



**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MÉXICO**

---

---

**FACULTAD DE QUÍMICA**

**“HETEROGENEIZACIÓN DEL REACTIVO FENTON UTILIZANDO  
MEMBRANA DE POLIPROPILENO FUNCIONALIZADA Y SU  
PRELIMINAR APLICACIÓN”**

**TESINA**

**QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:**

**INGENIERO QUÍMICO**

**PRESENTA**

**ROCIO HERNÁNDEZ GARCÍA**

**DIRIGIDA POR:**

**Dra. ROSA MARÍA GÓMEZ ESPINOSA**



**TOLUCA, ESTADO DE MÉXICO, JUNIO 2021**

## **Agradecimientos**

6161/2020CIB SIyEA UAEMex.

Dr. Uvaldo Hernández Balderas y Lic. María Citlalit Martínez Soto

A mi asesora de Tesina, Dra. Rosa María Gómez Espinosa, por su paciencia al compartir sus conocimientos conmigo y su gran apoyo.

## ÍNDICE

ACRÓNIMOS Y SÍMBOLOS .....	5
Capítulo 1 Introducción .....	8
Capítulo 2 Antecedentes .....	11
2.1 Reacción Fenton .....	12
2.1.1 Foto-Fenton .....	13
2.1.2 Efecto del pH en los procesos Fenton y foto-Fenton .....	14
2.1.3 Efecto de la concentración de hierro en los procesos Fenton y foto-Fenton .....	15
2.1.4 Efecto del oxígeno en los procesos Fenton y foto-Fenton .....	16
2.1.5 Efecto de la concentración de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> en los procesos de Fenton y foto-Fenton.....	17
2.2 Fenton soportado.....	17
2.2 Polipropileno .....	20
2.3 Métodos de fabricación de membranas .....	22
2.3.1 Separación de fases inducida térmicamente (TIPS).....	22
2.3.2 Método de estiramiento .....	23
2.4 Membranas de PP modificadas .....	24
2.4.1 Modificación hidrofílica de membranas de PP .....	24
2.4.2 Modificación de la superficie de la membrana .....	26
2.5 Aplicaciones de membranas de PP .....	30
2.5.1 Modelado computacional de la eliminación de iones metálicos .....	31
2.5.2 Tiras reactivas.....	32
2.5.3 Diseño de puntos de crecimiento para nanopartículas de Ag.....	33
2.5.4 Modificación de la superficie de la membrana de PP mediante AESO..	35
2.5.5 Modificación de la superficie de la membrana de PP utilizando biopolímeros .....	36
2.6 Usos de polímeros como soporte de catalizadores.....	37
2.7 La heterogeneización.....	39
2.8 Métodos de heterogeneización .....	40
2.8.1 Unión covalente del catalizador .....	40
2.8.2 Heterogeneización iónica.....	41
2.8.3 Fase líquida admitida.....	41

2.8.4 Heterogeneización por atrapamiento complejo.....	41
2.8.5 Entrelazamiento.....	42
2.9 Catalizadores soportados en membranas poliméricas.....	42
2.9.1 Encapsulación del catalizador.....	44
2.9.2 Catálisis asistida por membrana.....	45
2.10 Glicerol.....	46
2.11 Fotocatálisis.....	51
2.11.1 Fotocatalizadores soportados por materiales mesoporosos.....	54
2.12 Fotooxidación del glicerol.....	55
Capítulo 3 Métodos y materiales.....	57
3.1 Reactivos y materiales.....	58
Reactivos.....	58
Materiales.....	58
3.2 Métodos.....	59
3.2.1 Síntesis de membranas PP-AA.....	59
3.2.2 Obtención de membranas PP-AcO <sup>-</sup> Na <sup>+</sup> .....	60
3.2.3 Obtención de membrana PP-AcO <sup>-</sup> Na <sup>+</sup> -Fe.....	61
3.2.4 Reacción Fenton con glicerol.....	62
Capítulo 4 Resultados y discusión.....	63
4.1 Síntesis de membranas PP-AA.....	64
4.2 Obtención de membranas PP-AcO <sup>-</sup> Na <sup>+</sup> .....	65
4.3 Obtención de membrana PP-AcO <sup>-</sup> Na <sup>+</sup> -Fe.....	66
Capítulo 5 Conclusiones.....	72
REFERENCIAS.....	76

## ACRÓNIMOS Y SÍMBOLOS

12acr	12 unidades de acrilato
AA	Ácido acrílico
AAm	Acrilamida
ACF	Fibra de carbón activado
AESO	Aceite de soya epoxidado acrilado
AFM	Microscopio de fuerza atómica
Am	Amilamina
aPP	Polipropileno atáctico
ARB	Rojo ácido B
BC	Banda de conducción
BET	Isoterma de Brunauer, Emmett y Teller
BP	Benzofenona
BPA	Bisfenol A acuoso
BV	Banda de valencia
CA	Ángulo de contacto
CaCO <sub>3</sub>	Carbonato de calcio
CEL	Celulosa
CHI	Quitosano
CM	Membrana de cápsula
CMR	Reactores de membrana catalítica
CO <sub>2</sub>	Dióxido de carbono
DMF	Dimetilformamida
DQO	Demanda química de oxígeno
DSC	Calorimetría diferencial de barrido
ECMPS	[2- (vinilfenil) etil] clorometilfenilsilano
EDS	Espectroscopía de Energía. Dispersada
EHPET	Poliéster de fácil degradación hidrolítica
FCC	<i>Food Chemicals Codex</i>

FT-IR-ATR	Espectrofotómetro de infrarojo con reflectancia total atenuada
GAM	Metacrilato de D-gluconamidoetilo
H <sub>2</sub> O	Agua
iPP	Polipropileno isostático
LSPR	Resonancia de plasmón de superficie local
MD	Dinámica Molecular
MWCNT	Nanotubos de carbono de paredes múltiples
N <sub>2</sub>	Nitrógeno
NF	Nanofiltración
NH <sub>3</sub>	Amoniaco
NIPAAm	N-isopropilacrilamida
PEG	Polietilenglicol
PEG200MA	Monometacrilato de poli (etilenglicol200)
PP	Polipropileno
PP-AA	Polipropileno con ácido acrílico
PP-AA-Fe	Polipropileno con ácido acrílico y hierro
PP-AcO <sup>-</sup> Na <sup>+</sup>	Polipropileno con acrilato de sodio
PP-MA	Polipropileno con anhídrido maleico
PS	Almidón de papa
PTC	Catalizadores de transferencia de fase
PV	Pervaporación
SBMA	Metacrilato de sulfobetaína
SEM	Microscopio electrónico de barrido
sPP	Polipropileno sindiotáctico
T <sub>g</sub>	Temperatura de transición
TGA	Análisis termogravimétrico
TiO <sub>2</sub>	Dióxido de titanio
TIPS	Separación de fases inducida térmicamente
T <sub>m</sub>	Temperatura de fusión
TOC	Carbono orgánico total

TPU	Poliuretano termoplástico
USP	<i>United States Pharmacopeia</i>
UV	Ultravioleta
XRD	Difracción de rayos X

# Capítulo 1 Introducción



# Capítulo 1

## Introducción

Recientemente se ha impulsado la investigación en la degradación o purificación del glicerol. Sabemos que es uno de los problemas que se tiene en la producción de biodiésel. Lo anterior obedece a que es un subproducto en la producción de este biocombustible. Esto ocasiona que el valor en el mercado del glicerol disminuya.

De igual forma la sobre producción del glicerol genera que no sea redituable refinarlo, por lo que se buscan nuevas formas de obtener productos de valor agregado del mismo.

La degradación del glicerol, por medio de foto-Fenton, ha sido un pilar para las nuevas alternativas de obtención de productos de valor agregado a partir de él, ya que actúa de manera eficiente este proceso con la reacción de Fenton se ha buscado mejorar a través de reacciones heterogéneas, donde el catalizador de la reacción (Fe) se encuentra soportado, lo cual ayuda a obtener un mejor contacto del catalizador con el glicerol en la reacción.

Los catalizadores heterogéneos son una excelente alternativa para el mejoramiento de la reacción, ya que cuenta con una mejor estabilidad durante el proceso con la posibilidad de reutilizarse hasta perder su actividad catalítica. Además, el aumento en la superficie de contacto, al estar soportado, favorece el uso de una menor cantidad del catalizador.

El polipropileno es un material muy flexible de utilizar en especial como soporte gracias a sus propiedades hidrofóbicas, las cuales pueden modificarse mediante diferentes métodos, lo que da como resultado una membrana hidrofílica a partir de una hidrofóbica. El polipropileno funcionalizado se ha utilizado como soporte de plata metálica, iones cadmio, cobre, calcio, plomo, magnesio, por lo que resultó interesante utilizarlo como soporte de hierro en la reacción de foto-Fenton logrando la heterogeneización de este catalizador.

En este trabajo se pretende dar a conocer la posible heterogeneización del reactivo Fenton utilizando membrana de polipropileno funcionalizada y su preliminar aplicación en catálisis.

# Capítulo 2 Antecedentes

## Capítulo 2

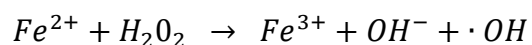
### Antecedentes

El presente capítulo pretende informar sobre los antecedentes de la reacción de Fenton, polipropileno, glicerol y la fotocatalisis.

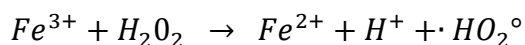
#### 2.1 Reacción Fenton

El aumento de la importancia de las reacciones de oxidación en un entorno natural, en los sistemas biológicos y en procesos químicos útiles, incluido el tratamiento de residuos, ha llegado a registrar más de 1700 constantes de velocidad para las reacciones de HO• con compuestos orgánicos e inorgánicos en solución acuosa, destacando las reacciones de Fenton. (Pignatello, Oliveros and MacKay, 2006).

Henry J. Fenton en 1894 describió el proceso de oxidación Fenton, cuando observó que el peróxido de hidrógeno (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) podía activarse con iones ferrosos para oxidar al ácido tartárico. Este proceso consiste en la adición de sales de hierro en presencia de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, en medio ácido, para la formación de radicales °OH. (Ecuación 2.1 y 2.2). Se denomina el reactivo Fenton a la combinación de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y sales de hierro. (Rubio-Clemente, Chica and Peñuela, 1970).



*Ecuación 2.1 Reacción Fenton 1*



*Ecuación 2.2 Reacción de Fenton 2*

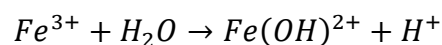
El perhidróxido ( $HO_2^\circ$ ) inicia una reacción de oxidación en cadena para eliminar la materia oxidante. Aunque los radicales  $HO_2^\circ$  presenten menor poder de oxidación que el  $^\circ OH$ . (Rubio-Clemente, Chica and Peñuela, 1970).

Las reacciones de Fenton son consideradas económica y potencialmente viables para la generación de especies oxidantes para el tratamiento de desechos químicos. En comparación con otros oxidantes el peróxido de hidrógeno es económico, seguro y fácil de manejar, y no representa una amenaza ambiental duradera, ya que se descompone fácilmente en agua y oxígeno. Al igual que el hierro es comparativamente económico, seguro y ecológico. (Pignatello, Oliveros and MacKay, 2006).

### 2.1.1 Foto-Fenton

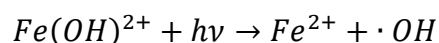
El uso de  $Fe^{2+/3+}$  en presencia de peróxido de hidrógeno bajo irradiación se denomina reacción de foto-Fenton. (Nogueira *et al.*, 2007) Las reacciones de Fenton fotoasistidas (foto-Fenton) llegan a proporcionar velocidades más rápidas y con un mayor grado de mineralización que la reacción térmica denominada reacción oscura y con ello se puede aprovechar la luz en la región espectral solar o radiación UV. Las comparaciones de Fenton o sistemas de Fenton fotoasistidos con otros procesos de oxidación avanzados (AOP) son bastante favorables. (Pignatello, Oliveros and MacKay, 2006).

En solución acuosa, los iones férricos existen como complejos acuáticos, a pH 0 y en ausencia de otros aglutinantes. Al aumentar el pH, se produce la hidrólisis, formando especies hidroxiladas (Ecuación 2.3), cuya proporción depende del pH. (Nogueira *et al.*, 2007).



### *Ecuación 2.3 Reacción foto-Fenton 1*

Cuando se irradian los complejos de Fe (III), un electrón es promovido desde un orbital centrado en el ligando a un orbital centrado en el metal, llamado transferencia de carga de ligando a metal (LMCT), lo que implica la reducción de Fe (III) a Fe (II) y oxidación del ligando (Ecuación 2.4), formando un radical hidroxilo. (Nogueira *et al.*, 2007).



### *Ecuación 2.4 Reacción foto-Fenton 2*

El  $Fe^{2+}$  generado durante la irradiación, en presencia de peróxido de hidrógeno, reacciona con él, siguiendo la reacción de Fenton (Ecuación 2.1). En este punto, la reacción es catalítica y se establece un ciclo en el que se regenera  $Fe^{2+}$ . El efecto positivo de la luz sobre las reacciones de degradación se dan gracias a la reducción de  $Fe^{3+}$  a  $Fe^{2+}$  que, a su vez, reacciona con  $H_2O_2$ , continuando la reacción de Fenton. (Nogueira *et al.*, 2007).

## **2.1.2 Efecto del pH en los procesos Fenton y foto-Fenton**

Se conoce que el pH de la solución es un factor que afecta a la generación de radicales OH, ya que con un pH con valor de tres se espera que exista el mayor poder oxidativo en la reacción. Por otra parte, al estar la reacción de Fenton en un pH cercano a neutro o neutro, no se logra una buena efectividad ya que puede existir una fuerte reducción en la degradación general y aumentar las cantidades de los productos intermediarios. (Kumar, 2011).

El pH tiene un fuerte efecto sobre la oxidación del hierro de  $\text{Fe}^{2+}$  a  $\text{Fe}^{3+}$ . La oxidación de  $\text{Fe}^{2+}$  en medios acuosos es proporcional a  $[\text{HO}^-]^2$ . En el caso de contar con un pH neutro o cercano a neutro, la oxidación de  $\text{Fe}^{2+}$  y la formación y precipitación de  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  insoluble es significativa. Dando como resultado, la falta de disponibilidad de  $\text{Fe}^{2+}$  para la descomposición de  $\text{H}_2\text{O}_2$  a oxígeno y agua; por ende, la tasa de oxidación disminuye al existir menos  $\text{OH}^\bullet$  disponibles. Además, el hidróxido precipitado provoca una reducción en la transmisión de la radiación durante la reacción de foto-Fenton. (Kumar, 2011).

El potencial de oxidación de  $\text{HO}^\bullet$  disminuye a pH más alto. Por lo que al encontrarse en una solución con pH de 7.0,  $\text{HO}^\bullet$  es un oxidante más débil que a un pH de 3.0. En cambio, si la solución se encuentra en un pH por debajo de 2, el peróxido de hidrógeno puede permanecer estable, pero puede llegar a reducir sustancialmente la reactividad con el ion ferroso y, como resultado, la cantidad de radicales hidroxilos disminuiría y la eficiencia de eliminación disminuye. (Kumar, 2011).

### **2.1.3 Efecto de la concentración de hierro en los procesos Fenton y foto-Fenton**

El aumento en la concentración de  $\text{Fe}^{2+}$  puede conducir a una oxidación más rápida. Sin embargo, a alta concentración de hierro, el problema de la etapa de separación de hierro resultante surge al final de los procesos Fenton y foto-Fenton. Una concentración más alta de  $\text{Fe}^{2+}$  puede conducir a la autodepuración de  $\text{HO}^\bullet$ . En consecuencia, es preferible seleccionar una concentración más pequeña de hierro con la que sea posible lograr un tiempo de reacción tan corto como sea posible sin que se requiera un tratamiento adicional para la eliminación del hierro. (Kumar, 2011).

La eficacia de los procesos de foto-Fenton también se pueden reducir en un reactor donde la lámpara UV se sumerge en la solución. Las partículas de hierro se depositan en los manguitos de la lámpara UV, obstruyen el paso de la luz UV y reducen la cantidad de radicales HO• generados. (Kumar, 2011).

Además, a concentraciones más altas de Fe<sup>2+</sup> se produce una gran cantidad de Fe<sup>3+</sup>. Este complejo es fotoactivo a pH ácidos y tiene una fuerte absorción de luz ultravioleta de 290 a 400 nm. Así, a aproximadamente pH 3, una parte del hierro ferroso existe como [FeOH]<sup>2+</sup> que bajo la influencia de la luz ultravioleta produce Fe<sup>2+</sup> y HO•. Sin embargo, una alta concentración de Fe<sup>2+</sup> disminuye la eficiencia de degradación. (Kumar, 2011).

#### **2.1.4 Efecto del oxígeno en los procesos Fenton y foto-Fenton**

La reacción del oxígeno con respecto a Fe<sup>2+</sup>, se puede llevar a cabo cuando la cantidad de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> es relativamente baja, la producción de O<sub>2</sub><sup>•-</sup>, es susceptible a descomponerse en oxígeno y peróxido de hidrogeno y, como última alternativa, la producción de HO• adicional mediante la reacción de Fenton de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> con Fe<sup>2+</sup>. (Kumar, 2011).

El aumento en la tasa de oxidación es debido a que la captación de Fe<sup>2+</sup> por el oxígeno, el cual tiene el doble efecto de eliminar el material reactivo con HO• del equilibrio y también producir otra especie de oxígeno reactivo, O<sub>2</sub><sup>•-</sup> que puede donar un electrón al Fe<sup>3+</sup> o sufrir una autodismutación en H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y oxígeno. (Kumar, 2011).



### **2.1.5 Efecto de la concentración de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en los procesos de Fenton y foto-Fenton**

La adición de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> aumenta la tasa de degradación al permitir un aumento en el rendimiento de radicales hidroxilos, por ende, se espera que la tasa de degradación aumente, sin embargo, al contar con altas dosis de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> actúa como un eliminador poderoso de HO• y, como consecuencia, la tasa de degradación disminuye. (Kumar, 2011).

Los radicales hidroperoxilo (HO<sub>2</sub>•) se generan en presencia de un exceso de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Aunque el HO<sub>2</sub>• promueve reacciones en cadena de radicales y es un oxidante eficaz en sí mismo, su potencial de oxidación es mucho menor que el del HO•. Por tanto, los radicales hidroperoxilo son mucho menos reactivos y no contribuyen a la degradación oxidativa de los sustratos orgánicos, que se produce sólo por reacción con HO•. Otro factor contribuyente es la recombinación de radicales hidroxilos. (Kumar, 2011).

## **2.2 Fenton soportado**

Actualmente existen distintos estudios de Fenton soportado entre los que destacan dos tipos, los cuales son en nanotubos de carbono y fibras de carbón activado, que ayudan a la efectividad del proceso Fenton.

### *2.1.1.1 Nanotubos de carbono*

El Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (Magnetita) soportado en nanotubos de carbono de paredes múltiples (MWCNT) es una estructura cristalina octaedro de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> de tamaño diminuto (100–150 nm) que está bien dispersa en el MWCNT con poca aglomeración cuando se

se sintetiza usando el método de coprecipitación de Fenton in situ. (Cleveland, Bingham and Kan, 2014).

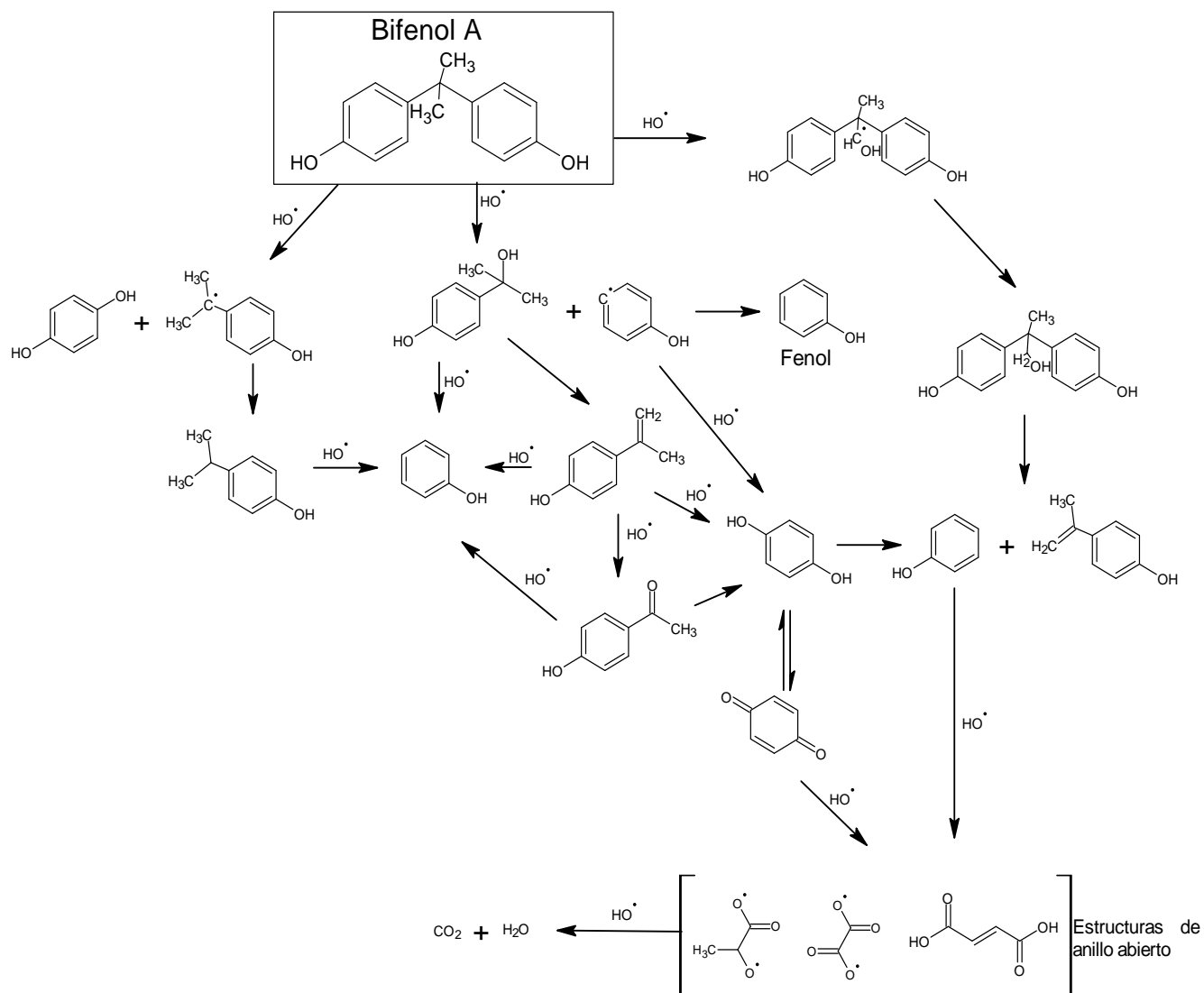


Figura 2.1 Vía propuesta para la oxidación de Fenton de BPA

Los Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> / MWCNT poseen una fuerte capacidad catalítica para la oxidación de BPA en presencia de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Cleveland *et al.* investigaron los efectos de las condiciones operativas clave (pH, carga de catalizador y H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y temperatura de reacción) sobre la oxidación de Fenton del bisfenol A acuoso (BPA). (Cleveland, Bingham and Kan, 2014).

La oxidación de Fenton mostró una alta eficiencia de eliminación de BPA a 0.5-1 g de catalizador / L mientras que no aumentó más la eliminación de BPA por encima de 0.5 g de catalizador / L. (Cleveland, Bingham and Kan, 2014).

#### 2.1.1.2 Fibra de carbón activado

De acuerdo con Lan *et al.* el  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  con un tamaño de partícula pequeño se dispersa en fibras de carbón activado, como resultado se tiene una excelente eficiencia para la degradación del rojo ácido B (ARB) por foto-Fenton. (Lan *et al.*, 2015).

Los resultados mostrados por Lan *et al.* en donde el ARB se elimina por completo y también se elimina el 43% de Carbono orgánico total (TOC) en las condiciones óptimas, los  $\bullet\text{OH}$  participa como la especie activa en el proceso de degradación de ARB. (Lan *et al.*, 2015).

El análisis FTIR indica que la degradación de ARB procedía de la eliminación de N, seguida de hidroxilación y apertura de anillos de fenilo para formar ácidos alifáticos y oxidación adicional de los ácidos alifáticos para producir  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$ . (Lan *et al.*, 2015).

Además,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  / ACF no muestra ninguna pérdida significativa de actividad cuando se reutiliza cuatro veces, y se detecta una pequeña cantidad de iones de hierro durante el proceso de reacción de Fenton, lo que indica que  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  / ACF tenía una excelente estabilidad a largo plazo y es un prometedor. catalizador de Fenton heterogéneo. (Lan *et al.*, 2015).

## 2.2 Polipropileno

El polipropileno (PP) se ha convertido en uno de los polímeros más importante en los últimos años debido a sus extensas propiedades mecánicas, mejor estabilidad química y procesabilidad. (Dong, Wang and Li, 2019).

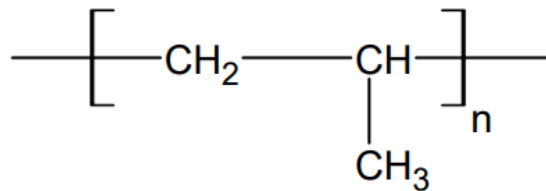


Figura 2.2 Estructura del polipropileno.

En 1957 se introdujo el PP como un producto comercial, por lo que se ha utilizado ampliamente en muchas áreas, incluidas las membranas. Muchas investigaciones sobre la preparación de la membrana de PP se han realizado para obtener membranas de PP con estructura apta para varios procesos de membrana. Sin embargo, en aplicaciones, la naturaleza de la superficie de las membranas también contribuye en gran medida a una separación exitosa. En este sentido, la naturaleza hidrofóbica de la membrana de PP la hace susceptible a ensuciamiento cuando se lleva a cabo en una aplicación acuosa. (Himma *et al.*, 2016).

Para el mejoramiento del rendimiento de la membrana de PP, se han desarrollado numerosas estrategias para modificar la membrana de PP. La mayoría de estas investigaciones son acerca del mejoramiento de las estrategias de la modificación de la membrana de PP con respecto a sus aplicaciones y propiedad antiincrustante. (Himma *et al.*, 2016).

El polipropileno es un polímero de hidrocarburo lineal, que se caracteriza por unidades repetidas. El polipropileno puede ser semicristalino (atáctico, isotáctico o sindiotáctico) o polímero amorfo puro (atáctico). (Himma *et al.*, 2016).

En el polipropileno isotáctico (iPP) se encuentra el grupo metilo en una de las cadenas de polímero como se muestra en la figura 2.3 (A), lo cual da como resultado que el PP sea cristalino. Mientras que el polipropileno sindiotáctico (sPP) tiene un grupo metilo alternativamente en ambos lados de las cadenas de polímero como se muestra en la figura 2.3 (B), sobre el polipropileno atáctico (aPP), el grupo metilo es irregular en las cadenas de polímero como se muestra en la figura 2.3(C), lo cual resulta en que el PP sea amorfa. (Himma *et al.*, 2016).

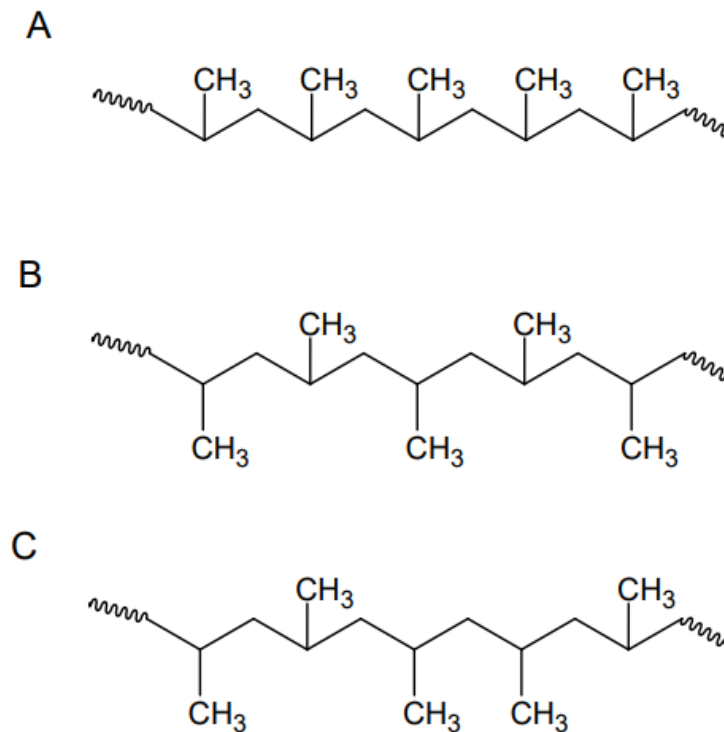


Figura 2.3 Estructura de isotáctico (A), sindiotáctico (B) y atáctico (C).

El iPP es ampliamente utilizado para la fabricación de membranas comerciales en comparación con las otras dos estructuras de PP. El iPP tiene una temperatura de transición ( $T_g$ ) de alrededor de  $-10\text{ }^\circ\text{C}$ , una temperatura de fusión ( $T_m$ ) de alrededor de  $151\text{-}166\text{ }^\circ\text{C}$  y temperatura de descomposición térmica por encima de  $240\text{ }^\circ\text{C}$ . En configuración isotáctica, el PP tiene una excelente resistencia a los disolventes, puede ser disuelto en un buen solvente como 1,2,4-triclorobenceno, decalina, hidrocarburos halogenados, cetonas alifáticas, xileno a temperatura relativamente alta (por encima de  $80\text{ }^\circ\text{C}$ ). (Himma *et al.*, 2016).

## **2.3 Métodos de fabricación de membranas**

Para la fabricación de membranas de PP existen dos métodos principales: separación de fases inducida térmicamente (TIPS) y método de estiramiento.

### **2.3.1 Separación de fases inducida térmicamente (TIPS)**

La separación de fases inducida térmicamente (TIPS) es uno de los métodos más usados debido a la versatilidad y la simpleza del método para la producción de membranas porosas. (Himma *et al.*, 2016).

El método consiste en calentar el polímero y el diluyente a una temperatura lo suficientemente alta para formar una solución de polímero homogénea, después la solución se deja enfriar hasta lograr la separación de fases inducida. Finalmente, la membrana se obtiene mediante la extracción con solvente o evaporación para lograr eliminar los diluyentes atrapados en la matriz de los polímeros. (Matsuyama *et al.*, 2003). Como se muestra en la figura 2.4.

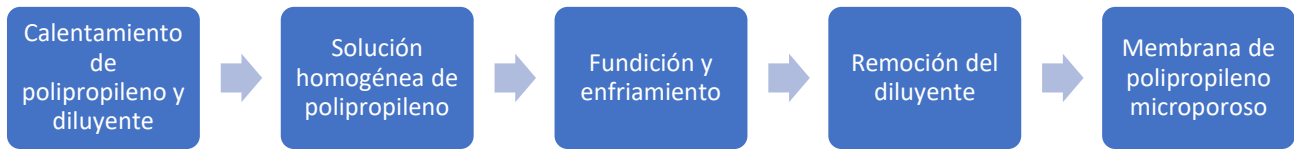


Figura 2.4 Pasos de preparación de la membrana de PP microporosa por el método TIPS.

### 2.3.2 Método de estiramiento

El método de estiramiento consiste en tres etapas consecutivas: fusión-extrusión, recocido y estiramiento, después las películas estiradas se fijan con calor para mejorar su estabilidad dimensional.

Primero se calienta el polímero por encima de la temperatura de fusión y se extruye en una hoja delgada, posteriormente en el proceso de recocido de la película, el espesor de la película aumenta; consecutivamente se realiza el estiramiento de la membrana primero en frío y después en caliente. Como último paso, se realiza el termofijado para obtener estabilidad dimensional y evitar la contracción de los poros. (Sadeghi, Aiji and Carreau, 2005). Como se muestra en la figura 2.5.

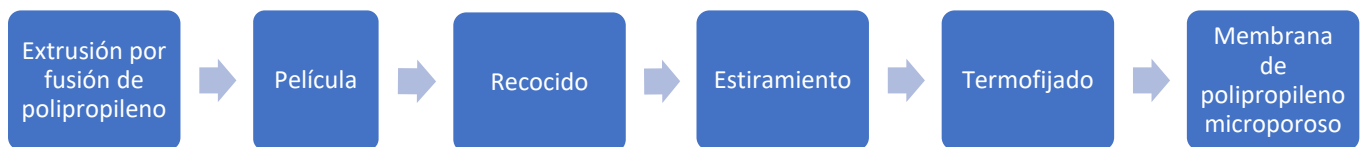


Figura 2.5 Pasos de preparación de la membrana de PP microporosa por el método estiramiento}.

## **2.4 Membranas de PP modificadas**

Las membranas de PP producidas utilizando métodos de preparación como se mencionan anteriormente, tales membranas intrínsecamente tienen propiedades hidrófobas con un ángulo de contacto (CA) de aproximadamente 100-127 °. La membrana de PP hidrófoba es susceptible a ensuciarse cuando se aplica en situaciones acuosas. Mientras tanto, cuando se aplica en una situación no acuosa, la humectación es un problema importante. (Himma *et al.*, 2016).

Por lo tanto, se necesita una modificación hidrófila para mejorar el rendimiento de las membranas de PP en la separación de sistemas de solución acuosa, mientras que para la aplicación no acuosa, es muy importante mejorar la hidrofobicidad de las membranas de PP hacia una naturaleza superhidrófoba. (Himma *et al.*, 2016).

Actualmente existen distintos enfoques para la modificación de obtención de membranas de PP hidrófilas o membranas de PP superhidrófoba, las cuales se ven a continuación. (Himma *et al.*, 2016).

### **2.4.1 Modificación hidrofílica de membranas de PP**

Los métodos de modificación hidrofílica de las membranas de PP se pueden clasificar principalmente en dos categorías, la mejora del proceso de preparación de la membrana y la modificación de la superficie de las membranas de PP existentes.

Se puede lograr una modificación hidrofílica de las membranas durante el proceso de preparación, por ejemplo, la modificación de la mezcla, la cual consiste en un solo paso para la preparación y modificación de la membrana haciendo más fácil su implementación a nivel industrial. (Himma *et al.*, 2016).



En cuanto a la modificación de la membrana de PP, se pueden introducir modificadores hidrófilos mezclándolos en una solución de PP o en PP fundido, según el método de preparación de la membrana de PP. Los modificadores hidrófilos pueden ser polímeros o nanopartículas inorgánicas. (Himma *et al.*, 2016).

Algunos polímeros hidrófilos se han utilizado como modificadores en la reparación de membranas hidrófilas a base de PP, como el poliuretano termoplástico (TPU) y el poliéster de fácil degradación hidrolítica (EHPET). La combinación de PP y TPU mediante el método TIPS puede alterar la naturaleza hidrófoba del PP puro en una naturaleza hidrófila, y se ha demostrado que la hidrofiliidad de la membrana de PP aumenta con el aumento de la concentración de TPU en la solución de la membrana. (Farrukh, Hussain and Iqbal, 2014).

Además de la mezcla de polímeros hidrófilos en una solución de PP mediante el proceso TIPS, la modificación de la mezcla se puede utilizar en la preparación de membranas basadas en PP mediante el método de estiramiento. (Himma *et al.*, 2016).

El polímero hidrófilo se mezcla en PP fundido y posteriormente se extruye y estira. Se han preparado fibras huecas microporosas de PP / EHPET mediante el método de mezcla de hilado y estiramiento en frío. El método puede producir membranas a base de PP con no sólo los poros más grandes como resultado del estiramiento sino también la hidrofilia mejorada debido a la presencia de un componente EHPET hidrófilo. (Mei, Zhang and Wang, 2002).

También puede usarse un copolímero anfifílico, que consta de restos hidrofóbicos e hidrofílicos, como modificador para obtener membranas de PP hidrofílicas. De esta forma se puede resolver el principal problema de la mala compatibilidad en el método de mezcla de polímeros hidrófilos. (Himma *et al.*, 2016).

Se conoce que el proceso de mezcla de PP con copolímeros anfifílicos comerciales, anhídrido maleico y polipropileno injertado con ácido acrílico (PP-MA y PP-AA) mediante el método de estiramiento puede mejorar la hidrofiliidad y el rendimiento de la membrana. (Saffar, Carreau, Aji, *et al.*, 2014).

La concentración óptima de modificador para la mezcla es de aproximadamente 2% en peso, lo que da como resultado una membrana con buena hidrofilia y cambio mínimo en la estructura cristalina. (Saffar, Carreau, Kamal, *et al.*, 2014).

La nanopartícula es un candidato atractivo que se utiliza para modificar membranas para que sean hidrófilas. Se puede introducir en las membranas de PP durante el proceso de preparación de dos formas: mezclándolas con polímero o sumergiendo la película de polímero en suspensión de nanopartículas. Con el fin de mejorar la hidrofilia de la membrana de mezcla PP / PP-AA para aplicaciones prácticas; también se han utilizado nanopartículas de dióxido de titanio (TiO<sub>2</sub>) para injertarlas en la película de mezcla hidrófila PP / PP-AA. (Saffar, Carreau, Aji, *et al.*, 2014).

El injerto de nanopartículas de TiO<sub>2</sub> aumenta la hidrofilia de la membrana. Esto se demuestra por el hecho de que el CA del agua disminuyó en un factor de 2.5 después del proceso de injerto (el CA del agua disminuyó de 90 a 40 °), y la permeabilidad al vapor de agua de las membranas aumentó en un factor de 1.5. (Saffar, Carreau, Kamal, *et al.*, 2014).

#### **2.4.2 Modificación de la superficie de la membrana**

En el método de modificación de la superficie se forma una capa hidrófila en la superficie de una membrana de PP existente, que se puede lograr mediante modificación física o modificación química, la modificación química se puede dividir en dos métodos principales: tratamiento con plasma y polimerización por injerto. (Himma *et al.*, 2016).

#### 2.4.2.1 Tratamiento con plasma

El tratamiento con plasma es bastante común para hacer que la superficie de una membrana de PP se vuelva hidrófila. Existen varios compuestos que se han investigado en esta técnica, como el oxígeno (O<sub>2</sub>), nitrógeno (N<sub>2</sub>), ácido acrílico (AA), agua (H<sub>2</sub>O), amilamina (AM), amoníaco (NH<sub>3</sub>), aire y dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>). Un tratamiento exitoso suele estar indicado por la presencia de grupos polares en la superficie de la membrana. Por ejemplo, los grupos polares que contienen oxígeno (carbonilo y carboxilo) en la superficie de una membrana de PP son evidentes habiendo sido tratados con CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O u O<sub>2</sub>. (Himma *et al.*, 2016).

Además, la reducción de CA también es un fuerte indicador de que una membrana se ha hidrolizado. Cuando una membrana de PP se trata con AA durante 20 min, el CA del agua se puede reducir a aproximadamente un 60%, lo que da como resultado un CA final de alrededor de 40°. (Kang, Chun and Kim, 2001).

La presencia de grupos polares y la alta humectabilidad de la superficie de la membrana de PP mejora la propiedad hidrófila de esa superficie de la membrana de PP, lo que facilita que las moléculas de agua atraviesen la membrana, lo que aumenta la absorción de agua. El tratamiento con plasma también puede ir seguido de la inmovilización del componente hidrófilo para convertir una membrana de PP en hidrófila. (Himma *et al.*, 2016).

#### 2.4.2.2 Polimerización por injerto

El injerto de superficie se puede describir como un proceso en el que un nuevo compuesto se une químicamente a la superficie de la membrana. En realidad, hay dos tipos de injerto: injerto "a" e injerto "desde". (Bhattacharya and Ray, 2008).

El primero sólo utiliza membrana y monómero para realizar todo el proceso. El monómero reaccionará con una superficie de membrana que se ha activado. En el último enfoque, se inmoviliza otro iniciador sobre la superficie de la membrana, donde luego se activará para iniciar el proceso de polimerización con monómero. En este caso, la mayor parte de la técnica utilizada para la modificación de la membrana de PP es el método de "injerto a", donde la superficie de la membrana de PP se activa por la presencia de gas de plasma, compuestos químicos o mediante irradiación. Cada uno de los métodos se analiza detalladamente a continuación. (Himma *et al.*, 2016).

#### *Inducido por plasma*

En este método se proporcionan los sitios activos en la membrana de PP gracias al plasma u otros iniciadores que puedan comenzar el proceso de polimerización. El método inducido por plasma no debe confundirse con el tratamiento con plasma anterior, ya que el método anterior se basa principalmente en gas de plasma que grabará y posiblemente iniciará la polimerización, mientras que este método utiliza plasma para inducir la polimerización. (Himma *et al.*, 2016).

#### *Compuestos químicos inducidos*

La polimerización por injerto inducida por compuestos químicos, es un proceso en el que se forma un radical para el proceso de polimerización en la superficie de la membrana, a través de la reacción con compuestos químicos y no por irradiación o plasma. Hay varias técnicas que se pueden emplear para realizar el proceso, uno de ellos es la ozonización, donde el ozono actuará como precursor para proporcionar elementos radicales que iniciarán el proceso de polimerización. La ozonización se puede realizar en fase gaseosa o en fase acuosa. (Himma *et al.*, 2016).

### *Irradiación inducida*

La irradiación también se puede utilizar al igual que los compuestos químicos inducidos y la plasma para realizar la polimerización por injerto en la superficie de una membrana de PP. (Himma *et al.*, 2016).

El ultravioleta (UV) es uno de los iniciadores que se han investigado ampliamente. Usando esta técnica, se han polimerizado por injerto con éxito varios monómeros en superficies de membranas de PP como AA, monometacrilato de poli (etilenglicol200) (PEG200MA), DMAEMA, AAm, metacrilato de D-gluconamidoetilo (GAMA), metacrilato de sulfobetaina (SBMA) y  $\alpha$  -alil glucósido. (Himma *et al.*, 2016).

Para lograr la tarea, la benzofenona (BP) generalmente se usa como un iniciador de superficie cuya función es extraer hidrógeno de la superficie de la membrana de PP, que luego se convierte en radical durante la irradiación UV, por lo tanto proporcionando sitios activos para que se produzca la polimerización. Por lo general, esta sustancia se introduce sumergiendo la membrana de PP en una solución de heptano que contiene benzofenona. (Himma *et al.*, 2016).

El heptano contribuye a hinchar la estructura del PP, por lo que la benzofenona puede quedar atrapado dentro de la membrana y no puede liberarse fácilmente una vez que la membrana se sumerge en una solución de monómero para la polimerización por injerto, lo que hace que la polimerización por injerto sea más eficiente. (Gu *et al.*, 2009).

#### 2.4.2.3 Modificación física

Tanto el tratamiento con plasma como la polimerización por injerto se pueden agrupar como métodos de modificación química, porque cambian la estructura química de la membrana y también pueden implicar la formación de enlaces químicos entre la membrana tratada y el agente de tratamiento. Además, también existe la modificación física, donde los cambios químicos y la unión no son requisitos previos. (Himma *et al.*, 2016).

En este sentido, la interacción entre una membrana de PP y su modificador se utiliza para modificar la membrana de PP. Por lo general, esta técnica se puede lograr fácilmente sumergiendo la membrana en sustancias de alta afinidad por el agua, como el alcohol ( Zhang *et al.*, 2008). Sin embargo, también se observa que la propiedad hidrófila de una membrana de PP sólo puede aumentarse temporalmente, por lo que no es sostenible.

### 2.5 Aplicaciones de membranas de PP

Las membranas al ser un material fácil de manejar gracias a la versatilidad de pasar de una membrana hidrofóbica a una membrana hidrofílica, mediante diferentes métodos de modificación anteriormente mencionadas. Por ello, en los últimos años han sido objeto de estudio desde la obtención de mayor conocimiento del comportamiento de la membrana en distintas situaciones y los posibles factores que pueden llegar a afectarla, como la aplicación de las membranas en distintos problemas actuales. A continuación, se busca dar un panorama de las aplicaciones de las membranas de PP-AA.

### 2.5.1 Modelado computacional de la eliminación de iones metálicos

Inicialmente la membrana de PP es injertada con ácido acrílico por medio de una reacción radical foto iniciada por benzofenona, produciendo una cadena C-C flexible. El modelado se llevó a cabo utilizando las moléculas de acrilato como base de construcción de moléculas sin tomar en cuenta la membrana. Considerando 12 unidades de acrilato(12acr) para el modelo, figura 2.6, tomando en cuenta que las moléculas de agua y átomos de sodio catiónicos son para neutralizar el sistema, por lo que se evitan 12 cargas negativas. (Meza-González, Gómez-Espinosa and Cortés-Guzmán, 2020).

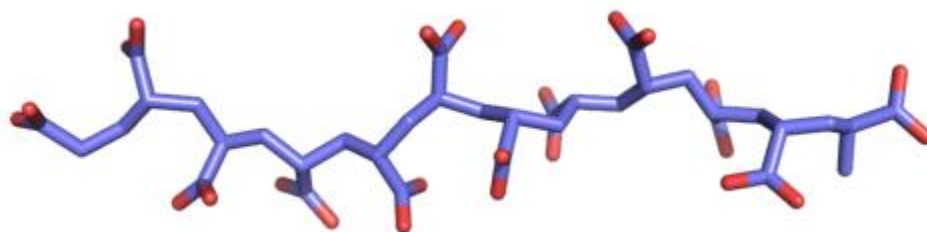


Figura 2.6 Estructura de 12 acrilatos optimizada (Meza-González, Gómez-Espinosa and Cortés-Guzmán, 2020).

Al tener equilibrado y optimizado el modelo de membrana, se estudió el proceso de absorción de metales, considerando todas las posibles combinaciones metal-metal (M-M), siendo  $M^{2+} = Cu, Cd$  o  $Pb$ . Para los cálculos de la dinámica molecular (MD), se incluyeron la neutralización de carga, la solvatación explícita y los diferentes estados de espín posibles para cada complejo. (Meza-González, Gómez-Espinosa and Cortés-Guzmán, 2020).

Todo esto con la finalidad de explicar la capacidad que tiene la membrana de polipropileno injertada con ácido acrílico por medio de un modelo de membrana modificada, donde se simuló el injerto de ácido poliacrílico como homopolímero. (Meza-González, Gómez-Espinosa and Cortés-Guzmán, 2020).

Mediante el análisis de la estabilidad local de los átomos y grupos dentro de los complejos, donde se encontró que 12acr impulsan la absorción del metal. También se implementó un análisis de carga para comprender el origen de la estabilización observando que el cobre tiende a ganar electrones y a estabilizar todo el complejo. Finalmente, los valores de  $\Delta G$  revelan la viabilidad del proceso de quimisorción. (Meza-González, Gómez-Espinosa and Cortés-Guzmán, 2020).

### 2.5.2 Tiras reactivas

Mediante la modificación de membranas de PP a membranas de PP-AA por medio de una reacción radical fotoiniciada por benzofenona, para después ser modificada a una membrana cargada negativamente, membrana PP-AcO<sup>-</sup>Na<sup>+</sup>, mediante una reacción de la membrana modificada con una solución de NaOH a reflujo. Con la finalidad de ser utilizada como base de las tiras reactivas. (Martínez-Zepeda *et al.*, 2021).

Las membranas de PP-AcO<sup>-</sup>Na<sup>+</sup>, se sumergieron en una solución del complejo Zn<sub>2</sub>-XO en una solución tampón MOPS a pH 7.4, luego, las membranas se ponen a reaccionar en el fotorreactor UV a 366 nm., con la finalidad de que el complejo de Zn<sub>2</sub>-XO se apoye en la membrana de PP-AcO<sup>-</sup>Na<sup>+</sup>. Posteriormente a la membrana de PP-AcO<sup>-</sup>Na<sup>+</sup> con el complejo de Zn<sub>2</sub>-XO se inmovilizó el quimiosensor de tartrato / malato, suponiendo que el quimiosensor estaba unido por interacciones electrostáticas entre átomos de Zn y grupos de CO<sub>2</sub><sup>-</sup>. (Martínez-Zepeda *et al.*, 2021).

La inmovilización uniforme del quimiosensor sobre la superficie polimérica fue gracias a la correcta concentración del injerto de acrilato, lo cual contribuyó a que no existiera una modificación en las características físicas de la membrana, como la porosidad y la flexibilidad. (Martínez-Zepeda *et al.*, 2021).



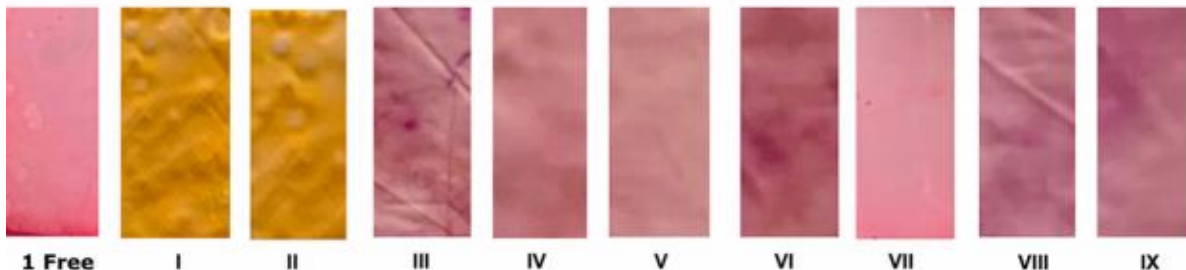


Figura 2.7 Tiras de ensayo colorimétricas de  $Zn_2-XO$  ( $25 \mu M$ ) sumergidas en soluciones acuosas tamponada ( $20 \text{ mM}$ , MOPS a  $pH = 7,4$ ) de varios dicarboxilatos ( $250 \mu M$ ) (parte inferior). 1, solo sensor, I = tartrato, II = malato, III = oxalato, IV = malonato, V = succinato, VI = aspartato, VII = maleato, VIII = fumarato y IX = citrato). (Martínez-Zepeda *et al.*, 2021).

Estas tiras de prueba basadas en membranas se usaron directamente para detectar  $\alpha$ -hidroxidicarboxilatos como se muestra en la Figura 2.7, mediante inmersión en soluciones tampón MOPS a  $pH = 7,4$  de varios dicarboxilatos ( $250 \mu M$ ). Observándose un cambio de color obvio sólo con tartrato y malato. Esto nos da como resultado la obtención de tiras reactivas portátiles, flexibles y baratas para la detección rápida y cualitativa de tartrato a simple vista. (Martínez-Zepeda *et al.*, 2021).

### 2.5.3 Diseño de puntos de crecimiento para nanopartículas de Ag

El desarrollo y el correcto diseño de un ambiente adecuado estabiliza el crecimiento inicial para aumentar las acciones de crecimiento, basándose en la ya conocida afinidad de la plata a los átomos de cloro y a los grupos aromáticos por interacciones catión-p. (Mendieta-Jiménez *et al.*, 2018).

Mediante la sintetización de [2- (vinilfenil) etil] clorometilfenilsilano (ECMPS), lo cual se injertó en una membrana de polipropileno con una reacción fotoquímica. Se utiliza como base para la síntesis de las nanopartículas por reducción química de una solución de  $AgNO_3$  por  $NaBH_4$ . (Mendieta-Jiménez *et al.*, 2018).

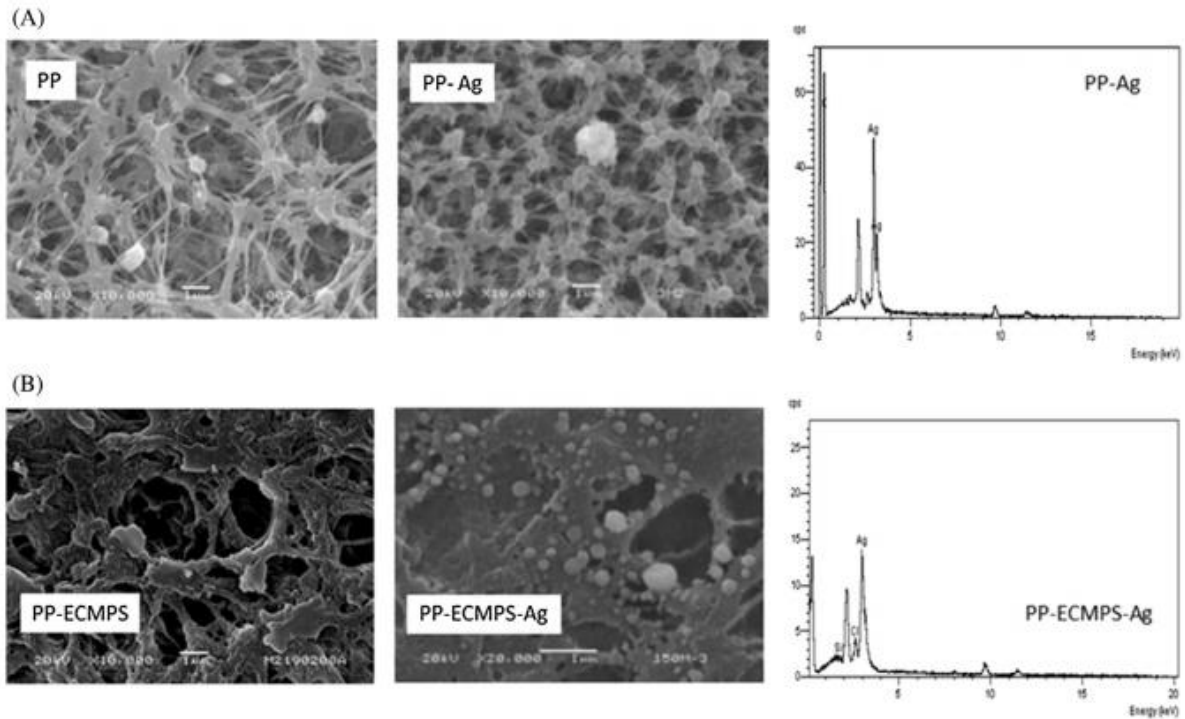


Figura 2.8 Imágenes SEM y análisis EDS de (A) membranas no modificadas que soportan aglomerados de grupos de plata, (B) membranas modificadas que soportan nanopartículas de plata. (Mendieta-Jiménez *et al.*, 2018).

Las imágenes SEM de la membrana de PP sin modificar muestran sólo unos pocos aglomerados de partículas de plata, lo que indica que es importante funcionalizar la membrana, figura 2.8(A), mientras que la membrana modificada (PP-ECMPS) presenta partículas de plata con una forma definida de tamaño nanométrico, figura 2.8(B). En ambos casos, el análisis de dispersión de energía (EDS), que proporciona información de composición elemental, muestra señales para plata, cloro y silicio. (Mendieta-Jiménez *et al.*, 2018).

La gran diferencia entre las membranas modificadas y no modificadas confirma que el monómero injertado proporcionó un entorno adecuado para obtener nanopartículas, lo cual llevó a obtener un mecanismo de crecimiento por medio de crecimiento mediante métodos computacionales. (Mendieta-Jiménez *et al.*, 2018).

## 2.5.4 Modificación de la superficie de la membrana de PP mediante AESO

Al ser la membrana de polipropileno microporosa, su modificación de la superficie de una membrana mediante polimerización por injerto de aceite de soya epoxidado acrilado (AESO) usando radiación UV, es un método simple, ecológico y de bajo costo, el cual puede ser utilizado para el tratamiento de aguas residuales. (Palacios-Jaimes *et al.*, 2012).

Se evaluaron muestras de aguas residuales que fueron recolectadas de una planta de tratamiento ubicada en un parque industrial. La complejidad de estas aguas residuales dificulta el desarrollo de una tecnología eficaz para la remoción de color y contenido orgánico, como melanoidinas y ácido húmico. (Palacios-Jaimes *et al.*, 2012).

La eficiencia de la membrana de PP injertada en la filtración de agua cruda residual se estudió utilizando algunos parámetros de calidad del agua como color, turbidez y demanda química de oxígeno (DQO). La Tabla 2.1 resume los resultados de los experimentos de filtración. (Palacios-Jaimes *et al.*, 2012).

muestra	Color	Turbiedad	COD
	(Pt-Co)	(FAU)	(mg/L)
Agua residual cruda	442	52	98
Agua filtrada con membrana de PP sin modificar	400	50	96
Agua filtrada con membrana de PP modificada	216	3	72

Tabla 2.1 Parámetros de calidad del agua cruda residual con membrana de PP modificada y sin modificar. (Palacios-Jaimes *et al.*, 2012).

La membrana sin modificar no cambia los parámetros de calidad, pero la membrana modificada reduce significativamente estos valores de calidad. Al utilizar la membrana modificada, el color del agua filtrada se redujo en un 52% con respecto al agua cruda residual; la turbidez se redujo en un 95% y la DQO cambió en un 26,5%. (Palacios-Jaimes *et al.*, 2012).

Es posible que las melanoidinas se hayan eliminado debido a la formación de enlaces de hidrógeno y otras interacciones débiles entre estas moléculas orgánicas y los monómeros de injerto. (Palacios-Jaimes *et al.*, 2012).

### **2.5.5 Modificación de la superficie de la membrana de PP utilizando biopolímeros**

La reacción se llevó a cabo mediante polimerización por radicales libres de ácido acrílico, benzofenona (como fotoiniciador) y biopolímeros: almidón de papa (PS), celulosa (CEL) y quitosano (CHI). Dando como resultado la formación de la red de interpolímeros donde las moléculas de biopolímero se injertan en la red macromolecular de ácido acrílico-polipropileno. Así, una vez funcionalizados el PP, es factible la modificación mediante biopolímero. (Hernández-Aguirre *et al.*, 2016).

Los análisis FT-IR-ATR, XRD, TGA, DSC, SEM, BET y AFM realizados por *Hernández-Aguirre et al.* cuando se produjo la reacción de injerto, demostraron que mejoraron las propiedades mecánicas de estas membranas. La cinética de hinchamiento de las membranas modificadas y sus ángulos de contacto con el agua indican un cambio completo a material hidrófilo. (Hernández-Aguirre *et al.*, 2016).

Los resultados de la evaluación de los tres materiales demostraron que son una muy buena alternativa para modificar la membrana de polipropileno, modificando sus propiedades físicas y químicas y por tanto ampliando sus aplicaciones. Dentro de una de sus aplicaciones se puede encontrar la eliminación de iones metálicos, debido a la afinidad de los mismos. (Hernández-Aguirre *et al.*, 2016).

## 2.6 Usos de polímeros como soporte de catalizadores

Una forma fácil de lograr que un catalizador heterogéneo u homogéneo tenga una mayor eficiencia y con una menor pérdida de producto es mediante la inmovilización del metal de transición adecuadamente ligado sobre un soporte polimérico o de silicio por medio de un agente de anclaje. (Dioos, Vankelecom and Jacobs, 2006).

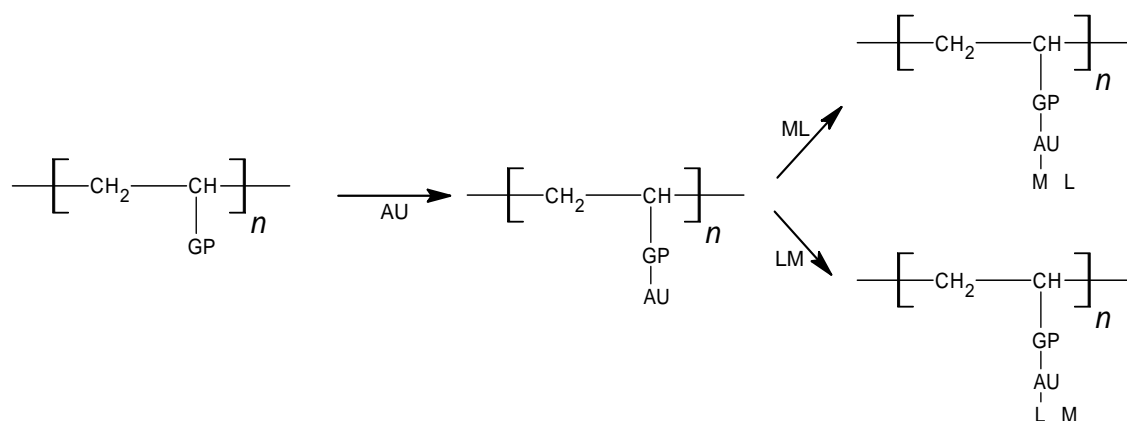


Figura 2.9 Inmovilización de un metal (ligado) ((L) M) mediante unión covalente de un agente de unión (AU) con el grupo pendiente (GP) de un polímero.

Se conoce que los grupos funcionales para la reacción con materiales de silicio tienen una menor versatilidad con los grupos de unión a comparación de los soportes poliméricos, a pesar de esto muestran una amplia porosidad. En cambio, los soportes de polímeros no reticulados producen catalizadores con buenas propiedades de transferencia de masa debido a que no es sencilla la separación por nano o ultrafiltración o precipitación. (Dioos, Vankelecom and Jacobs, 2006).

También se considera la naturaleza del soporte, su grado de carga y la naturaleza del disolvente utilizado, la longitud y la flexibilidad del espaciador lo cual requiere de un ajuste muy exacto para lograr el óptimo comportamiento catalítico. (Dioos, Vankelecom and Jacobs, 2006).

Existe una colección de moléculas de polímero químicamente similares como una masa de espirales aleatorias que se interpretan, no muy diferente a un cuenco de espaguetis. En el caso del poliestireno en estado sólido, a temperatura ambiente, las cadenas de polímero individuales no pueden migrar entre sí y, de hecho, incluso la rotación alrededor de los enlaces en la cadena principal del polímero está muy inhibida. (Sherrington, 1998).

A pesar de que se pueden utilizar todos los soportes inorgánicos u orgánicos con propiedades de intercambio iónico, tales como resinas de intercambio aniónico y catiónico, arcillas y zeolitas, la retención de dichos complejos se rige por simples equilibrios de intercambio iónico entre el complejo y el soporte. Los complejos de metales multivalentes muestran una buena retención, siempre que la forma activa del complejo no sufra reducción. (Dioos, Vankelecom and Jacobs, 2006).

En los últimos años se han desarrollado síntesis ambientalmente dañinas, por lo cual se ha incrementado el interés en el renovado desarrollo de catalizadores y reactivos metálicos unidos a polímeros para síntesis orgánica que mantengan una alta actividad y selectividad. (Leadbeater and Marco, 2002).

La inmovilización de metales de transición sobre soportes de poliestireno es una de las que más destaca debido a que ofrece una serie de ventajas sobre la química tradicional en fase de solución. En un caso ideal, los complejos soportados se pueden recuperar de las mezclas de reacción por simple filtración, no contaminan la solución del producto, se pueden reciclar y pueden ayudar a aumentar la selectividad. (Leadbeater and Marco, 2002).

El poliestireno propiamente sintetizado a partir de estireno mediante una reacción de propagación en cadena de radicales libres (Figura 2.10). Dado que los soportes a base de poliestireno se emplean de manera particularmente amplia, éste es un modelo muy conveniente sobre el cual basar una descripción de la química física del polímero relevante. (Sherrington, 1998).

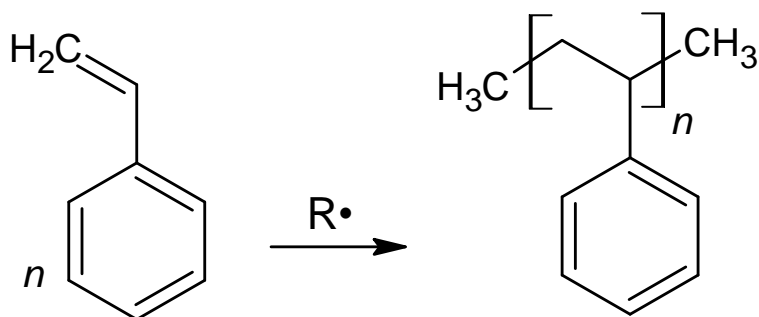


Figura 2.10 síntesis del estireno.

Sin embargo, los principios que se describirán son ampliamente aplicables a otros tipos de polímeros. Los polímeros sintéticos generalmente carecen de cualquier estructura secundaria o terciaria significativa, como ocurre comúnmente con los polímeros naturales, por lo que las moléculas de polímero aisladas individuales existen como una espiral aleatoria, típicamente de ~ 10-20 nm de tamaño, dependiendo del peso molecular. (Sherrington, 1998).

Al inmovilizar los complejos de metales de transición, generalmente costosos de comprar y preparar, permite que al estar soportados se pueda tener una extracción mucho más fácil al igual que una mayor facilidad para ser reciclado, ofreciendo una ventaja comercial, debido a su fácil manipulación. (Sherrington, 1998).

## 2.7 La heterogeneización

La heterogeneización puede verse en los catalizadores homogéneos unidos típicamente mediante un anclaje covalente a un soporte insoluble, pueden estar soportados en polímeros como poliestireno, polipropileno o el quitosano, pero la mayoría se llevan en polímeros inorgánicos de tres dimensiones como es la sílice. (Dioos, Vankelecom and Jacobs, 2006).

La combinación entre un soporte y el catalizador nos da a entender que el catalizador existe en una superficie sólida, que puede o no existir grupos catalíticamente activos o que pueden interactuar con el catalizador de una manera positiva o negativa. Por lo que puede llevar a la modificación del catalizador para proporcionar un grupo de unión a la superficie. Lo cual conduce a mejorar la velocidad, selectividad y actividad. (Dioos, Vankelecom and Jacobs, 2006).

## **2.8 Métodos de heterogeneización**

Existen diferentes rutas para poder heterogeneizar, el más común es la unión de un catalizador a una superficie sólida. A pesar de ello, cada una de las rutas que existen tiene ventajas y desventajas, variedad de condiciones que se pueden utilizar con éxito, así como la complejidad. A continuación, se da un breve panorama de las principales metodologías. (Macquarrie, 2010).

### **2.8.1 Unión covalente del catalizador**

La unión covalente del catalizador se lleva a cabo en un soporte que pueden ser polímeros orgánicos, polímeros formados a partir de la copolimerización de estireno o polímeros a partir de la polimerización sol-gel de politetraetoxisilano y un trialcóxidosilano funcionalizado. El catalizador puede unirse directamente con el polímero, pero también, los grupos funcionales pueden servir como anclaje para después reaccionar con la unidad catalizadora funcionalizada. (Macquarrie, 2010).



### **2.8.2 Heterogeneización iónica**

La heterogeneización de materiales iónicos se lleva fácilmente formando un par de iones con un grupo cargado en la superficie de un soporte, estos catalizadores se deben usar y volver a aislarse/reactivarse en condiciones en las que el intercambio iónico no sea posible, de lo contrario existirá una pérdida de material o una extracción sólido-líquido. (Macquarrie, 2010).

### **2.8.3 Fase líquida admitida**

La fase líquida admitida es el cruce entre la catálisis bifásica líquido-líquido y la catálisis bifásica sólido-líquido. El paso clave es la inmovilización de una fina película de líquido en la superficie y dentro de los poros del soporte sólido. Lo más importante de este método es que el catalizador no se filtre a la solución orgánica circulante, lo cual restringe mucho la naturaleza del solvente, por lo que el catalizador debe tener una solubilidad correcta que puede restringir o no la utilidad. (Macquarrie, 2010).

### **2.8.4 Heterogeneización por atrapamiento complejo**

La heterogeneización por atrapamiento complejo es un método común que ocurre con soportes de zeolita. La estrategia consiste en la síntesis in situ del complejo de metales de transición en jaulas de soporte, asegurando la retención por razones estéricas. Alternativamente, se pueden preparar ligandos funcionalizados que sean solubles en el medio de reacción pero que permitan que los complejos catalíticos se separen del medio de reacción mediante extracción, filtración o precipitación después de un cambio de temperatura o pH. (Dioos, Vankelecom and Jacobs, 2006).

En un segundo enfoque, al funcionalizar a los complejos permiten realizar las reacciones en condiciones de dos fases. Este desarrollo encontró aplicaciones industriales en el caso de la hidroformilación de olefinas. En esta técnica bifásica el catalizador homogéneo se disuelve en agua, actuando como “soporte móvil”. La simple decantación que permite la separación de fases da como resultado la separación del catalizador presente en la fase acuosa de la fase orgánica que contiene los productos. Este enfoque produce un catalizador inmovilizado, que no está anclado químicamente a ningún soporte. (Dioos, Vankelecom and Jacobs, 2006).

### **2.8.5 Entrelazamiento**

El método de entrelazamiento es muy utilizado para catalizadores de nanopartículas, ya que éstas suelen aglomerarse, por lo que la heterogeneización es una alternativa para reducir la aglomeración de ellas. Al enredarse las nanopartículas en el material de soporte, se reduce la posibilidad de que se difundan y se fusionen entre ellas. Asimismo, ayudan a que las nanopartículas se puedan producir in situ sin necesidad de un reductor adicional, evitando tener desechos secundarios de la reacción. (Macquarrie, 2010)..

## **2.9 Catalizadores soportados en membranas poliméricas**

Los polímeros pueden ofrecer ventajas específicas a los procesos catalíticos, ya que intensifican los procesos al combinar reacción y separación. Las aplicaciones de membranas catalíticas basadas en polímeros se pueden dividir en dos clases principales. Las membranas catalíticamente activas tienen el catalizador incorporado en el polímero o depositado sobre él. (Dioos, Vankelecom and Jacobs, 2006).

Pueden subdividirse en catalizadores encapsulados en membrana y catalizadores heterogéneos u homogéneos embebidos en una matriz polimérica. Un entorno polimérico bien elegido puede regular beneficiosamente la absorción selectiva de reactivos y productos. La actividad del catalizador debe permanecer garantizada durante todo el proceso de preparación de la membrana. (Dioos, Vankelecom and Jacobs, 2006).

Además, debe existir una suspensión estable (en el caso de un catalizador heterogéneo) o una buena disolución (en el caso de un catalizador soluble). Los aditivos se pueden incorporar conjuntamente para promover los rendimientos de la reacción. (Dioos, Vankelecom and Jacobs, 2006).

Al incrustar un catalizador homogéneo en una membrana polimérica, se realiza simultáneamente la heterogeneización del catalizador. La lixiviación de catalizadores sigue siendo un desafío. (Dioos, Vankelecom and Jacobs, 2006).

La segunda clase consta de procesos asistidos por membrana, también denominados reactores de membrana catalítica inertes (CMR) en los que se utilizan membranas catalíticamente pasivas, la membrana simplemente retiene el catalizador en el volumen del reactor. Por tanto, la membrana simplemente sirve como barrera para drenar los reactivos y / o para suministrar productos. Una selección adecuada de materiales poliméricos o la implementación de pequeñas modificaciones (como la reticulación) permite el uso de membranas poliméricas en muchas reacciones químicas. (Dioos, Vankelecom and Jacobs, 2006).

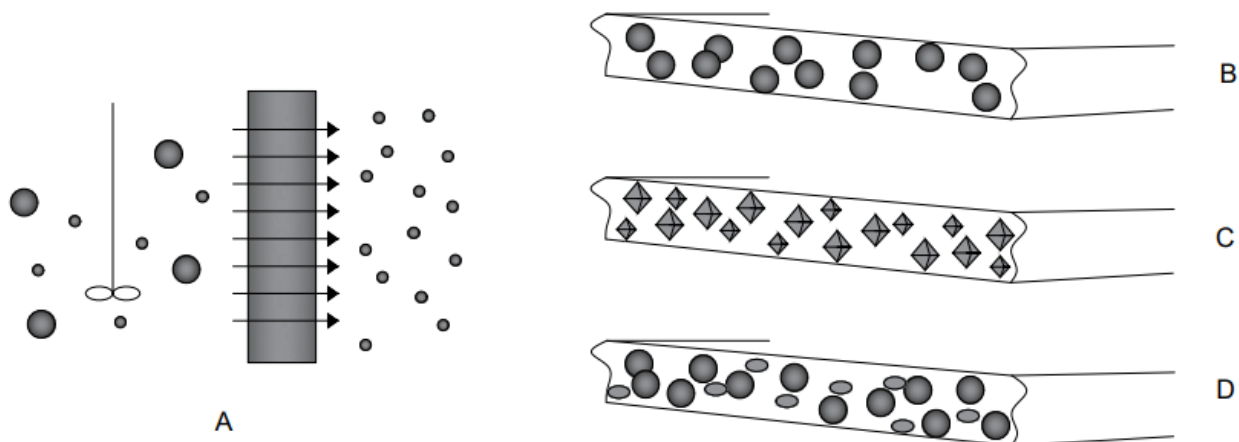


Figura 2.11 Membranas catalíticamente pasivas (A) y catalíticamente activas: homogéneas (B), heterogéneas (C) y homogéneas con aditivo (mostradas como elipses) (D).

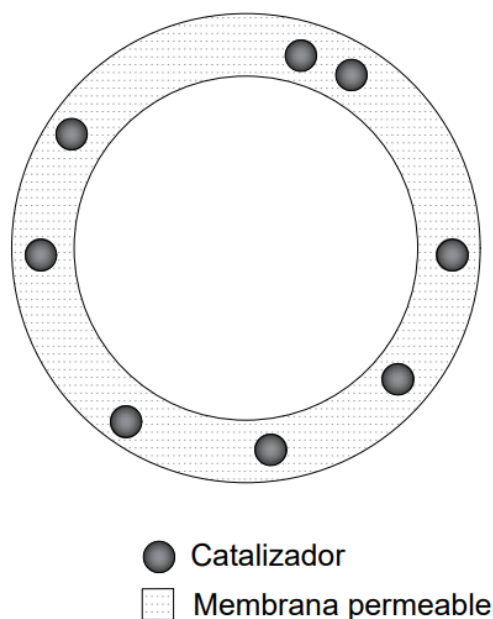
### 2.9.1 Encapsulación del catalizador

La encapsulación se refiere al confinamiento de una solución líquida dentro de pequeñas cápsulas encerradas por un polímero o un tensioactivo que contiene el catalizador. De este modo se crea un área específica de interfase potencialmente alta y se facilita la recuperación del catalizador. (Dioos, Vankelecom and Jacobs, 2006).

El concepto de catalizadores de transferencia de fase soportados por membrana de cápsula (CM-PTC) se introdujo mediante el injerto de PTC en la superficie de una membrana de cápsula porosa ultrafina. (Okahata, Ariga and Seki, 1985).

Las cápsulas de nailon se prepararon añadiendo gota a gota una solución de amina a una solución de cloruro de tereftaloilo, que contenía un reticulante de cloruro de trimesoilo. Los PTC de tetraalquilamonio se apoyaron sobre las cápsulas obtenidas. Las cápsulas no tienen forma de proporcionar una fase orgánica fresca a la parte interna de la cápsula o de eliminar continuamente el producto de esa fase. (Okahata, Ariga and Seki, 1985).

Se introdujeron nanopartículas de Pd y Au en la cubierta de cápsulas huecas a base de polielectrolitos. El núcleo de  $\text{CaCO}_3$  se eliminó después de la formación de la capa de polielectrolito. Apareció algo de lixiviación de metales en la reacción de Sonogashira al aplicar DMF como disolvente. (Dioos, Vankelecom and Jacobs, 2006).



*Figura 2.12 Encapsulación de catalizador.*

### **2.9.2 Catálisis asistida por membrana**

La catálisis asistida por membrana cierra la brecha entre la catálisis homogénea y heterogénea combinando las ventajas de ambas. El factor clave del éxito es la elección de una membrana adecuada que permita la retención total del catalizador y el paso completo del producto. A diferencia de un reactor de lecho fijo, la catálisis asistida por membrana tiene la ventaja de que el catalizador nuevo se puede complementar fácilmente, incluso en un proceso continuo. (Dioos, Vankelecom and Jacobs, 2006).

Deben incluirse catalizadores estables y tiempos de reacción cortos para obtener altos rendimientos en el espacio-tiempo. En el modo continuo, donde el reactor opera permanentemente a altos niveles de conversión, la concentración de educto se mantiene baja. Dado que los ligandos libres restantes se eliminan durante la fase inicial del proceso asistido por membrana, la purificación del catalizador antes de la reacción puede acortarse. Los procesos de membrana, como la pervaporación (PV) y la nanofiltración (NF), ya se han combinado con la catálisis. (Dioos, Vankelecom and Jacobs, 2006).

## 2.10 Glicerol

El glicerol fue descubierto por primera vez por el químico sueco Carl Wilhelm Scheele en 1779 mientras investigaba la saponificación. Productos de aceite de oliva por tratamiento con litargirio (óxido de plomo). (Kenar, 2007).

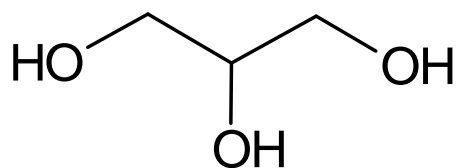


Figura 2.13 Estructura del glicerol.

Al evaporar el agua de la fase de lavado con agua Scheele obtuvo un líquido pesado viscoso. Lo obtuvo del aceite de almendras y grasa de cerdo mostrando que estaba presente tanto en animales como en grasas vegetales y aceites y lo llamó "*Isβ* o *principe doux des huiles*" el dulce principio de las grasas y se hizo conocido como el de Scheele dulce principio. (Kenar, 2007).

En 1823, el químico francés Michel Eugene Chevreul, mientras estudiaba el producto de Scheele, aisló el glicerol en la fase acuosa y lo acuñó glicerina (griego: glukeros, dulce). Eso no fue hasta 1855 que Charles-Adolphe Wurtz propuso correctamente la fórmula del glicerol. El glicerol es de un sabor dulce viscoso líquido higroscópico transparente sin olor, no tóxico además de ser soluble en agua y fácilmente biodegradable. (Kenar, 2007).

El glicerol es el principal subproducto de valor agregado producido a partir de reacciones de saponificación y transesterificación de aceites y grasas realizadas durante Procesos de fabricación de oleoquímicos y biodiésel. (Kenar, 2007).

Se puede clasificar en tres según el grado de pureza a nivel comercial los cuales son: glicerol crudo, glicerol grado técnico y glicerol refinado o grado USP o FCC, aquel que cumple con los requisitos de la *United States Pharmacopeia* (USP) y el *Food Chemicals Codex* (FCC). De acuerdo con su grado de pureza son sus posibles utilidades, las cuales se representan en la figura 2.14. (Posada-Duque and Cardona-Alzate, 2010).

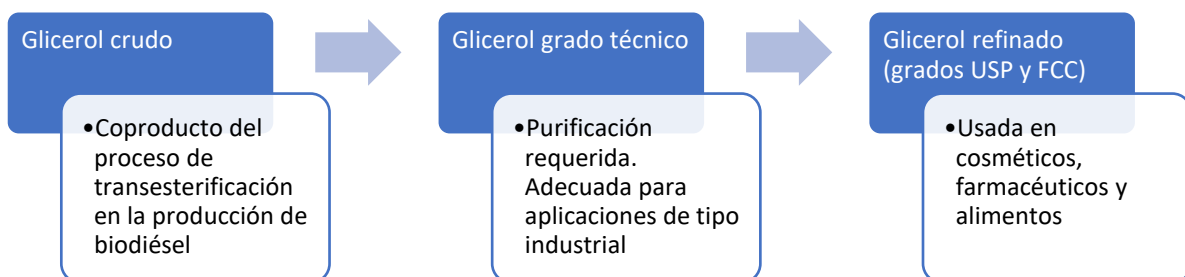


Figura 2.14 Calidades de glicerol.

Dentro del proceso de producción de biodiésel, se produce una tonelada de glicerol por cada diez toneladas de biodiésel debido a que se libera niveles de alrededor del 10% del aceite o grasa. (Ardi, Aroua and Hashim, 2015).

Cuando aumentó la producción de biodiésel en los Estados Unidos en el año 2003 la producción de glicerol se duplicó, mientras que su demanda se mantuvo, lo cual nos da un claro ejemplo de la sobreproducción de glicerol que ocasiona la caída del precio de este. (Posada-Duque and Cardona-Alzate, 2010).

El uso del glicerol para la síntesis de productos químicos de valor agregado (polímeros, éteres y otros compuestos finos) es de gran importancia, debido al bajo costo; también se pueden adaptar mediante varias vías de reacción como se muestra en la figura 2.15, lo cual ayuda a la sustitución de productos derivados del petróleo debido a la conversión de glicerol en hidrogeno para contribuir con el uso de energías renovables. (Zhou, Beltramini and Lu, 2008).



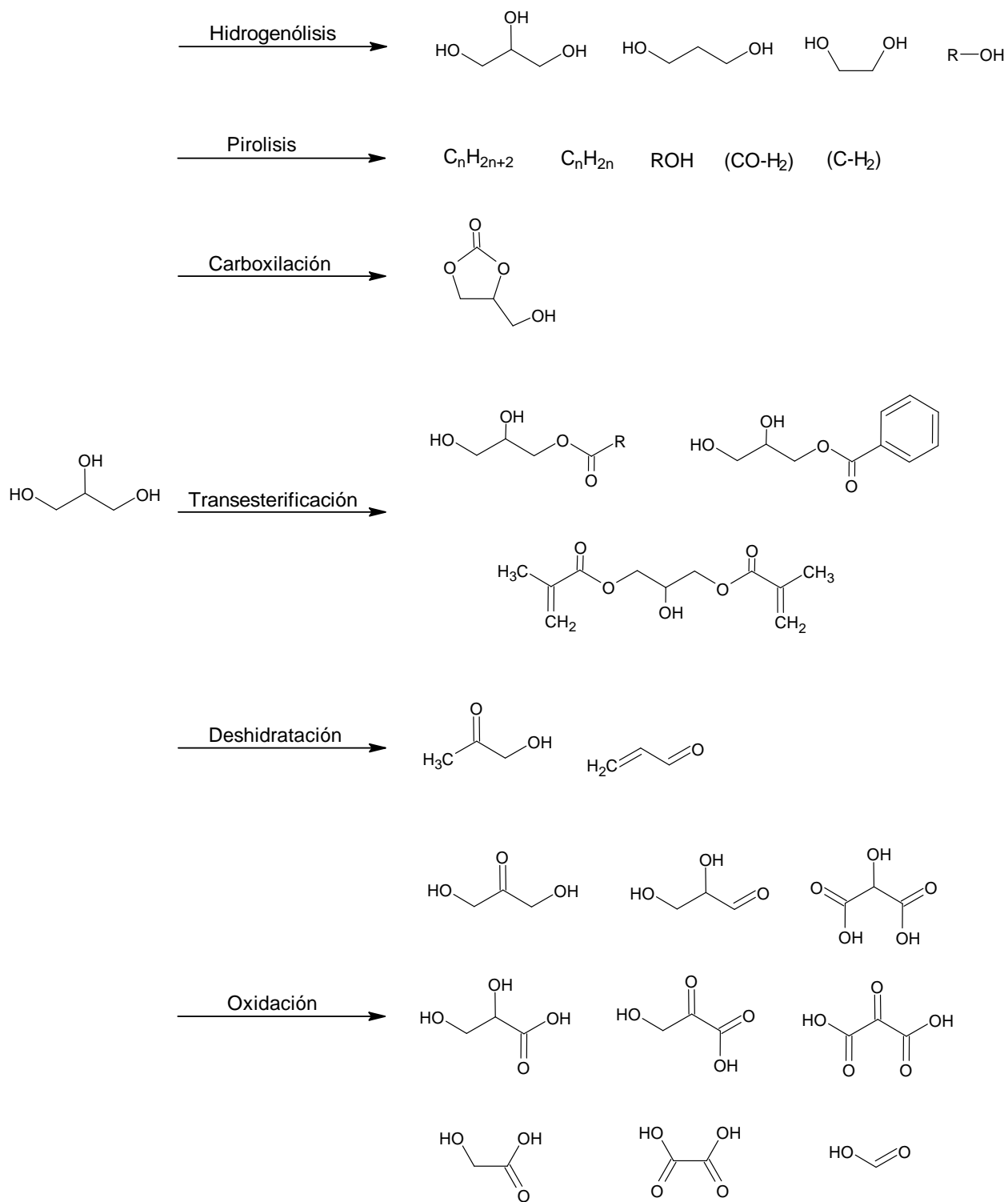


Figura 2.15 Derivados del glicerol.

El mercado que existe para el glicerol es muy extenso, por ejemplos se usa como aditivo en productos alimenticios, tabaco, fármacos, la síntesis de trinitroglicerina, resinas alquídicas y poliuretanos. Figura 2.16. (Posada-Duque and Cardona-Alzate, 2010).

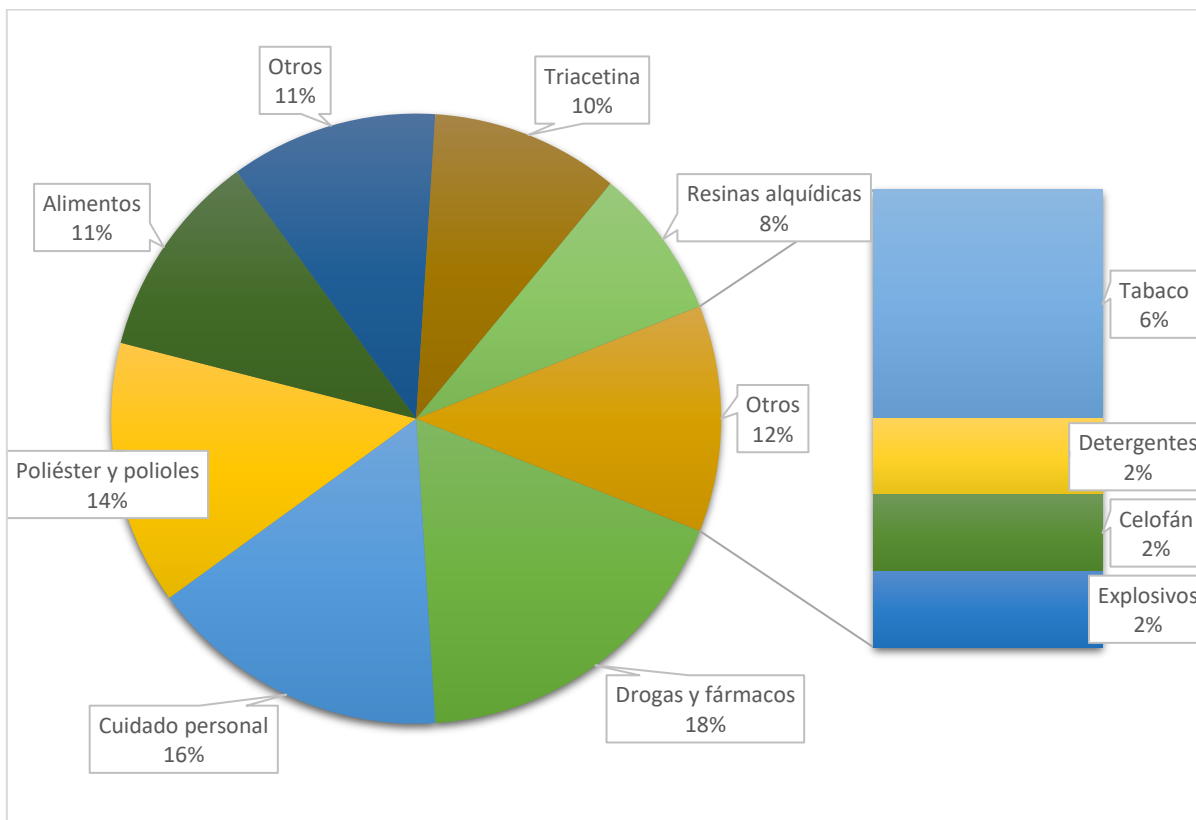


Figura 2.16 Usos del glicerol.

En el 2007 el glicerol se destinaba en mayor proporción a aplicaciones técnicas con una estimación de aumento en la misma. A pesar de ello, el precio de la glicerina refinada permaneció casi sin cambios durante los últimos años, mientras que la saturación del mercado con glicerol crudo ha hecho que cayeran precipitadamente sus precios. Gracias a esto ha aumentado los usos alternativos del glicerol y la capacidad para refinarlo. (Posada-Duque and Cardona-Alzate, 2010).

De hecho, el precio del glicerol crudo depende en gran medida de la demanda de biodiésel, la oferta de biodiésel se ve directamente afectada junto con el rendimiento de cosecha de los cultivos oleaginosos (canola, girasol, palma aceitera), por lo que está fuertemente influida por fenómenos meteorológicos como la sequía o las inundaciones. En consecuencia, el uso de glicerol para procesos de bajo valor agregado parece económicamente más riesgoso que para los productos de alto valor de reacciones de oxidación. (Katryniok *et al.*, 2011).

Al tener grandes cantidades de glicerol no refinado, el mercado del glicerol crudo seguirá siendo débil. Por ello, una posible alternativa de solución es la refinación en glicerol técnico, farmacéutico o grado alimenticio para generar un mayor valor. Por otro lado, el desarrollo de usos alternativos para este abundante biomaterial, a la par de la economía de la producción del biodiésel. Estas alternativas van desde el uso del glicerol crudo en la producción de etanol hasta el análisis del valor nutritivo del glicerol en la alimentación del ganado. (Posada-Duque and Cardona-Alzate, 2010).

La purificación y refinación del glicerol para llegar al grado deseado con una combinación de distintos métodos los cuales son: destilación de vacío, intercambio iónico, separación de membrana y adsorción. (Ardi, Aroua and Hashim, 2015).

## **2.11 Fotocatálisis**

En los últimos años se han realizado una extensa investigación en el área de eliminación fotocatalítica de orgánicos, inorgánicos y microbianos debido a la contaminación ambiental, buscando soluciones para la desintoxicación del medio ambiente y la limpieza del agua mediante la fotocatalisis inducida por luz solar principalmente. El desarrollo de materiales de alto rendimiento de captación de luz visible es vital para una mayor conversión de la energía solar. Debe existir una eficiente separación de carga fotoexcitada para evitar la recombinación de electrones y huecos. (Vasant Kumar and Coto, 2018).

Los fotocatalizadores bajo luz visible tienen baja eficiencia en la recombinación de carga rápida. Un ejemplo es la utilización  $\text{TiO}_2$  con el que se busca una mayor eficiencia mediante el ajuste de varias características electrónicas como la configuración atómica, energía de banda prohibida, posición de banda y la vida útil de los electrones y huecos. La actividad con luz visible surge de los cambios de la estructura de banda prohibida de semiconductores a través de la modificación de la superficie o estrechamiento de la banda prohibida (dopaje). Síntesis de diferentes materiales, como  $\text{M} / \text{TiO}_2$  ( $\text{M} = \text{Cu}, \text{Ag}, \text{Au}, \text{Pt}, \text{Pd}, \text{Bi}, \text{Ag-Au}, \text{Ag-Cu}, \text{Au-Cu}, \text{Ag-Pt}$ ) y el efecto de la modificación del metal en el fotocatalizador. (Vasant Kumar and Coto, 2018).

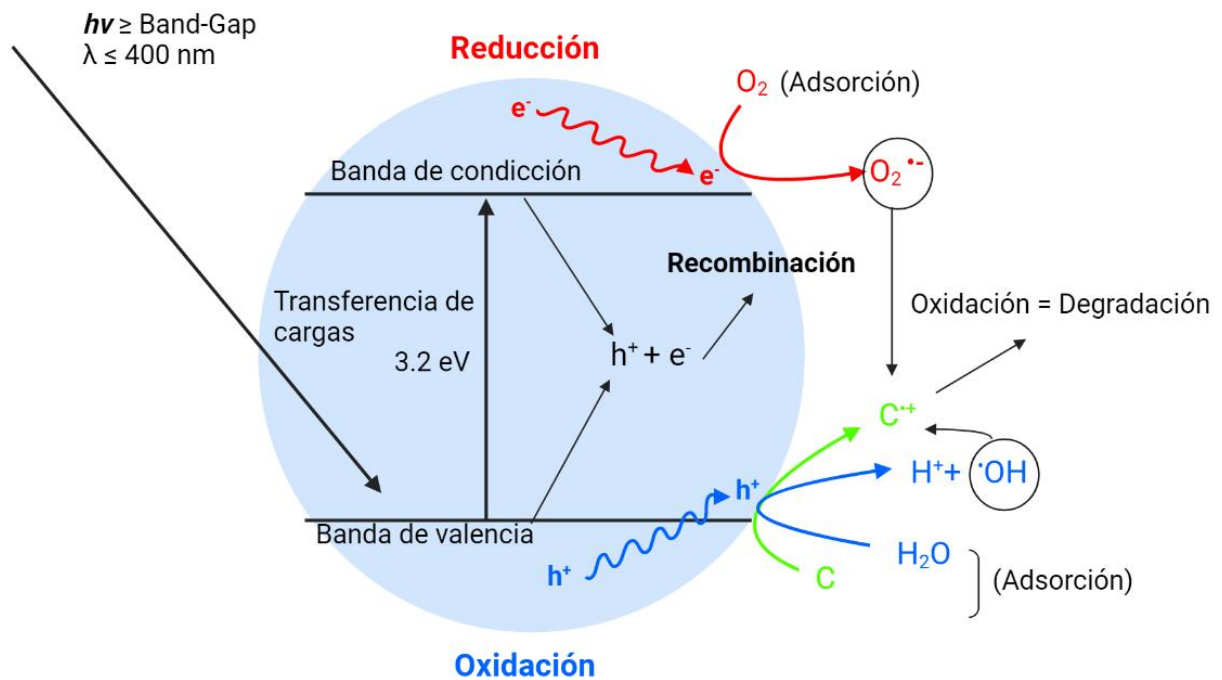
Otro ejemplo importante es la combinación de metales plasmídicos nanoestructurados con un semiconductor a base de óxido, que mejoren significativamente la actividad fotocatalítica debido al efecto de resonancia de plasmón de superficie local (LSPR) con secciones transversales de absorción y dispersión muy grandes. (Vasant Kumar and Coto, 2018).

La LSPR provoca un efecto de antena óptica, para localizar ondas electromagnéticas a nanoescala y localiza ondas y la formación del portador de carga para obtener una separación eficiente en el interfaz semiconductor / líquido, beneficiando la reacción fotocatalítica. Al ser probado en distintas superficies ( $\text{Ag}$ ,  $\text{Au}$  y  $\text{Cu}$ ) la iluminación de los fotones visibles de baja intensidad puede mejorar significativamente las tasas de transformaciones químicas al igual que la selectividad de la reacción. (Vasant Kumar and Coto, 2018).

Se cree que la fotocatalisis plasmática directa se produce a través de la transferencia sensible de electrones energéticos para adsorber orbitales y la naturaleza del adsorbato puede tener un impacto significativo para controlar la selectividad en reacciones. Se han explorado estos fotocatalizadores semiconductores heterogéneos basados en óxidos, para la eliminación de contaminantes inorgánicos de aguas residuales incluidos los desechos que contienen cianuro y los contaminantes de metales pesados, como el arsénico especies y cromo hexaval. (Vasant Kumar and Coto, 2018).

El proceso fotocatalítico heterogéneo está basado en la excitación de un sólido (fotocatalizador), normalmente un semiconductor de banda ancha, mediante la irradiación con luz de una energía igual o superior a su band-gap, produciendo la transición de un electrón de la banda de valencia (BV) a la banda de conducción (BC) y formando pares electrón-hueco ( $e^-/h^+$ ). Estos pares  $e^-/h^+$  fotogenerados pueden migrar a la superficie del catalizador y reaccionar con especies adsorbidas o próximas a la superficie, pero también pueden sufrir procesos de recombinación, que disminuirían la eficiencia de la reacción fotocatalítica. (Hashimoto, Irie and Fujishima, 2007).

Los huecos ( $h^+$ ) formados en la banda de valencia del semiconductor, pueden reaccionar con especies dadoras de electrones, como son las moléculas de agua adsorbidas, generando radicales hidroxilos ( $\bullet\text{OH}$ ), muy reactivos, capaces de degradar la materia orgánica. Mientras que los electrones pueden reaccionar con especiesceptoras de electrones, como el  $\text{O}_2$ , dando lugar a radicales  $\text{O}_2\bullet$ . (Hashimoto, Irie and Fujishima, 2007). Todo esto se encuentra sintetizado en la Figura 2.17.



Created in **BioRender.com** **bio**

Figura 2.17 Proceso fotocatalítico heterogéneo.

### 2.11.1 Fotocatalizadores soportados por materiales mesoporosos

Para mejorar los procesos foto-catalíticos se busca una mayor eficiencia de la reutilización del catalizador, así como el área de superficie activa y la transferencia de masa principalmente. Con ello, se busca sintetizar la variedad de materiales como soporte para fotocatalizadores. Los soportes desarrollados son lo suficientemente diversos como para incluir minerales arcillosos, zeolitas, materiales mesoporosos, nanotubos de carbono y carbones activados, entre otros. (Reddy *et al.*, 2016).

Existe una lista extensa de las investigaciones de los materiales para la utilización como soporte en la cual se han demostrado que al estar soportado el catalizador se logra obtener una mayor eficiencia en los procesos fotocatalíticos, un ejemplo de ello es la utilización de un mineral de arcilla como soporte de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  cargadas positivamente para la fotooxidación de fenol, demostrando un aumento considerable en la tasa de degradación general del fenol. (Ménesi *et al.*, 2008).

## 2.12 Fotooxidación del glicerol

El tratamiento fotocatalítico de glicerol en suspensiones de  $\text{TiO}_2$  aireado da como resultado una oxidación profunda de la molécula hacia  $\text{CO}_2$  con formación intermedia de una variedad de compuestos en la fase acuosa que se originan a partir de la escisión de carbono-carbono mediante descarbonilación y la escisión de carbono-oxígeno mediante reacciones de deshidratación. (Panagiotopoulou, Karamerou and Kondarides, 2013) .

La tasa de fotooxidación aumenta significativamente en presencia de co-catalizador de Pt disperso en la superficie del fotocatalizador. Cuando la reacción tiene lugar en ausencia de  $\text{O}_2$  (aire), el glicerol se foto-reforma en  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2$ . La reacción es muy lenta sobre  $\text{TiO}_2$  no metalizado, pero tiene lugar eficientemente sobre fotocatalizador de Pt/ $\text{TiO}_2$ . (Panagiotopoulou, Karamerou and Kondarides, 2013).

Los intermediarios de reacción detectados en todos los casos estudiados son los mismos, lo que indica que las mismas vías de reacción generales son operables en condiciones de reacción de fotooxidación y foto-reformado, siendo la principal diferencia que en el primer caso los electrones fotogenerados reducen el oxígeno mientras que en el segundo caso reducen el agua a  $\text{H}_2$ . (Panagiotopoulou, Karamerou and Kondarides, 2013).

En general, la tasa de oxidación de glicerol a  $\text{CO}_2$  es mayor cuando se utiliza  $\text{O}_2$  como agente oxidante (condiciones de fotooxidación), en comparación con  $\text{H}_2\text{O}$  (condiciones de foto-reformado) y se mejora en presencia de cocatalizador de Pt. El efecto beneficioso de los depósitos de Pt sobre la velocidad de reacción se puede atribuir al aumento de la separación de pares de electrones y huecos y a la promoción de las semirreacciones catódicas limitantes de la velocidad, a saber, reducción de  $\text{O}_2$  en la fotooxidación del glicerol y evolución de  $\text{H}_2$  en el fotoreformado del glicerol. (Panagiotopoulou, Karamerou and Kondarides, 2013).

Otra vía de fotooxidación del glicerol es mediante la utilización de un catalizador distinto al  $\text{TiO}_2$ , la arcilla con pilares de hierro (Fe-PILC) es una buena alternativa, Mendoza et al. menciona que al formar pilares entre las capas de arcilla aumenta el área superficial y el volumen de los poros, lo cual da como resultado, la mejora de la selectividad de la fotooxidación del glicerol. (Mendoza *et al.*, 2020).



# **Capítulo 3 Métodos y materiales**

## Capítulo 3

### Métodos y materiales

El presente capítulo pretende informar sobre los materiales ocupados para la realización de las membranas y la reacción Fenton, así como los métodos utilizados en la presente investigación.

#### 3.1 Reactivos y materiales

##### Reactivos

- Membrana de polipropileno 3M
- Ácido acrílico Sigma-Aldrich
- Benzofenona Sigma-Aldrich
- Hidróxido de sodio Sigma-Aldrich
- Glicerol Sigma-Aldrich
- Acetona Sigma-Aldrich
- Sulfato ferroso heptahidratado Sigma-Aldrich

Nota: Todos los reactivos se utilizan sin purificación

##### Materiales

- Parrilla eléctrica
- Fotoreactor
- Luz UV de 254 nm

## 3.2 Métodos

### 3.2.1 Síntesis de membranas PP-AA

Se realiza una solución de benzofenona al 5% peso/ volumen en acetona y una solución de ácido acrílico al 30% volumen/ volumen en agua. Se procede a pesar las membranas antes de ser injertadas en la balanza analítica. Primero se coloca cada una de las membranas en solución de benzofenona durante cinco minutos en agitación, posteriormente se coloca sobre una placa de vidrio en donde se le colocan unas gotas de solución de ácido acrílico, la membrana es transferida a dos placas de acetato y se introduce al fotoreactor por cinco minutos. Después de ese tiempo se enjugan en agua a 40°C con agitación y se transfieren a una solución de acetona para secarlos durante cinco minutos y se seca a vacío hasta obtener peso constante. Este proceso se puede resumir en la figura 3.1.

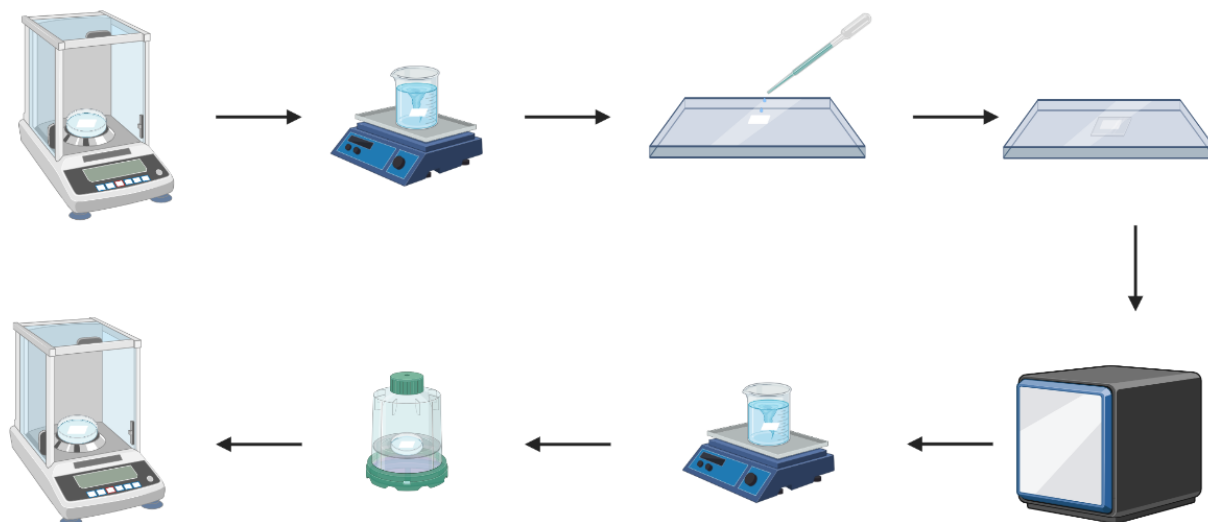
Finalmente se obtiene el grado de injerto mediante la siguiente fórmula:

$$\text{grado de injerto} = \frac{P.F. - P.I.}{P.I.} \times 100$$

*Ecuación 3.1 Grado de injerto.*

*P.F. = Peso Final de la membrana con el injerto*

*P.I. = Peso Inicial de la membrana*

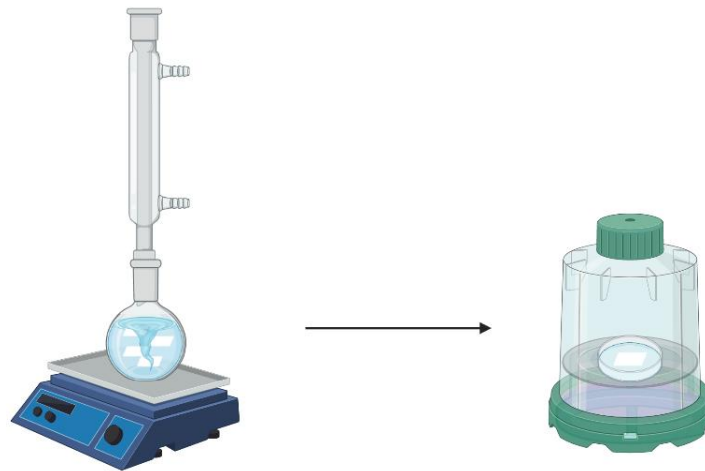


Created in BioRender.com 

Figura 3.1 Síntesis de membranas PP-AA.

### 3.2.2 Obtención de membranas PP-AcO<sup>-</sup>Na<sup>+</sup>

Se prepara una solución de hidróxido de sodio al 20% peso/ volumen en agua, se adiciona las membranas PP-AA y se colocan a temperatura reflujo con agitación constante durante 30 minutos. Pasado este tiempo las membranas se secan al vacío hasta alcanzar peso constante. Este proceso se puede resumir en la Figura 3.2.

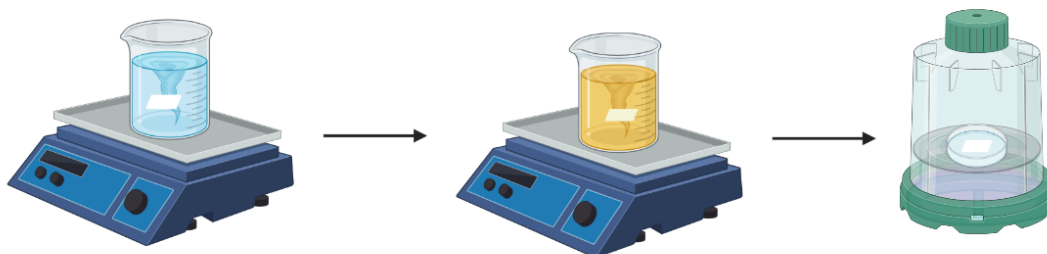


Created in BioRender.com 

Figura 3.2 Obtención de membranas  $PP-AcO^-Na^+$ .

### 3.2.3 Obtención de membrana $PP-AcO^-Na^+-Fe$

Se prepara una solución 0.2 M de  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$  en 10 mililitros, posteriormente se colocan de membrana en membrana las membranas de  $PP-AcO^-Na^+$ , se deja reaccionar durante cinco minutos cada una. Finalmente, pasado este tiempo se secan al vacío hasta obtener un peso constante. Este proceso se puede resumir en la figura 3.3.



Created in BioRender.com 

Figura 3.3 Obtención de membranas  $PP-AcO^-Na^+-Fe$

### 3.2.4 Reacción Fenton con glicerol

En un reactor acondicionado con una lámpara de luz UV de una longitud de onda 254 nm (figura 3.4) se adicionó 100 mililitros de una solución .1 M de glicerol, se coloca las membranas PP-AA-Fe para reaccionar durante seis horas, manteniendo una temperatura de reacción de  $25 \pm 1^{\circ}\text{C}$ . Realizando muestreo al inicio de la reacción y después de cada dos horas teniendo un total de cuatro muestras.

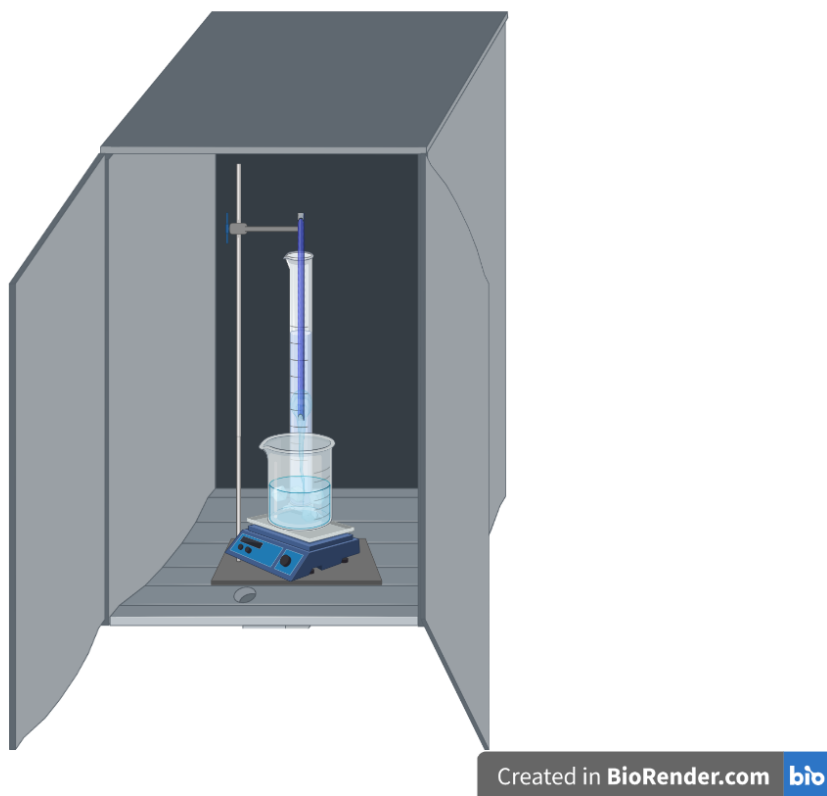


Figura 3.4 Reacción Fenton con glicerol.

# **Capítulo 4 Resultados y discusión**

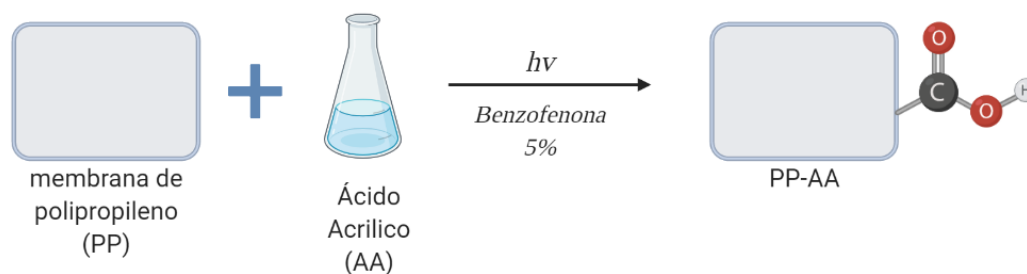
## Capítulo 4

### Resultados y discusión

En el presente capítulo se pretende dar a conocer los resultados obtenidos del catalizador de Fenton soportado en membrana modificada y su preliminar aplicación en la oxidación de glicerol.

#### 4.1 Síntesis de membranas PP-AA

Se sintetizaron 20 membranas de polipropileno modificado con ácido acrílico, a través de una reacción de polimerización por injerto como se muestra en la figura 4.1 usando como energía la radiación ultravioleta a una longitud de onda de 366 nanómetros obteniendo un grado de injerto del 50% al 120 %, este grado de injerto se obtiene de la ecuación 3.1, donde se resta el peso inicial de la membrana al peso final de la misma; todo esto entre el peso inicial de la membrana y multiplicado por 100.



Created in BioRender.com

Figura 4.1 Procedimiento de síntesis de membranas PP-AA.

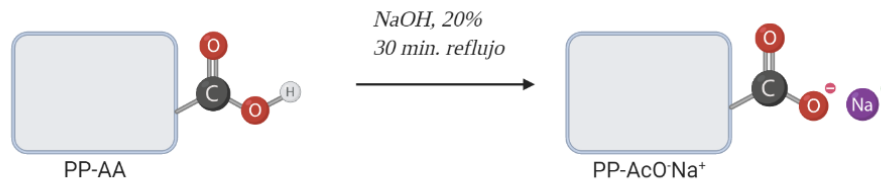


La variación en el porcentaje de injerto lo hemos atribuido a las condiciones de operación tales como: la condición de los reactivos, la concentración, el manejo del material y al tiempo de exposición. Es importante mencionar que el grado de injerto se puede ver afectado al cambiar de longitud de onda, en este caso cuando usamos la longitud de onda de 300 nanómetros el grado de injerto, disminuiría del 50%, por lo que se decidió trabajar con la longitud de onda de 366 nanómetros ya que era importante asegurar la modificación del polipropileno que es inerte, hidrofóbico y muy estable y por lo tanto poco reactivo, razón para llevar a cabo el injerto de grupos polares provenientes del ácido acrílico, los cuales cambian la reactividad del polipropileno debido que PP-AA es un material hidrofílico y altamente reactivo por la presencia de los grupos carbonilo e hidroxilo.

Después de secar al vacío las membranas obtenidas se observan con mayor volumen y rigidez disminuyendo su maleabilidad, teniendo una apariencia rugosa en lugar de lisa como inicialmente está presente en las membranas de polipropileno.

#### **4.2 Obtención de membranas PP-AcO<sup>-</sup>Na<sup>+</sup>**

La reacción se llevó a cabo en lotes de 10 membranas a reflujo en 100 mililitros de la solución de NaOH al 20% peso durante 30 minutos a temperatura de reflujo y agitación evitando así que las membranas se peguen entre ellas y obteniendo membranas más uniformes, este proceso se sintetiza en la figura 4.2. Al terminar la reacción con NaOH, se aprecia que las membranas se tornan transparentes al sacarlas del matraz en donde se colocaron, posteriormente, al ser secadas al vacío para obtener un peso constante, las membranas regresan a su color blanco original, pero con una mayor rigidez.



Created in **BioRender.com** 

Figura 4.2 Procedimiento de obtención de membranas PP-AcO<sup>-</sup>Na<sup>+</sup>.

### 4.3 Obtención de membrana PP-AcO<sup>-</sup>Na<sup>+</sup>-Fe

Se decidió iniciar con una concentración alta de FeSO<sub>4</sub> por lo que se preparó una solución de concentración 0.2 M en 10 mililitros, los cálculos se realizaron de la siguiente manera:

$$\begin{aligned}
 0.2M(0.01l) &= 0.002 \text{ mol } FeSO_4 \cdot 7H_2O \\
 PM_{FeSO_4 \cdot 7H_2O} &= 278 \text{ gr/mol} \\
 0.002 \text{ mol}(278 \text{ gr/mol}) &= \\
 0.0556 \text{ gr. por cada 10 mililitros}
 \end{aligned}$$

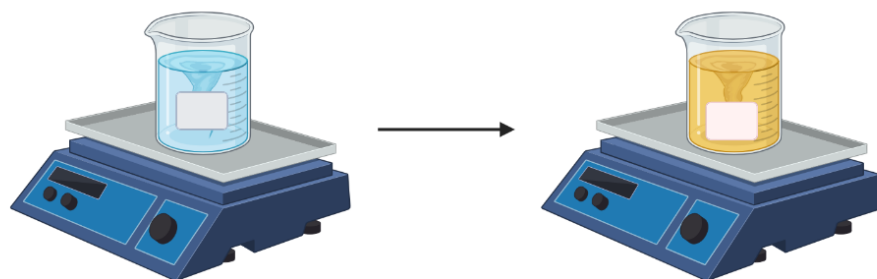
La solución de FeSO<sub>4</sub> (azul translúcida), se hizo reaccionar con cinco membranas de MPP- AcO<sup>-</sup>Na<sup>+</sup>, con el mismo grado de injerto (< 70%), observando un cambio en la coloración azul translúcida como se muestra en la imagen 4.1, al ir colocando cada una de las membranas, tornándose a una tonalidad amarilla ámbar como se muestra en la imagen 4.2, esto indicaba un cambio en el estado de oxidación del hierro, por lo tanto una interacción entre los grupos funcionales y el ion metálico, este cambio se sintetiza en la figura 4.3.



Imagen 4.1 Solución de  $\text{FeSO}_4$ .



Imagen 4.2 Solución de  $\text{FeSO}_4$  después de ser utilizada.



Created in BioRender.com 

Figura 4.3 Cambio de color en la solución  $\text{Fe}^{2+}$  a  $\text{Fe}^{3+}$ .

Posteriormente las membranas fueron colocadas una por una en un vidrio como se muestra en la imagen 4.3 para ser secadas al vacío y lograr un peso constante en cada una de las membranas.



*Imagen 4.3 Membrana MPP-AA-Fe.*

Las membranas modificadas MPP-AcO-Na<sup>+</sup> presentaron una coloración amarilla a partir de los primeros dos minutos de estar en contacto con la solución de FeSO<sub>4</sub>, manteniéndose así hasta el término de la reacción. Es importante mencionar que después del secado al vacío continúa con el color amarillo lo que nos indica la presencia del Fe<sup>3+</sup> en la superficie del propileno funcionalizado.



*Imagen 4.4 Membrana MPP-AA-Fe\_1.*



*Imagen 4.5 Membrana MPP+AA+Fe\_2.*



*Imagen 4.6 Membrana MPP+AA+Fe\_3.*

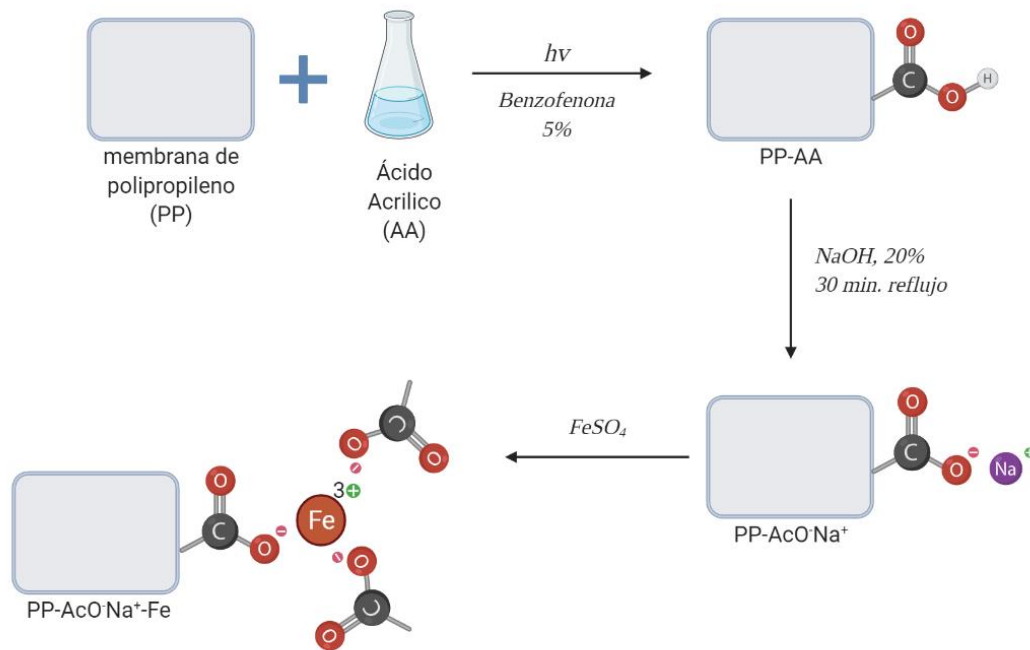


*Imagen 4.7 Membrana MPP+AA+Fe\_4.*



Imagen 4.8 Membrana MPP+AA+Fe\_5.

Todo el procedimiento se puede sintetizar como en la figura 4.4 para un mayor entendimiento general de la obtención de las membranas.



Created in BioRender.com

Figura 4.4 Proceso de obtención de membranas con reactivo Fenton.

Se realizó una prueba preliminar de la reacción de foto-Fenton, donde se colocó el reactivo Fenton heterogeneizado en una probeta previamente llenado con 100 mililitros de glicerol al 0.1 molar, durante cuatro horas para saber si la reacción se efectúa exitosamente con el catalizador heterogeneizado, los resultados están pendientes, esperando que sea positiva.

# Capítulo 5 Conclusiones



## Capítulo 5

### Conclusiones

Se logró observar que las membranas de polipropileno fueron correctamente modificadas injertando ácido acrílico para posteriormente hacerla reaccionar con hidróxido de sodio, obteniendo el acrilato correspondiente, el cual mejora el soporte de los iones hierro, logrando la heterogeneización del reactivo Fenton.

Al realizar la reacción del glicerol, preliminarmente mostró potencial para su aplicación en la degradación del glicerol, aprovechando las ventajas que se tienen al heterogeneizar un catalizador, tales como su fácil recuperación del catalizador con la posibilidad de volver a utilizarlo, además, se tiene mayor superficie de contacto.

## TABLA DE ILUSTRACIONES

Ecuación 2.1 Reacción Fenton 1.....	12
Ecuación 2.2 Reacción de Fenton 2.....	12
Ecuación 2.3 Reacción foto-Fenton 1 .....	14
Ecuación 2.4 Reacción foto-Fenton 2 .....	14
Ecuación 3.1 Grado de injerto.....	59
Figura 2.1 Vía propuesta para la oxidación de Fenton de BPA.....	18
Figura 2.2 Estructura del polipropileno.....	20
Figura 2.3 Estructura de isotáctico (A), sindiotáctico (B) y atáctico (C).....	21
Figura 2.4 Pasos de preparación de la membrana de PP microporosa por el método TIPS. ....	23
Figura 2.5 Pasos de preparación de la membrana de PP microporosa por el método estiramiento}.....	23
Figura 2.6 Estructura de 12 acrilatos optimizada(Meza-González, Gómez-Espinosa and Cortés-Guzmán, 2020).....	31
Figura 2.7 Tiras de ensayo colorimétricas de $Zn_2\text{-XO}$ (25 $\mu\text{M}$ ) sumergidas en soluciones acuosas tamponada (20 mM, MOPS a pH = 7,4) de varios dicarboxilatos (250 $\mu\text{M}$ ) (parte inferior). 1, solo sensor, I = tartrato, II = malato, III = oxalato, IV = malonato, V = succinato, VI = aspartato, VII = maleato, VIII = fumarato y IX = citrato).(Martínez-Zepeda et al., 2021). ....	33
Figura 2.8 Imágenes SEM y análisis EDS de (A) membranas no modificadas que soportan aglomerados de grupos de plata, (B) membranas modificadas que soportan nanopartículas de plata. (Mendieta-Jiménez et al., 2018). ....	34
Figura 2.9 Inmovilización de un metal (ligado) ((L) M) mediante unión covalente de un agente de unión (AU) con el grupo pendiente (GP) de un polímero.....	37
Figura 2.10 síntesis del estireno.....	39
Figura 2.11 Membranas catalíticamente pasivas (A) y catalíticamente activas: homogéneas (B), heterogéneas (C) y homogéneas con aditivo (mostradas como elipses) (D).....	44
Figura 2.12 Encapsulación de catalizador.....	45
Figura 2.13 Estructura del glicerol.....	46
Figura 2.14 Calidades de glicerol.....	47
Figura 2.15 Derivados del glicerol.....	49
Figura 2.16 Usos del glicerol.....	50
Figura 2.17 Proceso fotocatalítico heterogéneo.....	54
Figura 3.1 Síntesis de membranas PP-AA.....	60
Figura 3.2 Obtención de membranas PP-AcO <sup>-</sup> Na <sup>+</sup> . ....	61
Figura 3.3 Obtención de membranas PP-AcO <sup>-</sup> Na <sup>+</sup> -Fe .....	61
Figura 3.4 Reacción Fenton con glicerol.....	62
Figura 4.1 Procedimiento de síntesis de membranas PP-AA.....	64

Figura 4.2 Procedimiento de obtención de membranas PP-AcO <sup>-</sup> Na <sup>+</sup> . .....	66
Figura 4.3 Cambio de color en la solución Fe <sup>2+</sup> a Fe <sup>3+</sup> .: .....	67
Figura 4.4 Proceso de obtención de membranas con reactivo Fenton. ....	70
Imagen 4.1 Solución de FeSO <sub>4</sub> . .....	67
Imagen 4.2 Solución de FeSO <sub>4</sub> después de ser utilizada.....	67
Imagen 4.3 Membrana MPP-AA-Fe. ....	68
Imagen 4.4 Membrana MPP-AA-Fe_1. ....	68
Imagen 4.5 Membrana MPP+AA+Fe_2. ....	69
Imagen 4.6 Membrana MPP+AA+Fe_3. ....	69
Imagen 4.7 Membrana MPP+AA+Fe_4. ....	69
Imagen 4.8 Membrana MPP+AA+Fe_5. ....	70
Tabla 2.1 Parámetros de calidad del agua cruda residual con membrana de PP modificada y sin modificar.(Palacios-Jaimes et al., 2012). ....	35

## REFERENCIAS

- Ardi, M. S., Aroua, M. K. and Hashim, N. A. (2015) 'Progress, prospect and challenges in glycerol purification process: A review', *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. doi: 10.1016/j.rser.2014.10.091.
- Bhattacharya, A. and Ray, P. (2008) 'Basic Features and Techniques', in *Polymer Grafting and Crosslinking*. doi: 10.1002/9780470414811.ch2.
- Cleveland, V., Bingham, J. P. and Kan, E. (2014) 'Heterogeneous Fenton degradation of bisphenol A by carbon nanotube-supported Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>', *Separation and Purification Technology*, 133. doi: 10.1016/j.seppur.2014.06.061.
- Dioos, B. M. L., Vankelecom, I. F. J. and Jacobs, P. A. (2006) 'Aspects of immobilisation of catalysts on polymeric supports', *Advanced Synthesis and Catalysis*. doi: 10.1002/adsc.200606202.
- Dong, Y., Wang, P. and Li, B. (2019) 'Fe complex immobilized on waste polypropylene fibers for fast degradation of Reactive Red 195 via enhanced activation of persulfate under LED visible irradiation', *Journal of Cleaner Production*, 208. doi: 10.1016/j.jclepro.2018.10.211.
- Farrukh, S., Hussain, A. and Iqbal, N. (2014) 'Fabrication and characterization of microfiltration blended membranes', *Desalination and Water Treatment*, 52(10–12). doi: 10.1080/19443994.2013.792013.
- Gu, J. S. *et al.* (2009) 'Chain-length dependence of the antifouling characteristics of the glycopolymer-modified polypropylene membrane in an SMBR', *Journal of Membrane Science*, 326(1). doi: 10.1016/j.memsci.2008.09.043.
- Hashimoto, K., Irie, H. and Fujishima, A. (2007) 'TiO<sub>2</sub> Photocatalysis: A Historical Overview and Future Prospects', *Association of Asia Pacific Physical Societies Bulletin*, 17(6), pp. 12–29.

Hernández-Aguirre, O. A. *et al.* (2016) 'Surface Modification of Polypropylene Membrane Using Biopolymers with Potential Applications for Metal Ion Removal', *Journal of Chemistry*, 2016. doi: 10.1155/2016/2742013.

Himma, N. F. *et al.* (2016) 'Advances in preparation, modification, and application of polypropylene membrane', *Journal of Polymer Engineering*. doi: 10.1515/polyeng-2015-0112.

Kang, M. S., Chun, B. and Kim, S. S. (2001) 'Surface modification of polypropylene membrane by low-temperature plasma treatment', *Journal of Applied Polymer Science*, 81(6). doi: 10.1002/app.1585.

Katryniok, B. *et al.* (2011) 'Selective catalytic oxidation of glycerol: Perspectives for high value chemicals', *Green Chemistry*, 13(8). doi: 10.1039/c1gc15320j.

Kenar, J. A. (2007) 'Glycerol as a platform chemical: Sweet opportunities on the horizon?', *Lipid Technology*, 19(11). doi: 10.1002/lite.200700079.

Kumar, S. M. (2011) 'Degradation and mineralization of organic contaminants by Fenton and photo-Fenton processes: Review of mechanisms and effects of organic and inorganic additives', *Research Journal of Chemistry and Environment*, 15(2).

Lan, H. *et al.* (2015) 'Heterogeneous photo-Fenton degradation of acid red B over Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> supported on activated carbon fiber', *Journal of Hazardous Materials*, 285. doi: 10.1016/j.jhazmat.2014.10.057.

Leadbeater, N. E. and Marco, M. (2002) 'Preparation of polymer-supported ligands and metal complexes for use in catalysis', *Chemical Reviews*, 102(10). doi: 10.1021/cr010361c.

Macquarrie, D. (2010) 'Fine Chemicals Synthesis Through Heterogenized Catalysts: Scopes, Challenges and Needs', in. doi: 10.1007/978-90-481-3696-4\_1.

Martínez-Zepeda, D. L. *et al.* (2021) 'Efficient naked eye sensing of tartrate/malate based on a Zn-Xylenol orange complex in water and membrane-based test strips', *Dyes and Pigments*, 188. doi: 10.1016/j.dyepig.2021.109239.

Matsuyama, H. *et al.* (2003) 'Preparation of polyethylene hollow fiber membrane via thermally induced phase separation', *Journal of Membrane Science*, 223(1–2). doi: 10.1016/S0376-7388(03)00314-4.

Mei, L., Zhang, D. and Wang, Q. (2002) 'Morphology structure study of polypropylene hollow fiber membrane made by the blend-spinning and cold-stretching method', *Journal of Applied Polymer Science*, 84(7). doi: 10.1002/app.10280.

Mendieta-Jiménez, A. L. *et al.* (2018) 'Design of growing points for silver nanoparticles on polypropylene membranes', *Chemical Physics Letters*, 693. doi: 10.1016/j.cplett.2018.01.013.

Mendoza, A. *et al.* (2020) 'Selective production of dihydroxyacetone and glyceraldehyde by photo-assisted oxidation of glycerol', *Catalysis Today*, 358. doi: 10.1016/j.cattod.2019.09.035.

Ménesi, J. *et al.* (2008) 'Photocatalytic oxidation of organic pollutants on titania-clay composites', *Chemosphere*, 70(3). doi: 10.1016/j.chemosphere.2007.06.049.

Meza-González, B., Gómez-Espinosa, R. M. and Cortés-Guzmán, F. (2020) 'Computational modeling of metal ions removal by a modified polypropylene membrane', *Chemical Physics Letters*, 749. doi: 10.1016/j.cplett.2020.137452.

Nogueira, R. F. P. *et al.* (2007) 'Fundamentos e aplicações ambientais dos processos fenton e foto-fenton', *Química Nova*, 30(2). doi: 10.1590/s0100-40422007000200030.

Okahata, Y., Ariga, K. and Seki, T. (1985) 'Capsule membrane-supported phase-transfer catalysts', *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, (13). doi: 10.1039/c39850000920.

Palacios-Jaimes, M. L. *et al.* (2012) 'Surface modification of polypropylene membrane by acrylate epoxidized soybean oil to be used in water treatment', *Journal of Applied Polymer Science*, 124(SUPPL. 1). doi: 10.1002/app.35269.

Panagiotopoulou, P., Karamerou, E. E. and Kondarides, D. I. (2013) 'Kinetics and mechanism of glycerol photo-oxidation and photo-reforming reactions in aqueous TiO<sub>2</sub> and Pt/TiO<sub>2</sub> suspensions', *Catalysis Today*, 209. doi: 10.1016/j.cattod.2012.09.029.

Pignatello, J. J., Oliveros, E. and Mackay, A. (2006) 'Advanced oxidation processes for organic contaminant destruction based on the fenton reaction and related chemistry', *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*. doi: 10.1080/10643380500326564.

Posada-Duque, J. A. and Cardona-Alzate, C. A. (2010) 'Validation of glycerin refining obtained as a by-product of biodiesel production', *Ingenieria y Universidad*, 14(1).

Reddy, P. A. K. *et al.* (2016) 'Recent advances in photocatalytic treatment of pollutants in aqueous media', *Environment International*. doi: 10.1016/j.envint.2016.02.012.

Rubio-Clemente, A., Chica, E. L. and Peñuela, G. A. (1970) 'Aplicación del proceso Fenton en el tratamiento de aguas residuales de origen petroquímico', *INGENIERÍA Y COMPETITIVIDAD*, 16(2). doi: 10.25100/iyc.v16i2.3696.

Sadeghi, F., Aiji, A. and Carreau, P. J. (2005) 'Study of polypropylene morphology obtained from blown and cast film processes: Initial morphology requirements for making porous membrane by stretching', *Journal of Plastic Film and Sheeting*, 21(3). doi: 10.1177/8756087905057085.

Saffar, A., Carreau, P. J., Aiji, A., *et al.* (2014) 'Development of polypropylene microporous hydrophilic membranes by blending with PP-g-MA and PP-g-AA', *Journal of Membrane Science*, 462. doi: 10.1016/j.memsci.2014.03.024.

Saffar, A., Carreau, P. J., Kamal, M. R., *et al.* (2014) 'Hydrophilic modification of polypropylene microporous membranes by grafting TiO<sub>2</sub> nanoparticles with acrylic acid groups on the surface', *Polymer*, 55(23). doi: 10.1016/j.polymer.2014.09.069.

Sherrington, D. C. (1998) 'Preparation, structure and morphology of polymer supports', *Chemical Communications*, (21). doi: 10.1039/a803757d.

Vasant Kumar, R. and Coto, M. (2018) 'Visible-Light-Active Photocatalysis: Nanostructured Catalyst Design, Mechanisms, and Applications', in *Visible Light-Active Photocatalysis*. doi: 10.1002/9783527808175.ch18.

Zhang, C. H. *et al.* (2008) 'Preparation and characterization of hydrophilic modification of polypropylene non-woven fabric by dip-coating PVA (polyvinyl alcohol)', *Separation and Purification Technology*, 61(3). doi: 10.1016/j.seppur.2007.10.019.

Zhou, C. H., Beltramini, J. N. and Lu, G. Q. (2008) 'Chemoselective catalytic conversion of glycerol as a biorenewable source to valuable commodity chemicals', *Chemical Society Reviews*, 37(3). doi: 10.1039/b707343g.