to dispersion, polar and hydrogen bonding, respectively;  $\delta_{d1}$ ,  $\delta_{p1}$  and  $\delta_{h1}$  have the same meaning but apply to FDCA. For a good solubility  $\Delta\delta$  should be 5 MPa<sup>1/2</sup> or less; in this case,  $\Delta\delta$  resulted in 10.2 MPa<sup>1/2</sup>, confirming low miscibility between PVA and FDCA. Considering this low solubility, very low concentrations of FDCA were used: 0.5% - 2.5% w/w.



Figure 1. Phase separation of poly(vinyl alcohol) and 2,5-furandicarboxylic acid.

Table 1. PVA and FDCA solubility parameters calculated using Hoftzyer - van Krevelen group contribution method

Solubility parameter and contributions [MPa] <sup>1/2</sup>	PVA	FDCA
$\delta_d$	15.8	19.4
$\delta_p$	14.1	9.5
$\delta_h$	23.7	15.3
$\Delta$	31.8	26.5
$\Delta\delta$	5.3	

### 2.2 PVA/MA cross-linking using conventional heating (CH)

Membranes of PVA/MA changed their color from transparent to amber after submitting them to CH.

### 2.3 PVA/MA CH assisted samples: swelling percentage

Untreated PVA membranes have a large number of hydroxyl groups (In this case approximately 2,125) which can easily form hydrogen bonding with water, this leads to high swelling and therefore lower mechanical strength. After cross-linking PVA membranes, the amount of available hydroxyl groups decreases and water cannot interact easily with the polymer, also, PVA chains are covalently bonded by the cross-linking agent, making the molecule more rigid and hence with less swelling capability.

Swelling percentage was calculated in deionized water using Equation (2),

$$\text{Swelling (\%)} = \left( \frac{W_s - W_D}{W_D} \right) \times 100 \quad (2)$$

where  $W_s$  is the weight of the swollen film;  $W_0$  is the weight of the dry film (see Supporting Information). The plot of swelling percentage versus immersion time is shown in Figure 2.

Samples who were conventionally cross-linked for 2 hours were used for this plot. As seen in Figure 2, the cross-linked polymer has the tendency to be less swollen when the concentration of cross-linking agent rises. PVA/MA CH 5% membrane is the one that swells the most, reaching a maximum of 28.95% in the first 25 minutes of immersion in deionized water. Figure 2, also shows that with 25% w/w concentration or more, PVA/MA CH membranes do not change their swelling percentage significantly. Swelling percentage versus cross-linking time for CH samples of PVA/MA is seen in Figure 3a. It can be observed in Figure 3a, that increasing cross-linking time, reduces water uptake and that swelling percentage at 2 hours is similar at different concentrations of the cross-linking agent. This is evident at higher MA concentrations, where the swelling percentages for 25%, 30% and 35% w/w are 9.68, 9.38 and 9.38 respectively.

Cross-linking reaction time has an important impact on the swelling behavior, since, between the first and second hours of reaction time, samples reduce their swelling degree very slow compared to the samples cross-linked for less than one hour. The influence of cross-linking agent concentration is seen in

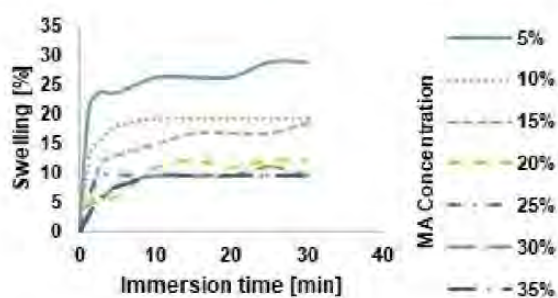


Figure 2. Swelling percentage vs. Immersion time for poly(vinyl alcohol)/maleic anhydride (PVA/MA) conventionally heated (CH) samples.

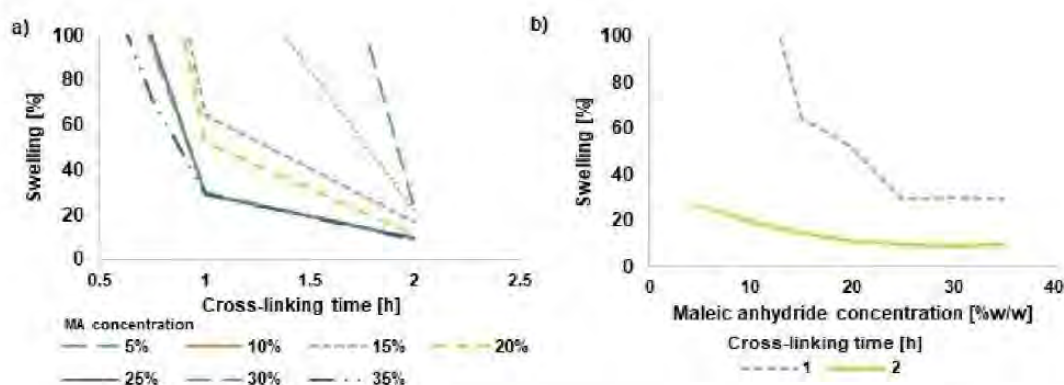


Figure 3. Influence of a) cross-linking reaction time, b) maleic anhydride (MA) concentration, on the swelling percentage of conventionally heated (CH) samples.

Figure 3b, where for PVA/MA CH activated samples, immersed for 30 min in deionized water, it can be seen that when cross-linking agent concentration rises, then swelling percentage decreases, since there are less hydroxyl groups available, as explained before. Figure 3b, also shows that after 25% w/w MA concentration, both curves become flat, reaching a minimum swelling degree of 9.38% for the sample cross-linked for 2 hours. From these results, it is noticeable that the swelling of the polymer depends on both cross-linking reaction time and cross-linking agent concentration, but reaction time has a major effect after 25% w/w MA concentration since there were no significant changes in the swelling percentages; for that reason, a cross-linking reaction time of 2 hours and a concentration of 30% w/w were chosen as the best conditions for swelling resistance since no significant change in the swelling percentage will occur beyond this point. During membrane characterization (FTIR,  $^{13}\text{C}$ NMR, TGA and AFM), PVA/MA CH 30% will be compared to PVA/MA CH 15% films (both membranes were cross-linked for 2 h and 120 °C) and also to untreated PVA.

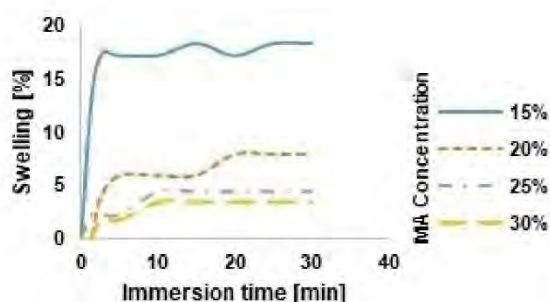
#### 2.4 PVA/MA cross-linking using microwave irradiation (MW)

Membranes of PVA/MA changed their color from transparent to amber after submitting them to MW; this change in color is an indication that the cross-linking reaction occurred. A power of 100 W was not enough to cross-link the membranes due to not sufficient energy; on the contrary, when 300 W were used in the MW oven, samples turned black and wrinkled after a few minutes of exposure; for these reasons 200 W were selected to cross-link the membranes in the experiment.

#### 2.5 PVA/MA MW assisted samples: swelling percentage

The plot of swelling percentage versus immersion time in deionized water for PVA/MA MW activated membranes using 23 min / 200 W, is shown in Figure 4; in this case, the curve for

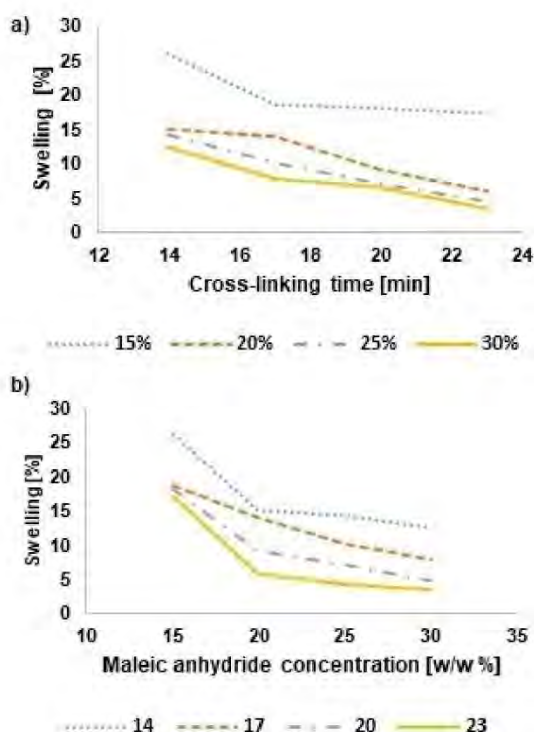




**Figure 4.** Swelling percentage vs. Immersion time for the poly(vinyl alcohol)/maleic anhydride (PVA/MA) cross-linked membranes using microwave irradiation (MW).

15% w/w is the one that swells the most, reaching a maximum value of 18.39% during the first 15 minutes of immersion.

The plot also shows that both, 25% and 30% w/w concentrations, follow the same trend. Figure 5a, represents the swelling percentage of MW samples versus cross-linking reaction time. For the 4 curves, the swelling percentage is reduced as cross-linking time rises. After 20 minutes of cross-linking reaction time, the 25% w/w PVA/MA curve is very similar to 30% w/w. The same trend appears in Figure 5b,



**Figure 5.** Influence of a) cross-linking reaction time, b) MA concentration, on the swelling percentage of samples activated by microwave irradiation (MW).

where, as concentration increases, swelling percentage is reduced; this means that when more cross-linking agent is available in the mixture, there is a better chance for PVA to cross-link and therefore less swelling will occur. Based on the previous results, 30% w/w concentration, 23 minutes cross-linking reaction time and 200 W, were chosen as the experimental conditions to work with. For membrane characterization (FTIR,  $^{13}\text{C}$ NMR, TGA and AFM), PVA/MA MW 30% will be compared to PVA/MA MW 15% (both cross-linked for 23 min and 200 W) and also to untreated PVA.

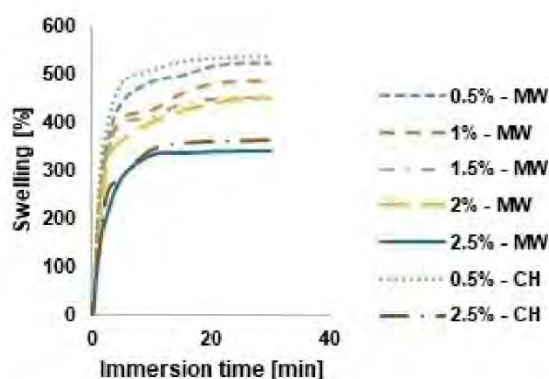
## 2.6 PVA/FDCA cross-linking using conventional heating (CH) and microwave irradiation (MW)

Membranes of PVA/FDCA changed their color from transparent to amber after submitting them to CH and MW; as mentioned before, this change in color is an indication that cross-linking occurred. The chosen conditions (120 °C / 2 h) to conventionally cross-link PVA/MA membranes were also used for PVA/FDCA samples. On the other hand, for MW activation, a power of 200 W turned the membranes black and wrinkled after a few minutes of exposure; for this reason, the experimental conditions of 100 W / 30 min were selected to cross-link the membranes in the experiment.

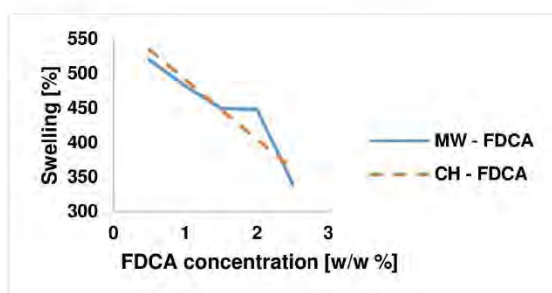
## 2.7 PVA/FDCA CH and MW assisted samples: swelling percentage

Low concentrations of FDCA induced high swelling percentages, despite the result, a general trend is observed in Figure 6, where for the two kinds of cross-linking methods (CH and MW), as FDCA concentration increases, swelling percentages decline.

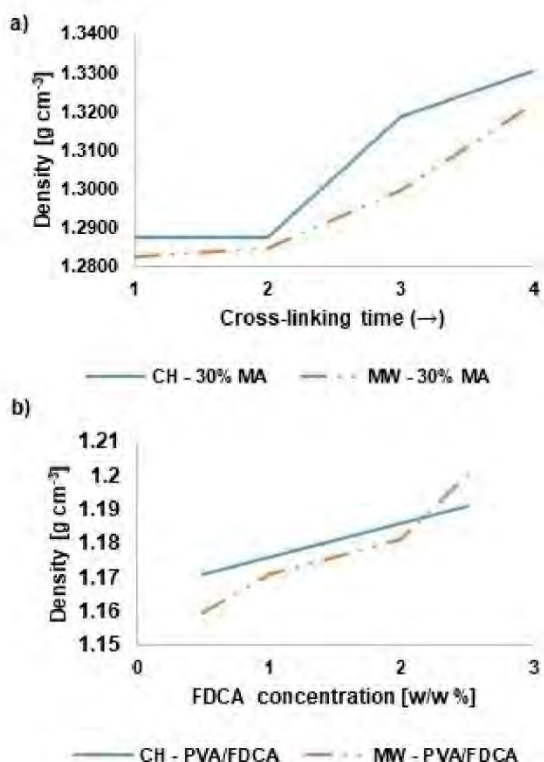
The influence of the cross-linking agent concentration on the swelling percentage is observed in Figure 7, where swelling percentage is reduced when there is more cross-linking agent available as a result of the formation of more ester bonds.



**Figure 6.** Swelling percentage vs. Immersion time for poly(vinyl alcohol)/2,5-furandicarboxylic acid (PVA/FDCA) conventionally heated (CH) and (PVA/FDCA) microwave activated (MW) membranes.



**Figure 7.** Plot of swelling percentage of poly(vinyl alcohol)/2,5-furandicarboxylic acid (PVA/FDCA) membranes versus 2,5-furandicarboxylic acid concentration; comparison between conventional heating (CH) and microwave irradiation (MW).



**Figure 8.** Influence of a) cross-linking time, b) 2,5-furandicarboxylic acid (FDCA) concentration on the density of the membranes.

PVA/FDCA MW activated samples had less swelling percentages than PVA/FDCA CH membranes, for this reason, PVA/FDCA MW 2.5% film will be the only one characterized by FTIR,  $^{13}\text{C}$ NMR, TGA and AFM and it will be compared to untreated PVA.

In general, with the introduction of the cross-linking agent, the swelling percentage is reduced. This can be explained by the fact that increasing the number of cross-links results in

restrained mobility of the macromolecular chains and does not allow water penetration; another explanation is that increasing the number of cross-links, lowers the molecular weight between cross-links and therefore reduces the free volumes between polymer chains.

## 2.8 Swelling kinetics

Swelling kinetics were calculated for PVA/MA samples who were conventionally heated for 1 hour and for membranes with 20 minutes of MW activation, since data for the highest cross-linking times (CH: 2 h or MW: 23 min) rapidly reached equilibrium and values equal to zero will appear, this is a problem, since the applied models (see Supporting Information) demand the use of natural logarithm which, in turn, will result in undefined numbers. Swelling kinetics were also calculated for the PVA/FDCA CH and PVA/FDCA MW membranes. The calculated correlation coefficients ( $r^2$ ) for the first order kinetics and Schott's equation,<sup>[27]</sup> are presented in Table 2.

It can be seen, that the correlation coefficient,  $r^2$ , is greater for Schott's model than for the first order kinetics equation, which is an indication that Schott's equation is adequate for modeling the kinetic behavior of swollen polymers. First order kinetics assumes that the ratio between the diffusion coefficient ( $D$ ) of the solvent and the film thickness remain constant during the swelling process, meanwhile Schott's model is based in the rupture of interchain secondary bonds permitting the influx of the solvent through the relaxation of the polymer chains.<sup>[27]</sup> The calculated constants,  $A$  and  $B$ , obtained from Schott's equation for PVA/MA and PVA/FDCA membranes are shown in Table 3.

For both, CH and MW activated samples, when  $1/A$  is calculated, it can be observed that the initial swelling speed is the highest for the lowest concentrations of cross-linking agent, which is congruent with experimental results; this result shows that as the cross-linking agent concentration increases, the relaxation of the polymer network becomes slower and water molecules cannot penetrate easily. Constant  $B$  demonstrates that the highest swelling during equilibrium is expected for the lowest concentrations.

## 2.9 Solubility parameter ( $\delta$ )

Solubility parameters ( $\delta$ ) were calculated from the expected structures of PVA/MA and PVA/FDCA membranes, both shown in Figure 9, where "X" corresponds to the ester formed during cross-linking.

The characteristic solubility parameters calculated using Hoftyzer - van Krevelen method for PVA/MA and PVA/FDCA membranes are listed in Table 4.

## 2.10 Determination of Flory interaction parameter ( $\chi_{12}$ )

Once knowing the solubility parameter of the polymer ( $\delta_2$ ), the molar volume of water ( $V_{m1} V_{m1} = 18 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ ) and its solubility parameter ( $\delta_1 = 47.9 \text{ [MPa]}^{1/2}$ ), then, Flory interaction

**Table 2.** Correlation coefficient ( $r^2$ ) for conventional (CH) and microwave (MW) activated membranes.

PVA/MA CH		MW			PVA/FDCA CH		MW		
(%)	(First order)	Schott (Second order)	(First order)	Schott (Second order)	(%)	(First order)	Schott (Second order)	(First order)	Schott (Second order)
15	0.2369	0.9999	0.1265	0.9969	0.5	0.9671	0.9999	0.963	0.9997
20	0.009	0.9963	0.068	0.9401	1.5	-	-	0.9603	0.9995
25	-	0.9992	0.2035	0.8912	2	-	-	0.9439	0.9989
30	-	0.9998	0.426	0.9711	2.5	0.9793	0.9990	0.9125	0.9985

**Table 3.** Schott's equation constants for the conventional (CH) and microwave (MW) activated membranes.

PVA/MA CH		MW			PVA/FDCA CH		MW		
(%)	A [min g g <sup>-1</sup> ]	B [g g <sup>-1</sup> ]	A [min g g <sup>-1</sup> ]	B [g g <sup>-1</sup> ]	(%)	A [min g g <sup>-1</sup> ]	B [g g <sup>-1</sup> ]	A [min g g <sup>-1</sup> ]	B [g g <sup>-1</sup> ]
15	13.2	226.48	137.8	443.2	0.5	8.4	8.7	48.2	34.3
20	88.0	266.13	2144.2	1089.7	1.5	-	-	80.5	66.1
25	160.6	842.89	4505.2	1668.2	2	-	-	102.3	60.0
30	250.4	1686.1	3740.3	3038.8	2.5	65.5	41.7	-	-

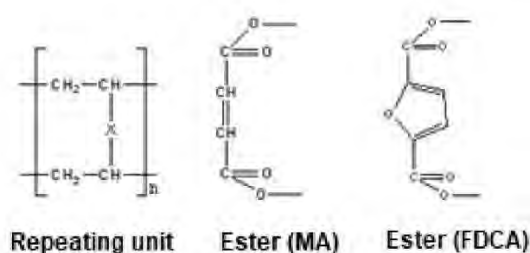
**Figure 9.** Expected repeating units for poly(vinyl alcohol)/maleic anhydride (PVA/MA) and poly(vinyl alcohol)/2,5-furandicarboxylic acid (PVA/FDCA) membranes. "X" represents the ester groups which will cross-link PVA chains.

Table 4. Solubility parameters of PVA/MA and PVA/FDCA membranes, calculated using Hoftzyer - van Krevelen group contribution method.		
Solubility parameter and contributions [MPa] <sup>1/2</sup>	PVA/MA	PVA/FDCA
$\delta_d$	14.6	13.0
$\delta_p$	7.6	5.9
$\delta_h$	10.4	9.7
$\delta$	19.5	17.3

parameter<sup>[29]</sup> can be determined (see Supporting Information). The interaction parameters for PVA/MA and PVA/FDCA membranes resulted in 6.2 and 7.2, respectively. An interaction parameter beyond 0.5 indicates that water is thermodynamically a poor solvent for the cross-linked membranes. The high values obtained for the membranes is explained as a result of their increased hydrophobicity and therefore a reduction in the interaction between the membranes and water. For the purposes of this study, and based on previous research,<sup>[20,30]</sup> the value of the interaction parameter of PVA/H<sub>2</sub>O system ( $\chi_{12} = 0.494$ ) will be used for all PVA/MA and PVA/FDCA membranes.

### 2.11 Average molecular weight between cross-links ( $M_c$ )

Average molecular weight between cross-links ( $M_c$ ),<sup>[31,32]</sup> was calculated for PVA/MA CH 30% and PVA/MA MW 30% films. Table 5, resumes the results of the influence of cross-linking reaction time. Calculations for PVA/FDCA membranes were not made since reaction time and power remained constant throughout the experiment (30 min / 100 W).

As observed in Table 5, as cross-linking reaction time increases,  $M_c$  declines. Figure 10, shows the variation of  $M_c$  versus cross-linking agent concentration, where it can be seen that, if concentration rises, then  $M_c$  is reduced.

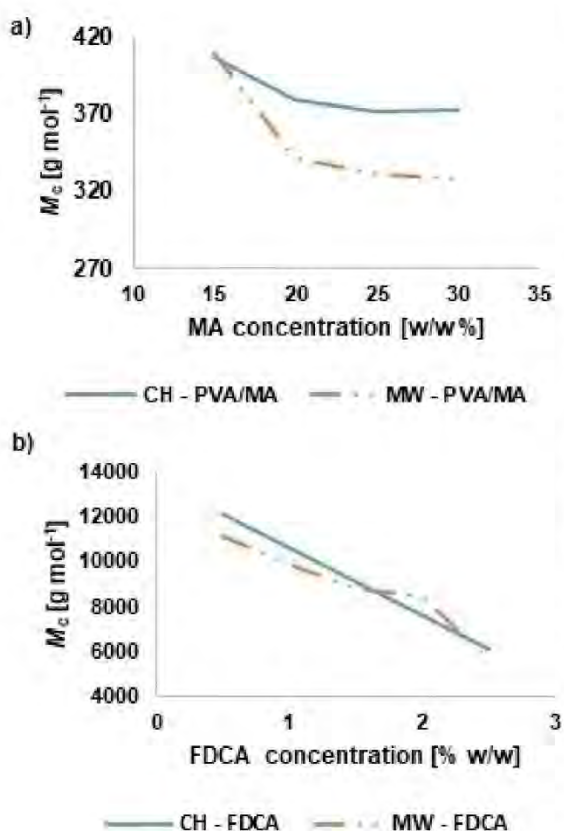
The diminution of  $M_c$  value is due to the increasing number of cross-links in the copolymer which slow down the swelling rate and the swelling ratio of the membrane.<sup>[33]</sup> Based on the results obtained in Figure 10a and Figure 10b, the degree of cross-linking ( $X_c$ ) was calculated according to Equation (3):<sup>[34]</sup>

$$X_c = \frac{M_{w, PVA}}{M_c} \quad (3)$$

where  $M_{w, PVA}$  is the molecular weight of PVA used in the experiments (98,000 g mol<sup>-1</sup>) and  $M_c$  is the molecular weight between cross-links. Equation (3) shows that  $M_c$  varies inversely with the degree of cross-linking meaning that the sample with

**Table 5.** Average molecular weight between cross-links ( $M_c$ ) for PVA/MA CH 30% and PVA/MA MW 30% membranes.

Conventional heating		Microwave irradiation	
Cross-linking time (h)	$M_c$ (g mol <sup>-1</sup> )	Cross-linking time (min)	$M_c$ (g mol <sup>-1</sup> )
0.5	2248	14	353
0.75	1114	17	327
1	514	20	321
2	373	23	318



**Figure 10.** Plot of molecular weight between cross-links ( $M_c$ ) versus a) maleic anhydride (MA) concentration, b) 2,5-furandicarboxylic acid (FDCA) concentration.

the lowest value of  $M_c$  will have the highest  $X_c$ ; results are shown in Table 6.

As seen in Table 6, for CH and MW assisted reaction, as cross-linking agent concentration rises, the degree of cross-linking increases. Cross-linking degrees show differences between CH and MW activated samples. Cross-linking degrees obtained from samples prepared by the microwave technique are superior than CH activated membranes, meaning, at this point, that MW has been more effective for the preparation of cross-linked membranes.

## 2.12 Fraction of free volume (FFV)

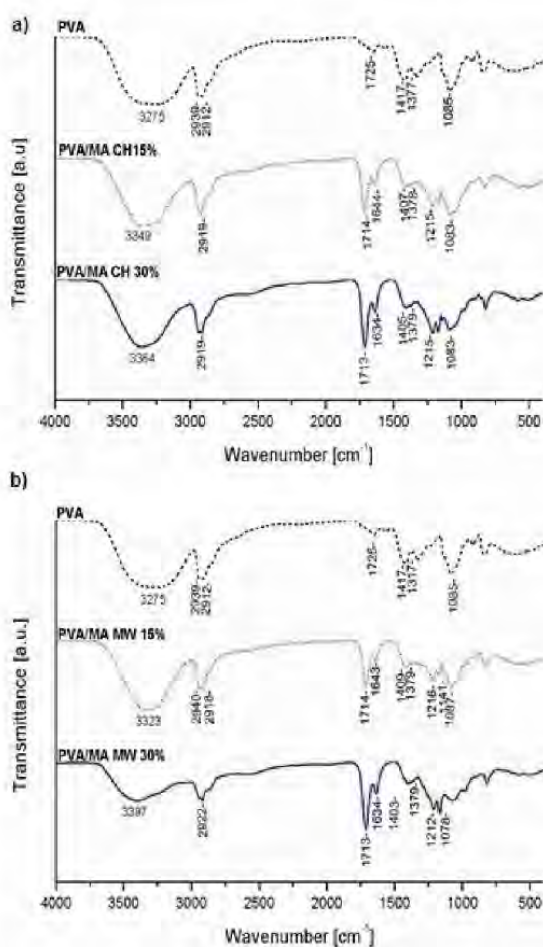
Regardless of cross-linking reaction's activation method, the value of van der Waals volume ( $V_w$ ) calculated for PVA/MA membranes, using Bondi's group contribution method,<sup>[35]</sup> was  $0.48 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$  and  $V_o$  was  $0.63 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$  (see Supporting Information). For PVA/FDCA membranes  $V_w = 0.45 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$  and  $V_o = 0.58 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ . FFVs were calculated and listed in Table 6. It is observed that when cross-linking agent concentration rises, FFV declines; this is due to the enhancement of the interaction attractive forces, which shorten the distance between polymer chains.<sup>[36]</sup> High swelling of PVA/FDCA membranes obtained by CH and MW activation, can be explained through its FFV: as FFV increases, the water can penetrate readily since more free spaces are available in the polymer chains. FFV is a function of the specific volume of the polymer and therefore, if  $V_w$  values are considered the same, regardless of cross-linking reaction's activation method, then polymers with higher densities will have lower FFV values. Table 6, shows that MW and CH membranes have similar FFV values.

## 2.13 Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR)

Fourier transform infrared (FTIR) spectra of PVA/MA for the CH and MW activated samples are shown in Figure 11.

PVA used in the study is 99%+ hydrolyzed and therefore a small peak appears at  $1725 \text{ cm}^{-1}$  (C=O stretching), corresponding to residual acetate groups. The spectra for PVA/MA CH 15% and PVA/MA CH 30% membranes are shown in Figure 11a. The strong broad band observed from  $3200$  to  $3400 \text{ cm}^{-1}$  may be assigned to polymeric O–H stretching due to strong hydrogen bonding of intermolecular type. As cross-linking agent concentration increases, the band becomes weaker, meaning there is a reduction of the hydroxyl groups, since they reacted with MA. O–H bending vibrations are at  $1405$ – $1407 \text{ cm}^{-1}$  and at  $1378$ – $1379 \text{ cm}^{-1}$ . The C–H stretching vibration was observed at  $2919 \text{ cm}^{-1}$  (vibrations of –CH– and –CH<sub>2</sub> of PVA). The strong peaks at  $1713$ – $1714 \text{ cm}^{-1}$  can be attributed to the stretching vibration of the carbonyl group (C=O) due to the presence of ester bonds between PVA and MA; in this case, when 15% MA and 30% MA normalized bands are compared, it can be seen that the peak (C=O) becomes stronger as concentration increases and therefore esterification becomes more noticeable. The formation of ester groups can be confirmed with C–O stretching vibration at  $1215 \text{ cm}^{-1}$ . Bands at  $1634$ – $1644 \text{ cm}^{-1}$  correspond to C=C stretching vibration of a disubstituted (*cis*) alkene, due to the ring opening of the MA, which leaves a

Table 6. Degree of cross-linking ( $X_c$ ) and fractional free volume for conventionally heated (CH) and microwave activated (MW) membranes.									
PVA/MA	PVA/MA				PVA/FDCA				
	$X_c$		FFV		$X_c$		FFV		
MA Concentration [% w/w]	CH	MW	CH	MW	FDCA Concentration [% w/w]	CH	MW	CH	MW
15	43	276	0.1829	0.1805	0.5	8	8	0.3184	0.3249
20	87	299	0.1717	0.1793	1.5	–	11	–	0.3153
25	190	304	0.1650	0.1717	2	–	11	–	0.3123
30	262	308	0.1624	0.1678	2.5	16	17	0.3066	0.3012



**Figure 11.** FTIR spectra of poly(vinyl alcohol) (PVA) and poly(vinyl alcohol)/maleic anhydride (PVA/MA) membranes a) conventionally heated (CH), b) microwave activated (MW).

residual double bond in the membrane. The peaks arising at  $1083\text{ cm}^{-1}$ , can be related to ether bonds which are due to side reactions from the dehydration of PVA when heated.

In Figure 11b, the spectra for the MW samples were compared to untreated PVA membrane.  $3200\text{--}3400\text{ cm}^{-1}$  (O–H stretching);  $1403\text{--}1409\text{ cm}^{-1}$ ,  $1379\text{ cm}^{-1}$  (O–H bending);  $2918\text{--}2940\text{ cm}^{-1}$  (C–H stretching);  $1713\text{--}1714\text{ cm}^{-1}$  (C=O stretching, ester);  $1212\text{--}1216\text{ cm}^{-1}$  (C–O stretching, ester);  $1634\text{--}1643\text{ cm}^{-1}$  (C=C stretching);  $1078\text{--}1087\text{ cm}^{-1}$  (C–O stretching, ether).

As mentioned before, it can be seen that as MA concentration increases, the band for the hydroxyl group becomes weak and extended, this is more obvious for the MW activated samples, which also show the strongest carbonyl band at  $1713\text{--}1714\text{ cm}^{-1}$ , meaning that esterification reaction had a good yield. In order to confirm this, the ratio of the absorbance intensities was taken into account for C=O/C–H. The band corresponding to the –CH– and –CH<sub>2</sub> groups was used as

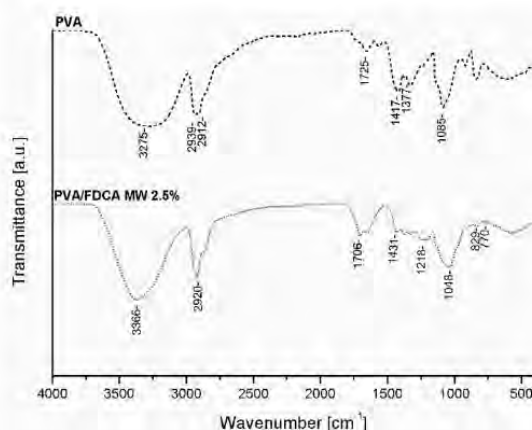
reference since it did not change after cross-linking reaction. For the CH assisted samples, the intensity ratio increases from 1.9 to 2.8 when MA concentration rises from 15% to 30% w/w, respectively. On the other hand, the relative intensity ratios of 15% and 30% w/w MW activated films rise from 1.6 to 3.1, respectively. In both cases (CH and MW), as MA concentration augments, the ratios increase, confirming that the esterification reaction occurred.

Figure 12, shows the FTIR spectra of PVA and PVA/FDCA MW 2.5% membranes. The main absorption peaks of PVA/FDCA MW 2.5% films correspond to  $3200\text{--}3400\text{ cm}^{-1}$  (O–H stretching);  $1431\text{ cm}^{-1}$ ,  $1379\text{ cm}^{-1}$  (O–H bending);  $2920\text{ cm}^{-1}$  (C–H stretching);  $1706\text{ cm}^{-1}$  (C=O stretching, ester);  $1218\text{ cm}^{-1}$  (C–O stretching, ester);  $1048\text{ cm}^{-1}$  (C–O stretching, ether) and the characteristic bands from furan rings appear at  $829\text{ cm}^{-1}$  and  $770\text{ cm}^{-1}$ , corresponding to the C=C skeletal-in-plane vibrations.<sup>[37]</sup>

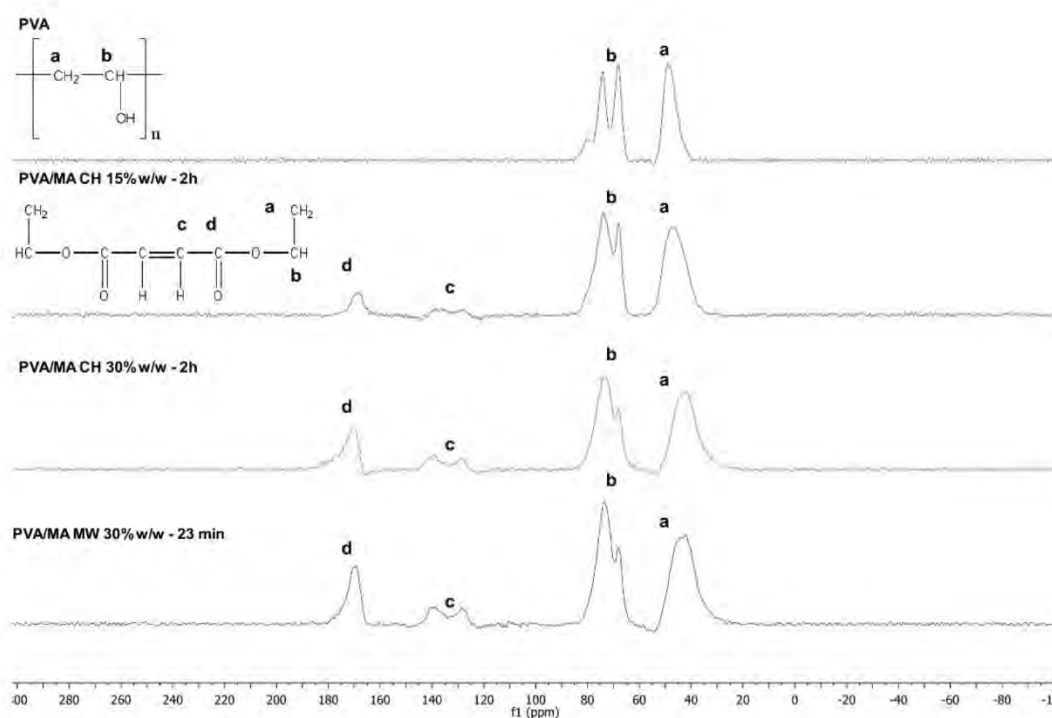
In Figure 12, the ratio (C=O/C–H) for PVA is 0.16 and after cross-linking PVA and FDCA using MW reaction activation, the ratio increases to 0.63, confirming the formation of new ester bonds.

#### 2.14 <sup>13</sup>C nuclear magnetic resonance spectroscopy (<sup>13</sup>CNMR)

Figure 13, shows the spectra from untreated PVA, PVA/MA CH 15% and PVA/MA CH 30%, additionally, the spectrum of PVA/MA MW 30% film is presented. PVA shows its characteristic chemical shifts, <sup>13</sup>CNMR (150 MHz, 25 °C, TMS):  $\delta = 48.9\text{ ppm}$  (–CH<sub>2</sub>–, a signal);  $68.2, 74.2, 80.3\text{ ppm}$  (–CH–, b signal), where the split signal of the methine carbon is due to the tacticity of the polymer.<sup>[38]</sup> After polyesterification between PVA and MA, two more signals arise, besides the signals of PVA's carbons: one corresponds to the carbon from a double bond, <sup>13</sup>CNMR (150 MHz, 25 °C, TMS):  $\delta = 136.6\text{--}139.6\text{ ppm}$  (–CH=CH–, c signal), and the other is assigned to the carbon supporting the carbonyl group of an ester,  $168.2\text{--}171.2\text{ ppm}$  (C=O, d signal).



**Figure 12.** FTIR spectra for poly(vinyl alcohol) (PVA) and poly(vinyl alcohol)/2,5-furandicarboxylic acid MW 2.5% (PVA/FDCA MW 2.5%) membranes.

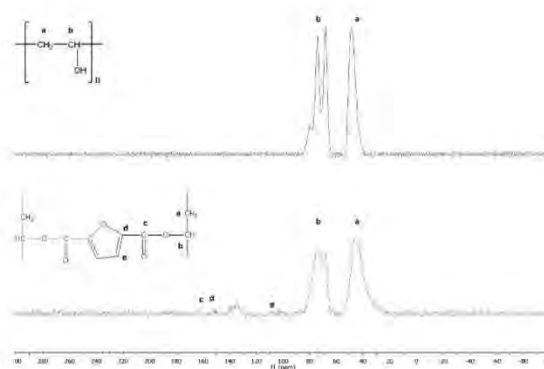


**Figure 13.**  $^{13}\text{C}$ NMR spectra for poly(vinyl alcohol) (PVA), poly(vinyl alcohol)/maleic anhydride CH 15% (PVA/MA CH 15%), PVA/MA CH 30% and PVA/MA MW 30% samples.

PVA/MA CH 15% and PVA/MA CH 30% spectra are similar and practically the same chemical shifts are observed in both cases. The spectra were found to be consistent with the expected structure in terms of chemical shifts, however, the relative intensities were slight different, particularly for the signal corresponding to the carbon from the carbonyl group, where PVA/MA CH 30% has a more intense signal due to higher formation of ester bonds.

The spectrum of PVA/MA MW 30% membrane, recorded the same signals obtained for PVA/MA CH samples.  $^{13}\text{C}$ NMR (150 MHz, 25 °C, TMS):  $\delta = 140.6$  (-CH=CH-, c signal); 170.0 (-C=O, d signal), plus PVA's carbons signals, which remain in the same position as in conventionally assisted membranes spectra. It is observed, that for MW activated samples, the intensity of the carbon in the carbonyl signal is stronger than the one obtained for CH membranes, meaning that esterification reaction is favored by MW activation and also confirming the results obtained in FTIR analysis.

The  $^{13}\text{C}$ NMR spectra of PVA and PVA/FDCA MW 2.5% membranes are shown in Figure 14. It is observed that after cross-linking reaction, three more signals appear besides the signals of PVA. For PVA/FDCA cross-linked sample, the signals for PVA's carbons are positioned at  $^{13}\text{C}$ NMR (150 MHz, 25 °C, TMS):  $\delta = 48.9$  ppm (-CH<sub>2</sub>-, a signal); 68.2, 74.2, 80.3 ppm (-CH-, b signal); another signal arises corresponding to the carbon from an ester's carbonyl group at 162.1 ppm (-C=O, c signal);

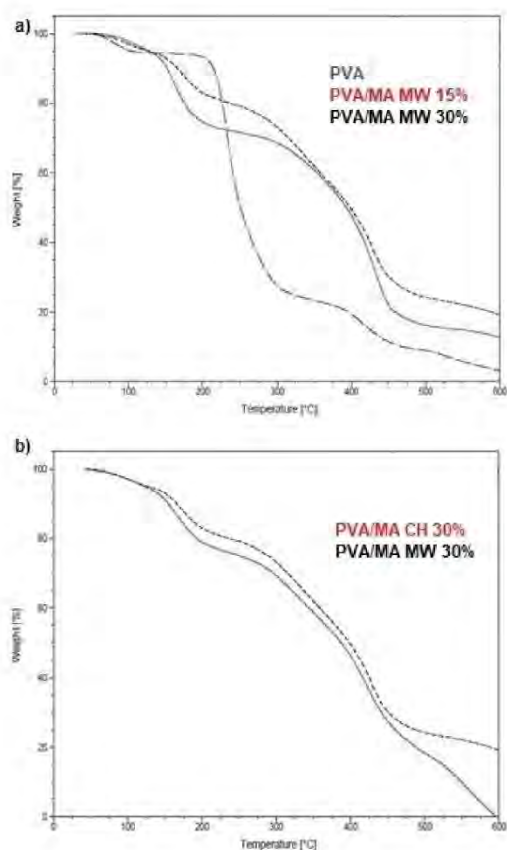


**Figure 14.**  $^{13}\text{C}$ NMR spectra of poly(vinyl alcohol) and poly(vinyl alcohol)/2,5-furandicarboxylic acid MW 2.5% (PVA/FDCA MW 2.5%).

and two more signals arise at 151.7 ppm (C2/C5 furan ring, d signal)<sup>[37,39]</sup> and at 109.1 ppm (C3/C4 furan ring, e signal),<sup>[40]</sup> which correspond to the carbons of the furan ring.

### 2.15 Thermal stability

Thermal stability of the polymers was studied by thermogravimetric analysis (TGA) under nitrogen atmosphere. Figure 15a,



**Figure 15.** TGA plot of a) influence of concentration on microwave activated poly(vinyl alcohol)/maleic anhydride (PVA/MA MW) samples, b) difference between PVA/MA CH 30% and PVA/MA MW 30% membranes.

shows the TGA plots for untreated PVA, PVA/MA MW 15% and PVA/MA MW 30% samples.

The temperature range 25–100 °C, corresponds to the weight loss caused by the evaporation of non-bounded water. At this stage, PVA and the cross-linked membranes have a weight loss from 3% to 5%, after that point, a flat plateau in the range of 100–215 °C is observed for PVA, which retained 90% of its weight. Nevertheless, at this same stage, MW cross-linked PVA/MA samples suffered a weight loss of 17–25% of their original weight, due to the evaporation of bounded water and volatiles.

The third stage (215–300 °C) shows a loss of 73% of the original weight of PVA, due to degradation of PVA's backbone, meanwhile, both PVA/MA MW membranes show a stability plateau losing 25–30% of their original weight. At this temperature range, the formation of intermolecular ester bonds provided thermal stability to the MW activated samples. The fourth temperature range (300–450 °C) shows an important weight loss for the PVA/MA MW cross-linked samples, since PVA/MA MW 15% retained only 20% of its original weight, meanwhile PVA/MA MW 30% retained 30% of its initial weight.

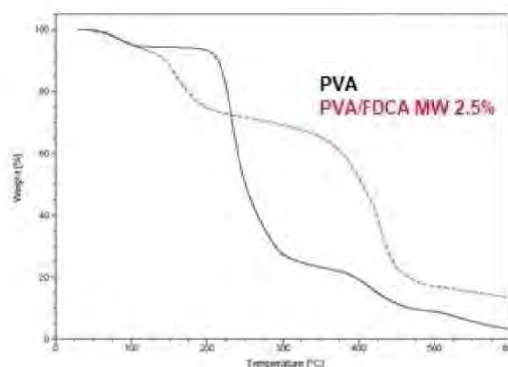
At 500 °C, cross-linked PVA/MA membranes have a remaining weight of 16–24%, compared to untreated PVA (8%). In general MW assisted membranes, PVA/MA MW, were more stable to high temperatures than pristine PVA samples. The thermogram also revealed that at higher MA concentrations, the membrane resulted in higher thermostability.

Figure 15b, shows TGA plots of PVA/MA CH 30% and PVA/MA MW 30% membranes. Using the same degradation stages mentioned for the analysis of Figure 15a, it can be seen that PVA/MA MW 30% membranes are more stable than PVA/MA CH 30% films. Figure 15b, confirms that MW activation had a good contribution in the cross-linking reaction, forming more intermolecular ester bonds and therefore more thermostable films.

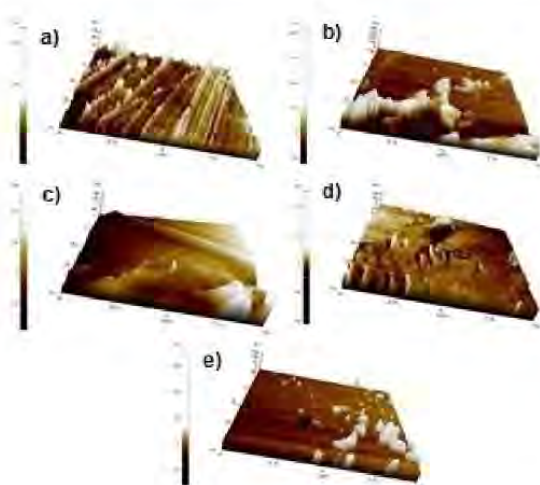
The TGA plot of PVA and PVA/FDCA MW 2.5% membranes is shown in Figure 16. In this case, PVA/FDCA MW 2.5% has three main degradation stages. In the first temperature range from 25 to 100 °C, a 5% weight loss is due to the evaporation of non-bounded water in both membranes. In the second stage (100–215 °C) the reduction in mass observed in the PVA/FDCA MW 2.5% membrane, is due to removal of bounded water and volatiles, at this point, the cross-linked membrane has lost 26% of its original weight and PVA shows a stability plateau, losing 10% of its initial weight. A stability plateau appears in the third stage (210–350 °C) where weight loss, for PVA/FDCA MW 2.5% membrane, is 9% in the temperature range. An important degradation is shown in the temperature range (340–500 °C) due to chain scission and degradation of PVA's backbone.<sup>[20]</sup> At 500 °C, PVA/FDCA MW 2.5% film retained 17% of its original weight and by the end of the experimental observation (600 °C), the membrane retained 13% of its initial weight.

## 2.16 Atomic force microscopy (AFM)

The 2D AFM images of PVA, PVA/MA CH 15%, PVA/MA CH 30%, PVA/MA MW 15% and PVA/MA MW 30% membranes, over an area of 10 x 10 μm<sup>2</sup>, are shown in Figure 17.



**Figure 16.** TGA plot of poly(vinyl alcohol) (PVA) and poly(vinyl alcohol)/2,5-furandicarboxylic acid MW 2.5% (PVA/FDCA MW 2.5%) membranes.



**Figure 18.** 3D AFM images of a) poly(vinyl alcohol) (PVA), b) poly(vinyl alcohol)/maleic anhydride CH 15% (PVA/MA CH 15%), c) PVA/MA CH 30%, d) PVA/MA MW 15%, e) PVA/MA MW 30%.

On the other hand, regarding skewness and kurtosis,  $R_{sk}$  value is close to zero, meaning that the surface is symmetrical and  $R_{ku}$  value is less than three, then the distribution has a bumpy surface.

Figure 19b shows the 3D AFM image of PVA/FDCA MW 2.5%, if compared to PVA/MA films from Figure 18, the surface of PVA/FDCA MW 2.5% membrane does not present prominent peaks or valleys.

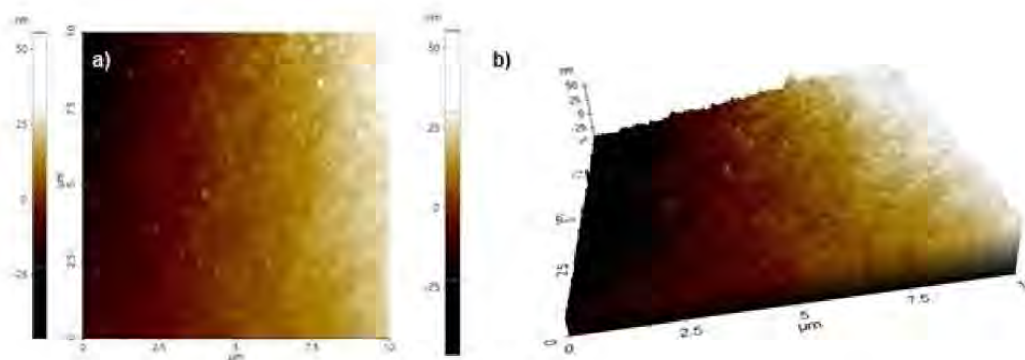
## Conclusion

PVA was modified by a cross-linking reaction with MA and FDCA using two different activation methods: conventional heating (CH) and microwave irradiation (MW). The chosen reaction conditions to cross-link MA and FDCA with PVA using

CH activation were 120 °C / 2 h, on the other hand, MW activation for PVA/MA and PVA/FDCA membranes, was carried out at 23 min / 200 W and 30 min / 100 W, respectively; these reaction conditions reduced water uptake. For both cross-linking agents, MW activated samples had similar but still lower swelling percentages than CH membranes. The reasons for the latter results were confirmed using theoretical calculations and morphological analysis. Samples submitted to MW had lower  $M_c$  and higher  $X_c$  values than those synthesized using CH; FFV values were similar between both cross-linking methods. FTIR and  $^{13}\text{C}$ NMR spectra clearly confirmed the existence of ester's carbonyl group in the samples and also revealed that stronger intensities were obtained in PVA/MA membranes when MW was used. TGA showed that MW improved thermal stability of the polymers. AFM images showed that the rise in roughness was not necessarily directly proportional to the increase in the concentration of cross-linking agent. AFM also showed that PVA/MA MW activated membranes had closer roughness average values ( $R_a$ ) to PVA's untreated membrane than CH activated films, but PVA/FDCA MW 2.5% film had an increase in  $R_a$ , despite of the low concentration of FDCA used. Besides the results from membrane characterization, the reduction in cross-linking reaction time when MW is used, is significant and it is around 1/8 to 1/4 of the total time employed to conventionally cross-link the membranes.

## Supporting Information Summary

Supporting information file contains the materials and the procedure to synthesize the cross-linked membranes of poly(vinyl alcohol)/maleic anhydride (PVA/MA) and poly(vinyl alcohol)/2,5-furandicarboxylic acid (PVA/FDCA) under the two activation methods: conventional heating and microwave irradiation. It also has the equations used to make the calculations of the swelling percentage, swelling kinetics, density, solubility parameter, Flory interaction parameter, average molecular weight between cross-links and fractional free volume, plus the conditions of the equipment used to



**Figure 19.** a) 2D AFM image of poly(vinyl alcohol)/2,5-furandicarboxylic acid MW 2.5% (PVA/FDCA MW 2.5%), b) 3D AFM image of PVA/FDCA MW 2.5%



characterize the membrane through FTIR, <sup>13</sup>CNMR, TGA and AFM.

### Acknowledgements

The authors thank M. Gutiérrez Franco (Unidad de Servicio de Apoyo a la Investigación y a la Industria, Universidad Nacional Autónoma de México [UNAM]) for FTIR measurements, R. del Villar Morales (Unidad de Servicio de Apoyo a la Investigación y a la Industria, UNAM) for <sup>13</sup>CNMR spectra, K. E. Reyes Morales (Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM) for the thermal analyses, R.I. Puente Lee (Unidad de Servicio de Apoyo a la Investigación y a la Industria, UNAM) for AFM images.

### Conflict of Interest

The authors declare no conflict of interest.

**Keywords:** Conventional heating · Copolymerization · Membranes · Microwave chemistry · Poly(vinyl alcohol)

- [1] Z. V. P. Murthy, M. K. Shah, *Arabian J. Chem.* **2017**, *10*, 556–561.
- [2] S. Patachia, A. Valente, A. Papanca, V. Lobo in *Poly (vinyl alcohol) [PVA] - based polymer membranes: synthesis and applications*, Nova Science Publishers Incorporated, New York, **2007**, pp. 1–5.
- [3] N. Jain, V. K. Singh, S. Chauhan, *J. Mech. Behav. Mater.* **2017**, *26*, 213–222.
- [4] G. Wu, Y. Li, Y. Geng, X. Lu, Z. Jia, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **2019**, *94*, 973–981.
- [5] M. G. Mali, V. T. Magalad, G. S. Govaki, T. M. Aminabhavi, K. S. Raju, *J. Appl. Polym. Sci.* **2011**, *121*, 711–719.
- [6] Q. G. Zhang, Q. L. Liu, X. J. Meng, I. Broadwell, *J. Appl. Polym. Sci.* **2010**, *118*, 1121–1126.
- [7] L. Yao, C. Wu, Z. Yang, W. Qiu, P. Cui, T. Xu, *J. Appl. Polym. Sci.* **2012**, *124*, E216–E224.
- [8] L. M. Vane, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **2019**, *94*, 343–365.
- [9] B. Bolto, T. Tran, M. Hoang, Z. Xie, *Prog. Polym. Sci.* **2009**, *34*, 969–981.
- [10] G. Odian in *Principles of Polymerization*, John Wiley & Sons, New York, **2004**, p. 19.
- [11] M. Heydari, A. Moheb, M. Ghiaci, M. Masoomi, *J. Appl. Polym. Sci.* **2013**, *128*, 1640–1651.
- [12] D. S. Dlamini, J. Wang, A. K. Mishra, B. B. Mamba, E. M. V. Hoek, *Sep. Sci. Technol.* **2014**, *49*, 22–29.
- [13] R. Rudra, V. Kumar, P. P. Kundu, *RSC Adv.* **2015**, *5*, 83436–83447.
- [14] A. L. Ahmad, N. M. Yusuf, B. S. Ooi, *Desalination* **2012**, *287*, 35–40.
- [15] S. Xu, L. Shen, C. Li, Y. Wang, *J. Appl. Polym. Sci.* **2018**, *135*, 46159.
- [16] L. L. Xia, C. L. Li, Y. Wang, *J. Membr. Sci.* **2016**, *498*, 263–275.
- [17] L. Zong, S. Zhou, N. Sgriccia, M. C. Hawley, L. C. Kempel, *J. Microwave Power* **2003**, *38*, 49–74.
- [18] N. V. Petrova, A. M. Evtushenko, I. P. Chikhacheva, V. P. Zubov, I. V. Kubrakova, *Russ. J. Appl. Chem.* **2005**, *78*, 1158–1161.
- [19] J. P. Cook, G. W. Goodall, O. V. Khutoryanskaya, V. V. Khutoryanskiy, *Macromol. Rapid Commun.* **2012**, *33*, 332–336.
- [20] A. K. Sonker, V. Verma, *J. Appl. Polym. Sci.* **2018**, *135*, 46125.
- [21] A. K. Sonker, K. Rathore, A. K. Teotia, A. Kumar, V. Verma, *J. Appl. Polym. Sci.* **2019**, *136*, 47393.
- [22] O. M. Musa in *Handbook of maleic anhydride based materials*, Springer International Publishing: Cham, Switzerland, **2016**, pp. 3–6.
- [23] A. Gandini, T. M. Lacerda, A. J. Carvalho, E. Trovatti, *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 1637–1669.
- [24] A. F. Sousa, C. Vilela, A. C. Fonseca, M. Matos, C. S. Freire, G. J. M. Gruter, J. F. Coelho, A. J. Silvestre, *Polym. Chem.* **2015**, *6*, 5961–5983.
- [25] Z. Jia, J. Wang, L. Sun, J. Zhu, X. Liu, *J. Appl. Polym. Sci.* **2018**, *135*, 46076.
- [26] D. W. van Krevelen, K. te Nijenhuis in *Properties of polymers: Their correlation with chemical structure; their numerical estimation and prediction from additive group contributions*, Elsevier, Oxford, **2009**, pp. 189–227.
- [27] H. Schott, *J. Pharm. Sci.* **1992**, *81*, 467–470.
- [28] S. K. Burgess, J. E. Leisen, B. E. Kraftschik, C. R. Mubarak, R. M. Kriegel, W. J. Koros, *Macromolecules* **2014**, *47*, 1383–1391.
- [29] J. R. Fried in *Polymer science and technology*, Pearson Education, New Jersey, **2014**, pp. 126–129.
- [30] J. M. Gohil, A. Bhattacharya, P. Ray, *J. Polym. Res.* **2006**, *13*, 161–169.
- [31] P. J. Flory, J. Rehner, *J. Chem. Phys.* **1943**, *11*, 521–526.
- [32] P. Pérez-Salinas, G. Jaramillo-Soto, A. Rosas-Aburto, H. Vásquez-Torres, M. J. Bernad-Bernad, Á. Licea-Claverie, E. Vivaldo-Lima, *Processes* **2017**, *5*, 26.
- [33] A. K. Bajpai, J. Bajpai, S. Shukla, R. A. Kulkarni, *J. Macromol. Sci., Part A: Pure Appl. Chem.* **2004**, *41*, 211–230.
- [34] C. M. Ofner III, W. A. Bubnis, *Pharm. Res.* **1996**, *13*, 1821–1827.
- [35] A. A. Bondi in *Physical properties of molecular crystals, liquids, and glasses*, John Wiley & Sons, New York, **1968**.
- [36] X. Dong, Q. Liu, L. Cui, Y. Yu, M. Zhang, *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2*, 16687–16696.
- [37] M. Gomes, A. Gandini, A. J. Silvestre, B. Reis, *J. Polym. Sci. Part A* **2011**, *49*, 3759–3768.
- [38] S. Lai, M. Casu, G. Saba, A. Lai, I. Husu, G. Masci, V. Crescenzi, *Solid State Nucl. Magn. Reson.* **2002**, *21*, 187–196.
- [39] A. Gandini, D. Coelho, M. Gomes, B. Reis, A. Silvestre, *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 8656–8664.
- [40] E. Pretsch, P. Buhlmann, M. Badertscher, in *Structure determination of organic compounds: Tables of spectral data*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, **2009**, p. 101.
- [41] E. S. Gadelmawla, M. M. Koura, T. M. Maksoud, I. M. Elewa, H. H. Soliman, *J. Mater. Process. Technol.* **2002**, *123*, 133–145.
- [42] M. Raposo, Q. Ferreira, P. A. Ribeiro, *Mod. Res. Educ. Top. Microsc.* **2007**, *1*, 758–769.
- [43] B. R. Kumar, T. S. Rao, *Dig. J. Nanomater. Bios.* **2012**, *7*, 1881–1889.
- [44] M. N. Hyder, R. Y. Huang, P. Chen, *J. Membr. Sci.* **2006**, *283*, 281–290.

Submitted: February 7, 2020

Accepted: April 5, 2020