



**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MÉXICO**

---

---

**FACULTAD DE QUIMICA**

**“ESTUDIO DE LA INFLUENCIA DE LA CONCENTRACIÓN Y TIEMPO DE  
REACCIÓN EN PLASTIFICACIÓN Y BIODEGRADACIÓN DE POLIPROPILENO  
MODIFICADO CON UN ACEITE DE SOYA”**

**TESIS**

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:**

**INGENIERO QUIMICO**

**PRESENTA:**

**DAVID ALEJANDRO GONZALEZ MARTINEZ**

**ASESOR ACADÉMICO:**

**DRA. ROSA MARÍA GÓMEZ ESPINOSA**

**ASESOR EXTERNO:**

**DRA. MARTHA LILIANA PALACIOS JAIMES**



**TOLUCA, EDO. DE MÉXICO**

**2014**



**UAEM** | Universidad Autónoma del Estado de México

3er. Oficio E.P./343/2014  
23 de mayo de 2014

P. I.Q. DAVID ALEJANDRO GONZÁLEZ MARTÍNEZ  
FACULTAD DE QUÍMICA,-UAEM  
P R E S E N T E

La Dirección de la Facultad de Química de la UAEM, comunica a Usted que el Jurado de su Evaluación Profesional, en la modalidad TESIS, estará formado por:

Dr. JAIME FLORES ESTRADA  
PRESIDENTE

M. en E. Q. MACARIO MORALES  
RODRÍGUEZ  
VOCAL

Dra. ROSA MARÍA GÓMEZ ESPINOSA  
SECRETARIO

Dra. RUBÍ ROMERO ROMERO  
SUPLENTE

Sin más por el momento le envío un respetuoso saludo.

ATENTAMENTE  
PATRIA, CIENCIA Y TRABAJO  
"2014, 70 Aniversario de la Autonomía ICLA-UAEM"

M. en A. P. GUADALUPE OFELIA SANTAMARÍA GONZÁLEZ  
DIRECTORA



C.c.p. Archivo

[www.uaemex.mx](http://www.uaemex.mx)

Facultad de Química • Paseo Colón Esq. Paseo Tollocan • Toluca Estado de México  
Tel. y Fax: 217-5109 y 217-3890 • [fquim@uaemex.mx](mailto:fquim@uaemex.mx)

El presente trabajo fue desarrollado gracias al esfuerzo de la Secretaria de Investigación y Estudios Avanzados de la UAEM (SI y EA UAEM), mediante el apoyo económico recibido al proyecto: 3425/2013.

## **AGRADECIMIENTOS**

*A mis padres que gracias a ellos estoy cumpliendo uno de mis sueños que es convertirme en profesionalista, gracias por todo su apoyo incondicional, no me alcanzaría la vida para agradecerles lo que han hecho por mí.*

*A mis hermanas Adriana, Yadira y Ana que siempre han confiado en mí y han estado a mi lado en cada etapa de mi vida.*

*A Lourdes por estar a mi lado en estos momentos de mi vida, por siempre creer en mí y ayudarme en todo momento. Eres un gran apoyo para mi Gracias!!*

*A mi directora de tesis Rosa María Gómez Espinosa por su amabilidad y paciencia para compartir sus conocimientos, que siempre fue mi guía y apoyo durante este proceso.*

*A mis amigos, por su confianza, cariño y apoyo.*

# INDICE

## OBJETIVOS

## RESUMEN

## INTRODUCCION

### CAPITULO 1. POLIMEROS

1.1) POLIPROPILENO	18
1.2) POLÍMEROS UTILIZADOS PARA PREPARAR MEMBRANAS POLIMÉRICAS	21
1.3) TIPOS DE POLIMERIZACIÓN	22
1.3.1) POLIMERIZACIÓN POR ETAPAS	22
1.3.2) POLIMERIZACIÓN EN CADENA	23
1.4) FUNCIONALIZACION DE POLIMEROS	25
1.5) PLASTIFICANTES	25
1.5.1) PROCESO DE EXTRUSION	27

### CAPITULO 2. MEMBRANAS

2.1) CLASIFICACIÓN DE MEMBRANAS	28
2.2) MEMBRANAS INORGÁNICAS	30
2.3) MEMBRANAS POLIMÉRICAS	30
2.3.1) MÉTODOS DE PREPARACIÓN DE MEMBRANAS POLIMÉRICAS	31
2.3.2) MODIFICACIÓN DE LAS MEMBRANAS POLIMÉRICAS	32

### CAPITULO 3. ACEITE DE SOYA

3.1) TRIGLICÉRIDOS	33
3.1.1) REACCIONES QUÍMICAS DE LOS TRIGLICÉRIDOS	33
3.2) ACEITE DE SOYA	34
3.2.1) POLIMERIZACIÓN DEL ACEITE DE SOYA	35
3.3) ACEITE DE SOYA EPOXIDADO Y ACRILATADO	37

### CAPITULO 4. DEGRADACION POLIMERICA

4.1) MICROORGANISMOS	39
4.2) BACTERIAS	40
4.2.1) BACILLUOUS CEREUS	41

4.2.2) PSEUDOMONAS SPP	42
4.3) HONGOS	43
4.3.1) ASPERGILUS NIGER	44
4.3.2) RHIZOPUS STOLONIFER	45
4.4) BIODEGRADABILIDAD DE POLÍMEROS	46
4.4.1) MECANISMOS DE BIODEGRADACIÓN	46
<b>CAPITULO 5. TECNICAS DE CARACTERIZACION</b>	
5.1) ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL (TFIR-ATR)	50
5.2) MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (MEB)	50
5.3) DIFRACCIÓN DE RAYOS X DE POLVOS	51
5.4) ANGULO DE CONTACTO	51
<b>CAPITULO 6. METODOLOGIA</b>	
6.1) REACTIVOS	55
6.2) MATERIALES Y EQUIPO	56
6.3) PARTE EXPERIMENTAL	60
<b>CAPITULO 7. RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b>	
7.1) SÍNTESIS. REACCIÓN DE POLIMERIZACIÓN DE INJERTO	68
7.2) DEPENDENCIA DE LA CONCENTRACIÓN DEL MONÓMERO ASEA	69
7.3) DEPENDENCIA DEL TIEMPO DE RADIACIÓN UV	78
7.4) PRUEBA DE BIODEGRADACIÓN DE MEMBRANAS MODIFICADAS	80
7.5) CARACTERIZACION POR DIFRACCION DE RAYOS X DE POLVOS	83
7.6) CARACTERIZACION POR MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO	85
7.7) DETERMINACION DEL ASPECTO HIDROFILICO	87
7.8) CARACTERIZACIÓN TF-IR-ATR	88
<b>CONCLUSIONES</b>	97
<b>BIBLIOGRAFÍA</b>	99

## INDICE DE TABLAS

Tabla 3.1 Estructuras y puntos de fusión de algunos ácidos grasos comunes	33
Tabla 4.1 Factores de crecimiento de <i>Bacillus cereus</i> (células vegetativas).	41
Tabla 4.2 Literatura de trabajos de biodegradación de polipropileno y sus mezclas	48
Tabla 6.1 Características de los reactivos utilizados durante el experimento	55
Tabla 6.2 Características de los disolventes utilizados en el trabajo	56
Tabla 6.3 Propiedades del medio de cultivo de los microorganismos	57
Tabla 6.4 Características de los equipos utilizados durante el experimento	58
Tabla 6.5 Cantidades iniciales de ASEA/DMF en la prueba de polimerización por injerto	60
Tabla 6.6 Composición del cultivo de sales, en la prueba de biodegradación	64
Tabla 6.7 Identificación de las muestras para las pruebas de biodegradación	66
Tabla 7.1 Peso de membrana de PP antes de modificar.	69
Tabla 7.2 Peso de membrana de PP modificada con 2 horas de radiación UV	70
Tabla 7.3 Peso de membrana de PP antes de modificar.	72
Tabla 7.4 Peso de membrana de PP modificada con 4 horas de radiación UV	73
Tabla 7.5 Peso de membrana de PP antes de modificar.	74
Tabla 7.6 Peso de membrana de PP modificada con 6 horas de radiación UV	75
Tabla 7.7 Peso de membrana de PP antes de modificar	76
Tabla 7.8 Peso de MPP modificada con 8 horas de radiación UV	77
Tabla 7.9 Pérdida de peso de las MPP modificadas y sin modificar después de la biodegradación.	80
Tabla 7.10 Comparación de % de peso perdido en las MPP modificadas	82
Tabla 7.11 Interpretación del espectro TF-IR de PP sin modificar	89
Tabla 7.12 Interpretación del espectro TF-IR de membrana modificada con ASEA	91
Tabla 7.13. Identificación del tipo de bacteria/hongo utilizado en las membranas modificadas y sin modificar.	93

## INDICE DE FIGURAS

Figura 1.1 Estructura de los polímeros. A, lineales; B, ramificados; C, entrecruzados	16
Figura 1.2 Consumo de PP (kg/per capita) desde el año 1990 y su proyección al año 2015.	19
Figura 1.3 Estructura del polipropileno.	19
Figura 1.4 Configuración de las cadenas en su conformación <i>trans</i> -planar y su proyección Fischer.	20
Figura 1.5 Estructura semicristalina según modelo <i>fringed micelle</i> .	21
Figura 2.1 Clasificación de las membranas en función de su naturaleza	28
Figura 2.2 Clasificación de las membranas en función de su estructura	29
Figura 2.3 Clasificación de las membranas en función del tipo de transporte que realizan.	30
Figura 2.4 Diferentes tipos de poros de membranas simétricas o asimétricas.	31
Figura 2.5 Métodos de preparación de membranas poliméricas	32
Figura 3.1 Estructura general de un aceite natural	34
Figura 3.2 Rutas para injertar grupos polimerizables a los aceites naturales	36
Figura 3.3 Aceite de soya acrilatado – epoxidado	37
Figura 6.1. Esquema de trabajo (desarrollo experimental)	54
Figura 6.2 Parte I de prueba de polimerización por injerto	61
Figura 6.3 Parte II de prueba de polimerización por injerto	62
Figura 6.4 Parte III de prueba de polimerización por injerto	63
Figura 6.5 Parte I, prueba de biodegradación	65
Figura 6.6 Parte II, prueba de biodegradación	67
Figura 7.1 Mecanismo de reacción de Polimerización por injerto de ASEA sobre PP.	68
Figura 7.2 Dependencia de la concentración en el % Dg con 2 h de radiación UV	72
Figura 7.3 Dependencia de la concentración en el % Dg con 4 h de radiación UV	74
Figura 7.4 Dependencia de la concentración en el % Dg con 6 h de radiación UV	76
Figura 7.5 Dependencia de la concentración en el % Dg con 8 h de radiación UV	78
Figura 7.6 Dependencia de tiempo de reacción en el % Dg, [%Dg $f(t_{rad})$ ]	79



Figura 7.7 %B <sub>dg</sub> de las membranas modificadas y sin modificar después de la biodegradación	81
Figura 7.8. Difracción rayos X de membrana modificada y no modificada	84
Figura 7.9 Difracción rayos X de membrana modificada a diferentes tiempos de radiación	85
Figura 7.10 MEB de PP sin modificar.	86
Figura 7.11 MEB de MPP/ASEA al 30% w/w.	86
Figura 7.12 MEB de MPP/ASEA al 70% w/w.	87
Figura 7.13 Espectro infrarrojo de membrana de polipropileno virgen	
Figura 7.14 Comparación de los TF-IR de las membranas de PP modificadas a diferentes concentraciones.	90
Figura 7.15 Comparación de los TF-IR de las membranas sin modificar después de 60 días de exposición.	94
Figura 7.16 Comparación de los TF-IR de las membranas modificadas Biodegradadas después de 60 días de exposición	95

## OBJETIVOS

- Obtener las condiciones óptimas en la modificación de membranas de polipropileno variando la concentración en peso del Aceite de Soya Epoxidado y Acrilatado; así como el tiempo de reacción en la cámara de luz ultravioleta.
- Evaluar la capacidad de biodegradación de la membrana modificada a la concentración optima resultante mediante el uso de los siguientes microorganismos *Bacillus cereus* y *Pseudomonas SPP*, los hongos *Aspergillus niger* y *Rhizopus stolonifer*

## RESUMEN

En el presente trabajo se determinaron las condiciones de plastificación de membrana de polipropileno (PP) usando Aceite de Soya Epoxidado y Acrilatado (ASEA), llevando a cabo una reacción de polimerización por injerto, entre el radical libre del carbono trisustituido del PP y el grupo acrilato del ASEA en presencia de luz ultravioleta. Los parámetros a evaluar fueron; el grado de injerto variando la concentración del ASEA y tiempo de reacción en la radiación de luz UV. El método de polimerización por injerto consistió en preparar una solución de ASEA en Dimetilformamida (DMF) a diferentes concentraciones y variando los tiempos de radiación. Se obtuvo un rendimiento de 366 % en peso de injerto a una concentración de 70% y un tiempo de radiación de 6 horas, a estas condiciones se observó el máximo grado de injerto. La membrana fue caracterizada utilizando espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier (FT-IR-ATR), Difracción de rayos X de polvos, Microscopía Electrónica de Barrido y Ángulo de Contacto.. Para las pruebas de degradación se analizaron diferentes microorganismos tales como *Bacillus Cereus*, *Pseudomonas*, *Aspergillus Niger* y *Rhizopus*, durante 60 días. Encontrando que el microorganismo *Pseudomona spp* produce el mayor porcentaje de degradación a una concentración de 70% y 6 h de radiación UV.

En el capítulo 1 y 2 se describe las generalidades de los polímeros, los tipos de polimerización que se llevan a cabo, los diferentes iniciadores de la polimerización, se describe las características del polipropileno y sus tipos. Se mencionan las generalidades de las membranas y su clasificación. Se habla de las membranas poliméricas, los métodos de preparación y la modificación de las mismas.

El capítulo 3 detalla el tema de los aceites naturales y sus derivados, las reacciones en las que están involucrados, se habla de las generalidades del Aceite de Soya Epoxidado y Acrilatado, su polimerización y utilidades.

El tema de la degradación polimérica se ve reflejado en el capítulo 4, se describen las generalidades de los microorganismos y su clasificación, las características de las bacterias *Bacilluous cereus* y *Pseudomonas SPP*, los hongos *Aspergilu niger* y

*Rhizopus stolonifer*, los factores que afectan la biodegradación y sus mecanismos. Mientras que en el capítulo 5 se toma el tema de las técnicas de caracterización para el análisis de las pruebas.

Finalmente, en el capítulo 6 y 7 se muestra la metodología, los resultados y análisis arrojados en las pruebas para la determinación de las condiciones de polimerización por injerto de la ASEA en la MPP a diferentes concentraciones en peso y variando los tiempos de radiación UV, y las pruebas preliminares de biodegradación usando los microorganismos *Bacillus cereus* y *Pseudomonas SPP*, los hongos *Aspergillus niger* y *Rhizopus stolonifer*; además de las conclusiones a las que se llegó en el presente trabajo.

## INTRODUCCIÓN

En la actualidad el uso de plásticos provenientes del petróleo ha generado un impacto negativo al ambiente debido a su inherente falta de degradabilidad. El desarrollo de materiales poliméricos sintéticos a base de petróleo (como el polipropileno y polietileno) ha resultado en serios problemas ambientales que se han magnificado debido a que toneladas de plásticos consumidos son designados para descargarse después de su uso y necesitan ser dispuestos de manera segura.

En la fabricación de plásticos el polipropileno (PP) es usado debido a su buena resistencia mecánica, térmica, estabilidad química y bajo costo. En el presente trabajo se estudió la polimerización por injerto de la membrana de polipropileno debido a sus propiedades fisicoquímicas: es ligera, tiene excelentes propiedades mecánicas, y es altamente adaptable a estructuras complejas; sin embargo, su uso está restringido debido a su naturaleza no polar y baja energía superficial. Por esta razón, la superficie de la membrana debe cambiar su carácter hidrofílico a través de la modificación química de las propiedades superficiales de la membrana, antes de su uso.

Las investigaciones de los últimos años, han desarrollado mecanismos de reacción con el fin de modificar la estructura química, principalmente, mediante la epoxidación de las insaturaciones de los triglicéridos de los aceites naturales, y utilizarlos como monómeros en la síntesis de polímeros, materiales compuestos y como modificadores de superficies poliméricas. Los aceites vegetales (AV) son una vía prometedora para producir polímeros degradables debido a su disponibilidad, biodegradabilidad y baja toxicidad en el medio ambiente. Debido a sus dobles enlaces, a los aceites, se les pueden añadir diferentes grupos funcionales que aumenten su reactividad. Para tal efecto, ya se han desarrollado materiales poliméricos a base de aceites naturales, principalmente con el aceite de soya, pero son componentes minoritarios en una matriz polimérica, actuando únicamente como modificadores en el mejoramiento de las propiedades físicas de la matriz principal. Un aspecto importante a destacar, es que hasta la fecha, los materiales

poliméricos que solamente son obtenidos a base de triglicéridos son de bajo peso molecular y materiales de bajo nivel de entrecruzamiento incapaces de ser productos rígidos.

En los últimos años se han descubierto varios sistemas poliméricos basados en AV, tal como el aceite de soya acrilatado epoxidado (ASEA), el cual contiene grupos funcionales polares que aumentan su reactividad.

Nos enfocamos en modificar membranas de PP utilizando ASEA como monómero para producir plásticos que tengan la posibilidad de biodegradarse, cambiando el carácter hidrofóbico del polipropileno por uno hidrofílico, haciéndolo más afín a sustancias polares. La modificación se realiza por una reacción de polimerización por injerto de ASEA sobre una membrana de PP, vía radiación UV; el cuál es un método ecológico, fácil y de bajo costo. El método de polimerización por injerto es muy interesante debido al control de la adhesión de partículas y macromoléculas en las sustancias de la superficie. La polimerización superficial por injerto es uno de los métodos más usados, que incluye radicales, radiación, plasma y UV como iniciadores y es ampliamente reconocida como una técnica potencial para superar la baja energía superficial del PP e incrementar su compatibilidad con polímeros polares [27]. Mediante este método, la hidrofiliidad de las membranas modificadas no alcanza el nivel deseable cuando se logra un bajo nivel de injerto, mientras que con relativamente un alto grado de injerto, los poros de las membranas son usualmente tapadas por las cadenas injertadas. Para ello, es necesario establecer las condiciones óptimas de la saturación de los poros de la membrana para la modificación de un posible plástico.

Los plásticos poliméricos pueden someterse a la degradación física, química y/o biológica debido a la presencia de aire, temperatura, luz, radiación, humedad y/o microorganismos. A menudo los plásticos se seleccionan para aplicaciones con base en su estabilidad a la degradación; sin embargo, esto significa que su degradación será muy lenta, sumándose así al problema de los desperdicios sólidos. Los métodos para reducir la cantidad de desperdicio sólido incluyen el reciclado o la biodegradación. En este contexto, los polímeros

biodegradables pueden ayudar a resolver el problema anterior porque pueden estar hechos para degradarse en un ambiente propicio para la acción de la humedad y los microorganismos. La biodegradación es un método que utiliza microorganismos que pueden atacar la superficie, si la superficie polimérica es hidrofílica es propicia para ser biodegradada.

# CAPITULO 1

## POLIMEROS

### ANTECEDENTES

Los *polímeros* son macromoléculas constituidas por las uniones sucesivas de un gran número de moléculas más pequeñas, las cuales están formadas por estructuras de carbón y por tanto se consideran compuestos orgánicos. Las pequeñas moléculas que se combinan una con otra para formar moléculas poliméricas son denominadas monómeros, y las reacciones por las cuales ellas se combinan son llamadas *polimerizaciones*. Los polímeros pueden clasificarse como: *Lineales*, *ramificados* y *entrecruzados* [1], dependiendo de su estructura molecular. En los polímeros lineales, el monómero que lo origina tiene dos puntos de unión, de modo que la polimerización ocurre en una sola dirección, pero en ambos sentidos, bajo ciertas condiciones de reacción o con cierto tipo de monómeros, los polímeros pueden ser muy diferentes. Los polímeros ramificados, son polímeros que contienen grupos laterales de moléculas de monómero sobresaliendo en varios puntos a lo largo de la cadena polimérica central, y es posible obtenerlos mediante una polimerización por etapas, o por la polimerización por crecimiento de cadena. Cuando las moléculas del polímero están unidas unas con otras en puntos donde terminan, los polímeros son entrecruzados. El entrecruzamiento puede ocurrir durante el proceso de polimerización, si se usan los monómeros apropiados, o por medio de varias reacciones químicas posteriores a la polimerización, como se muestra en la figura 1.1

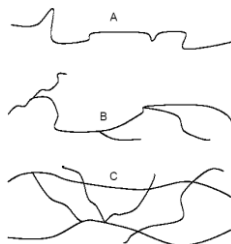


Figura 1.1 Estructura de los polímeros. A, lineales; B, ramificados; C, entrecruzados.

Todos los materiales sólidos pueden clasificarse de acuerdo a su estructura molecular en cristalinos y amorfos. Los polímeros generalmente poseen estructura amorfa (desordenada) como consecuencia del mecanismo seguido en la polimerización que generalmente es radicalico. Sin embargo, bien por la composición química del monómero o por el procedimiento seguido en la polimerización, coordinación y en ocasiones aniónico, el estado cristalino también puede existir en los polímeros.



La cristalinidad polimérica puede considerarse como el empaquetamiento de cadenas moleculares para producir una disposición atómica ordenada. Las moléculas poliméricas, como consecuencia de su tamaño y de su complejidad, suelen ser parcialmente cristalinas (o semicristalinas) con regiones cristalinas dispersas dentro de un material amorfo. En la mayoría de los polímeros, las cadenas se extienden solo una corta distancia para luego plegarse sobre si mismas, y formar apilamientos llamados "lamella". La cristalinidad hace que los materiales sean resistentes, pero también quebradizos [2].

Un polímero es *amorfo*, si aparecen cadenas desordenadas o desalineadas, condición muy común debido a las torsiones, pliegues y dobleces de las cadenas que impiden la ordenación de cada segmento de la cadena y sus cadenas poliméricas forman una masa enredada (fuera de la lamella). Una única cadena puede formar parte tanto de una lamella cristalina, como de una porción amorfa; de hecho, algunas cadenas comienzan en una lamella, atraviesan la región amorfa, y finalmente se unen a otra lamella (moléculas vínculo). Las regiones amorfas le confieren dureza a un polímero, es decir, la habilidad de poder plegarse sin romperse. La estructura de un polímero afecta en gran medida a la cristalinidad, si es lineal y ordenado, el polímero se empaqueta fácilmente en forma de cristales (lamella), pero si es ramificado y desordenado, tiene una dificultad para empacarse en una red cristalina. Las zonas cristalinas son las responsables de la resistencia mecánica y las amorfas están asociadas a la flexibilidad y elasticidad del material. Los materiales poliméricos se caracterizan por dos tipos de temperaturas de transición, la *temperatura de transición vítrea*,  $T_g$ , y la *temperatura de fusión cristalina*,  $T_m$ . La temperatura de transición vítrea, se considera de segundo orden porque involucra un cambio en la capacidad calorífica pero no un calor latente, se manifiesta en los polímeros cuyas cadenas no están dispuestas según un ordenamiento cristalino (amorfos), sino que están esparcidas en cualquier ordenamiento, aún en estado sólido. Cuando el polímero es enfriado por debajo de su  $T_g$ , se vuelve rígido y quebradizo, al igual que el vidrio. El fundido es una transición de primer orden que se manifiesta en los polímeros cristalinos, involucra modificación en la capacidad calorífica y un calor latente, ocurre cuando las cadenas poliméricas abandonan sus estructuras cristalinas y se transforman en líquidos desordenados. Un polímero convencional a menudo tiene dominios cristalinos y amorfos, de modo que exhibe un punto de fusión ( $T_m$ ) y una  $T_g$ , pero las cadenas que funden no son las mismas que experimentan transición vítrea [3].

De acuerdo al comportamiento térmico y mecánico, los polímeros pueden agruparse en tres clases: Polímeros termoplásticos, polímeros termoestables y

elastómeros. Los polímeros termoplásticos, se componen de largas cadenas poliméricas y típicamente se comportan de una manera plástica y dúctil. Al ser calentados a temperaturas elevadas, se ablandan y conforman un flujo viscoso; además, funden cuando se calientan lo suficiente, como ejemplo podríamos citar a polietilenos, polipropilenos, policloruro de vinilo, poliamidas, policarbonatos, poliuretanos, etc. Los polímeros termoestables, están compuestos por largas cadenas poliméricas con fuertes enlaces cruzados entre ellas para formar estructuras de redes tridimensionales [4]. Estos polímeros son más resistentes que los termoplásticos, aunque también más frágiles, y no tienen una temperatura de fusión fija ( $T_m$ ). Los elastómeros, tienen una estructura intermedia, en la cual se permite que ocurra una ligera formación de enlaces cruzados entre las cadenas y muestran un comportamiento elástico. La elasticidad proviene de la habilidad de las cadenas para cambiar su posición por sí mismas y así distribuir una cierta tensión aplicada. El enlace covalente asegura que el elastómero retornará a su posición original una vez deje de aplicarse la tensión. Como resultado de esa extrema flexibilidad, los elastómeros pueden alargarse de un 5% a un 700%, dependiendo del material en concreto. No todos los polímeros amorfos son elastómeros, algunos son termoplásticos. Si un polímero amorfo tiene una  $T_g$  por debajo de la temperatura ambiente, será un elastómero, porque es blando y elástico; pero si un polímero amorfo tiene una  $T_g$  por encima de la temperatura ambiente, será un termoplástico.

## **POLIOLEFINAS**

Las poliolefinas (POs) constituyen alrededor del 50 % del total de materiales plásticos producidos a nivel mundial y su uso va desde un simple envase plástico hasta materiales más sofisticados ampliamente utilizados en el sector automovilístico, agricultura, electrónica, construcción, comunicaciones, electrodomésticos, etc. [5].

Estos polímeros son únicos por su habilidad de cumplir con los prerequisites básicos para el crecimiento exitoso de un material, ya que presentan [6]:

- Versatilidad en sus propiedades físicas, químicas, mecánicas y su potencial aplicación.
- No toxicidad y bioaceptabilidad.
- Ahorro de energía durante su producción, comparado con otros materiales.
- Bajo costo y la fácil adquisición de la materia prima.
- Producción económica, versátil y no contaminante. Reciclabilidad.

### **1.1) POLIPROPILENO**

Dentro de las POs, el polipropileno (PP) es uno de los más importantes debido a su buena estabilidad mecánica, térmica, química y a su bajo costo. Es usado en la

fabricación de productos para la construcción, piezas de automóviles, fibras, cordeles y en la industria de empaque en general, destacándose el embalaje de alimentos ya sea como película de empaque o como contenedores [7]. Se puede mencionar también la manufactura de dispositivos médicos, empaques farmacéuticos debido a su inercia química y posibilidad de ser esterilizados con métodos comunes (calor húmedo) en equipos como es el autoclave [8]. También, es ampliamente usado en aplicaciones industriales como es el tratamiento en aguas residuales y procesos de separación; sin embargo, la hidrofiliidad de las MPP limita su uso dentro de la industria de las membranas. Aunque, debido a sus propiedades, materiales a base de PP están reemplazando a metales costosos. La Figura 1.2 muestra un notable crecimiento en el consumo de estos materiales en los últimos años.

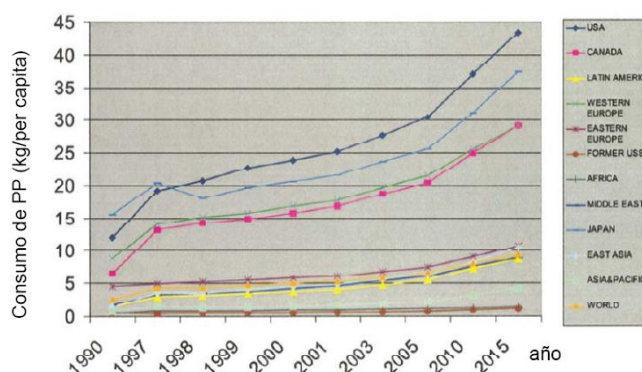


Figura 1.2 Consumo de PP (kg/per capita) desde el año 1990 y su proyección al año 2015.

El polipropileno (PP) es un polímero lineal que tiene como sustituyentes grupos metilos, los cuales están situados sobre carbonos alternos como se muestra en la figura 1.3. Se sintetiza por la polimerización del propileno (monómero derivado del petróleo), el cual tiene poca densidad ( $0.90 \text{ g/cm}^3$ ); tiene un alto punto de fusión ( $168 - 171 \text{ }^\circ\text{C}$ ), en comparación con el polietileno de alta densidad, presenta la resistencia más alta a la tracción y mayor rigidez, excelentes propiedades dieléctricas; baja deformación por fluencia y una superficie lustrosa muy resistente al ataque por los ácidos, álcalis, disolventes, etc. Esta combinación de propiedades permite darle uso al polipropileno en una amplia gama de aplicaciones en forma moldeada, extrusada, de película o de fibra.

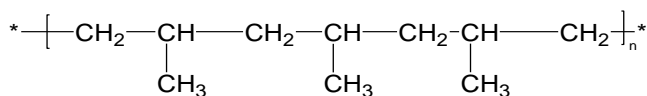


Figura 1.3 Estructura del polipropileno.

El polipropileno es similar al polietileno, ya que ambos son polímeros de hidrocarburos saturados, aunque difieren en algunas propiedades significativas. El polipropileno isotáctico es más duro y tiene un punto de ablandamiento más alto que el polietileno, por lo que se usa cuando se requieren materiales con una mayor

rigidez. A diferencia del polietileno, que se cristaliza en forma de zigzag en un plano, el polipropileno isotáctico se cristaliza en una forma helicoidal porque hay grupos metilo en cadena.

El polipropileno es menos resistente que el polietileno a la degradación, especialmente a la oxidación a temperaturas elevadas, pero tiene mejor resistencia al agrietamiento por esfuerzo producido por el ambiente. La menor resistencia a la degradación del PP se debe a la presencia de un carbono terciario en PP, lo que permite una sustracción de hidrógeno más fácil en comparación con el PE. Por lo tanto, al polipropileno se le adicionan antioxidantes para mejorar su resistencia a la oxidación. Los mecanismos de degradación de los dos polímeros también son diferentes. El PE por oxidación forma enlaces entrecruzados, en tanto que el PP sufre una escisión de la cadena. Esto también es válido cuando los polímeros se exponen a radiación de alta energía, un método usado comúnmente para el entrecruzamiento de enlaces en el PE.

El polipropileno es uno de los polímeros que se está utilizando como membrana y su principal aplicación es en procesos de separación de mezclas gas/gas y sólido/líquido. Este polímero es un material muy atractivo para su uso como material de soporte hidrofóbico por ser un polímero versátil, de bajo costo, de fácil procesamiento y que se puede utilizar para la formación de membranas resistentes a una gran variedad de solventes, con alta durabilidad, resistentes a la variación de pH y con una alta resistencia química. Es importante mencionar que para el caso de las POs en donde el monómero es una  $\alpha$  olefina las propiedades mecánicas y físicas no solo dependen del peso molecular y de la polidispersidad sino también de la microestructura, ya que cada carbono asimétrico de la  $\alpha$  olefina puede adoptar diferentes configuraciones en la cadena polimérica (Figura 1.4). Estas pueden por lo tanto clasificarse en las siguientes microestructuras: isotáctica (si el grupo lateral está siempre al mismo lado con respecto al plano de simetría), sindiotáctica (si el sustituyente se alterna continuamente de lado con respecto a dicho plano de simetría) y atáctica (si no hay ningún orden en la posición del grupo lateral). Otro tipo de configuración es la hemioisotáctica, su característica típica es la coexistencia de orden y desorden alternado a lo largo de la cadena polimérica, donde la posición de los sustituyentes en el carbonos impares son los mismos [1].

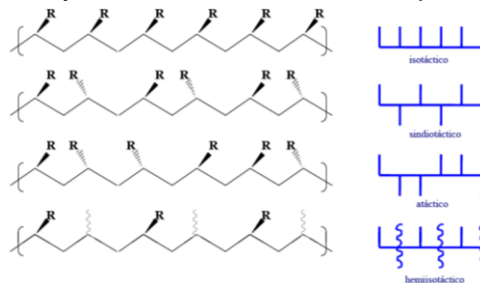


Figura 1.4 Configuración de las cadenas en su conformación *trans*-planar y su proyección Fischer.

En el caso del PP, estas configuraciones dependen de la posición del grupo lateral metilo (-CH<sub>3</sub>). La estereoregularidad del polipropileno isotáctico (iPP) y del polipropileno sindiotáctico (sPP) permite que estos polímeros cristalicen. Las cadenas de carbonos principales y grupos metilos (conformación extendida plana en zigzag o helicoidal) pueden alinearse en paralelo permitiendo que se emparejen de forma ordenada con otras cadenas para cristalizar. Debido a la gran longitud de las cadenas poliméricas, estas pasan desde un cristal hacia otro a través de la región amorfa de acuerdo al modelo *fringed micelle* (Figura 1.5). El polipropileno atáctico (aPP) por el contrario, es un polímero completamente amorfo.

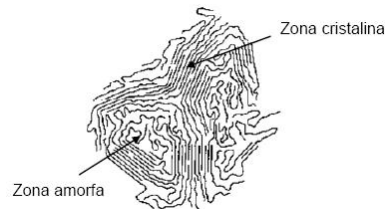


Figura 1.5 Estructura semicristalina según modelo *fringed micelle*.

De manera general, cuando se refiere comercialmente al PP se habla de su forma isotáctica. Este polímero termoplástico posee una temperatura de fusión alrededor de los 165 °C y un porcentaje de cristalinidad entre el 50 y 70 % [9]. El sPP debido a que sus cadenas presentan una mayor dificultad para alinearse genera una menor cristalinidad (40 %) y diferentes estructuras cristalinas con respecto al iPP, por lo que éste tiene una menor rigidez y dureza, y un mayor modulo elástico y resistencia al impacto.

## 1.2) POLÍMEROS UTILIZADOS PARA PREPARAR MEMBRANAS POLIMÉRICAS

Los polímeros orgánicos son compuestos formados por la unión de dos o más unidades moleculares carbonadas idénticas. Su síntesis en laboratorio ha tenido gran importancia a lo largo del siglo XX, debido a las aplicaciones que estos presentan como materiales plásticos. La sustitución de átomos de hidrógeno en su cadena hidrocarbonada por otros átomos o grupos atómicos, ha diversificado las propiedades de los polímeros artificiales en la industria de los plásticos.

Los materiales poliméricos utilizados en la preparación de las membranas son diversos y su selección no es arbitraria; sino que depende de las necesidades de la aplicación para la que están destinadas [10]. Una de las propiedades que se utilizan de referencia en la elaboración de membranas es su afinidad por el agua (hidrofilicidad); en las membranas de microfiltración se utilizan generalmente materiales hidrofóbicos como el policarbonato, el polipropileno isotáctico, el fluoruro de polivinilideno. Uno de los parámetros de suma importancia para la elaboración

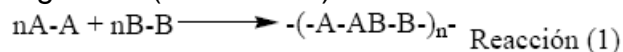
de las membranas son los materiales con las propiedades químicas, mecánicas y de permeación apropiadas, además de la selectividad en procesos específicos.

### 1.3) TIPOS DE POLIMERIZACIÓN

Carothers sugirió la primera clasificación de los polímeros en dos grupos, polímeros de condensación y de adición. Polímeros de condensación son aquellos cuya fórmula molecular de la unidad repetitiva (mero) de la cadena de polímero carece de algunos átomos presentes en el monómero a partir del cual se formó, lo que implica la pérdida de una molécula pequeña (H<sub>2</sub>, HCl, etc.,) en cada paso de la reacción, mientras que en los polímeros por adición esta pérdida no tiene lugar. La distinción original entre polímeros fue corregida más tarde por Flory quien hizo énfasis en los mecanismos por los cuales se forman los polímeros sin tener en cuenta la pérdida de una molécula pequeña. Así, él definió los polímeros de condensación como aquellos que se forman por reacción escalonada en etapas de determinados grupos funcionales. Los polímeros de adición, por su parte, resultan de ordinario por reacciones en cadena que comprenden algún tipo de centro activo. Se establece, así, otra clasificación basada en el mecanismo de polimerización: por etapas y en cadena.

#### 1.3.1) POLIMERIZACIÓN POR ETAPAS

La polimerización por etapas, se lleva a cabo por las reacciones químicas entre dos grupos funcionales, y se clasifica según los monómeros utilizados. En el primer caso, los dos monómeros son bifuncionales o polifuncionales con un mismo tipo de grupo funcional cada monómero, pero diferentes entre ambos (monómero bifuncional, es un monómero que contiene dos grupos funcionales por molécula; monómero polifuncional, monómero con tres o más grupos funcionales). Por otro lado, en el segundo caso uno de los monómeros contiene en su molécula dos tipos diferentes de grupos funcionales. La polimerización por etapas, procede por un incremento relativamente lento en el peso molecular del polímero, y el monómero desaparece muy temprano en la reacción. La representación general de esta polimerización es la siguiente (Reacción 1):



Donde A-A y B-B representan dos monómeros diferentes bifuncionales con un solo tipo de grupo funcional por monómero [11]. Cuando uno o más monómeros con más de dos grupos funcionales por molécula están presentes, el polímero resultante debe ser ramificado; pero en otros casos, la formación de *estructuras de red* (unión de moléculas poliméricas con otro tipo de moléculas) provoca el entrecruzamiento.

### 1.3.2) POLIMERIZACIÓN EN CADENA

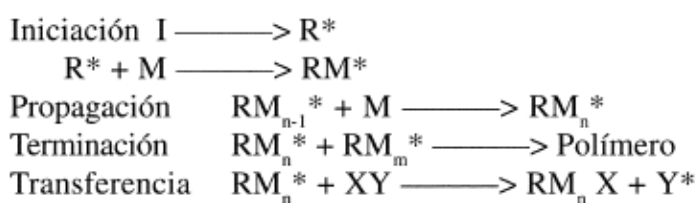
Cuando las moléculas tienen dobles enlaces C=C, la polimerización se realiza en cadena debido a la alta reactividad de estos enlaces que pueden ser activados por radicales libres o iónicos denominados iniciadores. El mecanismo de polimerización consta de tres etapas:

a) **Iniciación.** La molécula de iniciador se descompone térmicamente, por medio de determinadas radiaciones o experimenta una reacción química que genera especies activas. Estas especies activas pueden ser radicales, aniones, cationes o complejos de coordinación que dan nombre a los diferentes mecanismos de reacción en cadena (radicalaria, aniónica, catiónica y por coordinación) e inician la polimerización adicionándose al doble enlace c=c y de esta manera originan un nuevo radical, anión, catión o complejo que prosigue la reacción.

b) **Propagación.** Las especies activas generadas añaden otra unidad monomérica (M), creando nuevas moléculas activadas. Posteriormente, se repiten nuevas adiciones hasta el final del proceso en cual se produce la etapa de terminación.

c) **Terminación.** En esta etapa el crecimiento de la cadena macromolecular puede terminar por reacción con otra cadena también en crecimiento o con otra especie presente en la mezcla (en cuyo caso se denomina reacción de transferencia), o bien por descomposición espontánea de la especie activa [11].

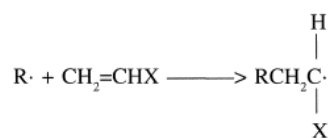
#### ESQUEMA



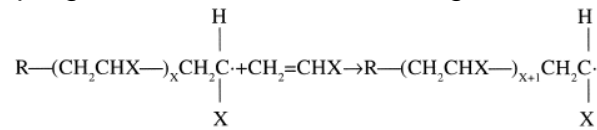
### **POLIMERIZACIÓN RADICALARIA**

En términos generales la iniciación por descomposición de un iniciador puede representarse por la reacción:  $I \longrightarrow 2R\cdot$

Una vez generados los radicales  $R\cdot$ , la INICIACIÓN de la polimerización consiste en el ataque de  $R\cdot$  al monómero que se convierte en una especie activa monomérica.

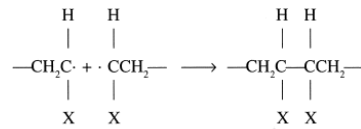


Posteriormente, en la etapa de propagación, la especie monomérica activa interactúa con otros monómeros y crea nuevas especies activas cuyas unidades repetitivas aumentan progresivamente. La reacción general en esta etapa sería

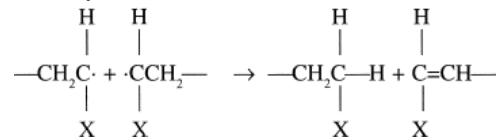


Como consecuencia de esto, la cadena polimérica crece por el extremo en el cual se encuentra el centro activo hasta que éste se desactiva en la etapa final de terminación. Dos son los mecanismos a través de los cuales se pierde el centro activo:

a) Combinación. Se unen dos cadenas moleculares para dar una sola de mayor longitud. Es un proceso que ocurre sin energía de activación ya que se trata del apareamiento de dos electrones.



b) Dismutación o desproporción. Tiene lugar la transferencia de hidrógeno de una especie activa a otra, desactivándose ambas, que crea en la donadora del hidrógeno un doble enlace. Es, por ello, un proceso con energía de activación cuya velocidad depende de la temperatura. La contribución de este mecanismo es más importante al aumentar la temperatura.



Si se supone que el sistema ha evolucionado hasta un estado estacionario, es decir, que la velocidad de iniciación y de terminación tiende a igualarse y la concentración de radicales libres permanece constante, la velocidad de polimerización vendrá definida exclusivamente por la etapa de propagación [11]. A una determinada temperatura, la velocidad de polimerización es directamente proporcional a la concentración de monómero y a la raíz cuadrada de la concentración de iniciador.

$$r_p = k_1 \cdot [I]^{1/2} [M]$$

Por su parte, el grado de polimerización, será tanto mayor cuanto más elevada sea la velocidad de propagación ( $r_p$ ) y menor la de terminación ( $r_t$ ). El grado de polimerización es directamente proporcional a la concentración de monómero e inversamente proporcional a la raíz cuadrada de la concentración de iniciador, además de depender de la temperatura a través de las constantes cinéticas.

$$(\text{gp})_n = K_2 \frac{[M]}{[I]^{1/2}}$$



Sin embargo, la hipótesis del estado estacionario no es siempre correcta debido a la posible transferencia de cadena que desactiva los radicales de cadena y crea nuevos radicales en moléculas de monómero, iniciador, impurezas o en el propio disolvente.



Los nuevos radicales  $Y\cdot$  pueden tener una baja actividad (retardadores), estabilizarse fácilmente (inhibidores) o acelerar el proceso de polimerización (acelerantes). En todos los casos se origina una disminución del grado de polimerización.

#### **1.4) FUNCIONALIZACIÓN DE POLÍMEROS**

La funcionalización de polímeros surge por el continuo desarrollo de la industria de los polímeros y se refiere al proceso químico mediante el cual se incorporan grupos funcionales reactivos a la cadena polimérica. Estos grupos funcionales le otorgan a los polímeros, diferente reactividad frente a distintos agentes e introducen nuevas propiedades o potencian propiedades ya presentes [12]. Desde un punto de vista químico, un polímero funcionalizado se puede definir, como un compuesto de grupos funcionales específicos, que es capaz de participar en diferentes procesos químicos sin sufrir degradación. Dentro de la ventajas ofrecidas por lo materiales funcionalizados se encuentra la funcionalización de materiales inertes, los cuales una vez funcionalizados pueden ser utilizados como adhesivos, materiales biocompatibles, catalizadores y hasta incluso ser reciclados. Además, la introducción de grupos funcionales sirve como punto de anclaje de diferentes moléculas orgánicas, en una variedad de aplicaciones tanto de interés biológico como en otras aéreas. Las reacciones de funcionalización tienen un alto potencial para desarrollar productos con un alto valor agregado, como las poliolefinas que tienen la capacidad de reaccionar con otros polímeros y formar reacciones de injerto con anhídrido maléico, ácido acrílico y metacrilato, dicha interacción ayuda a mejorar ciertas propiedades mecánicas.

#### **1.5) PLASTIFICANTES**

La función principal de los plastificantes es mejorar la flexibilidad y la procesabilidad de los polímeros disminuyendo la temperatura de transición de segundo vítreo,  $T_g$ . Los plastificantes son resinas o líquidos de bajo peso molecular, que forman enlaces secundarios con las macromoléculas del polímero aumentando el volumen libre [13]. Por lo tanto, los plastificantes reducen los enlaces secundarios entre las cadenas del polímero y producen una mayor movilidad de las macromoléculas, lo cual resulta, en un material más fácilmente deformable. Por lo tanto, el proceso de plastificación requiere de la existencia de interacción molecular entre el polímero y

el plastificante (compatibilidad) para que se pueda producir una composición homogénea y estable con una baja tendencia a la exudación del plastificante [14].

Los plastificantes más utilizados son ésteres con pesos moleculares en el intervalo entre 300 a 600, viscosidades de 50 a 450 cp, temperaturas de evaporación por encima de los 200°C, y presiones de vapor de menos de 3,0 mm de mercurio, a 200°C [15]. Los plastificantes han sido tradicionalmente clasificados como “primarios” o “secundarios”, según las siguientes definiciones. Primarios: El plastificante usado en una mayor proporción en el sistema o mezcla plastificante para impartir las características de rendimiento deseadas en el producto terminado. Secundarios: Estos son plastificantes que son utilizados en conjunto con un plastificante primario para impartir un requerimiento de rendimiento secundario, por ejemplo, mejorar los costos, las propiedades a baja temperatura, las propiedades de permanencia y la resistencia a la deformación. El plastificante es el ingrediente de las formulaciones flexibles que más influencia la optimización de la relación costo/rendimiento [15].

La compatibilidad de los plastificantes es difícil de predecir y medir cuantitativamente. Sin embargo, la capacidad de solvatación está directamente relacionada a las fuerzas de interacción polímero-plastificante. Existe una concentración crítica de plastificante hasta la cual este se encuentra anclado principalmente por fuerzas de heterocontactos predominantes en los dominios internos de la matriz polimérica amorfa. A partir de dicha concentración crítica el plastificante ya ha consumido todas las posibilidades de interacción dentro de la matriz del polímero amorfo, sin embargo el plastificante continuara penetrando los dominios, pero ahora mediante homocontactos plastificante-plastificante; los cuales contribuyen por su gran movilidad a un aumento en la entropía de la mezcla. Por lo tanto, a medida que se aumenta la cantidad de plastificante se incrementa más el carácter heterogéneo de la mezcla [16].

Los ésteres de ácidos grasos son ampliamente utilizados como lubricantes/plastificantes y como estabilizantes secundarios para polímeros. Comúnmente son utilizados en conjunto con estabilizantes primarios (jabones metálicos), antioxidantes y otros aditivos, y pueden funcionar como lubricantes durante el procesamiento. Los más importantes de estos plastificantes son el aceite epoxidado de soya (ESE) y el aceite de linaza epoxidado (ALE). Los aceites epoxidados son utilizados en diversas aplicaciones médicas y alimentarias. Debido a su baja volatilidad, y a que confiere buena flexibilidad a bajas temperaturas, se recomienda para materiales plásticos usados en el interior de vehículos. Además tienen muy buena aceptación en la fabricación de calzado, empaquetadura para

refrigeradores y ventanas, baldosas para pisos, productos espumados, juguetes, mangueras, películas plásticas, entre otros [14].

Ha sido demostrado que los parámetros de solubilidad dependen de la temperatura y de la concentración de plastificante. Sin embargo, a alta concentración de ESE, gran parte del plastificante se encuentra en un estado de alta movilidad, ya que la mayoría de las interacciones son con otras moléculas de plastificante y no “anclado” mediante interacciones con las moléculas del polímero. Las interacciones plastificante-polímero más importantes que pueden ocurrir en el caso del ESE son enlaces de hidrógeno con los grupos carbonilo del ESE. La presencia de otros tipos de interacciones, como interacciones dipolo-dipolo y enlaces de hidrogeno con los  $\beta$ -hidrógenos, no pueden ser excluidos pero son de menor importancia.

### **1.5.1) PROCESO DE EXTRUSION**

Es el proceso de transformación primario, donde el plásticos se funde y plastifica por la acción de la temperatura que proviene normalmente de las resistencia eléctricas y por la fricción de un elemento giratorio denominado huisillo y además es impulsado a salir najo presión a través de un dado el cual confiere una forma útil, para finalmente recibir un enfriamiento que provoca su solidificación y proporciona estabilidad a la figura obtenida. Normalmente la materia prima son pellets o gránulos de plástico, aunque también son utilizados de forma exitosa los polvos, hojuelas compactadas o moliendas. La extrusión presenta alta productividad y es el proceso más importante de obtención de formas plásticas en volumen de consumo. Su operación es de las más sencillas, ya que una vez establecidas las condiciones de operación, el proceso continúa sin problemas de forma constante con alta productividad [69].

Micro extrusor: es un equipo utilizado para poder llevar acabo la extrusión de un material a nivel micro escala o laboratorio. Se emplea para extruir mezclas a nivel micro producción de medicamentos, biopolímeros o polímeros. Los micro extrusores son capaces de extruir todos los materiales termoplásticos como PVC, PE, PP, etc., en la forma y las dimensiones de los gránulos utilizados normalmente a nivel comercial. Son muy utilizados en lo que respecta al área de polímeros en plásticos, en la industria de sustancias químicas, productos farmacéuticos; en los centros de investigación y universidades [69].

## CAPITULO 2

### MEMBRANAS

#### INTRODUCCIÓN A LAS MEMBRANAS

La tecnología de membranas es una disciplina relativamente joven y dinámica que todavía tiene un componente empírico importante. En la actualidad es ciertamente difícil encontrar una definición concluyente de la membrana que proporcione una idea clara de aquello a los que nos referimos. Esto deriva de la gran variedad morfológica, estructural y de composición que presentan los distintos materiales o dispositivos agrupados bajo el nombre genérico de membrana [17]. Una definición comúnmente aceptada en la que se establece que una membrana es una región material que actúa como barrera entre dos fluidos y que restringe o favorece el movimiento de uno o mas componentes de fluidos a través de ellos.

#### 2.1) CLASIFICACIÓN DE MEMBRANAS

A continuación se presenta la clasificación de las membranas de acuerdo a sus propiedades y características como son: Naturaleza (Ver Figura 2.1), Estructura (Ver Figura 2.2) y Mecanismo de transferencia (Ver Figura 2.3).

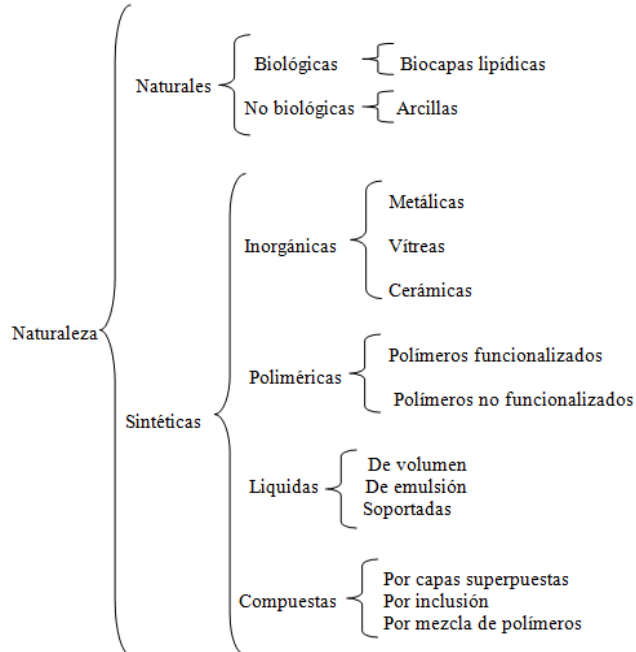


Fig. 2.1 Clasificación de las membranas en función de su naturaleza [18].

De acuerdo a la estructura de la membrana se pueden clasificar en membranas isotrópicas, membranas anisotrópicas, membranas líquidas y finalmente membranas cerámicas y metálicas.

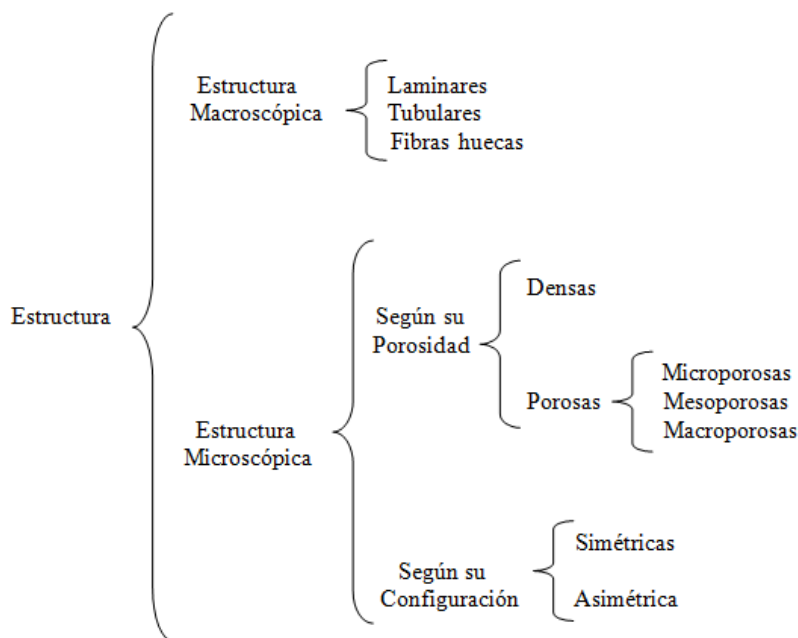


Fig. 2.2 Clasificación de las membranas en función de su estructura [19].

Las membranas isotrópicas tienen una composición uniforme a través de su estructura, esta membrana puede ser porosa o densa. Las membranas anisotrópicas o asimétricas consisten de una serie de capas, cada una con diferentes estructuras y permeabilidades. Una membrana típicamente anisotrópica es relativamente densa, las capas delgadas son soportadas en un sustrato mucho más grueso. La capa de la superficie cambia la separación y esta es la principal barrera para que el flujo pase a través de la membrana. Las membranas cerámicas y metálicas son agrupadas separadamente de las membranas poliméricas, debido a que los métodos de preparación son diferentes.

Las membranas líquidas son la categoría final en la clasificación estructural de las membranas. La barrera selectiva en esta membrana es una fase líquida, usualmente la constituye un disolvente que contiene a los reactivos selectivos con un medio permeable para que aumente la capacidad de transporte a través de la membrana [20]. Algunos parámetros de las membranas porosas son las medidas de los poros, su distribución y su estructura. Estos parámetros están definidos por la estructura porosa y no por la naturaleza del polímero, la cual determina principalmente el tipo de transporte que puede ejercer y su grado de selectividad.

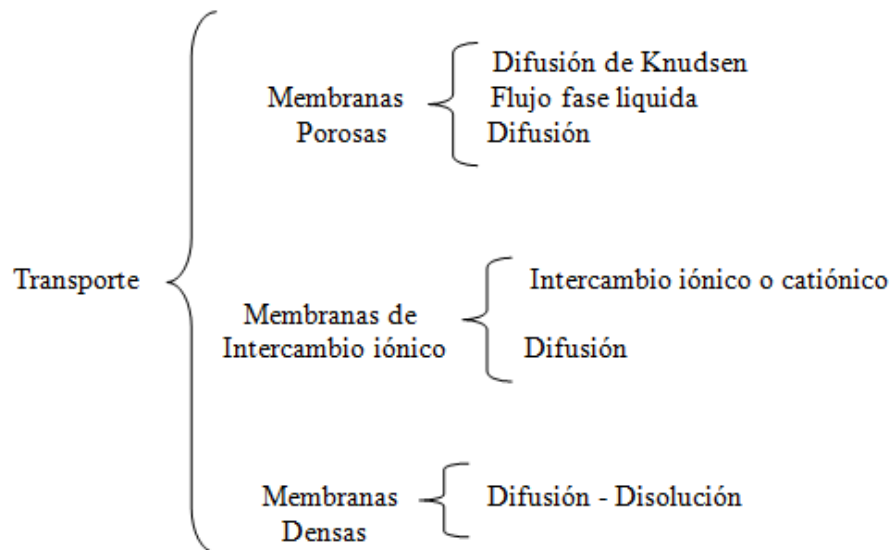


Fig. 2.3 Clasificación de las membranas en función del tipo de transporte que realizan.

## 2.2) MEMBRANAS INORGÁNICAS

Desde el punto de vista del material que las compone, las membranas inorgánicas se pueden dividir en dos amplios grupos: el de las membranas cerámicas basadas en óxidos metálicos y el de las membranas metálicas. Gracias a su composición, las membranas inorgánicas son especialmente estables térmica y químicamente, son resistentes a las diferencias de presión y son inertes frente a la degradación microbiológica. Por su parte, las membranas cerámicas se caracterizan por tener una elevada resistencia a los disolventes, propiedad que, añadida a las anteriormente citadas, las hace especialmente interesantes para procesos de separación de fluidos no acuosos en condiciones extremas [21].

## 2.3) MEMBRANAS POLIMÉRICAS

Las membranas orgánicas o poliméricas constituyen un campo más amplio y desarrollado de las membranas, tanto desde el punto de vista de volumen de fabricación, como desde el campo de las posibles aplicaciones. El motivo principal que ha llevado a esta situación tiene que ver con la característica de versatilidad de los polímeros y que se resumen en tres aportaciones básicas [22]:

- a) Existe la posibilidad de ejercer cierto control sobre las configuraciones moleculares de los polímeros, presentando incidencia en la permeabilidad y selectividad de las membranas.
- b) Los polímeros pueden adoptar con facilidad diferentes formas físicas lo cual presenta una ventaja en el plano tecnológico y;
- c) La gran variedad de polímeros existentes permite escoger aquellos más interesantes para diseñar una membrana determinada.

Desde el punto de vista estructural, las membranas poliméricas se dividen clásicamente en dos grupos haciendo referencia a su estructura interna: membranas porosas y no porosas (densas). El límite para pertenecer a una u otra categoría viene dado por la resolución de las técnicas de caracterización de materiales porosos. Así, habitualmente se considera que una membrana es porosa si tiene poros con un diámetro superior a  $20 \text{ \AA}$ . Por el contrario, si no existe evidencia de poros de ese tamaño se considera que la membrana es densa. Para las membranas porosas, son los parámetros característicos definidos por la estructura porosa y la naturaleza del polímero, los que determinan principalmente el tipo de transporte que pueden ejercer y los que decidirán su grado de selectividad. Algunos de estos parámetros son la medida de los poros, su distribución y su estructura. En la Figura 2.4 se resumen algunas de las estructuras porosas típicas [23].

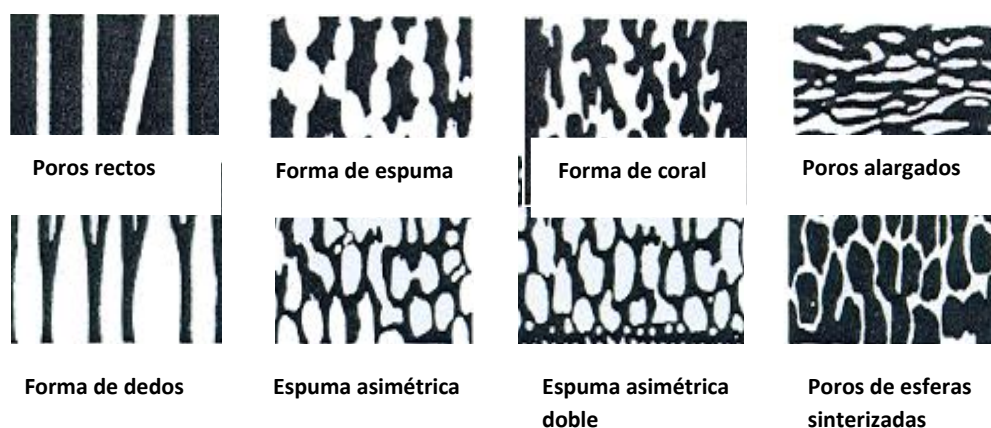


Fig. 2.4 Diferentes tipos de poros de membranas simétricas (arriba) o asimétricas (abajo).

De manera contraria, en las membranas densas la naturaleza del polímero será el aspecto fundamental que regirá el transporte de las propiedades de solubilidad y difusividad. Las propiedades de una membrana polimérica dependerán básicamente de dos factores: a) naturaleza física y química del polímero y 2) método de preparación de la membrana.

### 2.3.1) MÉTODOS DE PREPARACIÓN DE MEMBRANAS POLIMÉRICAS

Los métodos de preparación de membranas poliméricas (Fig. 2.5) son abundantes y permiten diseñar una gran variedad de membranas con características muy diferentes. El tipo de técnica empleada dependerá fundamentalmente del material utilizado y de la estructura final deseada [23]. La mayoría de las membranas comerciales utilizadas en procesos de filtración presentan una estructura asimétrica.

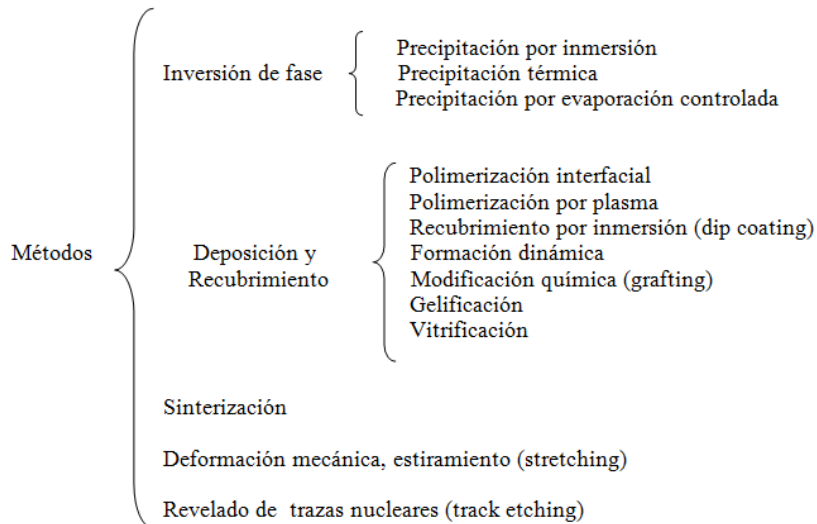


Fig. 2.5 Métodos de preparación de membranas poliméricas [10].

### 2.3.2) MODIFICACIÓN DE LAS MEMBRANAS POLIMÉRICAS

Dentro de los múltiples métodos de modificación de membranas podemos mencionar la modificación química con iones de carbono de alta energía [24], tratamiento con plasma, injerto polimérico con iniciadores redox [25], inducción fotoquímica, radiación ultravioleta [12], rayos gama, impregnación de polímeros sobre la membrana, implantación de iones, radiación con electrones y tratamiento con calor [12]. Frecuentemente estos métodos tienen baja reproducibilidad y con frecuencia se dirige a una modificación relativamente baja; sin embargo un alto grado de modificación conlleva a una degradación de la membrana inicial, así mismo la modificación con radiación UV y el tratamiento con calor pueden provocar entrecruzamiento del nuevo polímero y el soporte polimérico [26].

La importancia de modificar las membranas se manifiesta principalmente en su estructura química, en la composición y el peso molecular de cada componente; también se ha encontrado que en algunos casos las condiciones de preparación de las membranas son importantes y decisivas para la estructura y aplicación del nuevo material [27]. La mayoría de los métodos de modificación se han enfocado en la impregnación o injerto en la superficie de las mismas. Condiciones adecuadas para la modificación de las membranas por impregnación permiten la fácil absorción de los polímeros y de surfactantes, logrando modificar los canales formados por los poros de la membrana, así como también la superficie de separación entre ellos [28]. La modificación de los poros requiere el uso de macromoléculas en solución con dimensiones lo suficientemente pequeñas comparados con el tamaño de separación superficial de los poros. Las membranas al igual que los soportes poliméricos permiten la absorción de polímeros acuosos en su estructura porosa, así como la inmovilización de partículas metálicas.



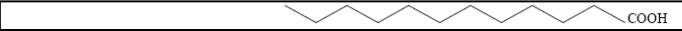

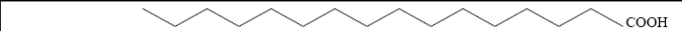
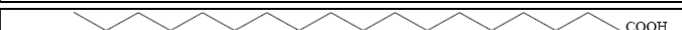
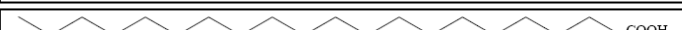




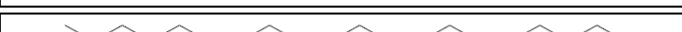
## CAPITULO 3

### ACEITE DE SOYA

#### 3.1) TRIGLICÉRIDOS

Los glicéridos son ésteres de ácidos grasos con el triol glicerol o glicerina. Los glicéridos más comunes son los *triglicéridos*, en los cuales los tres grupos –OH del glicerol se han esterificado con ácidos grasos. Cuando los triglicéridos son sólidos a temperatura ambiente se les llama *grasas* (moléculas saturadas), y cuando son líquidos se les llama *aceites* (moléculas insaturadas). Cualquier ácido graso no unido al glicerol o a alguna otra molécula en un aceite o grasa se le denomina ácido graso libre. Los ácidos grasos son principalmente, cadenas alifáticas saturadas o insaturadas, con un número par de átomos de carbono y un grupo carboxilo. Existen cadenas en las cuales hay un doble enlace entre dos átomos de carbono en una molécula, es entonces un ácido graso insaturado, y se traduce en una unión más reactiva entre estos átomos. Un ácido graso poliinsaturado, tiene dos o más puntos de insaturación en una molécula, por lo que es más inestable que un ácido graso monoinsaturado, y más propenso a reaccionar con hidrógeno, oxígeno u otros elementos. La Tabla 3.1, muestra las estructuras de algunos ácidos grasos comunes que se derivan de grasas y aceites.

Tabla 3.1 Estructuras y puntos de fusión de algunos ácidos grasos comunes [29]

ÁCIDOS GRASOS COMUNES			
Nombre	No. de carbonos	Estructura	Punto de fusión (°C)
<i>Ácidos Saturados</i>			
Ácido láurico	12		44
Ácido mirístico	14		59
Ácido palmítico	16		64
Ácido esteárico	18		70
Ácido araquídico	20		76
<i>Ácidos no Saturados</i>			
Ácido oleico	18		4
Ácido linoleico	18		-5
Ácido linolénico	18		-11
Ácido eleosteárico	18		49
Ácido araquidónico	20		-49

#### 3.1.1) REACCIONES QUÍMICAS DE LOS TRIGLICÉRIDOS

Las reacciones químicas más comunes que pueden sufrir los aceites y grasas, tienen lugar en los puntos de insaturación de las cadenas alifáticas de los ácidos grasos, y donde los ácidos grasos están unidos a la molécula de glicerol (unión

éster). Entre las reacciones de los triglicéridos están las siguientes: *Lipólisis*, *auto-oxidación* y *polimerización* [30]. En la actualidad, los triglicéridos y algunos ácidos grasos son usados como aditivos; es decir, agentes de separación de molde, recubrimientos, lubricantes, adhesivos, tintas, plastificantes, agroquímicos, y agentes para mejorar las propiedades de varios compuestos para su moldeo en láminas [31]. Las modificaciones pueden ser manipuladas para formar monómeros, que a su vez formarán polímeros con características similares a los polímeros comunes a base de productos derivados del petróleo, con la ventaja de que, al ser de origen vegetal, provienen de un recurso renovable [32]. Además, al tener una base que es esencialmente biodegradable, no tendrían el problema ambiental y de contaminación asociado a los polímeros usados actualmente [33]. En la figura 3.1 se muestra un ejemplo de una molécula de este tipo de aceites:

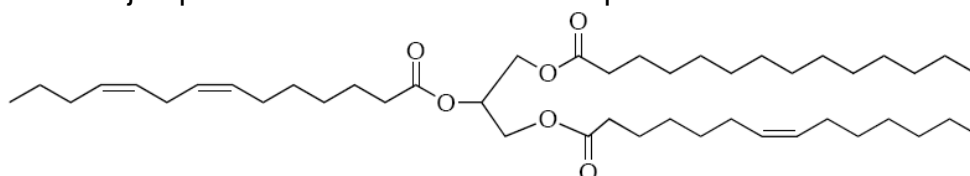
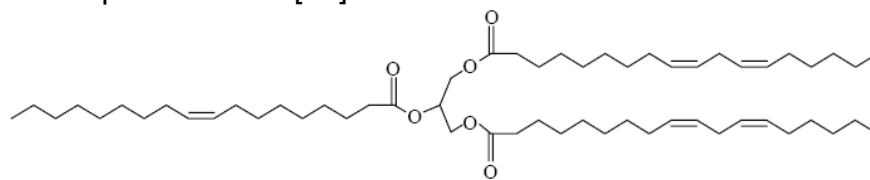


Figura 3.1 Estructura general de un aceite natural formado por tres ácidos grasos unidos por medio de un glicerol, y con insaturaciones presentes en mayor o menor grado.

### 3.2) ACEITE DE SOYA

El aceite de soya, se compone de ocho diferentes ácidos grasos (ácido mirístico 0.1 %, ácido palmítico 11 %, ácido esteárico 4 %, ácido oleico 23.4 %, ácido linoleico 53.2 %, ácido linolénico 7.8 %, entre otros). El peso molecular promedio de un triglicérido de aceite de soya (Estructura II) es de 871 g/gmol aproximadamente, con una funcionalidad también promedio de 4.6 dobles enlaces carbono-carbono por molécula [34].



(Estructura II)

Las características fisicoquímicas del aceite de soya refinado son las siguientes [34]:

1. Densidad relativa de 25 a 4 °C = 0.9180 a 0.9225
2. Pérdida por calentamiento (Máx.) = 0.05 %
3. Índice de peróxido (Máx.) = 10.0 miliequivalentes de O<sub>2</sub>/kg.
4. Contenido de humedad = 0.10 %
5. Ácidos grasos libres = 0.14 %
6. Lecitina = 0.37 %
7. Punto de ebullición mayor a 150 °C

La molécula de aceite de soya presenta varios grupos reactivos, entre los que destacan: el grupo éster, el carbono alfa al grupo éster, las posiciones alílicas y las dobles ligaduras. Los dobles enlaces generalmente no son tan reactivos en lo que a la polimerización por radicales libres se refiere, debido a que no tienen en posición adyacente un grupo funcional que favorezca la apertura homolítica para su polimerización. No obstante, estos enlaces pueden ser modificados químicamente [35].

Los triglicéridos epoxidados y acrilatados se utilizan como recubrimientos superficiales, ya que los polímeros de estos aceites son amorfos y flexibles, debido a su ligera densidad de entrecruzamiento y un nulo o modesto esfuerzo estructural. En el aspecto comercial, el ASEA se utiliza como: Plastificante, principalmente en el policloruro de vinilo (PVC), agente endurecedor para producir redes interpenetrantes que ayudan a incrementar la dureza y la resistencia a la fractura de polímeros termoestables convencionales, y agente reticulante en las resinas líquidas termoestables para moldeo [36]; sin embargo, en todas estas aplicaciones, los triglicéridos funcionalizados son componentes minoritarios en la matriz polimérica, actuando solo como modificadores para mejorar las propiedades físicas de la matriz principal.

Hoy en día, las resinas termoestables cuyo origen está en el aceite de soya, se aplican en compuestos de moldeo en láminas, copolimerizando el aceite funcionalizado y el estireno (33 % en masa). Al emplear aceites naturales como material de partida, se sustituyen las resinas de poliésteres insaturadas, obtenidas de compuestos derivados del petróleo como el propilenglicol, en la formación de compuestos moldeables en forma de láminas.

### **3.2.1) POLIMERIZACIÓN DEL ACEITE DE SOYA**

Recientemente, la investigación ha sido encaminada para desarrollar resinas rígidas a partir de aceite de soya, que pueden tener futuras aplicaciones y sustituir muchas de las materias primas de los polímeros actuales. Las insaturaciones en las moléculas de triglicérido del aceite de soya no son lo suficientemente reactivas para llevar su homo o copolimerización directa; es por ello que, todos los reportes que aparecen en la literatura sobre su polimerización, se refieren a productos viscosos que nada tienen que ver con sólidos rígidos similares a los polímeros convencionales.

Para obtener polímeros con alto peso molecular y elevada densidad de entrecruzamiento a partir de triglicéridos, es necesario funcionalizar las moléculas con grupos susceptibles a las reacciones de polimerización. En la Figura 3.2 [37],

se muestran todas las posibles formas de transformar al aceite de soya (1) en un monómero. En el caso particular del Aceite de Soya Epóxido Acrilato, ASEA (6), su síntesis se realiza mediante la siguiente ruta (Reacción 3): Una vez que el aceite natural se ha epoxidado por la reacción de sus dobles enlaces con un peroxiacido, los grupos vinilo (acrilatos) se introducen a la molécula haciendo reaccionar los grupos oxirano con ácido acrílico. Otra manera de enlazar grupos vinilo al triglicérido, es con grupos hidroxilo mediante su reacción con anhídrido maléico, incorporando así ésteres medios maléicos y ésteres en el aceite (11).

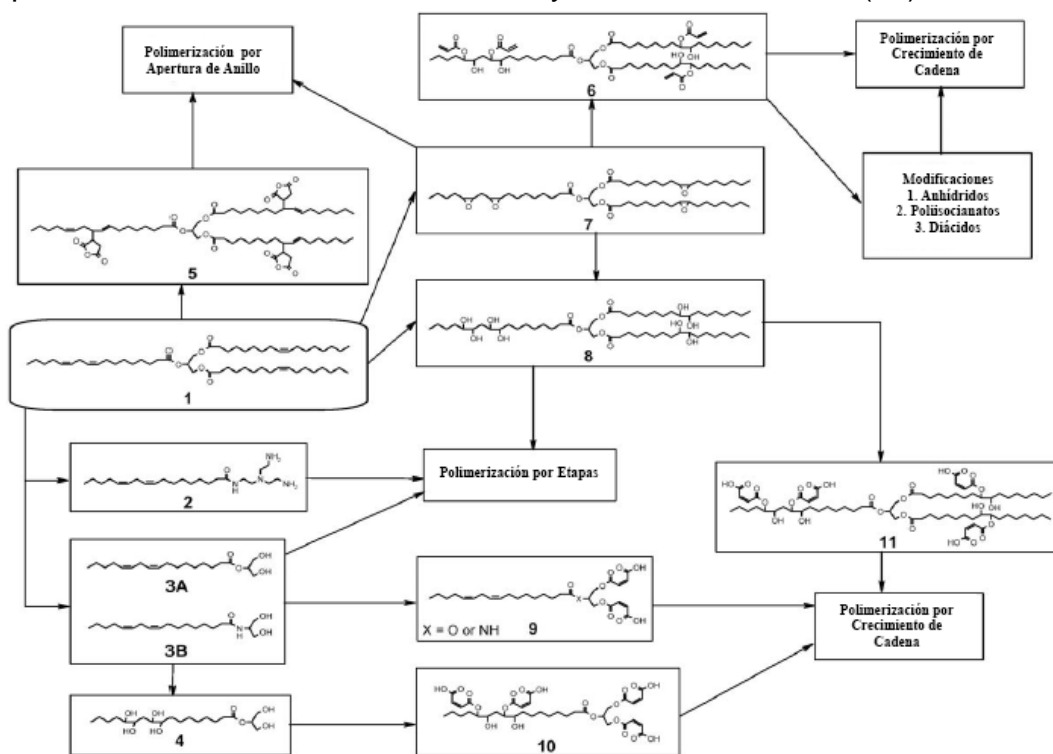
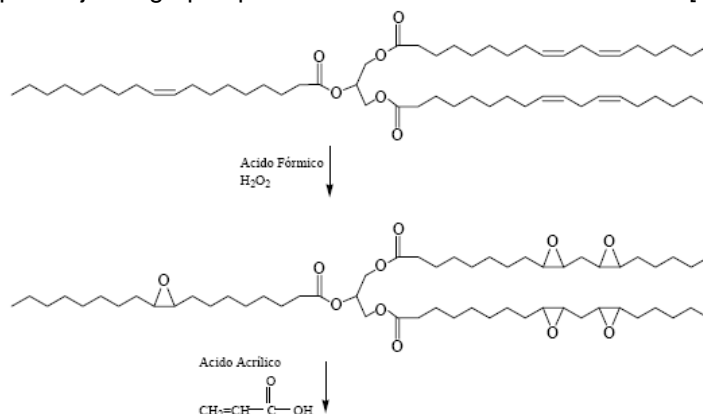
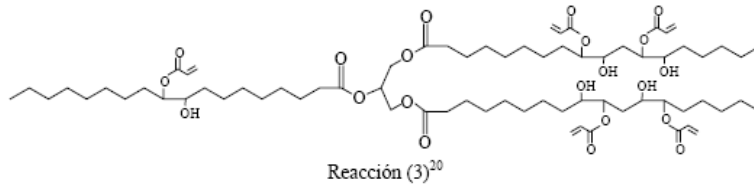


Figura 3.2 Rutas para injertar grupos polimerizables a los aceites naturales [37].





### 3.3) ACEITE DE SOYA ACRILATADO-EPOXIDADO

Es sintetizado a partir de una reacción de ácido acrílico con triglicéridos epoxidados. Los triglicéridos epoxidados se encuentran en fuentes naturales o pueden ser sintetizados de aceites insaturados comunes como el aceite de soya o del aceite de semilla de lino por medio de una reacción estándar de epoxidación [38]. Principalmente, estos aceites se usan como una alternativa a de los plastificantes del PVC en lugar de los ftalatos, sin embargo se ha investigado su uso como agente endurecedor. El aceite de soya acrilatado-epoxidado se ha usado ampliamente en el área de recubrimientos de superficies. Con la adición de acrilatos, el triglicérido puede reaccionar vía polimerización por adición. La reacción de ácido acrílico con aceite de soya epoxidado ocurre a través de una reacción de sustitución de primer orden con respecto a la concentración del epóxido y de segundo orden con respecto a la concentración de ácido acrílico [39].

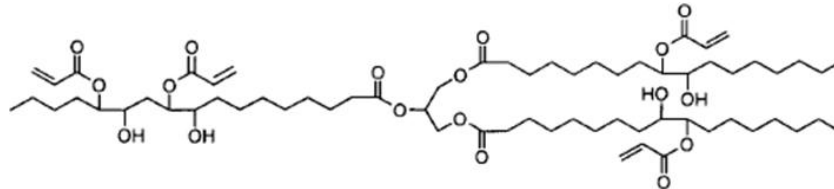


Figura 3.3 Aceite de soya acrilatado – epoxidado.

A pesar de que con los aceites epoxidados-acrilatados (Figura 3.4) se han generado materiales poliméricos tanto termoplásticos como termorígidos, las insaturaciones presentes y el grado de epoxidación-acrilatación, existen aún problemas con los materiales obtenidos, entre los cuales destacan las altas viscosidades encontradas debidas al entrecruzamiento producido durante el curado tanto térmico, como con radiación gamma y UV, en etapas tempranas y que resulta difícil controlar.

El aceite de soya epoxidado ya es producido a escala industrial, pues es usado como plastificante del PVC, en sustitución de los ftalatos. Hay estudios de aplicación de aceites naturales parcialmente epoxidados como diluyentes reactivos para la fabricación de recubrimientos con bajo contenido de compuestos orgánicos volátiles [40]. Otro tipo de aplicaciones llevadas a cabo con aceites naturales epoxidados como materias primas, destacan la formación de compositos. Su preparación se lleva a cabo mezclando un aceite natural epoxidado con por

ejemplo, una arcilla y una posterior reacción de curado, la cual provoca que haya una apertura del anillo y se lleve a cabo un entrecruzamiento entre los grupos epóxicos del aceite, formando una red que contiene a la arcilla. Este tipo de compositos híbridos entre componentes orgánicos e inorgánicos, es de interés por las propiedades que presentan, entre las que destacan: un aumento en su fuerza tensil y módulo de Young, son impermeables a los gases, presentan coeficientes de expansión térmica muy bajos y una estabilidad térmica muy alta, esto aunado a su alta biodegradabilidad, gracias a la presencia del aceite natural en su composición que los hace altamente factibles para su uso como plásticos biodegradables y materiales para recubrimientos [40].

Lo anterior da un panorama de las múltiples oportunidades que presenta la modificación química de los aceites naturales para obtener nuevos materiales poliméricos útiles en aplicaciones variadas; desde su uso como materias primas, hasta la formación de compositos. Lo atractivo de esta área yace en la amplia gama de aplicaciones que se pueden obtener al sintetizar este tipo de materiales. Por nombrar algunas, tenemos a la industria de pinturas y recubrimientos, pegamentos, industria de la construcción, tanto civil como de caminos y vías, fabricación de equipos para la industria automotriz, maquinaria para agricultura, etc. Existe un campo basto en la investigación de la síntesis, caracterización y aplicaciones de materiales a base de aceites naturales, debido no solo a su biodegradabilidad, sino también a su bajo costo y a su gran disponibilidad en comparación con materiales poliméricos sintéticos.

## CAPITULO 4

### DEGRADACION POLIMERICA

La enorme producción y uso de los polímeros ha conducido a su acumulación en el ambiente. Debido a que no son fácilmente degradables en el medio ambiente, hoy en día se ha convertido en una fuente seria de contaminación afectando a la flora y fauna. Los plásticos no-degradables se acumulan en el ambiente a una velocidad de 25 millones de toneladas por año [41]. El frecuente uso de los termoplásticos no-biodegradables y la velocidad a la que se acumulan en el ambiente, ha sido necesario determinar el impacto de estos factores en el ambiente. Debido a que el uso de los polímeros es inevitable, se deben encontrar formas para 1) mejorar la degradabilidad de los polímeros al combinarlos con polímeros naturales biodegradables como el almidón o celulosa, etc. [42]; 2) mezclándolos con oxidantes para que puedan ser fácilmente degradados y aislados [43], y 3) mejorar microorganismos que puedan degradar fácilmente éstos polímeros [44].

Los materiales poliméricos que son enviados al ambiente pueden sufrir degradación física, química y biológica o la combinación de éstas debido a la presencia de humedad, aire, temperatura, luz (foto-degradación), radiación de alta energía (UV, radiación gamma) o microorganismos (hongos o bacterias). La velocidad de degradación química y física es más alta comparada con la biodegradación [45].

#### 4.1) MICROORGANISMOS

Los microorganismos, participan de manera importante en los ciclos biogeoquímicos, a través de sus actividades metabólicas, desempeñan un papel importante en el intercambio de materiales entre los diversos apartados de la biosfera. Los principales elementos integrantes de la materia viva son los más intensamente ciclados por los microorganismos: el carbono, hidrógeno, oxígeno, nitrógeno, fósforo y azufre.

Son los principales agentes responsables de reciclar el carbono en la naturaleza, en muchos ecosistemas hay una adecuada comunidad microbiana capaz de degradar compuestos tóxicos o xenobioticos mediante su actividad metabólica. La mineralización o completa degradación de una molécula orgánica en el agua y suelo es casi siempre consecuencia de actividad microbiana. Muy pocos mecanismos abióticos de importancia en la naturaleza convierten totalmente compuestos orgánicos de cualquier grado de complejidad a productos inorgánicos, y la secuencia de mineralización caracteriza el metabolismo microbiano de distintas clases de compuestos sintéticos [46]. Las bacterias y hongos, están íntimamente

ligados al flujo de energía y transferencia de nutrientes en ecosistemas terrestres. Se conoce un gran número de microorganismos (bacterias y hongos) capaces de utilizar estos hidrocarburos como única fuente de carbono y energía [47].

Las bacterias, a través de las vías metabólicas y la capacidad de llevar a cabo modificaciones genéticas que permitan degradar específicamente determinados compuestos contaminantes, ha centrado buena parte de los estudios de biodegradación de hidrocarburos. Algunos de los géneros de estas bacterias son; *Micrococcus sp*, *Nocardia spp*, *Vibrio spp*, *Acinetobacter spp*, *Brevibacterium sp*, *Corynebacterium sp*, *Flavobacterium sp*, *Bacillus cereus*, *Pseudomonas spp*, *Gordonia rubripertincta*, *Kocuria rosea*, *Arthrobacter oxydans*, *Bacillus subtilis*, *Micrococcus luteus* [46], *Aeromonas spp*, *Mycobacterium spp*, *Sarcina sp*, *Streptomyces spp*, *Xanthobacter sp*, *Xanthomonas sp* [47], sólo por mencionar algunos. Estos grupos ofrecen un potencial indiscutible para su utilización en procesos de tratamientos de descontaminación biológica, que fundamentalmente radica en las características de sus sistemas enzimáticos y en su crecimiento miceliar, que les permite colonizar diferentes tipos de sustratos sólidos y líquidos para acceder a los compuestos tóxicos por biodegradar (debido a la elevada relación superficie/volumen celular de los hongos).

#### **4.2) BACTERIAS**

Son microorganismos unicelulares que presentan un tamaño de unos pocos micrómetros (entre 0,5 y 5  $\mu\text{m}$ , por lo general) y diversas formas incluyendo esferas (cocos), barras (bacilos) y hélices. Las bacterias son procariontes, por tanto, a diferencia de las células eucariotas (animales, plantas, hongos, etc.), no tienen el núcleo definido ni presentan, orgánulos membranosos internos. Las bacterias son imprescindibles para el reciclaje de los elementos, pues muchos pasos importantes de los ciclos biogeoquímicos dependen de éstas [48]. Las bacterias exhiben una gran variedad de tipos metabólicos. El metabolismo bacteriano se clasifica con base en tres criterios importantes: el origen del carbono, la fuente de energía y los donadores de electrones. Un criterio adicional para clasificar a los microorganismos que respiran es el receptor de electrones usado en la respiración.

El crecimiento bacteriano sigue tres fases. Cuando una población bacteriana se encuentra en un nuevo ambiente con elevada concentración de nutrientes que le permiten crecer necesita un período de adaptación a dicho ambiente [49]. Esta primera fase se denomina fase de adaptación o fase lag y conlleva un lento crecimiento. La segunda fase de crecimiento se denomina fase exponencial, ya que se caracteriza por el crecimiento exponencial de las células. La última fase de crecimiento se denomina fase estacionaria y se produce como consecuencia del agotamiento de los nutrientes en el medio. En esta fase las células reducen



drásticamente su actividad metabólica y comienzan a utilizar como fuente energética aquellas proteínas celulares no esenciales [50].

#### 4.2.1) *Bacillus cereus*

Es un bacilo formador de esporas responsable de intoxicaciones alimentarias, siendo su hábitat natural el suelo, contamina con frecuencia cereales, leche, budines, cremas pasteurizadas y especias, entre otros alimentos. La familia Bacillaceae contiene una diversidad de bacterias formadoras de esporas incluyendo desde aerobios estrictos hasta anaerobios obligados, cocos y bacilos, tanto psicrófilos como termófilos [51]. Las temperaturas de crecimiento: mínima están entre 15°C a 20°C y la máxima es entre 40°C a 45°C con un óptimo de 37°C (Tabla 4.1).

Tabla 4.1 Factores de crecimiento de *Bacillus cereus* (células vegetativas).

Condiciones	Mínima	Optima	Máxima
Temperatura (°C)	4	30-40	55
pH	5 <sup>+</sup>	6-7	8,8
a <sub>w</sub>	0,93	—	—

Tiene una morfología celular similar a la del *Bacillus anthracis* pero a diferencia de éste, en general es móvil y no es susceptible a la penicilina o al fago gamma. La producción de esporas en presencia de oxígeno es un rasgo que define el género, así como su morfología. Son saprofitos ampliamente distribuidos en el ambiente natural en suelos de todo tipo, y puede ser encontrado en el polvo y en el aire, por lo tanto tiene considerable oportunidad para estar presente en o sobre los alimentos. Este grupo se predice que tienen un papel en su supervivencia, permitiendo que sea resistente a las condiciones ácidas en una manera similar a *Streptococcus pyogenes*. Además, *Bacillus cereus* tiene una nueve ureasa gen grupo de genes que codifica para las proteínas, desaminasa blastocidina S, y una capa de proteínas S. La enzimaureasa aumenta su vigor en condiciones ácidas y es similar a la ureasa se encuentran en otras bacterias que se requiere para la colonización del estómago humano (asociados con la intoxicación por alimentos). Estos genes, junto con otros genes que codifican para enzimas metabólicas, las proteínas que participan en la motilidad y la quimiotaxis, proteínas implicadas en la esporulación y los transportistas de celulares están regulados por la plcR genes. Otro gen que se encuentra en su cromosoma es el gera gen que es esencial para la esporulación cuando los nutrientes se agotan. También cuenta con 18-23 genes que codifican para péptidos y aminoácidos ABC transportador ATP-proteínas de

unión a lo que sugiere que los aminoácidos, las proteínas y péptidos se prefieren las fuentes de nutrientes [51].

**Metabolismo.** *Bacillus cereus*, es un aerobio facultativo para que pueda utilizar el oxígeno como un aceptante terminal de electrones, pero también tiene métodos de respiración anaeróbica como un mecanismo de liberación de energía. En la respiración aeróbica, equivalentes reductores producidos a partir de la glucólisis y el ciclo de Krebs se reoxida por la cadena transportadora de electrones, creando una fuerza motriz de protones y la ATP por la ATP sintasa. En la respiración anaeróbica, *Bacillus cereus* utiliza la fermentación para generar energía. *Bacillus cereus* puede metabolizar una variedad de compuestos que incluyen los carbohidratos, proteínas, péptidos y aminoácidos para el crecimiento y la energía [52]. Algunos de los principales productos producidos a partir de fuentes de carbono tales como sacarosa o glucosa durante la respiración anaeróbica incluyen L-lactato, acetato, formiato, succinato, etanol y dióxido de carbono. Durante la respiración nitrato, nitrato reductasa convierte nitrato en nitrito que se convierte en amonio por nitrito reductasa.

#### **4.2.2) *Pseudomonas spp***

Las *Pseudomonas* es un género de bacilos rectos o ligeramente curvados, Gram negativos, oxidasa positivos, aeróbicos estrictos aunque en algunos casos pueden utilizar el nitrato como aceptor de electrones. El catabolismo de los glúcidos se realiza por la ruta de Etner-Doudoroff y el ciclo de los ácidos tricarbónicos [53]. Es común la presencia de plásmidos y no forman esporas. Los miembros de este género generalmente son móviles gracias a uno o más flagelos polares que poseen, son catalasa positivos y no forman esporas [54].

El género demuestra una gran diversidad metabólica, y consecuentemente son capaces de colonizar un amplio rango de nichos. Son de fácil cultivo in vitro y ampliamente disponibles en número, por lo que ciertas cepas son excelentes para investigaciones científicas, por ejemplo, *Pseudomonas aeruginosa* y su rol como patógeno oportunista de humanos, el patógeno de plantas *Pseudomonas syringae*, la bacteria de tierra *Pseudomonas putida* y la *Pseudomonas fluorescens* que promueve el crecimiento de plantas. Las *Pseudomonas* crecen en medios simples. Este género es uno de los más proclives a la degradación de compuestos orgánicos, especialmente cepas de la especie *Pseudomonas putida* [55]. El amplio potencial catabólico de los componentes del género viene dado en muchos casos por la presencia de determinantes plasmídicos y transposones autotransmisibles. La ubicuidad de las bacterias del género *Pseudomonas* y su capacidad para explotar una amplia variedad de nutrientes refleja un sistema de adaptación al medio ambiente que no encuentra parangón en las bacterias de otros géneros. Las

cepas del género *Pseudomonas* son capaces de procesar, integrar y reaccionar a una amplia variedad de condiciones cambiantes en el medio ambiente, y muestran una alta capacidad de reacción a señales físico-químicas y biológicas [56]. Se han descrito cepas capaces de adquirir resistencia a metales pesados, disolventes orgánicos y detergentes, lo cual les permite explotar una amplia gama de fuentes de carbono como nutrientes, así como colonizar ambientes y nichos que difícilmente son colonizables por otros microorganismos. Por ello no es sorprendente que se considere a las bacterias del género *Pseudomonas* un paradigma de versatilidad metabólica, y microorganismos claves en el reciclado de materia orgánica en los compartimentos aeróbicos de los ecosistemas, jugando, por tanto, un papel esencial en la mejora y el mantenimiento de la calidad medioambiental. Además de su uso en biodegradación las especies del género *Pseudomonas* se emplean en distintos procesos industriales, tales como la fabricación de bioplásticos o en técnicas de biocontrol [56].

Esta bacteria se elige para efectos de biodegradación debido a que, predomina en la naturaleza y frecuentemente sobrevive en ecosistemas deficientes de nutrientes debido a su versátil metabolismo, por lo tanto pueden utilizar el propileno modificado en el medio nutriente como fuente de carbono y energía cuando los nutrientes fundamentales están agotados.

#### **4.3) HONGOS**

Los hongos constituyen un conjunto de seres vivos que incluye desde organismos unicelulares a organismos pluricelulares macroscópicos. Están formados por células eucariotas con una pared rígida, y se caracterizan por ser inmóviles, presentar nutrición heterótrofa por absorción y reproducción sexual y asexual (Alexopoulos y col., 1996). La mayoría de los hongos posee un papel importante en la naturaleza, en la que se hallan ampliamente distribuidos, degradando y reciclando la materia orgánica muerta a merced de sus numerosas potencialidades metabólicas de tipo quimio heterótrofo. Crecen fácilmente en los medios de cultivo convencionales dando lugar a colonias visibles macroscópicamente, con morfología bien diferenciada según estén formadas por levaduras u hongos filamentosos [57].

Metabolismo. Los hongos poseen un metabolismo heterótrofo semejante al de otras células eucariotas. Los nutrientes complejos se digieren mediante exoenzimas liberadas al medio, siendo posteriormente absorbidos [58]. La glucólisis, seguida de respiración aerobia (ciclo de Krebs), constituye la vía habitual para la obtención de energía a partir de la glucosa. La mayoría de los hongos son aerobios estrictos, ya que no obtienen suficiente energía de los procesos fermentativos. Algunos, sin embargo, son anaerobios facultativos, obteniendo la energía de la glucólisis, seguida de las fermentaciones anaerobias secundarias que

dan lugar a la producción de diversos catabolitos como ácido láctico y etanol entre otros, aunque su crecimiento en estas condiciones es más lento que en aerobiosis. Un número limitado de hongos son únicamente fermentadores, por haber perdido las cadenas respiratorias y depender de esta vía metabólica, pero son aerotolerantes ya que, a diferencia de las bacterias anaerobias estrictas, el oxígeno no es tóxico para las células; crecen por tanto en anaerobiosis y aerobiosis. Los hongos pueden vivir sobre materia orgánica muerta (saprobios) o como parásitos de otros seres vivos, fundamentalmente vegetales, pero también de los animales y del hombre [58]. Los hongos, como muchas bacterias, pueden cultivarse con facilidad en medios artificiales, tienen requerimientos nutritivos simples y toleran variaciones de pH y osmolaridad.

#### **4.3.1) *Aspergillus niger***

Entre los hongos filamentosos destaca el género *Aspergillus*, que son hongos que pertenecen a la clase Deuteromyceta. Estos son organismos que obtienen los nutrientes por absorción y desarrollan un metabolismo quimioheterotrófico, ya que obtienen los nutrientes que requieren a partir de sustancias químicas complejas presentes en la naturaleza; además, sobreviven excretando enzimas que degradan una gran variedad de sustratos orgánicos complejos hasta sustancias simples que finalmente emplean como nutrientes. El metabolismo de *A. niger*, al igual que el de la mayoría de los microorganismos, comprende una serie de enzimas interrelacionadas que controlan las vías catabólicas y anabólicas; es decir, funciones biosintéticas y catabólicas específicas que suministran la energía necesaria que demandan las células [59], en las que la glucólisis y el ciclo de Krebs constituyen la parte central del metabolismo celular.

En particular, *Aspergillus niger* es uno de los hongos filamentosos que ha demostrado un gran potencial en aplicaciones biotecnológicas. Este microorganismo es utilizado en la producción de enzimas extracelulares como glucoamilasas, pectinasas y ácidos orgánicos, como el ácido glucónico. La publicación reciente de la secuencia del genoma de *A. niger*, donde se han identificado nueve genes exclusivos en *A. niger* implicados en la biosíntesis de metabolitos secundarios complejos e involucrados en la degradación de compuestos aromáticos [60].

Los mohos del género *Aspergillus* causan el deterioro de muchos productos alimenticios. Los productos metabólicos de la invasión fúngica suelen ser muy tóxicos, tanto para el hombre como para otros animales. También producen la inhibición de la germinación junto con cambios de color, calentamiento, amohosado, apelmazado y finalmente podredumbre de las semillas.

La temperatura de incubación corriente es de 25°C pero para algunos miembros de la sección *Fumigati* es conveniente 37°C. La ornamentación de los conidios cambia con la edad y en unas dos semanas las esporas están totalmente maduras [61]. La ubicuidad de los aspergilos es debida a su capacidad para crecer a diferentes temperaturas sobre substratos con diverso contenido de humedad. La colonización de los granos durante el almacenamiento, por *Aspergillus* y otros mohos, se produce de forma explosiva cuando la humedad relativa ambiente intergranular se eleva por sobre el 70%, sin que se desencadene aún el fenómeno de brotación. El rango de temperatura para el crecimiento va desde 0-5°C para *Aspergillus glaucus* hasta 50-55°C para *Aspergillus fumigatus*, estando el óptimo entre 30-33°C para la mayoría de las especies. Si unos granos con un contenido de humedad del 15% no fueron afectados por los aspergilos durante un año es porque la temperatura de almacenamiento estuvo por debajo de 5-10°C [61].

#### **4.3.2) *Rhizopus stolonifer***

*Rhizopus stolonifer* es un hongo fitopatógeno versátil que puede crecer y desarrollarse en una amplia gama de temperaturas y humedades relativas. Su rápida velocidad de crecimiento le permite colonizar la superficie de los productos agrícolas y sus colonias de crecimiento rápido (cubren prácticamente toda la superficie de la placa en tres días). Este proceso se desarrolla mediante la excreción de enzimas pécticas del hongo que degradan y disuelven las pectinas de la lámina media de las células vegetales. *Rhizopus stolonifer*, es considerado uno de los principales fitopatógenos que provocan enfermedades postcosecha, es el agente causal de la pudrición blanda de frutas y hortalizas. Se encuentra ampliamente distribuido en la naturaleza sobreviviendo de manera saprófita en el suelo y en residuos orgánicos con el potencial de invadir tejidos vegetales. Las esporas de *Rhizopus stolonifer* pueden sobrevivir largos períodos sin agua y soportar temperaturas elevadas, germinando sobre tejidos vegetales dañados y generando rápidamente la maceración de los tejidos y la pudrición de los frutos [62]. Puede sobrevivir durante meses en los suelos, sus esporas se diseminan en el aire y al encontrar las condiciones favorables germinan y se desarrollan. *Rhizopus stolonifer* posee una rápida velocidad de crecimiento y se desarrolla en una amplia variedad de temperaturas y humedades relativas, características que le permiten colonizar rápidamente a su hospedero, en solamente cuatro días este hongo puede pudrir totalmente los frutos [63]. *Rhizopus stolonifer* es uno de los mucorales más frecuentes y tiene una distribución amplia en todo el planeta. Su temperatura de crecimiento va desde los 10 hasta los 33 °C, con una temperatura óptima de 25 °C. Se encuentra con frecuencia en suelos con arena, en el compost, en el polvo de las casas, en la pulpa de la madera, estiércol, panales de abejas, nidos y plumas de aves y en diferentes frutos y semillas. Las esporas de estos

hongos no son abundantes en el aire libre, aunque su frecuencia aumenta en lugares donde hay humedad y se acumula vegetación muerta.

#### **4.4) BIODEGRADABILIDAD DE POLÍMEROS**

Como se mencionó anteriormente, los polímeros de alto peso molecular son degradados primero en oligómeros, algunos de los cuales pueden ser solubles en agua y luego se dividen en intermedios orgánicos. Los productos intermedios pueden ser ácidos, alcoholes, cetonas, etc. Las siguientes estrategias se utilizan para evaluar y monitorear la biodegradación de los polímeros [41]:

1. La acumulación de biomasa (experimentalmente determinar la tasa de crecimiento de los microorganismos mediante el polímero como la única fuente de carbono)
2. Tasa de absorción de oxígeno
3. La velocidad de evolución del dióxido de carbono
4. Los productos de reacción utilizando el análisis químico
5. Cambios en la superficie
6. Los cambios en las propiedades mecánicas y físicas del polímero

#### **FACTORES QUE AFECTAN LA BIODEGRADACIÓN**

La biodegradabilidad de los polímeros se determina esencialmente por las siguientes características físicas y químicas [64]:

1. La disponibilidad de grupos funcionales que aumentan la hidrofiliidad
2. Tamaño, peso molecular y densidad del polímero
3. Cantidad de regiones cristalinas y amorfas
4. La complejidad estructural, tal como la linealidad o la presencia de ramificación en el polímero.
5. Presencia de enlaces fácilmente rompibles, tales como enlaces éster o amida contra enlaces carbono-carbono.
6. Composición molecular (mezcla) y
7. Naturaleza y forma física del polímero, tal como en forma de películas, gránulos, polvo o fibras.

#### **4.4.1) MECANISMOS DE BIODEGRADACIÓN**

La biodegradación de polímeros involucra los siguientes pasos [65]:

1. Ataque de los microorganismos a la superficie de los polímeros
2. Crecimiento de los microorganismos utilizando el polímero como fuente de carbón
3. Degradación primaria del polímero y
4. Última degradación

Los microorganismos pueden atacar la superficie, si la superficie polimérica es hidrofílica. Debido a que el PP y PE tienen solamente grupos  $\text{CH}_2$ , la superficie es hidrofóbica. La degradación física o química permite insertar grupos hidrofílicos en la superficie del polímero haciéndolo más hidrofílico (el injerto de grupos hidrofílicos también decrecen la energía superficial). Una vez que los microorganismos consiguen atacar la superficie, comienza su crecimiento usando la superficie como fuente de carbono [66]. En la degradación primaria, la cadena principal se rompe, permitiendo la formación de fragmentos de bajo peso molecular (oligómeros), dímeros o monómeros. La degradación es debido a las enzimas celulares extras que son secretadas por los organismos. Estos componentes de bajo peso molecular son además usados por los microbios como fuente de carbono y energía. Pequeños oligómeros también pueden difundirse en los organismos y ser asimilados. Los últimos productos de la degradación son  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  y biomasa bajo condiciones aeróbicas. Microorganismos anaeróbicos también pueden degradar estos polímeros bajo condiciones anóxicas. Los productos primarios entonces son  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CH}_4$  y biomasa bajo condiciones metanogénicas o  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$  bajo condiciones sulfidogénicas. Las condiciones ambientales deciden los grupos de microorganismos y la vía de degradación involucrados [68]. La degradación final de recalcitración de los polímeros sintéticos puede tomar varios cientos de años. Aditivos, antioxidantes y demás estabilizantes añadidos a los polímeros comerciales puede ser tóxico para los organismos o puede hacer lenta la velocidad de biodegradación.

### **MECANISMOS DE BIODEGRADACIÓN DE POLIOLEFINAS**

En general, las poliolefinas son materiales inertes que no son susceptibles al ataque microbiano debido a las siguientes razones [64]:

1. La columna hidrofóbica consiste de largas cadenas de carbono que dan alta resistencia a la hidrólisis.
2. La adición de antioxidantes y estabilizadores durante su fabricación que mantiene a las poliolefinas a partir de la oxidación atmosférica
3. Alto peso molecular (de 10,000 a 40,000)
4. Alta densidad de empaquetamiento

A pesar de que el PP es una poliolefina y propenso a la degradación oxidativa similar al PE, la sustitución del metilo en el lugar del hidrógeno en la posición  $\beta$  lo hace más resistente al ataque microbiano [41], como ya se ha discutido en los factores que afectan a la biodegradabilidad (llamada, complejidad estructural). El orden decreciente de susceptibilidad de los polímeros a la degradación en el suelo mezclado con la basura es  $\text{PE} \gg \gg \text{LDPE} > \text{HDPE}$  tal como se revela mediante el análisis de la pérdida de peso de las muestras, la evolución del  $\text{CO}_2$ , los cambios en la resistencia a la tracción, los cambios en TF-IR y la actividad bacteriana en la

suelo. En la Tabla 4.2, se muestran los estudios reportados sobre la biodegradación del PP. Como se muestra en la tabla, los trabajos realizados en esta área son escasos [66]. Aparte de especies de hongos (*Aspergillus niger*), se han estudiado comunidades microbianas como *Pseudomonas spp* y *Vibrio spp* para biodegradar PP. Disminución de la viscosidad y formación de nuevos grupos llamados carbonilos e hidroxilos se observaron durante el proceso de degradación. Excepto por un reporte, todos los estudios tratan la degradación con un pre-tratamiento del PP [44]. Las técnicas de pre-tratamiento reportadas fueron desde radiación UV, esterilización gamma y tratamiento térmico. Estos pre-tratamientos también decrecen la hidrofiliidad del polímero de este modo lo hace mas compatible con los organismos o introduciendo grupos como C=O ó –OH, los cuales son más propensos a la degradación.

Tabla 4.2 Literatura de trabajos de biodegradación de polipropileno y sus mezclas

Title of the paper	Polymer	Organism	Conditions	Analytical techniques	Observation
Isotactic polypropylene biodegradation by microbial community	Isotactic polypropylene	Microaerophilic microbial community	Mineral medium containing sodiumlactate & glucose	IR, NMR, GC-MS	Organism & mycelia with known adaptability & metabolic flexibility can degrade isotactic PP
UV-Irradiated biodegradability of ethylene-propylene copolymers	Ethylene-propylene copolymers	Fungal species	Composting & culture environments	FTIR, SEM, VISCOSITY	Viscosity decrease & increase in carbonyl/hydroxyl region in FTIR
Biodegradation of $\gamma$ -sterilised biomedical polyolefins	Isotactic polypropylene	Fungal species	Composting & culture environments	FTIR, SEM, VISCOSITY	Viscosity decrease & increase in chain scission
Blends					
Calorimetric & thermogravimetric studies of UV-irradiated polypropylene/starch-based materials aged in soil	Polypropylene/starch	Soil	Soil burial tests	DSC and TGA	Biodegradation not affects the thermal stability, photooxidation decrease the thermal stability of the mixture
Effect of short wavelength UV-irradiation on ageing of polypropylene/cellulose compositions	polypropylene/cellulose	Soil	Composted in garden soil	ATR-FTIR, TENSILE & SEM	Significant mechanical and surface changes found
Mechanical behavior of biodegradable polyolefins	(HDPE)/polypropylene (PP)	Soil	Soil burial tests	DMM, VISCOELASTIC & DSC	A significant change in mechanical behaviour observed
Structure & properties of degradable polyolefin-starch blends	polyolefin-starch	<i>Phanerochaete chrysosporium</i>	Liquid fungus culture & soil burial test	Tensile DMTA, GPC, intrinsic viscosity, FTIR, & optical microscopy	Increased susceptibility to biodegradation



Enzymatic degradation of PCL/PP plastics containing polycaprolactone		<i>Rhizopus arrhizus</i> lipase	Enzymatic condition	SEM & SPECTRO-METRIC	Blends of PCL and LDPE or PP retained high biodegradability of PCL
Thermal degradation of polypropylene/starch based materials with enhanced biodegradation	Polypropylene/starch based materials	Soil	Soil burial tests	TGA, FTIR	Biodegradability observed more in starch based material rather than PP matters
Characterization by thermal analysis of HDPE/PP blends with enhanced biodegradation	Blends of HDPE/PP with different biodegradable additives	Soil	Soil burial tests	TG, DSC and dynamic-mechanical spectroscopy	Additive more affected by degradation than the polymeric matrix. Changes both in the crystalline morphology and activation energies of relaxation processes happens at different time & depends on the additives used

Con el fin de mejorar la biodegradación de PP o PE los siguientes enfoques pueden ser adoptados:

I. Modificar el polímero para el actuar microbiano mediante: 1) la adición de polímeros naturales y/o prooxidantes para el PP; 2) Modificación de polímeros por proteínas hidrolizadas; y 3) pre-tratamiento del polímero.

II. Modificar los microorganismos para utilizar en el polímero por (1) modificación de la composición del medio, y por lo tanto mejorar la utilización de polímero, y (2) modificar genéticamente el microorganismo.

III. Sobreexponer la enzima, que es responsable de la degradación, purificarla y utilizarla para este propósito. Las estrategias II y III requieren de la comprensión del mecanismo de la degradación microbiana de estos polímeros [65].

## CAPITULO 5

### TECNICAS DE CARACTERIZACION

#### 5.1) ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL (TFIR-ATR)

La zona de radiación infrarroja abarca las radiaciones con longitudes de onda desde 0.5  $\mu\text{m}$  hasta 1 mm, pero solamente la región entre 2 y 20  $\mu\text{m}$ , conocida como la de infrarrojo medio, es de interés en el análisis de los compuestos orgánicos. La espectroscopia de infrarrojo constituye una técnica de caracterización fisicoquímica de amplio uso que se basa en la excitación de los modos de vibración de las moléculas por la absorción de radiación infrarroja.

A cualquier temperatura por encima del cero absoluto, los enlaces químicos entre dos átomos se encuentran en vigorosa vibración, y estas vibraciones suelen ser de dos tipos: De tensión y de flexión. Una vibración de tensión supone un cambio continuo en la distancia interatómica a lo largo del eje de enlace entre dos átomos. Las vibraciones de flexión se caracterizan por un cambio en el ángulo entre dos enlaces y son de cuatro tipos: De tijeras (flexión en el plano), de oscilación (en el plano), de sacudida (balanceo fuera del plano) y de torsión (fuera del plano). Cualquier cambio en la amplitud de estas vibraciones da lugar a un pico de absorción en el espectro [67].

La luz infrarroja está en el mismo intervalo de frecuencia que la molécula en vibración, de manera que si se irradia un molécula con radiación IR, ésta absorberá aquellas frecuencias de la luz que sean exactamente iguales a las frecuencias de vibración de los distintos enlaces que constituyen la molécula. Por lo tanto, la interacción de la radiación IR con los compuestos orgánicos da lugar a una excitación de las vibraciones de los enlaces químicos, teniendo una absorción de energía a longitudes de onda específicas para cada enlace. La principal utilidad de esta técnica, es que permite detectar la presencia o ausencia de grupos funcionales.

#### 5.2) MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (MEB)

El microscopio electrónico de barrido puede formar la imagen de los detalles más peculiares de la superficie de la muestra, por lo que es extraordinariamente útil para estudiar las características morfológicas y topográficas de los materiales [67]. Cuando un haz de electrones de suficiente energía interacciona con la materia (2-50 keV), se producen diferentes señales que recogidas con detectores adecuados proporcionan información acerca de la zona de interacción de dicho haz con los átomos. Las tres señales más comunes son las siguientes:

1. Electrones retrodispersados, son los electrones que emergen de la muestra con una energía superior a 50 eV. Estos electrones proceden en su mayoría del haz incidente que rebota en el material después de diferentes interacciones; por lo tanto, proporcionan información acerca del número atómico medio de la zona bombardeada.
2. Electrones secundarios, son los electrones que emergen de la superficie de la muestra con una energía menor a 50 eV. Estos electrones son arrancados a la propia muestra por la acción del haz incidente, y ofrecen información acerca de la morfología superficial, es la señal con la que comúnmente obtenemos una imagen de la muestra.
3. Rayos X, son los rayos X característicos del átomo que los ha producido, y aportan información química elemental de la zona de la muestra de la que proceden.

### **5.3) DIFRACCIÓN DE RAYOS X DE POLVOS**

Los rayos X son radiación electromagnética con longitudes de onda en el intervalo de 0.1 a 100 Å. La difracción de rayos X es una técnica que consiste en hacer pasar un haz de rayos X a través de un cristal.

Cuando un haz monocromático (de una sola longitud de onda) del mismo orden de magnitud que el espaciamiento atómico del material lo golpea, los rayos X se dispersan en todas direcciones y dan lugar a un patrón de intensidades, que puede interpretarse según la ubicación de los átomos en el cristal [68]. La mayor parte de la radiación dispersa por un átomo anula la dispersada por otros átomos; sin embargo, los rayos X que golpean ciertos planos cristalográficos en ángulos específicos se ven reforzados en vez de eliminados. Este fenómeno se conoce como difracción.

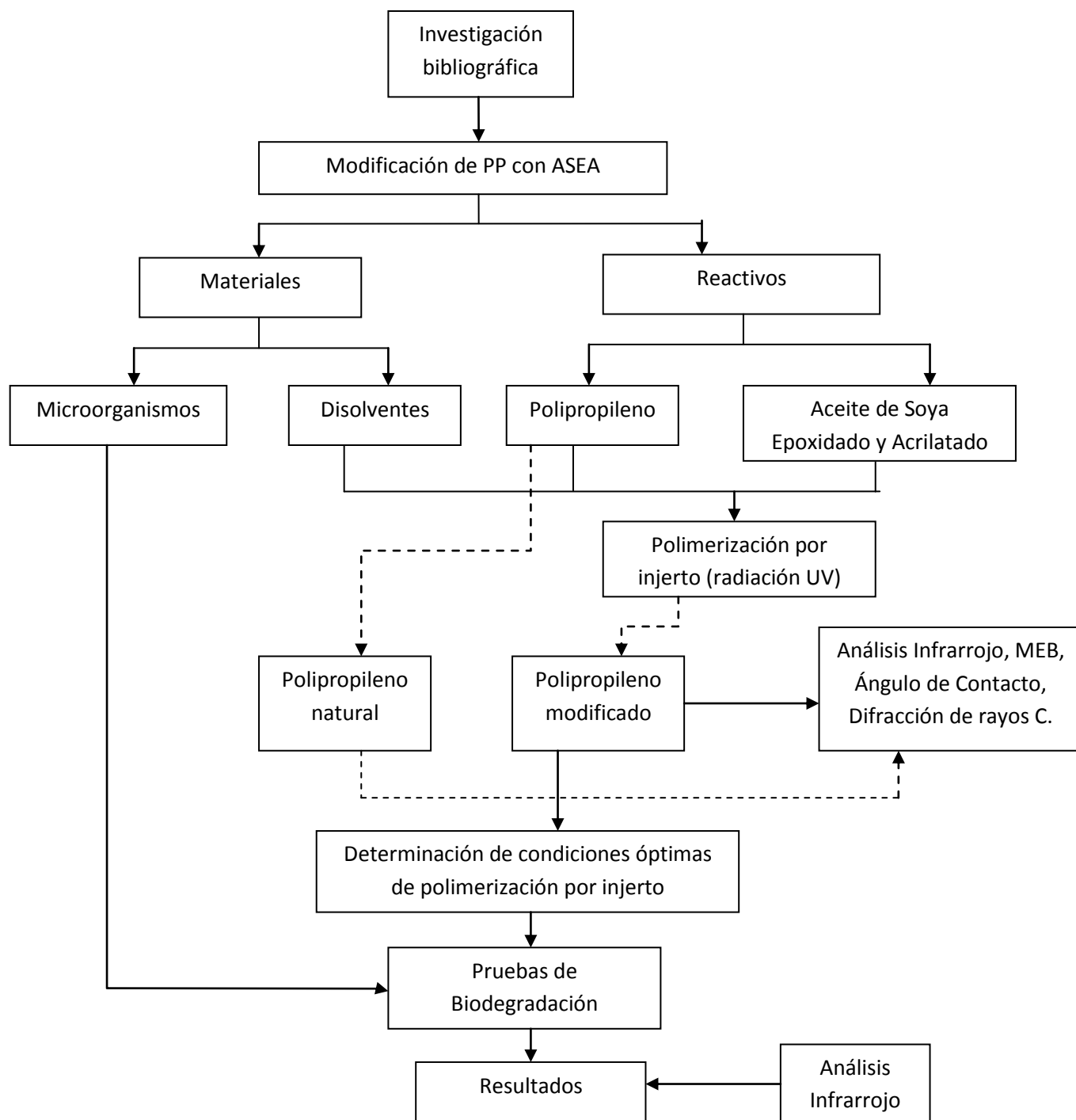
### **5.4) ANGULO DE CONTACTO**

El ángulo de contacto es una propiedad superficial de los sólidos que cuantifica su tendencia a la hidrofobicidad como parámetro importante para analizar los mecanismos de interacción entre las fases sólida y líquida que se presentan en muchas operaciones industriales. El procedimiento convencional para su determinación no es aplicable sobre materiales de granulometrías finas, ya que se basa en la medida del ángulo formado entre una gota o burbuja adyacente a una superficie plana y lisa.

## CAPITULO 6

### DESARROLLO EXPERIMENTAL

A continuación se presenta el esquema general del trabajo:



## **METODOLOGÍA**

El desarrollo experimental de este trabajo se divide en dos etapas: La primera consistió en realizar los experimentos para determinar las condiciones óptimas de plasticidad de las membranas de PP con el aceite de soya epoxidado y acrilatado (ASEA); y en la segunda se realizaron experimentos preliminares de biodegradación.

Para determinar las condiciones óptimas de modificación, las variables estudiadas fueron: la concentración de ASEA en solución y el tiempo de reacción en la cámara de luz UV; mientras que para evaluar la capacidad de biodegradación de la membrana, las variables estudiadas fueron: los microorganismos utilizados para degradar el polímero (hongos y bacterias). Las pruebas de biodegradación están basadas en la norma ASTM D5247-92 (actividad microbiana aeróbica). En la figura 6.1, se muestra de manera esquemática la estrategia general del trabajo.

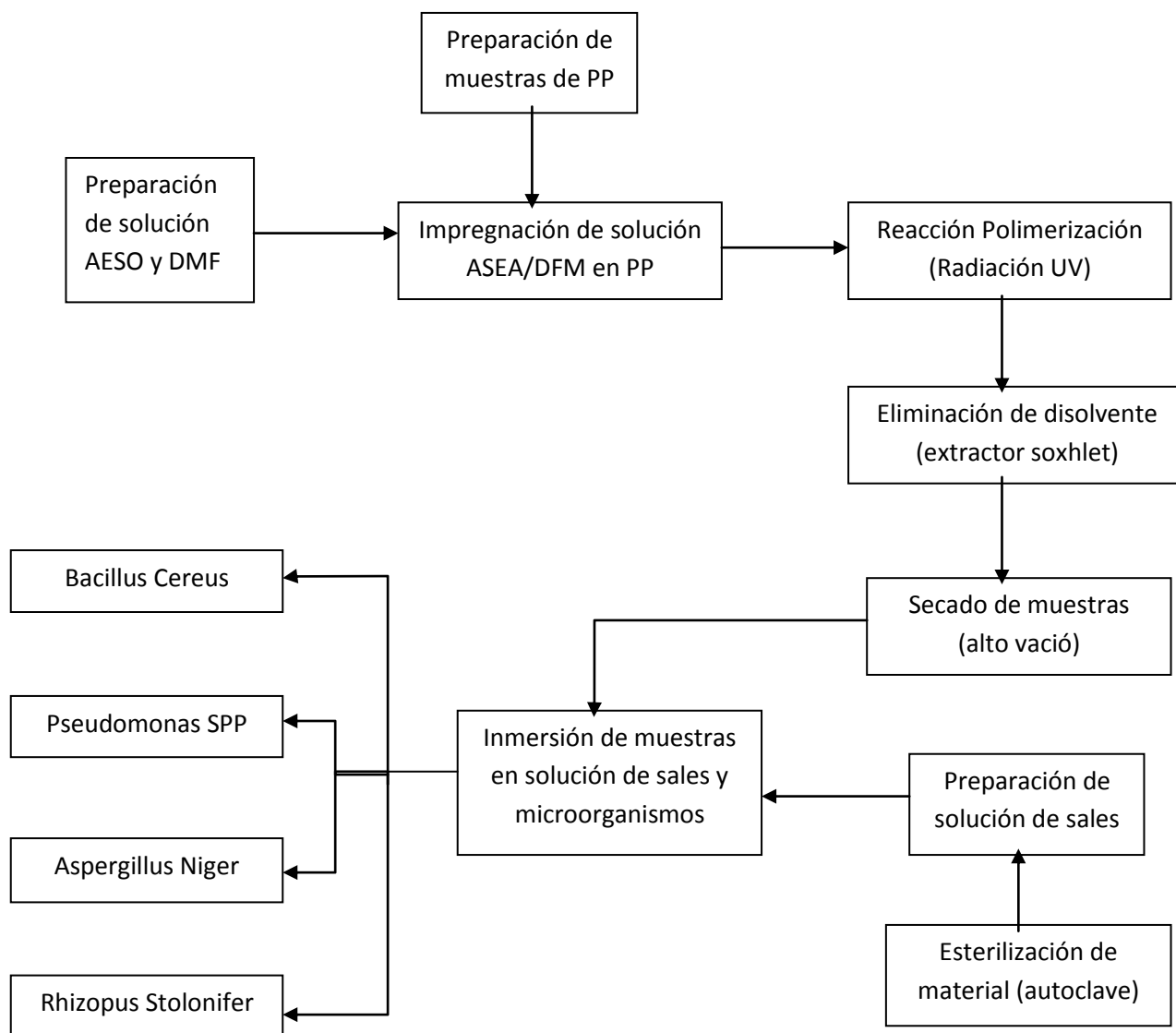


Figura 6.1. Esquema de trabajo (desarrollo experimental)

## 6.1) REACTIVOS

Los reactivos utilizados y sus principales propiedades se muestran en la Tabla 6.1. Es importante mencionar que los reactivos fueron utilizados tal y como los proporciona el proveedor (Sigma-Aldrich, Sriram, etc.) sin la necesidad de un tratamiento de purificación en el laboratorio.

Tabla 6.1 Características de los reactivos utilizados durante el experimento

<b>MONOMERO</b>			
<b>Monómero/Propiedad</b>	<b>Densidad a 25 °C (g/ml)</b>	<b>Punto de inflamación (°C)</b>	<b>Proveedor</b>
Aceite de Soya Epoxido Acrilatado (ASEA)  Con 4000 ppm de monometil éter hidroquinona como inhibidor	1.04	113	Sigma Aldrich

<b>Especie</b>	<b>Peso en masa por molécula de ASEA</b>	<b>Porcentaje en peso por molécula de ASEA</b>
Aceite de Soya Epoxido Acrilatado (ASEA) $C_{66}H_{110}O_{18}$	1190 g/mol	99.6%
Monometil éter hidroquinona	5 g/mol	0.4%
Grupos Acrilato (CH <sub>2</sub> =CHCOO-)	71 g/mol	5.94%

<b>MEMBRANA</b>				
<b>Membrana/ Propiedad</b>	<b>Tamaño de Poro</b>	<b>Porosidad</b>	<b>Flujo de agua (50kPa)</b>	<b>Proveedor</b>
Membrana de Polipropileno	0.45 $\mu\text{m}$	84.6%	9800 kg/ m <sup>2</sup> *h	3M Purification Inc.

El aceite de Soya Epoxidado y Acrilatado: contiene en promedio 3.4 grupos acrilatos por molécula, lo cual constituyen los siguientes porcentajes en masa:

## 6.2) MATERIALES Y EQUIPO

A continuación se enlistan los materiales y equipo utilizados durante el experimento y sus principales características:

Tabla 6.2 Características de los disolventes utilizados en el trabajo

<b>DISOLVENTES</b>						
<b>Disolvente/ Propiedad</b>	<b>Peso Molecular (g/mol)</b>	<b>Punto de ebullición a 1 atm (°C)</b>	<b>Densidad 25 °C (g/ml)</b>	<b>Constante dieléctrica</b>	<b>Polaridad</b>	<b>Proveedor</b>
N, N- Dimetilfor mamida	73.10	153	0.944	38.0	Disolvente polar aprótico	Sigma Aldrich
Hexano	86.17	69	0.655	2.0	Disolvente no polar	Sigma Aldrich
Etanol	46.07	79	0.789	24.0	Disolvente polar aprótico	Sigma Aldrich



Metanol	32.04	65	0.791	33.0	Disolvente polar aprótico	Sigma Aldrich
---------	-------	----	-------	------	---------------------------	---------------

De acuerdo al artículo [12], al realizar la modificación del Polipropileno con el Aceite de Soya Epoxidizado y Acrilatado se modifica el carácter hidrofóbico por un carácter hidrofílico.

Lo anterior, se comprobó mediante la medición del ángulo de contacto después de la modificación superficial, indicando el excelente carácter hidrofílico de la membrana injertada. El incremento en la hidrofiliidad es debido al aumento de los grupos polares en la superficie de la membrana; los cuales son aportados por el ASEA; por lo anterior el ASEA puede ser arrastrado (lavado) por disolventes polares como el etanol y metanol. Para el actual trabajo se usaron los disolventes de la tabla anterior (disolventes polares y no polares) para arrastrar las monómeros de ASEA residuales, posibles homopolímeros de ASEA y/o impurezas.

Tabla 6.3 Propiedades del medio de cultivo de los microorganismos

<b>SALES (Preparación de solución)</b>					
<b>Sal / Propiedad</b>	<b>Peso Molecular (g/mol)</b>	<b>Punto de fusión (°C)</b>	<b>Ensayo</b>	<b>Densidad relativa</b>	<b>Proveedor</b>
Nitrato de Sodio	84.99	308.0	≥ 99.0%	2.26	Sigma Aldrich
Fosfato de Potasio Dibasico	174.17	253.0	≥ 98.5%	2.3	Sigma Aldrich
	74.55	773.0	≥	1.984	Sigma

Cloruro de Potasio			99.0%		Aldrich
Sulfato de Magnesio Heptahidratado	246.48	150.0	≥ 98.0%	1.62	Sigma Aldrich

Tabla 6.4 Características de los equipos utilizados durante el experimento

<b>Equipo (laboratorio)</b>			
Balanza Analítica	Espátulas	Perilla	Tubos de Ensayo
Pipetas	Matraz Erlen-meyer de 100, 125 y 200 ml	Vasos de Precipitado	Cronómetro
Pipetas Pasteur	Termómetro	Parrilla de Calentamiento	Pinzas
Vaso de precipitados	Bomba de Vacío	Equipo Soxhlet	

<b>EQUIPOS</b>	
Esterilizador de Presión (Autoclave)	Tabiral AH-9-340-P-2
Espectroscopia de infrarrojo acoplado a reflectancia total atenuada (ATR-FTIR)	Equipo ATR-FTIR Perkin-Elmer en la región de 3500 a 600 $\text{cm}^{-1}$ .
	Alpha-Cure UV-B (254-365nm)

Cámara fotoquímica de luz ultravioleta	Modelo UVGL-25
Equipo para Difracción de rayos X de polvos	JEOL JPS-9200 con un fuente de rayos X de magnesio a una potencia de 200 watts y un vacío de $7.5 \times 10^{-8}$ torrs.
Microscopía electrónica de barrido (MEB)	Microscopio electrónico de barrido marca JEOL JSM-6510LV.
Medida del ángulo de contacto	Equipo Kruss model G-1 en un sistema trifásico

## **CAMARA DE LUZ ULTRAVIOLETA**

La luz ultravioleta se produce por medio de la lámpara de vapor de mercurio de alta presión. El mecanismo que usa la lámpara ultravioleta es el siguiente: dentro de la lámpara, que es un tubo hecho de cuarzo o sílice, un arco eléctrico golpea una mezcla de vapor de mercurio y argón que hay en el interior. Cuando la corriente eléctrica golpea la mezcla, el argón no participa, ya que su función es solo ayudar a arrancar la lámpara, extender la vida del electrodo y reducir las pérdidas, pero las moléculas del mercurio se excitan y cuando los electrones de las órbitas externas descienden a órbitas de menor nivel energético, emiten la energía sobrante en forma de radiación ultravioleta.

Los arrancadores tienen la misión de producir una descarga fuerte que genera la primera ionización del gas. Establecen un cortocircuito sobre la lámpara, que precalienta los electrodos, interrumpe luego bruscamente la corriente, lo que origina en la reactancia inductiva del balasto un pico de alta tensión que inicia el arco. Los balastos fijan la corriente de operación (y por consiguiente la tensión) de la lámpara, presentan una alta impedancia hacia la red en el momento de arranque y producen una resistencia óhmica baja, de manera que las pérdidas de potencia (calor generado) sean mínimas.

La luz induce a la polimerización de monómeros multifuncionales; lo que se conoce como Curado por luz UV. Bajo intensa iluminación (300 nm para el experimento), la reacción de entrecruzamiento puede realizarse a temperatura ambiente, generando una densa red tridimensional en el polímero, lo que se traduce en un excelente comportamiento a disolventes orgánicos, químicos y temperatura.

En la fabricación de materiales compuestos curados por radiación UV, es esencial utilizar como carga, un material que sea transparente a la radiación UV, como el cuarzo, fibra de vidrio o escamas de silicato, al objeto de conseguir un curado profundo en piezas de pocos centímetros de espesor. Para efectos de cumplir este aspecto, en los experimentos se realizaron pruebas con acrílico (permitiendo el paso de la luz UV).

### 6.3) PARTE EXPERIMENTAL

El presente trabajo se basó en la metodología de modificación de la membrana de Polipropileno publicada por Palacios [12].

El primer paso, para modificar las membranas de PP con el monómero ASEA con iniciador térmico (primera etapa del trabajo), consistió en preparar las soluciones de ASEA en el disolvente DMF a diferentes concentraciones (variable de estudio). En la Tabla 6.5, se indican las cantidades utilizadas para la preparación de dichas mezclas.

Tabla 6.5 Cantidades iniciales de ASEA/DMF en la prueba de polimerización por injerto

<b>Solución de Aceite de Soya Epoxidado y Acrilatado en N-N, Dimetilformamida</b>			
<b>Mezcla/Componente</b>	<b>Concentración</b>	<b>ASEA (grs)</b>	<b>DMF (grs)</b>
1	10 %	0.5	4.5
2	20 %	1.0	4.0
3	30 %	1.5	3.5

4	40 %	2.0	3.0
5	50 %	2.5	2.5
6	60 %	3.0	2.0
7	70 %	3.5	1.5
8	80 %	4.0	1.0
9	90 %	4.5	0.5

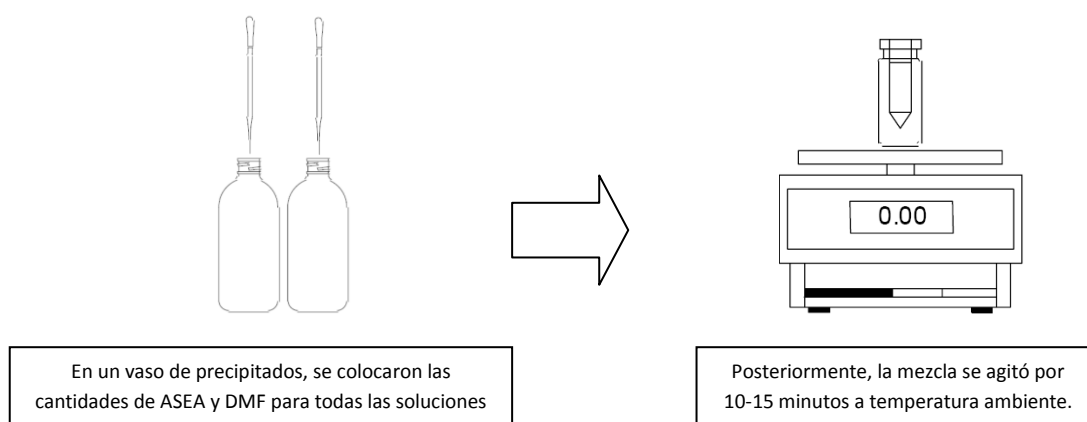


Figura 6.2 Parte I de prueba de polimerización por injerto

A continuación, se adicionó la solución de ASEA/DMF a las membranas de PP (recuadros de 2x2 cm) y rápidamente se colocaron entre dos placas de vidrio. Se colocaron unas gotas de solución alrededor de la muestra de la membrana para asegurar saturar los espacios vacíos con el disolvente y evitar que la membrana se pueda secar. El exceso de solución se removió de la tapa mediante un rodillo de teflón. Posteriormente, las muestras se irradiaron en la cámara de luz ultravioleta a una magnitud de 300 nm por 2, 4, 6 y 8 horas (variable de estudio) a temperatura ambiente y en presencia de oxígeno. Los experimentos se realizaron 4 veces para asegurar la reproducibilidad de los resultados.

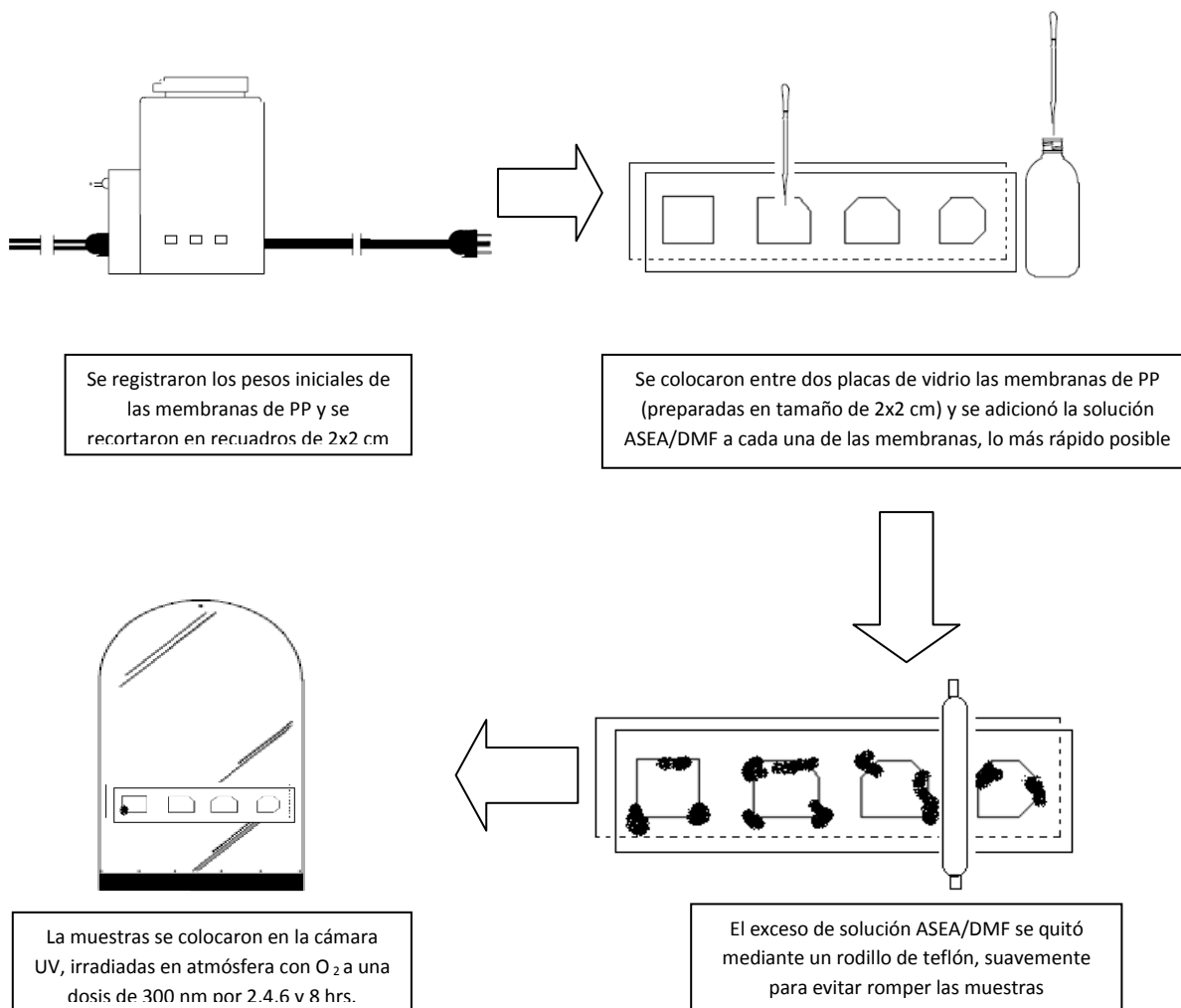


Figura 6.3 Parte II de prueba de polimerización por injerto

Después de remover las membranas de las placas de vidrio, las membranas se lavaron con diferentes solventes. Primero, se enjuagaron las membranas colocándolas por 1-2 minutos en hexano, inmediatamente se colocaron las muestras por un espacio de 30 minutos en etanol.

Posteriormente, se realizó el lavado final de las muestras en metanol caliente en un equipo Soxhlet por 24 horas a reflujo, con el objetivo de remover componentes solubles y asegurar la reacción de polimerización del ASEA con la membrana de PP. Finalmente, las muestras fueron secadas a vacío (hasta alcanzar peso constante) y a temperatura ambiente. El grado de injerto del polímero formado (%)

Dg) de ASEA en la membrana de PP, se calculó a partir de la siguiente ecuación

como la eficiencia del injerto: 
$$\% Dg = \frac{W_1 - W_0}{W_0} \times 100$$

Donde  $W_0$ , es el peso de la membrana original (sin modificar) y  $W_1$ , es el peso de la membrana injertada con el ASEA (modificada).

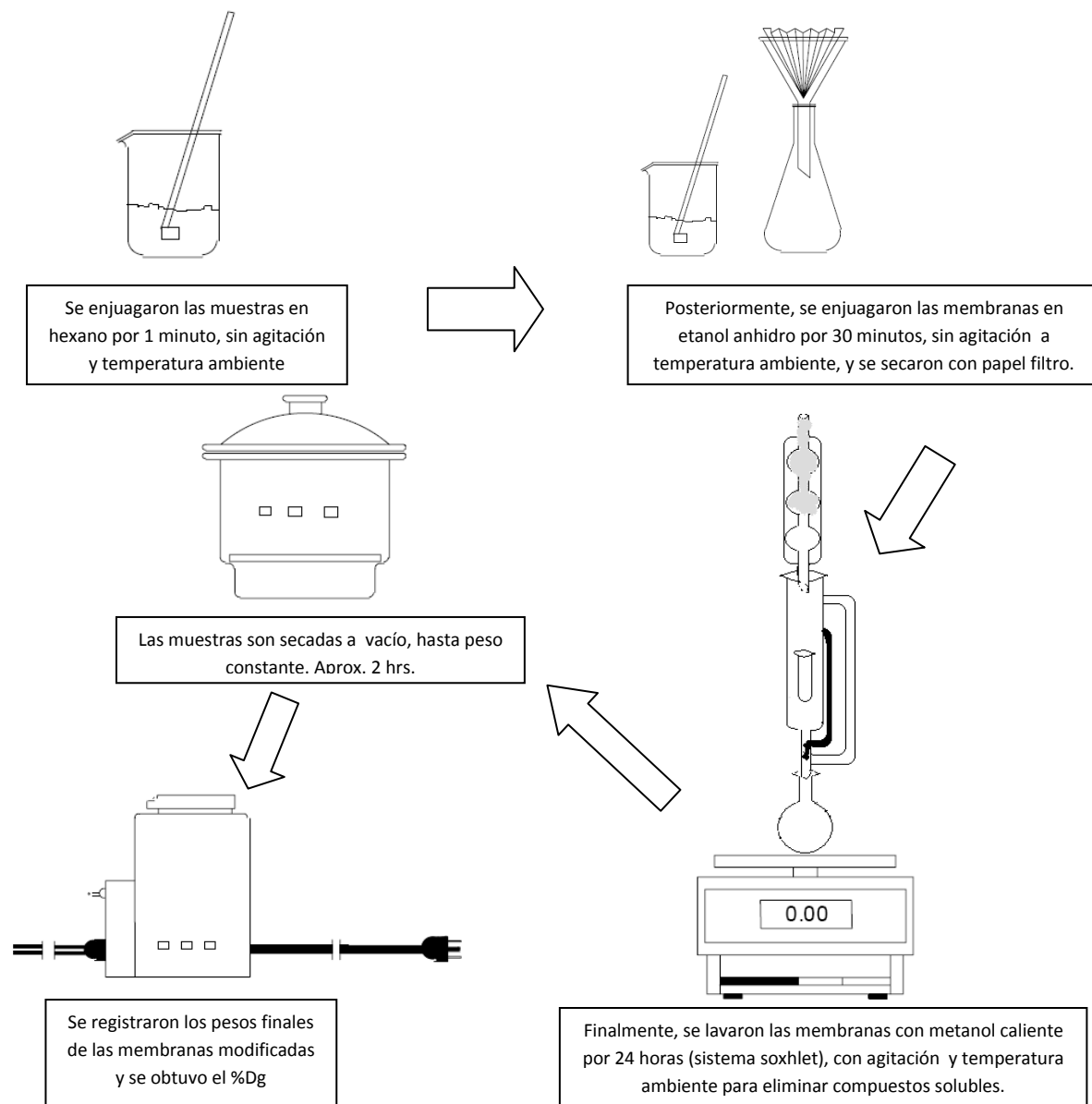


Figura 6.4 Parte III de prueba de polimerización por injerto

En esta parte del experimento, el producto obtenido fue un sólido maleable con ligera tonalidad café oscuro, el cual se diferenciaba de la membrana de PP original (tonalidad blanca y quebradizo).

Para la segunda etapa del trabajo, nos enfocamos en evaluar de manera preliminar la capacidad de biodegradación de las membranas modificadas a las condiciones óptimas resultantes de la primera etapa (se realizó el análisis con los resultados de 6 horas de radiación y al 70% de concentración, ver sección de Resultados), utilizando como microorganismos dos especies de hongos (*Bacillus Cereus*, *Pseudomonas SPP*) y dos de bacterias (*Aspergillus Niger*, *Rhizopus Stolonifer*).

Los materiales utilizados a partir de este punto se esterilizaron en un equipo autoclave (esterilizador de presión). Se colocaron los matraces Erlenmeyer y accesorios dentro del equipo autoclave por un tiempo de 10-15 minutos a una presión de 7 lb/in<sup>2</sup>. Posteriormente, con el material esterilizado se realizó la preparación de la solución de sales como medio de cultivo para los experimentos de biodegradación. La solución de oligoelementos está compuesta en g/L como se muestra en la siguiente tabla donde se indican las cantidades utilizadas para la preparación del medio de cultivo:

Tabla 6.6 Composición del cultivo de sales, en la prueba de biodegradación

<b>Composición del medio de cultivo utilizado</b>		
<b>Componente /Concentración</b>	<b>Concentración (g/L)</b>	<b>Cantidad (grs) para preparar 400 ml de solución</b>
NaNO <sub>3</sub>	3	1.2
K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	5	2.0
KCl	0.1	0.04
MgSO <sub>4</sub> •7H <sub>2</sub> O	0.5	0.2



El medio de cultivo para los experimento de biodegradación fue diseñado con base en los requerimientos nutricionales de los microorganismos, con nitrato de sodio como fuente de nitrógeno, y las membranas modificadas como única fuente de carbono.

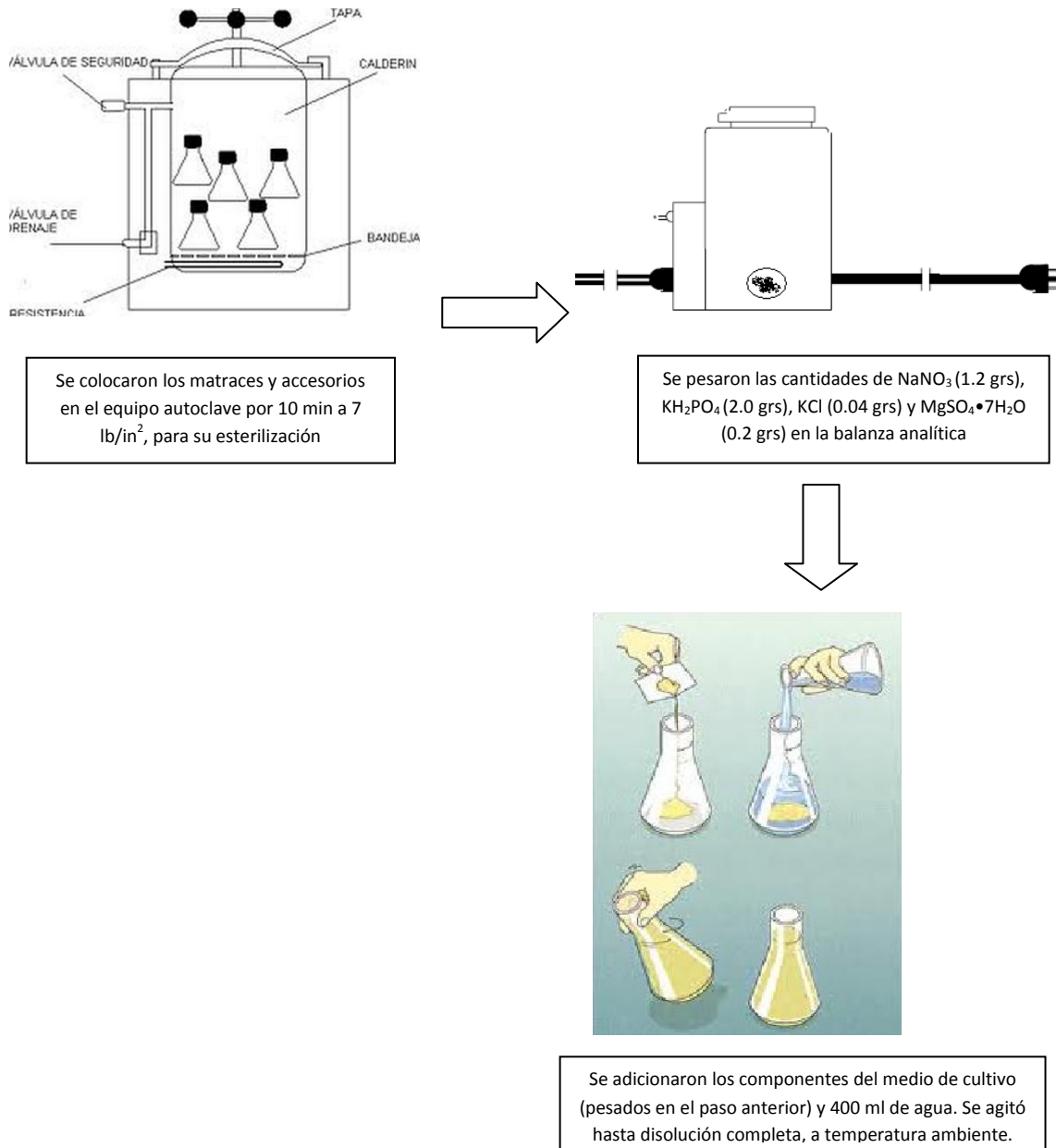


Figura 6.5 Parte I, prueba de biodegradación

Con el medio de cultivo preparado se continuó con la inmersión de las membranas modificadas en 4 matraces Erlenmeyer de 125 ml por separado, uno para cada microorganismo (*Bacillus Cereus*, *Pseudomonas SPP*, *Aspergillus Niger* y *Rhizopus Stolonifer*). Adicionalmente, para comparar la degradación de las membranas de PP modificadas y sin modificar, se colocaron en 4 matraces Erlenmeyer de 125 ml con cada uno de los microorganismos en estudio. En la siguiente tabla 6.7, se mencionan la identificación y características de cada muestra:

Tabla 6.7 Identificación de las muestras para las pruebas de biodegradación

<b>Identificación y características de las muestras para las pruebas de biodegradación</b>				
<b>Código/ Característica</b>	<b>Descripción</b>	<b>Peso (grs)</b>	<b>Tipo Bacteria/Hongo</b>	<b>Volumen del medio de cultivo (ml),</b>
A1	MPP/ASEA con 6 hrs UV al 70%	16.8	<i>BACTERIA</i> Bacillus Cereus	50
B2	MPP/ ASEA con 6 hrs UV al 70%	14.7	<i>BACTERIA</i> Pseudomonas SPP	50
C3	MPP/ ASEA con 6 hrs UV al 70%	19.1	HONGO Aspergillus Niger	50
D4	MPP/ ASEA con 6 hrs gtUV al 70%	13.9	HONGO Rhizopus Stolonifer	50
E5	MPP sin modificar	3.0	<i>BACTERIA</i> Bacillus Cereus	50
F6	MPP sin modificar	3.8	<i>BACTERIA</i> Pseudomonas SPP	50
G7	MPP sin modificar	3.3	HONGO Aspergillus Niger	50
H8	MPP sin modificar	3.0	HONGO Rhizopus Stolonifer	50

Finalmente, las muestras identificadas en la tabla anterior se colocaron en una incubadora a una temperatura de 36°C por un periodo de 60 días, con el objetivo de mejorar el crecimiento bacteriano y aumentar la degradación de las membranas (única fuente de carbono) con las condiciones mencionada anteriormente.

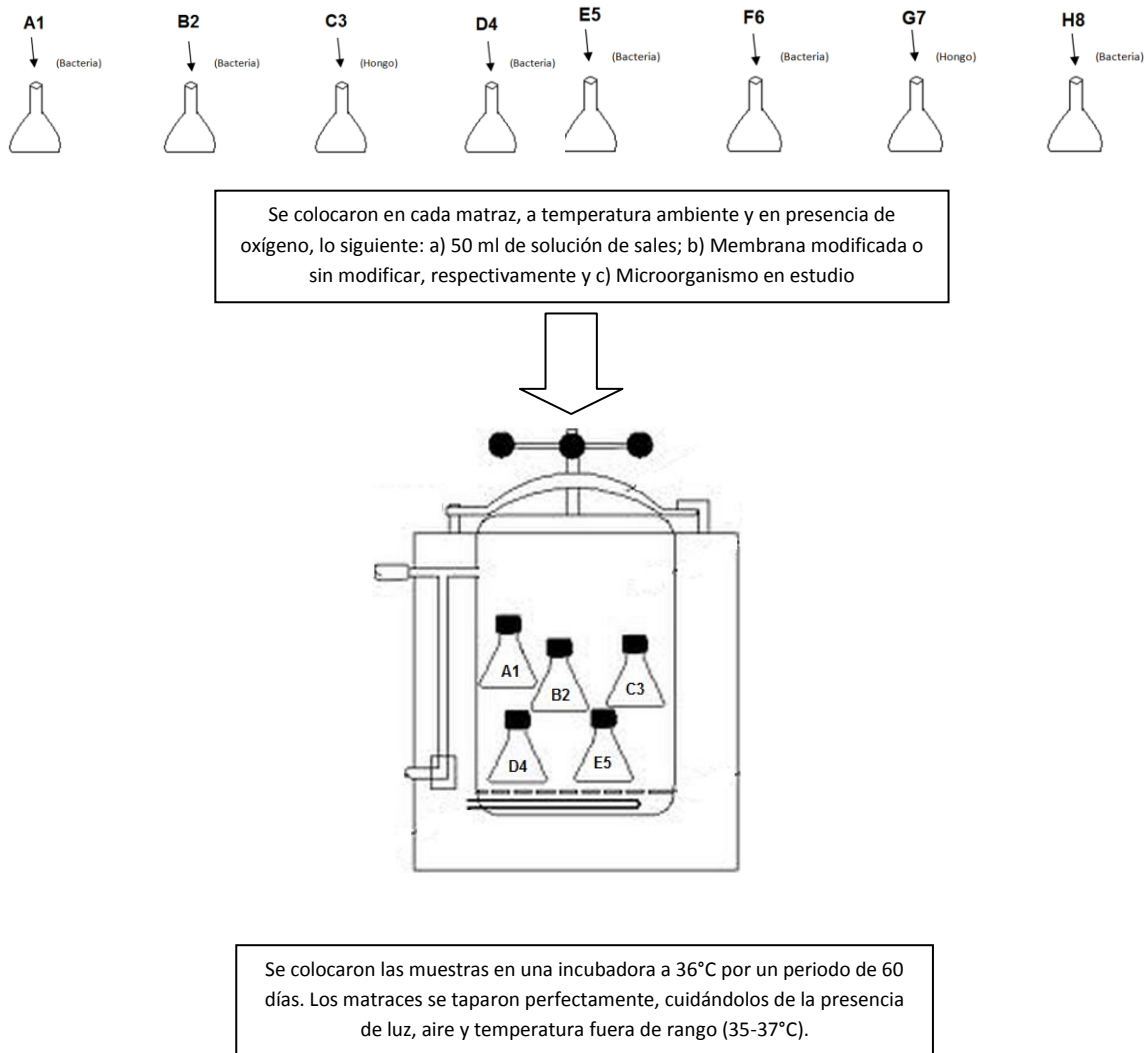


Figura 6.6 Parte II, prueba de biodegradación

Al transcurrir los primeros días de incubación de las muestras, se observó crecimiento bacteriano en todas las muestras de membranas modificadas. Debido a esto se decidió realizar pruebas de caracterización de las membranas modificadas como de las no modificadas, comparar su comportamiento y determinar estrategias para trabajos posteriores.

## CAPITULO 7

### RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### 7.1 SÍNTESIS. REACCION DE POLIMERIZACION DE INJERTO

La polimerización de ASEA con la membrana de PP fue por *vía* radicales libres, utilizando la energía de la radiación ultravioleta ( $300\text{ nm}$ ) como iniciador. El posible mecanismo se muestra en el siguiente esquema [12]:

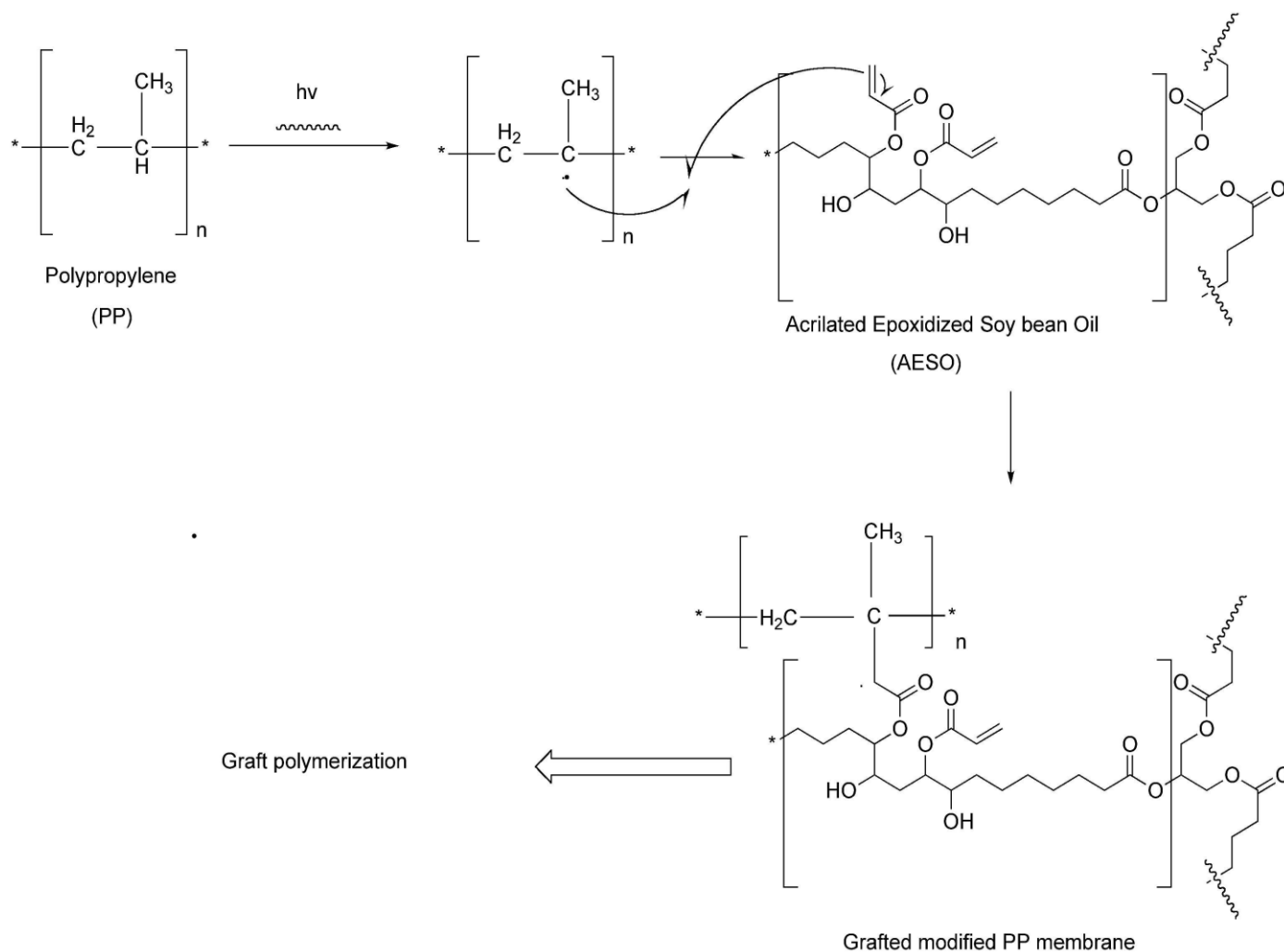


Figura 7.1 Mecanismo de reacción de Polimerización por injerto de ASEA sobre PP.

La modificación se llevó a cabo con aceite de soya acrilatado epoxidado (ASEA) a través de polimerización por injerto empleando luz ultravioleta (Figura 7.1). La radiación ultravioleta genera un radical libre en el carbono trisustituido del polipropileno; éste radical reacciona a su vez con el grupo acrilato del ASEA, produciendo un enlace entre la membrana y el monómero injertado [12].

## **INFLUENCIA DE LAS VARIABLES DE ESTUDIO EN EL GRADO DE INJERTO**

Como se había mencionado en el capítulo 6, se realizaron pruebas preliminares sobre la plastificación del monómero de AESA en la membrana de PP. Por lo que se analizó la dependencia en el grado de injerto, de los reactivos mencionados arriba, de la concentración inicial del AESA y el tiempo de radiación total de luz UV. En seguida, se muestran los resultados que presentaron las dos variables en estudio: 1) Tiempo total de reacción de polimerización, se estudió el efecto a 2, 4, 6 y 8 horas de radiación UV; y 2) Concentración del monómero, se estudió la influencia a 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80 y 90% (w/w) de ASEA en solución.

### **7.2 DEPENDENCIA DE LA CONCENTRACIÓN DEL MONÓMERO ASEA**

#### **INFLUENCIA EN EL GRADO DE INJERTO CON 2 HORAS DE RADIACIÓN UV.**

Las pruebas se repitieron cuatro veces para cada experimento, en la siguiente tabla se muestran los pesos iniciales de cada una de las membranas no modificadas para cada porcentaje de concentración de monómero:

Tabla 7.1 Peso de membrana de PP antes de modificar.

<b>2 hrs UV</b>	<b>Peso de MPP no modificada (gramos)</b>				
<b>% ASEA</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>Promedio de las 4 MPP</b>
10 %	6.2	5.5	5.6	5.2	<b>5.63</b>
20 %	5.9	5.6	5.5	5.4	<b>5.60</b>

30 %	5.8	5.6	5.4	5.2	<b>5.50</b>
40 %	5.8	5.6	5.3	5.3	<b>5.50</b>
50 %	6	5.8	5.5	5.1	<b>5.60</b>
60 %	6.3	5.5	5.8	5.9	<b>5.88</b>
70 %	6.1	5.7	5.6	5.9	<b>5.83</b>
80 %	6.2	5.6	5.7	5.5	<b>5.75</b>
90 %	5.9	5.5	5.7	5.5	<b>5.65</b>

Después de realizar la polimerización por injerto en cada una de las membranas (ver sección *Desarrollo experimental, punto 6.3.*), se reportaron los siguientes resultados:

Tabla 7.2 Peso de membrana de PP modificada con 2 horas de radiación UV.

<b>2 hrs UV</b>	<b>Peso de MPP modificada con ASEA (gramos)</b>				
<b>% ASEA</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>Promedio de las 4 MPP/ASEA</b>
10	5.80	5.70	5.60	5.40	<b>5.63</b>
20	5.90	5.60	5.80	5.50	<b>5.70</b>
30	5.50	5.80	5.50	5.40	<b>5.55</b>
40	6.00	6.20	5.80	6.00	<b>6.00</b>
50	6.90	8.50	7.20	6.10	<b>7.18</b>
60	7.90	7.50	8.60	8.30	<b>8.08</b>
70	7.90	8.50	9.70	10.40	<b>9.13</b>
80	10.20	10.20	10.40	8.80	<b>9.90</b>
90	10.20	10.50	9.80	8.40	<b>9.57</b>

Obtenidos los pesos finales, se calculó el %Dg. En la figura 7.1, se observa que al incrementar la concentración del monómero éste permite aumentar el porcentaje de injerto (% Dg). Lo anterior se debe a que entre mayor sea la concentración de ASEA en la solución, se incrementa la cantidad del monómero disponible para reaccionar con los sitios activos de la membrana de PP (es posible injertar mayor cantidad de monómero en el cuerpo del PP).

A partir del 40% hasta el 80% de concentración se observa que el incremento en el % Dg es mayor (comparado con el que se presenta de 0-40%). Esto es debido a que hasta el 40% la concentración del monómero es suficiente para que solo reaccionen los sitios activos de la superficie de la membrana, hasta este punto no se encuentran saturados los poros de la membrana lo que permite el uso de la membrana como filtro [12].

Excediendo la concentración del 40 % del monómero la membrana ya no puede ser utilizada como filtro, debido a la saturación en los poros de la membrana, iniciando la plastificación de la membrana con propiedades biodegradables (razón por la que se observa un incremento significativo en el %Dg).

Se observa que a partir del 80% el %Dg comienza a disminuir el grado de injerto, debido a que los sitios activos de la membrana son limitados, al igual que su porosidad. Es importante mencionar que a esta concentración se observa un incremento en la viscosidad de la solución, dificultando la difusión de la solución sobre la superficie de la membrana PP, impidiendo el contacto directo entre la cantidad total de monómero y la superficie de la membrana; aumentando la polimerización entre los mismos monómeros de ASEA (homopolimerización), los cuales ya no reaccionan con la membrana de PP.

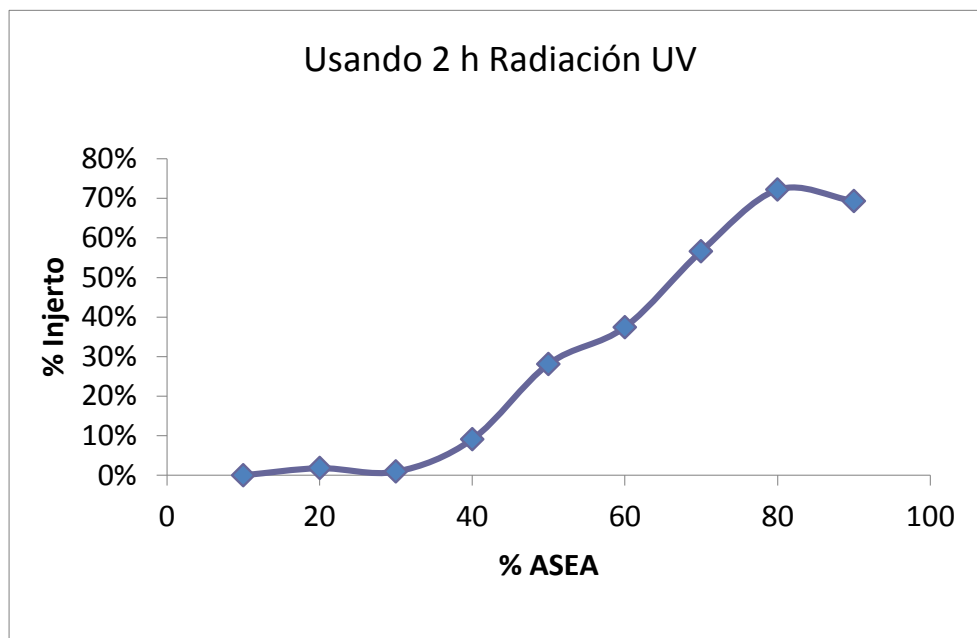


Figura 7.2 Dependencia de la concentración en el % Dg con 2 h de radiación UV

### INFLUENCIA EN EL GRADO DE INJERTO CON 4 HORAS DE RADIACIÓN UV.

Se realizaron 4 pruebas para cada experimento, en la siguiente tabla se muestran los pesos iniciales de cada una de las membranas no modificadas:

Tabla 7.3 Peso de membrana de PP antes de modificar.

4 hrs UV	Peso de MPP <i>no modificada</i> (gramos)				
	1	2	3	4	<i>Promedio de las 4 MPP</i>
10	5.90	6.00	5.90	6.20	<b>6.00</b>
20	6.10	5.40	6.10	5.60	<b>5.80</b>
30	6.40	5.60	5.50	5.30	<b>5.70</b>
40	6.30	5.80	5.60	5.40	<b>5.78</b>
50	6.00	5.90	5.30	5.30	<b>5.63</b>
60	6.00	5.30	5.50	5.30	<b>5.53</b>
70	5.60	5.80	5.80	5.50	<b>5.68</b>
80	5.90	6.10	5.70	5.20	<b>5.73</b>
90	6.00	5.90	5.60	5.50	<b>5.75</b>



Después de realizar la polimerización por injerto en cada una de las membranas, se reportaron los siguientes datos:

Tabla 7.4 Peso de membrana de PP modificada con 4 horas de radiación UV.

<b>4 hrs UV</b>	<b>Peso de MPP <i>modificada con ASEA</i> (gramos)</b>				
<b>% ASEA</b>	<b>1.00</b>	<b>2.00</b>	<b>3.00</b>	<b>4.00</b>	<b><i>Promedio de las 4 MPP/ASEA</i></b>
<b>10</b>	6.00	5.80	5.60	5.90	<b>0.06</b>
<b>20</b>	6.50	6.50	6.70	6.00	<b>6.43</b>
<b>30</b>	7.90	6.70	6.40	6.50	<b>6.88</b>
<b>40</b>	12.40	13.80	12.30	10.50	<b>12.25</b>
<b>50</b>	13.00	13.10	13.00	11.50	<b>12.65</b>
<b>60</b>	13.80	15.50	15.60	13.30	<b>14.55</b>
<b>70</b>	13.90	16.00	16.20	16.50	<b>15.65</b>
<b>80</b>	14.40	16.90	18.80	22.00	<b>18.03</b>
<b>90</b>	14.00	12.40	14.10	14.70	<b>13.73</b>

De igual forma que en fig 7.3, la influencia con cuatro horas de radiación UV en la polimerización de ASEA sobre la superficie de la membrana de PP mostro el mismo comportamiento que con dos horas de radiación. Al incrementar la concentración del monómero también se incrementa el porcentaje de injerto en la membrana.

En esta grafica, se observa que a partir del 30% hasta el 80% de concentración se observa que el incremento en el % Dg es mayor (comparado con el que se presenta de 0-30%). A diferencia de la fig. 7.3, el incremento sucesivo ocurre a menor concentración (30% en lugar de 40%) debido a que el tiempo de radiación es mayor y permite una mayor polimerización (%Dg). A partir de esta concentración comienzan a saturarse en los poros y sitios activos de la membrana.

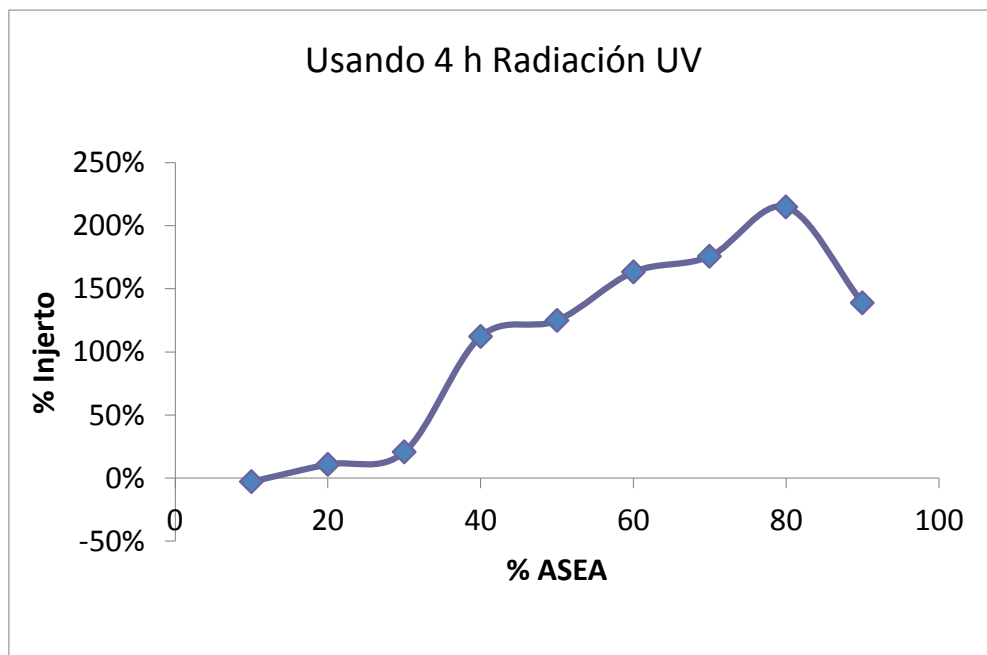


Figura 7.3 Dependencia de la concentración en el % Dg con 4 h de radiación UV

### INFLUENCIA EN EL GRADO DE INJERTO CON 6 HORAS DE RADIACIÓN UV.

Se realizaron 4 pruebas para cada experimento, en la siguiente tabla se muestran los pesos iniciales de cada una de las membranas no modificadas:

Tabla 7.5 Peso de membrana de PP antes de modificar.

6 hrs UV	Peso de MPP <i>no modificada</i> (gramos)				
	1	2	3	4	Promedio de las 4 MPP
10	5.90	5.70	5.50	5.20	<b>5.58</b>
20	6.20	5.70	5.80	5.30	<b>5.75</b>
30	6.00	5.70	5.50	5.40	<b>5.65</b>
40	6.20	5.80	5.70	5.30	<b>5.75</b>
50	6.20	5.40	5.80	5.50	<b>5.73</b>
60	6.10	5.80	5.60	5.60	<b>5.78</b>
70	6.10	5.80	5.80	5.60	<b>5.83</b>
80	6.20	5.70	6.10	5.80	<b>5.95</b>
90	6.20	5.90	6.10	5.50	<b>5.93</b>

Después de realizar la polimerización por injerto en cada una de las membranas, se reportaron los siguientes datos:

Tabla 7.6 Peso de membrana de PP modificada con 6 horas de radiación UV.

<b>6 hrs UV</b>	<b>Peso de MPP <i>modificada con ASEA</i> (gramos)</b>				
<b>% ASEA</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<i>Promedio de las 4 MPP/ASEA</i>
10	6.30	5.90	5.70	5.30	<b>5.80</b>
20	8.20	6.60	6.50	7.10	<b>7.10</b>
30	11.90	10.30	8.40	9.00	<b>9.90</b>
40	16.20	15.60	13.70	12.40	<b>14.48</b>
50	19.80	17.10	16.90	14.40	<b>17.05</b>
60	25.00	26.00	18.60	17.50	<b>21.78</b>
70	33.90	31.40	22.30	20.90	<b>27.13</b>
80	23.50	22.90	24.90	29.10	<b>25.10</b>
90	22.10	21.50	23.80	27.70	<b>24.33</b>

En fig 7.3 se observa que el incremento en el injerto de ASEA en la superficie de la membrana es función de la concentración, presentando el mismo comportamiento que en con los resultados anteriores a 2 y 4 h. De igual manera, la saturación de los poros y sitios activos se presenta a menor concentración (aprox. a 20-25% de concentración de monómero).

A diferencia de los resultados anteriores, el decremento en %Dg con 6 horas de reacción se presenta a menor concentración (a 70%), comparado con las 2 y 4 horas de radiación (a 80%). Esto se debe a que a mayor tiempo de radiación ocurre una homopolimerización, preferentemente.

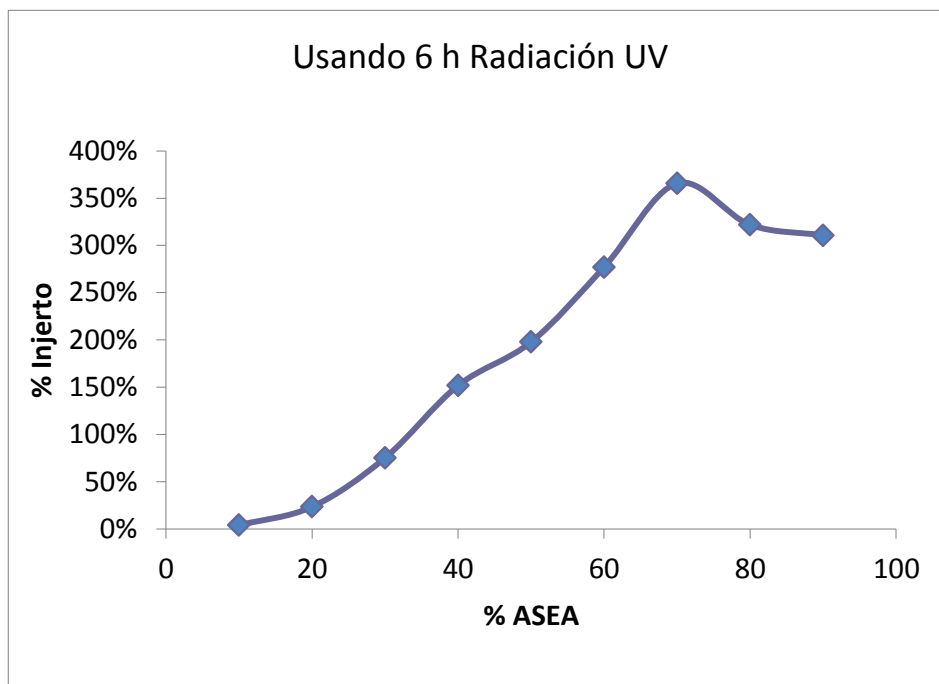


Figura 7.4 Dependencia de la concentración en el % Dg con 6 h de radiación UV

### INFLUENCIA EN EL GRADO DE INJERTO CON 8 HORAS DE RADIACIÓN UV.

Se realizaron 4 pruebas para cada experimento, en la siguiente tabla se muestran los pesos iniciales de cada una de las membranas no modificadas.

Tabla 7.7 Peso de membrana de PP antes de modificar

8 hrs UV	Peso de MPP <i>no modificada</i> (gramos)				
	1	2	3	4	Promedio de las 4 MPP
10	5.90	6.00	6.00	5.40	<b>5.83</b>
20	6.00	5.90	5.80	5.60	<b>5.83</b>
30	6.10	6.00	5.80	5.50	<b>5.85</b>
40	6.20	6.40	5.90	5.50	<b>6.00</b>
50	6.30	6.20	5.50	6.00	<b>6.00</b>
60	6.10	6.00	5.90	5.30	<b>5.83</b>
70	6.00	5.60	5.80	5.80	<b>5.80</b>
80	6.20	6.40	6.20	5.90	<b>6.18</b>
90	6.40	6.60	6.30	6.30	<b>6.40</b>

Después de realizar la polimerización por injerto en cada una de las membranas, se reportaron los siguientes resultados:

Tabla 7.8 Peso de MPP modificada con 8 horas de radiación UV

<b>8 hrs UV</b>	<b>Peso de MPP <i>modificada con ASEA</i> (gramos)</b>				
<b>% ASEA</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<i>Promedio de las 4 MPP/ASEA</i>
10	5.90	6.00	5.60	5.60	<b>5.78</b>
20	6.40	6.70	6.50	6.50	<b>6.53</b>
30	8.90	7.30	6.70	6.30	<b>7.30</b>
40	14.60	12.90	11.10	11.50	<b>12.53</b>
50	15.80	15.60	14.60	12.60	<b>14.65</b>
60	22.40	20.30	19.20	20.70	<b>20.65</b>
70	23.90	21.70	24.60	21.20	<b>22.85</b>
80	21.20	21.90	20.20	21.50	<b>21.20</b>
90	19.80	17.40	18.30	19.00	<b>18.23</b>

Con 8 horas de radiación, el incremento en %Dg depende del aumento en la concentración del monómero. Mientras que la saturación de los poros y sitios activos se inicia una concentración aproximadamente entre 25-30%. El decremento en %Dg muestra el mismo comportamiento que con 6 horas de reacción, esto es, a 70% de concentración de monómero el % de injerto disminuye en mayor proporción que con seis horas de radiación. Debido a la homopolimerización, lo cual se ve reflejado en que a más de 6 horas reacción el % Dg disminuye.

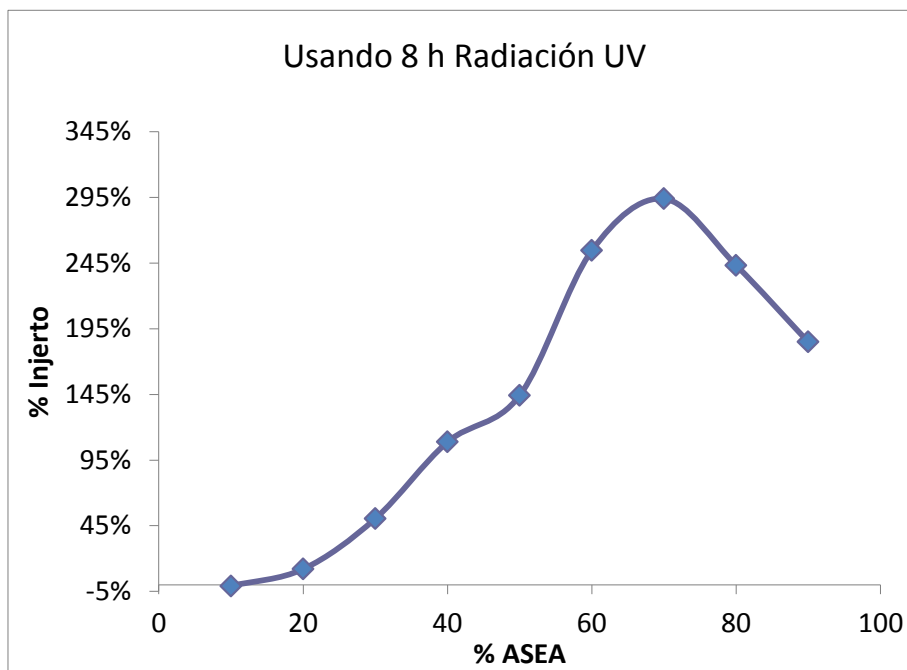


Figura 7.5 Dependencia de la concentración en el % Dg con 8 h de radiación UV

### 7.3. DEPENDENCIA DEL TIEMPO DE RADIACIÓN UV

En el punto 7.2, se analizó la dependencia de la concentración de monómero en la reacción de polimerización por injerto. Se observó un claro incremento de %Dg con el aumento en la concentración del monómero. A continuación se analiza el comportamiento que se observó al aumentar el tiempo de radiación en la reacción.

En la figura 7.6, se muestran los valores obtenidos del porcentaje de injerto al variar el tiempo de radiación en la cámara UV, se observa que al aumentar el tiempo de exposición de la membrana a la radiación UV, incrementa el porcentaje de injerto del ASEA con el PP. Lo anterior se debe a que la polimerización por radiación UV requiere un tiempo mínimo necesario para polimerizar la cantidad total de monómeros de ASEA en los sitios activos de la superficie de la membrana. Entre mayor sea el tiempo de exposición a la radiación mayor será la cantidad de monómero de ASEA que polimerice con el PP. En este caso de estudio, se observa el incremento en el siguiente orden: %Dg  $f(t=2 \text{ hrs}) < \text{\%Dg } f(t=4 \text{ hrs}) < \text{\%Dg } f(t=6 \text{ h})$ .

El %Dg a las 8 horas de radiación, presenta un comportamiento atípico con respecto a la tendencia de los experimentos anteriores (2, 4 y 6 horas). Donde al aumentar el tiempo de radiación el %Dg se incrementaba; para este caso el rendimiento de injerto disminuye después de dejarlo expuesto a la radiación UV por más de 6 horas. Esto se debe a que la polimerización por radiación UV tiene un tiempo máximo de radiación (tiempo óptimo de injerto). El cual al sobrepasarlo, no solo ya no se incrementa el %Dg, sino que provoca que los enlaces que ya se encontraban formados del monómero ASEA/PP (C-C) comienzan a romperse (generación de radicales libres), dejándolos expuestos para reaccionar. Los enlaces libres de ASEA reaccionan con otro monómero de ASEA (homopolimerización), disminuyendo el %Dg y el rendimiento final de la polimerización.

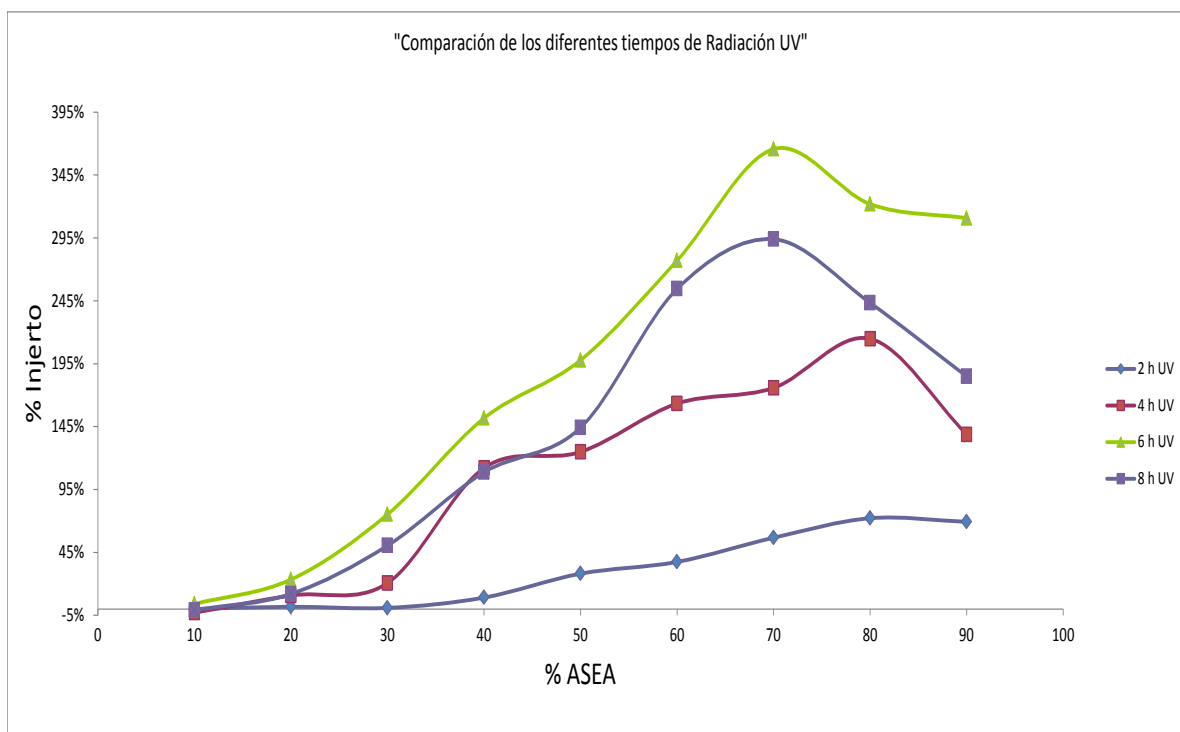


Fig 7.6 Dependencia de tiempo de reacción en el % Dg, [%Dg  $f(t_{rad})$ ]

## 7.4 PRUEBA DE BIODEGRADACIÓN DE MEMBRANAS MODIFICADAS

Se realizaron las pruebas de biodegradación de las membranas de PP, tal como se describe en la parte experimental, usando las membranas modificadas que presentaron mayor % de injerto (6h de exposición UV y 70% del monómero).

En la tabla 7.9, y en la figura 7.7, se muestran los resultados obtenidos de pérdida de peso, después de ser expuestas a la acción metabólica de los microorganismos (*Bacillus cereus*, *Pseudomonas spp*, *Aspergillus Niger* y *Rhizopus stolonifer*):

Tabla 7.9 Pérdida de peso de las MPP modificadas y sin modificar después de la biodegradación.

Código	Descripción	Tipo Bacteria/Hongo	W <sub>DI</sub> (Peso antes degradación), g	W <sub>DF</sub> (Peso después degradación), g	% B <sub>dg</sub> (Porcentaje degradación en peso)
A1	MPP/ASEA con 6 h UV al 70%	BACTERIA <i>Bacillus cereus</i>	16.80	16.37	2.56%
B2	MPP/ ASEA con 6 h UV al 70%	BACTERIA <i>Pseudomonas spp</i>	14.70	13.08	11.02%
C3	MPP/ ASEA con 6 h UV al 70%	HONGO <i>Aspergillus niger</i>	19.10	17.59	7.91%
D4	MPP/ ASEA con 6 hrs UV al 70%	HONGO <i>Rhrizopus stolonifer</i>	13.90	13.61	2.09%
E5	MPP sin modificar	BACTERIA <i>Bacillus cereus</i>	3.00	2.99	0.50%
F6	MPP sin modificar	BACTERIA <i>Pseudomonas spp</i>	3.80	3.76	1.05%
G7	MPP sin modificar	HONGO <i>Aspergillus niger</i>	3.30	3.28	0.76%
H8	MPP sin modificar	HONGO <i>Rhrizopus stolonifer</i>	3.00	2.99	0.33%



Al comparar los resultados derivados de las membranas modificadas (con el monómero de ASEA) y las membranas sin modificar (PP virgen), se observó una diferencia en el porcentaje de pérdida de peso (%B<sub>dg</sub>) de los 4 microorganismos: a) *Pseudomonas spp* = 10.5%, b) *Aspergillus niger* = 7.1%, c) *Bacillus cereus* = 2%, y d) *Rhrizopus stolonifer* = 1.7%.

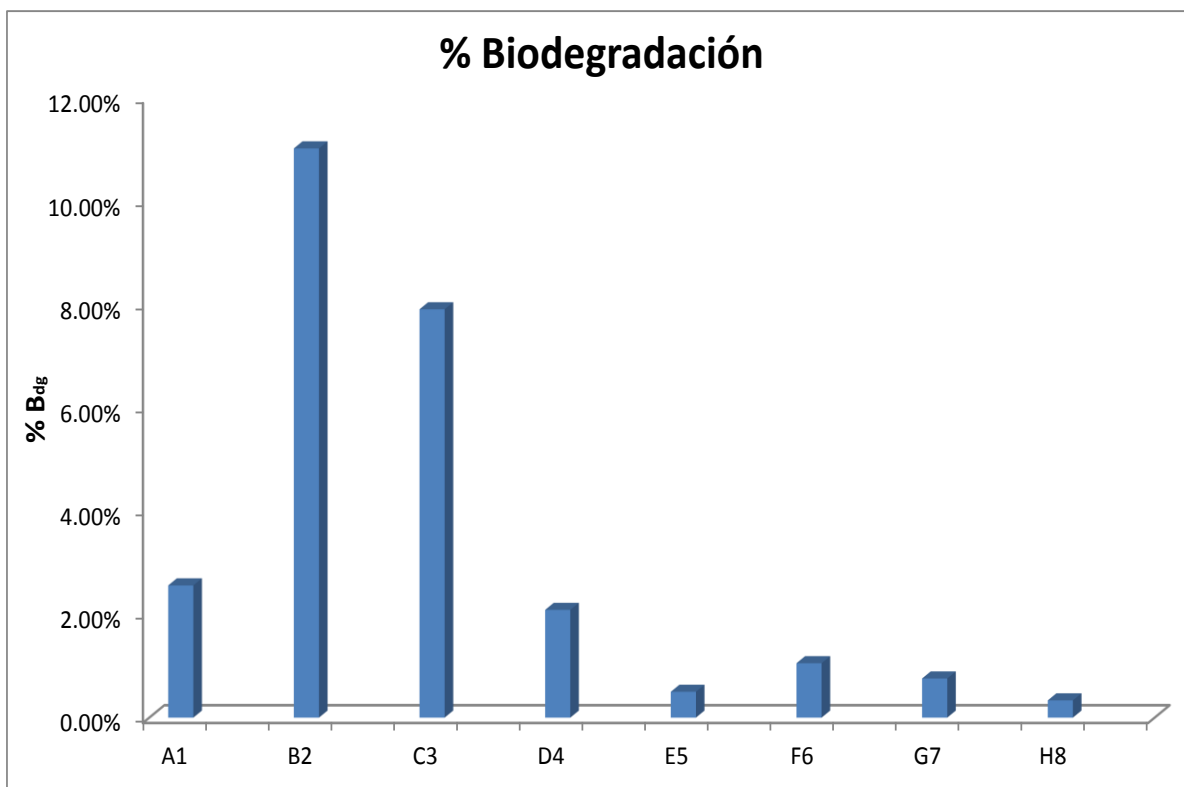


Fig 7.7 %B<sub>dg</sub> de las membranas modificadas y sin modificar después de la biodegradación

Al comparar la pérdida de peso obtenido de las membranas de polipropileno modificadas y no modificadas sometidas a biodegradación, se observa diferencia en el porcentaje de degradación como se muestra en la siguiente tabla 10:

Tabla 7.10 Comparación de % de peso perdido en las MPP modificadas

Tipo Bacteria/Hongo	% B <sub>dg</sub> Membrana Modificada	% B <sub>dg</sub> Membrana NO Modificada	Diferencia en % B <sub>dg</sub> entre membrana modificada y NO modificada
BACTERIA <i>Bacillus cereus</i>	2.56%	0.50%	2.06%
BACTERIA <i>Pseudomonas spp</i>	11.02%	1.05%	9,97%
HONGO <i>Aspergillus niger</i>	7.91%	0.76%	7.15%
HONGO <i>Rhrizopus stolonifer</i>	2.09%	0.33%	1.76%

Por su naturaleza, el polipropileno tiene poca reactividad y un carácter hidrofóbico, por lo que presenta mayor resistencia al ataque microbiano, comparado con el polipropileno modificado con ASEA. Lo anterior se corroboró con los experimentos reportados en el punto 6.3, debido a los siguientes puntos:

- La membrana modificada presenta carácter hidrofílico por la presencia de los grupos polares en el ASEA, esto ocasiona que pueda sufrir una ruptura más fácilmente, en comparación con la ruptura de enlaces carbono-carbono (membrana sin modificar).

En la fig 7.7, se muestra que los microorganismos presentaron diferente %B<sub>dg</sub> en el siguiente orden: *Pseudomonas spp* > *Aspergillus niger* > *Bacillus cereus* > *Rhrizopus stolonifer*,

Las *Pseudomonas spp* mostraron el mayor %B<sub>dg</sub> debido a: a) La versatilidad metabólica (usados en bioremedación); b) Es uno de los más proclives a la degradación de compuestos orgánicos (biodegradación de PP Isotáctico (sin pretratamiento); c) Sobreviven en ecosistemas deficientes de nutrientes, d) Muestran una alta capacidad de reacción a señales físico-químicas y biológicas.

*Aspergillus niger*, al igual que *Pseudomona spp*, mostró un %B<sub>dg</sub> relativamente alto debido a: a) producción de manganeso de peroxidasa y ligamina; b) Incremento en la velocidad de grupos carbonilo e hidroxilo; c) Desarrollan un metabolismo quimioheterotrófico, ya que obtienen los nutrientes que requieren a partir de sustancias químicas complejas.

*Bacillus cerus*, presentó notable disminución en el %B<sub>dg</sub> comparado con los anteriores, aunque la biodegradación se debe a: a) La formación de endoesporas en presencia de oxígeno; b) La germinación de esporas estimulada por la L-alanina y ribosides, que aumentan su crecimiento cuando los nutrientes son difíciles de obtener.

Finalmente, la especie *Rhizopus stolonifer* presentó el %B<sub>dg</sub> más bajo, debido a que: a) A pesar de su rápido crecimiento en las sales, la excreción de las enzimas pécticas solamente degradaron una porción de las MPP comparado con los demás microorganismo estudiados.

## **7.5 CARACTERIZACION POR DIFRACCION DE RAYOS X DE POLVOS**

A continuación se presenta la comparación de los espectros, por difracción de rayos X, de las membranas modificadas y no modificadas. El análisis, se realizó en un equipo marca Bruker D8 Advance, Cu-ka a 1.5404 Å a 2θ 5–65° a 30 kV y 20 mA. El uso más extendido de difracción de polvo es en la identificación y caracterización de los sólidos cristalinos, cada uno de los cuales produce un patrón distintivo de difracción. Es posible observar la pérdida de cristalinidad mediante análisis de difracción de rayos X, en este caso, los patrones de difracción de rayos X se consideraron de 5-2θ- 65°.

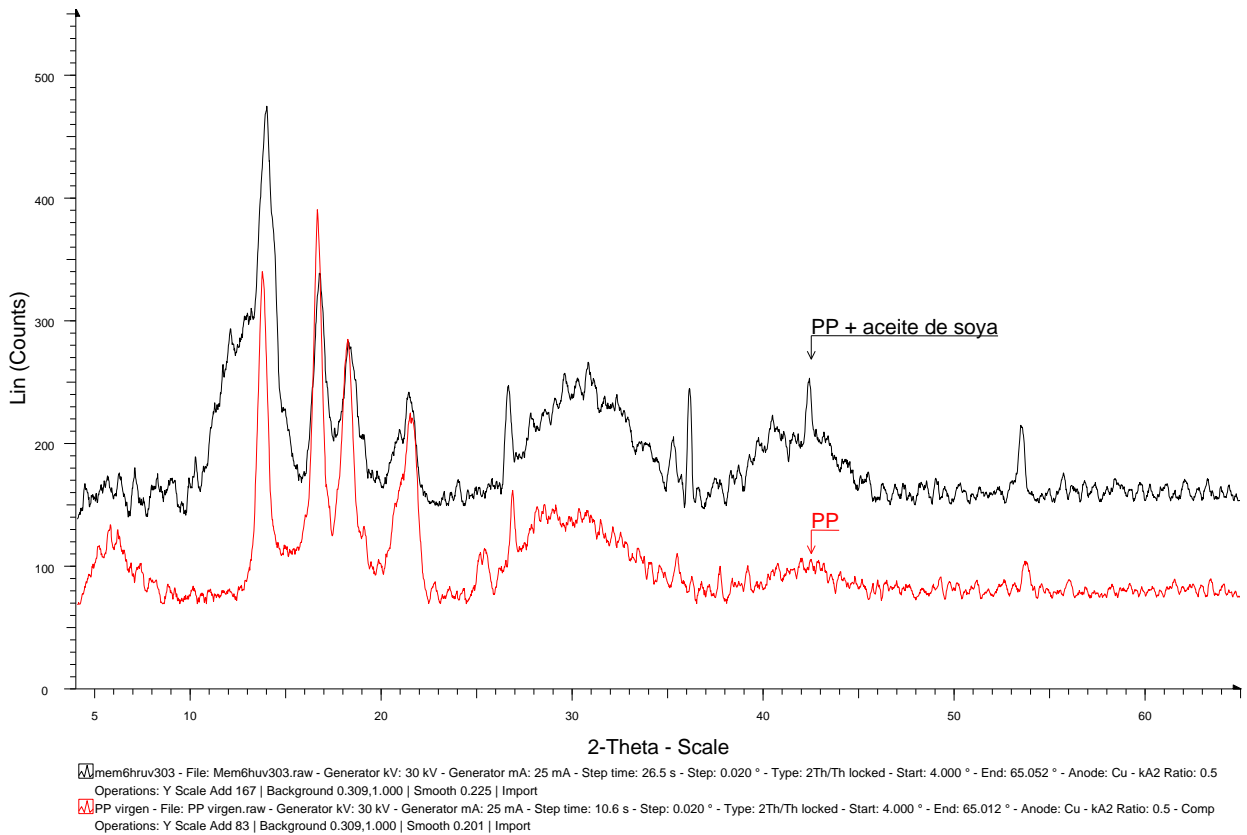


Fig. 7.8. Difracción rayos X de membrana modificada y no modificada

El PP presenta una región cristalina, que va de  $12-2\theta-23^\circ$ , y región una amorfa ( $30-2\theta-65^\circ$ ); en la figura 7. 8 se observa que la modificación del PP con ASEA cambia su estructura cristalina a una estructura amorfa, aunque las diferencias más significativas en el patrón de difracción de las fases respectivas aparecen en la gama de  $14^\circ$ ,  $17^\circ$ ,  $19^\circ$  y  $22^\circ$ . De igual forma en la figura 7.9, se observa que la pérdida de cristalinidad aumenta conforme se incrementa el tiempo de reacción a una concentración en peso del monómero establecido debido a la influencia del monómero ASEA en el PP.

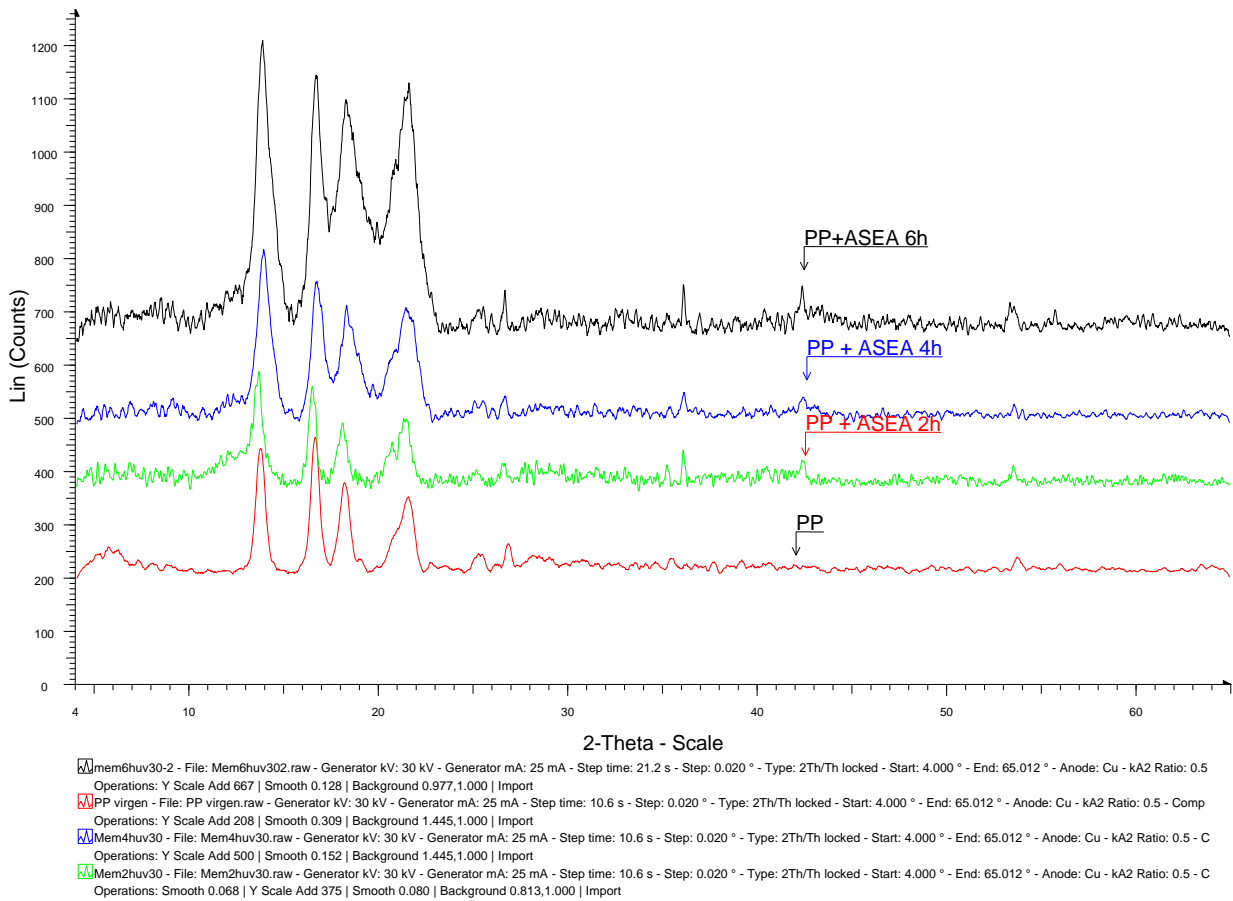


Fig. 7.9 Difracción rayos X de membrana modificada a difentes tiempos de radiación

## 7.6. CARACTERIZACION POR MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (MEB)

El análisis por Microscopia electrónica de barrido (MEB), se utilizó para determinar la morfología y la composición elemental de la membrana antes y después de modificar.

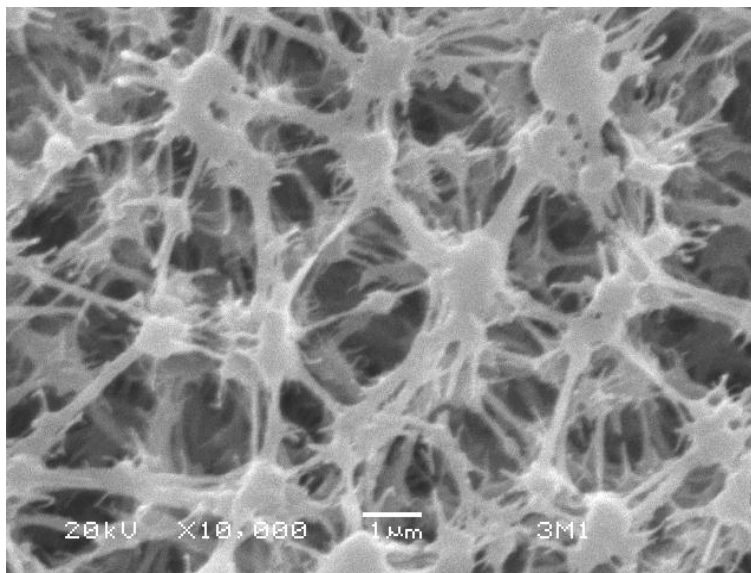


Figura 7.10 MEB de PP sin modificar.

Para la realización del análisis se usó un microscopio electrónico de barrido marca JEOL JSM-6510LV. En el caso de la membrana sin modificar (MSM) la microscopia electrónica de barrido revela las fibras y poros del polipropileno bien definidos como se muestra en la figura 7.10.

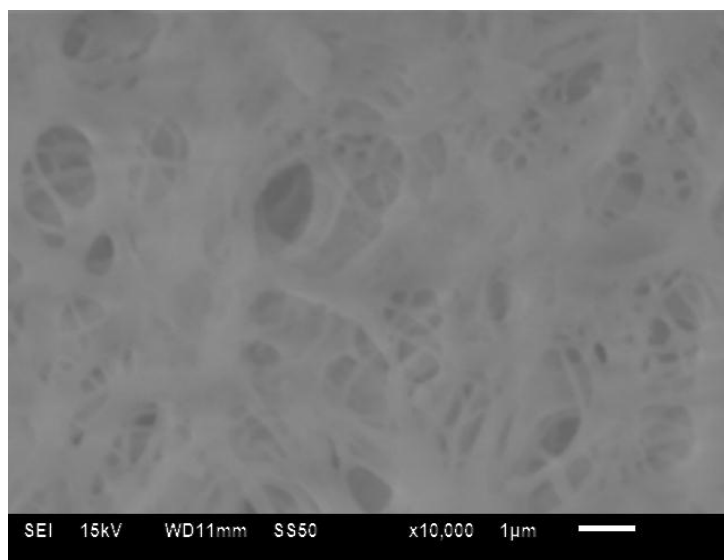


Figura 7.11 MEB de MPP/ASEA al 30% w/w.

Cuando se aumentó la concentración del monómero al 30 %, la membrana de PP puede ser usado como filtro, debido a que todavía existen poros que permiten el

paso de flujo (figura 7.11), mientras que para una concentración mayor de monómero, 70% w/w, el engrosamiento de las fibras es mayor, ocurriendo un taponamiento de los poros, la cuál puede usada como plástico con posibles propiedades de biodegradación (ver figura 7.12).

Por lo que con el aumento de %Dg, la porosidad y tamaño de poro de la membrana de PP modificada fueron disminuyendo. Esto se produce porque las cadenas injertadas AESO bloquean los poros de la superficie y cubren la superficie de la membrana de PP.

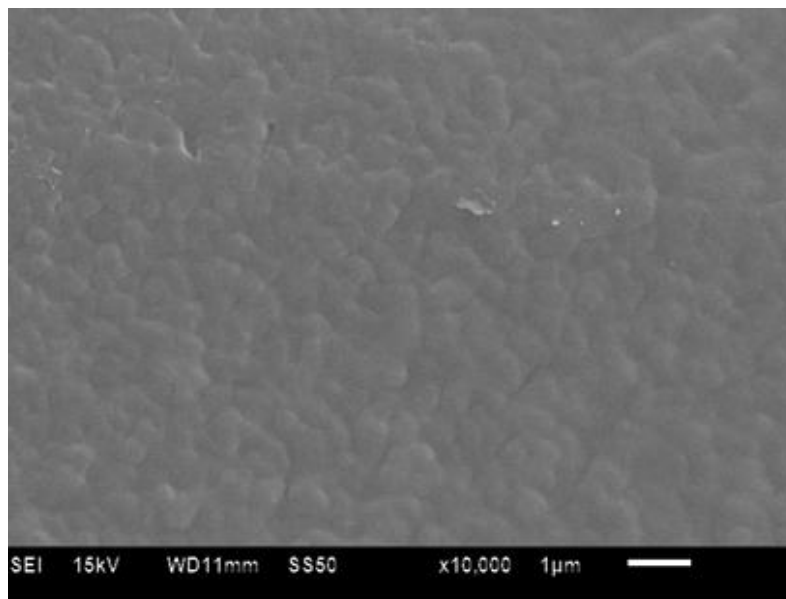


Figura 7.12 MEB de MPP/ASEA al 70% w/w.

## **7.7 DETERMINACION DEL ASPECTO HIDROFILICO (ANGULO DE CONTACTO)**

Las medidas de ángulo de contacto fueron realizadas por equipo Kruss model G-1 en un sistema trifásico: superficie de la membrana, aire y gotas de agua desionizada de 50 µL. Cada medida de ángulo de contacto se realizó al menos en cinco ocasiones para diferentes zonas de la muestra, definiendo el promedio de todas las medidas como la magnitud característica de ángulo de contacto para cada muestra de membrana.

La medición del ángulo de contacto de agua es una manera fácil y eficaz para caracterizar la hidrofiliidad de una superficie de la membrana. Es posible observar que el ángulo de contacto del agua disminuye cuando aumenta la concentración de monómero.

El ángulo de contacto del agua de la membrana no modificada era 90 °. Mientras que las membranas de PP injertado disminuyen el ángulo con el aumento de la concentración de monómero. Al 10% de la concentración de monómero el ángulo era un 89 °, en 30% fue de 69 ° y con 70% el ángulo de contacto fue de 57°. Estos resultados muestran que el monómero ASEA modificó la hidrofobicidad de la membrana de polipropileno [12].

## **7.8 CARACTERIZACIÓN TF-IR-ATR**

Para corroborar que se llevó a cabo la modificación del polipropileno con el Aceite de Soya Epoxidado y Acrilatado, se realizó la caracterización de las membranas modificadas utilizando el análisis TF-IR (Espectroscopia Infrarrojo con Transformada de Fourier) comparando los espectros de las membranas modificadas y no modificadas como se muestran en los siguientes espectros.

El análisis de espectroscopia infrarrojo, se determinó en un equipo ATR-FTIR Perkin–Elmer en la región de 3500 a 600  $\text{cm}^{-1}$ . Para el análisis por ATR se colocó la muestra directamente.



## 7.8.1 CARACTERIZACIÓN DE PP NO MODIFICADO

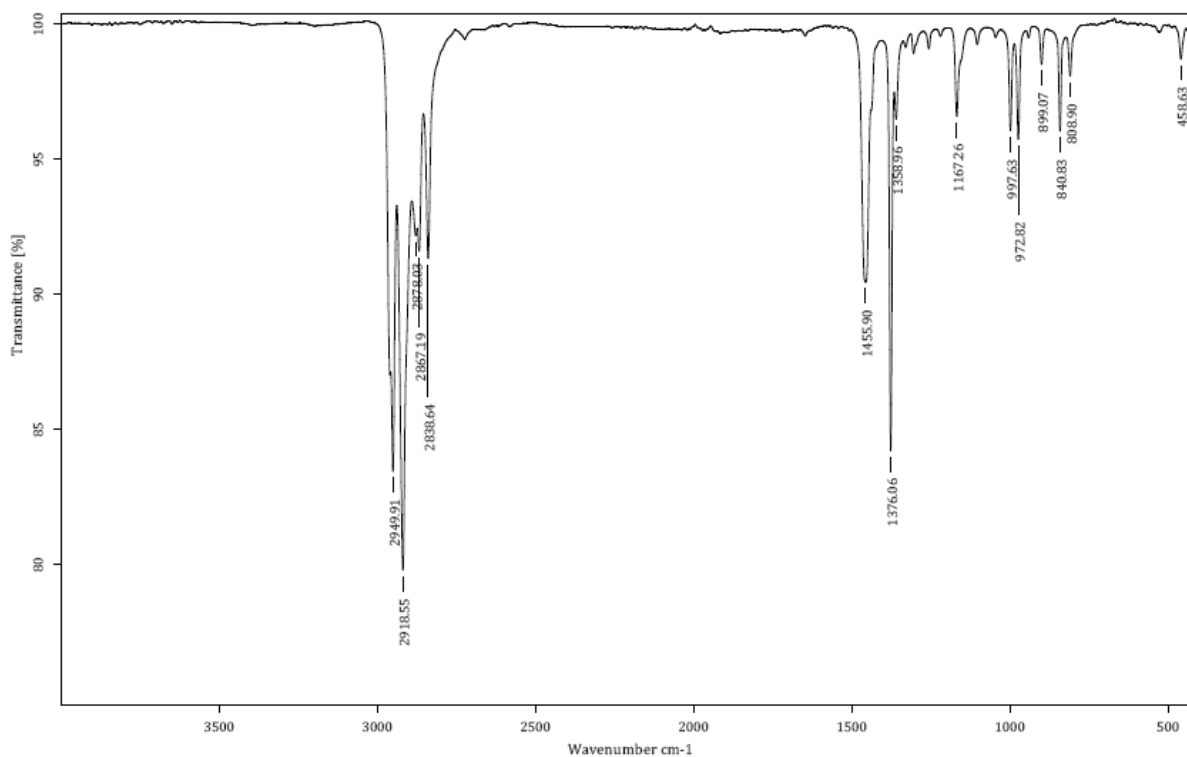


Fig. 7.13 Espectro infrarrojo de membrana de polipropileno virgen (sin modificar)

Tabla 7.11 Interpretación del espectro TF-IR de PP sin modificar

<b>ESPECTRO TF-IR DEL POLIPROPILENO</b>	
<b>Número de onda de bandas características (cm<sup>-1</sup>)</b>	<b>Correspondencia química</b>
2965 - 2850	Absorción de vibración por estiramiento del grupo CH <sub>3</sub>
1450-1485	Absorción de vibración por deformación del grupo CH <sub>2</sub>
1375-1380	Absorción de vibración por deformación del grupo CH <sub>3</sub>

En la figura 7.13, se muestra el espectro del polipropileno. Encontrando la banda correspondiente a los grupos metileno por estiramiento fuerte de los enlaces carbono-hidrogeno del grupo  $-\text{CH}_3$  ( $2965\text{-}2850\text{ cm}^{-1}$ ); en la región de la huella dactilar se muestran los grupos metilenos por deformación fuerte de los enlaces carbono-hidrógeno del grupo  $-\text{CH}_2$  ( $1450\text{-}1485\text{ cm}^{-1}$ ), y deformación fuerte de los enlaces carbono-hidrógeno del grupo  $-\text{CH}_3$  ( $1375\text{-}1380\text{ cm}^{-1}$ ).

### CARACTERIZACIÓN DE PP MODIFICADO CON ASEA.

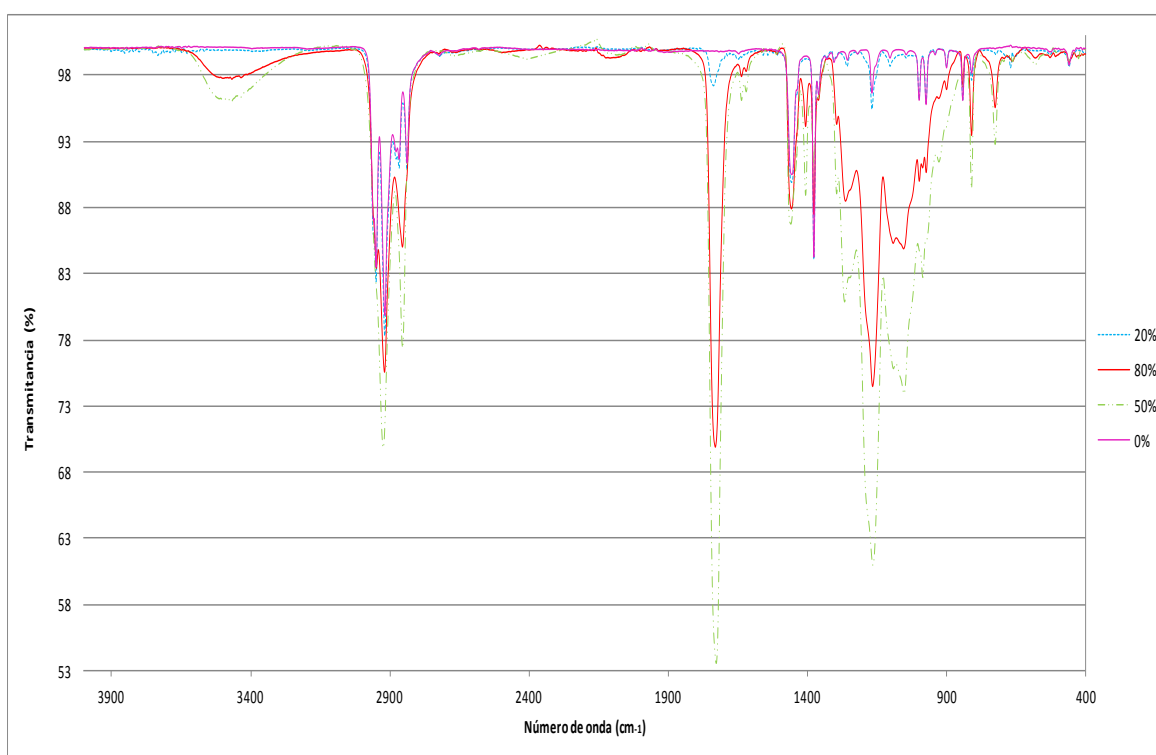


Fig. 7.14 Comparación de los TF-IR de las membranas de PP modificadas a diferentes concentraciones.

Tabla 7.12 Interpretación del espectro TF-IR de membrana modificada con ASEA

<b>ESPECTRO TF- IR DE MEMBRANA MODIFICADA CON ASEA</b>	
<b>Número de onda de bandas características (cm<sup>-1</sup>)</b>	<b>Correspondencia química</b>
3480	Absorción de vibración por estiramiento oxígeno-hidrógeno del grupo -OH en alcoholes
2930	Absorción de vibración por estiramiento carbono-hidrógeno del grupo -CH <sub>3</sub>
2855	Absorción de vibración por estiramiento carbono-hidrógeno en cadenas alifáticas -CH <sub>2</sub> -
1740	Absorción de vibración por estiramiento carbono-oxígeno del grupo carbonilo C=O
1630	Absorción de vibración por estiramiento carbono-carbono en grupos vinílicos terminales -CH=CH <sub>2</sub>
1455	Absorción de vibración por deformación de tijera en el plano, característica de los metilenos -CH <sub>2</sub> -
1400	Absorción de vibración por deformación simétrica y anti-simétrica del metilo -CH <sub>3</sub>
1370	Absorción de vibración por deformaciones de metilos en grupos ter-butilo (iniciador) * Traslape de señales
1255 y 1160	Absorción de vibración por estiramiento anti-simétrico carbono-oxígeno-carbono en ésteres
1060	Absorción de vibración por estiramiento carbono-oxígeno en alcoholes
720	Absorción de vibración por deformación de oscilación en las cadenas metilénicas -(CH <sub>2</sub> ) <sub>n</sub> -

En la figura 7.14, se muestra el espectro de membrana modificada con ASEA a diferentes concentraciones del monómero. Mediante el análisis Infrarrojo se pueden identificar los grupos funcionales característicos resultantes de la reacción de polimerización de PP con el monómero de ASEA, así como la tendencia de estos grupos funcionales al incrementar la concentración del monómero.

De la tabla 7.9, se identifica la región de absorción de los grupos funcionales que confirman la polimerización del ASEA en PP. Se obtuvo en la región de grupos funcionales las siguientes bandas, que identifican los enlaces presentes en el ASEA: a  $3840\text{ cm}^{-1}$  se observa la banda correspondiente a la vibración por estiramiento oxígeno-hidrógeno en alcoholes del grupo hidroxilo (-OH); la vibración a  $1740\text{ cm}^{-1}$  por estiramiento carbono-oxígeno en grupos carbonilo (C=O) y a  $1630\text{ cm}^{-1}$  la absorción de vibración por estiramiento carbono-carbono en grupos vinílicos terminales (-CH=CH<sub>2</sub>). Mientras que en la región dactilar se presentan los siguientes picos del ASEA: a  $1250$  y  $1160\text{ cm}^{-1}$  se identifica la absorción de vibración por estiramiento anti-simétrico carbono-oxígeno-carbono que se presenta en ésteres (C-O-C); la absorción de vibración a  $1060\text{ cm}^{-1}$  por estiramiento carbono-oxígeno en alcoholes (-OH). De igual forma, se presentan las bandas que confirman la presencia del PP, las cuales son: a  $2930\text{ cm}^{-1}$  absorción de vibración por estiramiento carbono-hidrógeno del grupo metileno (-CH<sub>3</sub>), al igual que en las regiones de  $1400$  y  $1730\text{ cm}^{-1}$  la absorción de vibración por deformación simétrica y anti-simétrica.

En la fig. 7.14, se observa que existe dependencia en la intensidad de las bandas de absorción de los grupos funcionales característicos del ASEA; ya que para las bandas de:  $3840$ ,  $1740$ ,  $1630$ ,  $1250$  y  $1160\text{ cm}^{-1}$  la intensidad es mayor conforme aumenta la concentración del monómero. Lo anterior es válido hasta una concentración del 70% de monómero, ya que como se observa, con una concentración del 80% la intensidad de las bandas comienza a disminuir. Esto afirma la hipótesis mencionada en el punto 7.2 y 7.3, en la que se dice que al sobrepasar la concentración óptima de monómero y el tiempo de exposición a la

luz UV, se facilita la homopolimerización del ASEA reduciendo el porcentaje de injerto en la reacción de polimerización. Lo cual se comprueba en la reducción en la intensidad de las bandas después de sobrepasar una concentración de 80% de monómero.

## ESPECTRO INFRARROJO DE PRUEBA DE BIODEGRADACIÓN

Después de haber sido sometidas las membranas de PP modificadas y sin modificar a las pruebas de biodegradación (*Bacillus cereus*, *Pseudomonas spp*, *Aspergillus niger* y *Rhizopus stolonifer*), se realizaron análisis de espectroscopia infrarroja a las siguientes muestras:

Tabla 7.13. Identificación del tipo de bacteria/hongo utilizado en las membranas modificadas y sin modificar.

Código	Descripción	Tipo Bacteria/Hongo
A1	MPP/ ASEA con 6 hrs UV al 70%	BACTERIA <i>Bacillus cereus</i>
B2	MPP/ ASEA con 6 hrs UV al 70%	BACTERIA <i>Pseudomonas spp</i>
C3	MPP/ ASEA con 6 hrs UV al 70%	HONGO <i>Aspergillus niger</i>
D4	MPP/ ASEA con 6 hrs UV al 70%	HONGO <i>Rhizopus stolonifer</i>
E5	MPP sin modificar	BACTERIA <i>Bacillus cereus</i>
F6	MPP sin modificar	BACTERIA <i>Pseudomonas spp</i>
G7	MPP sin modificar	HONGO <i>Aspergillus niger</i>
H8	MPP sin modificar	HONGO <i>Rhizopus stolonifer</i>
I9	MPP sin modificar	No expuesta a microorganismo
J10	MPP/ ASEA con 6 hrs UV al 70%	No expuesta a microorganismo

En la fig. 7.15, se muestra el espectro TF-IR de las membranas de PP no modificadas. Mediante el análisis Infrarrojo se identificaron los diferentes grupos funcionales característicos presentes en el PP, resultado de la exposición a los microorganismos. No se observó una tendencia entre las muestras E5, F6, G7 y H8; debido a que no existe una diferencia notable en el potencial de degradación de las membranas sin modificar, usando los 4 diferentes microorganismos. Lo anterior se confirma debido a que la pérdida de peso, reportada en la sección 7.2, no fue significativa entre sí.

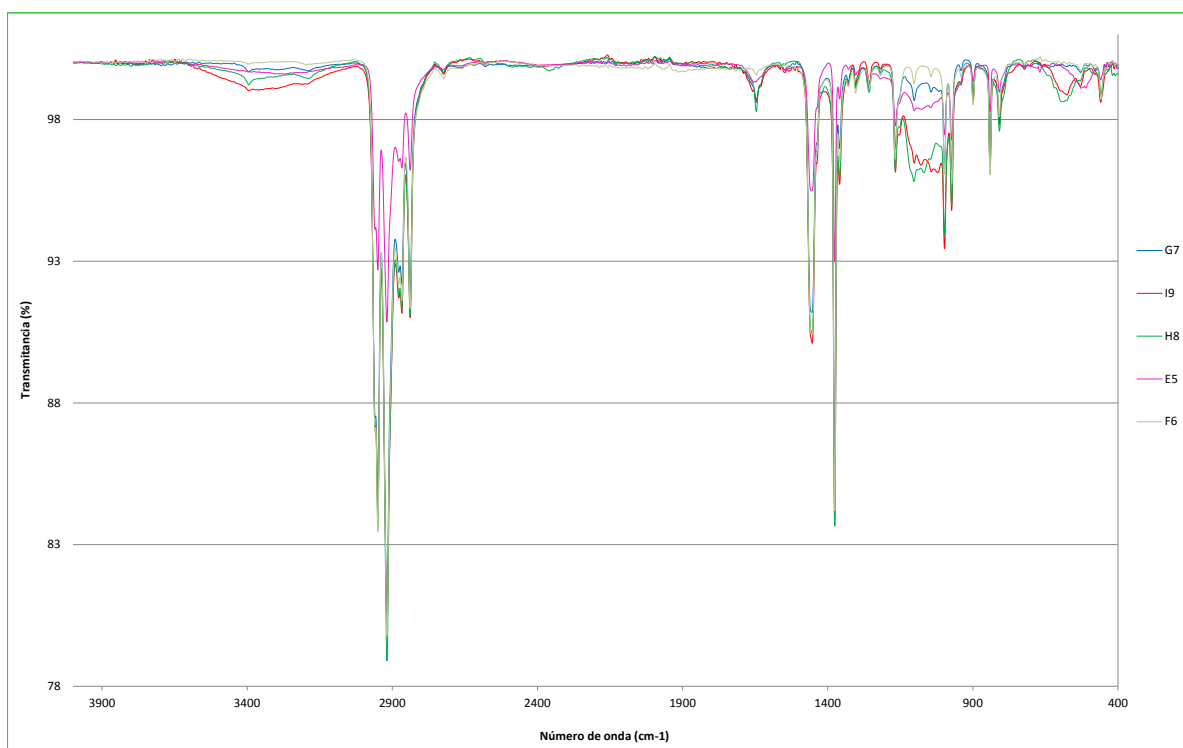


Fig. 7.15. Comparación de los TF-IR de las membranas sin modificar después de 60 días de exposición.

El microorganismo que mostró menor intensidad en las bandas fue el microorganismo *Pseudomonas spp*, en comparación con la membrana de PP que no fue expuesta a biodegradación (I9), lo cual se corrobora con la disminución en la intensidad de las bandas de los grupos funcionales:  $2880\text{ cm}^{-1}$  (tensión C-H), a  $1440\text{ cm}^{-1}$  y  $1385\text{-}1370\text{ cm}^{-1}$  (flexión C-H).

En función de los resultados espectroscópicos, refrendados con los de pérdidas de peso, puede explicarse que se produjo ruptura en la cadena del polipropileno en las uniones que involucran al carbono metínico.

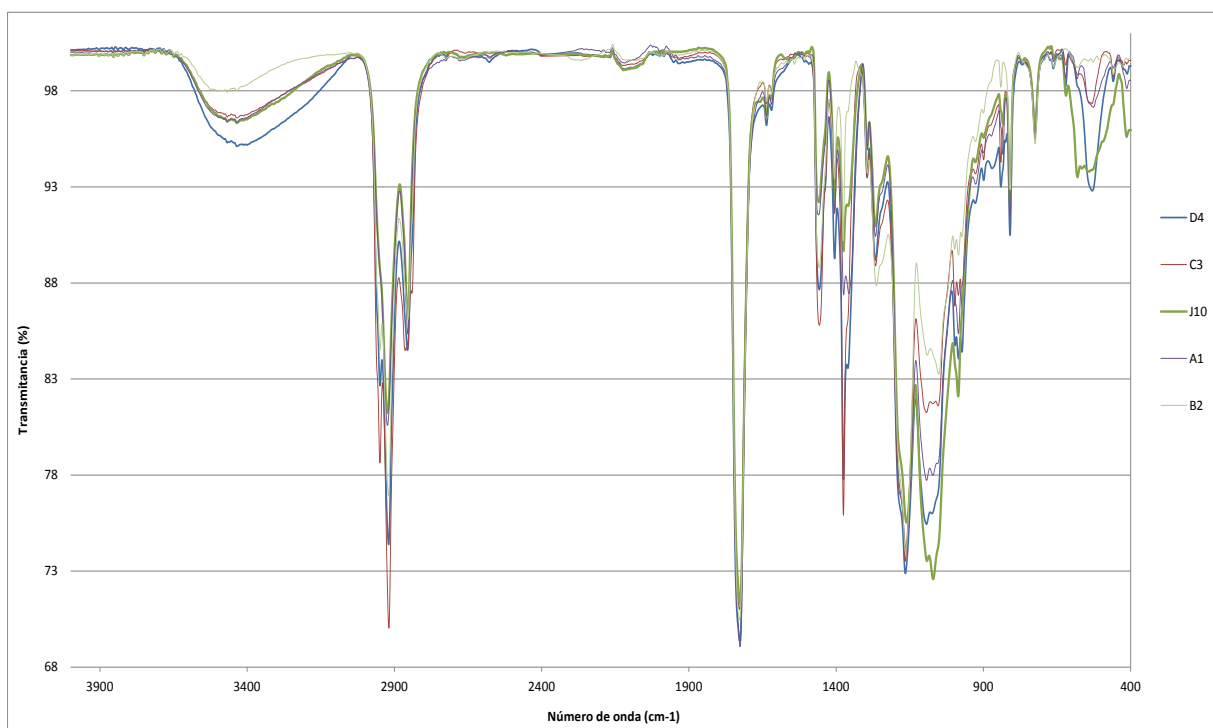


Fig. 7.16 Comparación de los TF-IR de las membranas modificadas biodegradadas, después de 60 días de exposición

En la fig. 7.16, se observa una tendencia en la intensidad de las bandas de absorción de los grupos funcionales característicos de las membranas modificadas (PP/ASEA):  $3480$  y  $1060\text{ cm}^{-1}$  (tensión oxígeno-hidrógeno en alcoholes);  $2930$ ,  $2880$ ,  $1370$  y  $1375\text{ cm}^{-1}$  (tensión/flexión carbono-hidrógeno, grupo metilo);  $1740\text{ cm}^{-1}$  (tensión carbono-oxígeno en grupos carbonilo);  $1440\text{ cm}^{-1}$  (flexión C-H, grupo metileno);  $1255$  y  $1160$  (tensión carbono-oxígeno-carbono, grupo éster).

La intensidad de las bandas ( $3840$ ,  $1740$ ,  $1630$ ,  $1250$  y  $1160\text{ cm}^{-1}$ ), para los 4 microorganismo utilizados, presentaron el siguiente orden: Sin exposición (J10) > *Rhizopus stolonifer* (H8) > *Bacillus cereus* (E5) > *Aspergillus niger* (G7) > *Pseudomonas spp* (F6).

Lo anterior, de acuerdo a los resultados espectroscópicos, y soportados con el porcentaje de biodegradación ( $\%B_{dg}$ ), se puede interpretar lo siguiente:

- Se produjo ruptura en la cadena del polipropileno en las uniones que involucran al carbono metínico.
- Se produjo ruptura en la cadena del ASEA de los siguientes enlaces: grupos alcoholes, metileno, metilo, carbonilo y ésteres.

Los resultados arrojados del análisis del punto 7.5.3, se identificaron rupturas en la cadena del polímero en las uniones que involucran el carbono metínico, por la disminución de la absorción en las bandas características de este grupo, después de someterlo al proceso de biodegradación, lo cual coincide con lo reportado en otras publicaciones [52]. La diferencia en la intensidad de las bandas de absorción se debe a la fuente de microorganismos empleada y a la fuente de carbono utilizado, lo que conduciría a diferencias en el mecanismo de ataque inicial del microorganismo sobre el polipropileno [66].



## CONCLUSIONES

Después de integrar y analizar los resultados se derivan las siguientes conclusiones:

- Las membranas modificadas fueron caracterizadas por MEB con una morfología que revela un engrosamiento de las fibras y poros definidos conforme se aumenta la concentración del monómero ASEA. Para el caso del análisis de infrarrojo se muestra la presencia de una banda en  $1736\text{ cm}^{-1}$ , la cual corresponde a la vibración de enlace C=O y una banda en  $3500\text{ cm}^{-1}$  correspondiente a la vibración del enlace O-H del monómero. La hidrofiliidad se determinó mediante resultado de ángulo de contacto los cuales mostraron una disminución del PP modificado con ASEA ( $57^\circ$ ) con respecto a la PP sin modificar ( $90^\circ$ ). Por último se observó la pérdida de la región de la cristalinidad del PP original con respecto al PP modificado, y el aumento de la estructura amorfa conforme se incrementa el tiempo de radiación. Con los análisis anteriores se confirmó el injerto del monómero de ASEA sobre la superficie de dichas membranas de PP.
- A las 6 h de radicación UV y 70% de concentración del monómero ASEA, se obtuvo el máximo porcentaje de injerto de la membrana de PP (óptimas condiciones de polimerización por injerto). Debido a que al aumentar las condiciones de injerto (porcentaje de injerto por encima de 70% y con un tiempo mayor de 6 h), se promueve la homopolimerización; mientras que al disminuirlas (porcentaje de injerto por debajo de 70% y con un tiempo menor de 6 h), se reduce el porcentaje de injerto sobre las membranas de PP.
- Las membranas modificadas presentaron mayor porcentaje de degradación con respecto a aquellas sin modificar (se corroboró con la disminución en la absorción de los principales grupos funcionales en los espectros infrarrojos), debido a la modificación del carácter hidrofílico por la presencia de los

grupos polares presentes en el ASEA, los cuales sufren más fácilmente ruptura.

- Dependiendo de los microorganismos utilizados se obtienen diferentes grados de degradación teniendo el siguiente orden: *Pseudomonas spp* > *Aspergillus niger* > *Bacillus cereus* > *Rhizopus stolonifer*.
- *Rhizopus stolonifer* y *Bacillus cereus* no se adaptaron a las condiciones ambientales a la que se expuso el polipropileno modificado en el tiempo expuesto, durante los 4 meses de ensayo, como única fuente de carbono y nitrógeno.

## BIBLIOGRAFIA

- [1] ODIAN, George: Principles of Polymerization, 2001.
- [2] XU G., SUN X., QIU X., ZHANG J., ZHENG G., XPS studies on surface modified poly[1-(trimethylsilyl)-1-propyne] membranes II surface modification by bromine vapor. Chinese Journal Polymer Science. 1999.
- [3] G. Schmid, L. F. Chi, Adv. Mater., 1998.
- [4] A. D. Pomogailo, Uspekhi Khimii (Russ. Chem. Rev.), 1997.
- [5] BAKER R.W., Membrane technology and applications. 2 ed. 2004.
- [6] LAI J.Y., WEI S.L., Preparation of vinylpyridine irradiation-grafted poly(4-methyl-pentene-1) membrane for oxygen enrichment. Journal of Applied Polymer Science, 2001.
- [7] HELLUMS M.W., KOROS W.J., HUSK G.R., PAUL D.R., Gas transport in halogen-containing aromatic polycarbonates. Journal of Applied Polymer Science. 2001.
- [8] PANDEY P., CHAUHAN R.S., Preparation of gas separation membranes and their evaluation. Defense Science Journal. 2004.
- [9] Liu, N.; Sun, G.; Gaan, S.; Rupper, P.J Appl Polym Sci. 2010.
- [10] C. Wang, N.T. Flynn, R. Langer, Adv. Mat., 2004.
- [11] Mier J., Artiaga R. Síntesis de polímeros. pesos moleculares. conformación y configuración. Universidad de Coruña, 2006.
- [12] M. L. Palacios, R M Gómez, F C Guzman, D A González. SURFACE MODIFICATION OF POLYPROPYLENE MEMBRANE BY ACRYLATE EPOXIDIZED SOYBEAN OIL TO BE USED IN WATER TREATMENT. J. Appl. Polym. Sci. 01(2011).
- [13] Mustafizur R, Brazel CS "The plasticizer market: an assessment of traditional plasticizers and research trends to meet new challenges", *Prog. Polym. Sci.*, **29**, 1223 (2004)
- [14] Sears JK, Darby JR "*The Technology of Plasticizers*". Wiley, Nueva York, 2002
- [15] Krauskopf LG "Plasticizer structure/performance relationships", *J. Vinyl Technology*, **15**, 140 (1998).
- [16] Vilics T, Schneider HA, Manovicu V, Manovicu I "A new approach to PVC-plasticizer interaction by using a Tg concentration power equation", *Polymer*, **38**, 1865 (1997) 5. Minsker KS, Kolesov SV "Ways of poly(vinyl chloride) stabilization", *J. Vinyl Technology*, **2**, 141 (2000).
- [17] R. Gangopadhyay, A. De, Chem. Mater., 2000.
- [18] Bernal MP, Coronas J, Menéndez M, Santamaría J. Characterization of zeolite membranes by temperature programmed permeation and step desorption. Journal of Membrane Science (2002).
- [19] Paglieri SN, Way JD. Innovations in palladium membrana research. Separation & Purification Reviews. (2002).
- [20] G. Kickelbrick, Prog. Polym. Sci., 2003.
- [21] B.O. Dabbousi, M.G. Bawendi, O. Onitsuka, M.F. Tybner, Appl. Chem. Soc., 1998.
- [22] G. Schmid, L.F. Chi, Adv. Mater., 1998.
- [23] R. Gangopadhyay, A. De, Chem. Mater. 2000.
- [24] Liu, M.Z.; Xu, Z.K.; Wang, J.Q.; Qian, Y.; Wu, J.; Eur Polym J. 2004.
- [25] Wavhal, D.S.; Fisher, E.R. Langmuir, 2003.
- [26] Z. M. O. Rzayev, S. Dincer, E. Piskin, Functional copolymers of isopropyl acrylamide for bioengineering applications, Prog. Polym. Sci. 32 (2007).

- [27] Eckwert, K. ; Jeromin, L.; Meffert, A.; Peukert, E.; Gutsche, B.; U.S. Patent 4, 1997.
- [28] Liu, K. Soybeans; Chemistry, Technology and utilization, 1997.
- [29] BROWSELL, V.L. et. al: La Ciencia Aplicada al Estudio de los Alimentos, 1998.
- [30] FENNEMA, O.R: Introducción a la Ciencia de los Alimentos, 1996.
- [31] ADHVARYU, A. y S.Z. Erhan. Industrial Crops and Products, 2002.
- [32] R. Wool, S. Kusefoglul, G. Palmese, S. Khot, R. Zhao, U.S. pat. 6. 2000.
- [33] E.S. Stevens. Green Plastics: An Introduction to the new science of Biodegradable plastics. 2002.
- [34] LIU. K: Soybeans: Chemistry, Technology, and Utilization, 1997
- [35] Nevin CS. US Patent 3. 1996.
- [36] LA SCALA, John. et. al. Polymer, 2004.
- [37] KHOT, Shrikant. et. al. Journal Apply Science, 2001.
- [38] Kuo M. C, Chou T. C., Kinetics and mechanism of the catalyzed epoxidation of oleic acid with oxygen in the presence of benzaldehyde, Ind. Eng. Chem. Res. 1999.
- [39] M. Rüschen Klaas, S. Warwel, Lipase – catalyzed preparation of peroxy acids and their use for epoxidation, Journal of molecular catalysis, 1997.
- [40] D. L. Trumbo, J.C. Rudelich, and B.E. Mote, Applications of Vernonia Oil in Coatings, J. Janick (ed.), Perspectives on new crops and new uses. 1999.
- [41] Zuchowska D, Steller R & Meissner W, Structure and properties of degradable polyolefin-starch blends, Polym Degrad Stab, 1998.
- [42] Kaczmarek H, Oldak D, Malanowski P & Chaberska H, Effect of short wavelength UV-irradiation on ageing of polypropylene/cellulose compositions, Polym Degrad Stab, 2005
- [43] Koutny M, Lemaire J & Delort A-M, Biodegradation of polyethylene films with pro-oxidant additives, 2006.
- [44] Cacciari P, Quatrini G, Zirletta E et al, Isitactic polypropylene biodegradation by a microbial community: Physicochemical characterization of metabolites produced, Appl Environ Microbiol, 2003.
- [45] Matsumura S, Mechanism of biodegradation, in Biodegradable polymers for industrial applications, 2005.
- [46] Díaz-Ramírez I., Ramírez-Saad H., Gutiérrez-Rojas M., Favela-Torres E. Biodegradation of Maya crude oil fractions by bacterial strains and a defined mixed culture isolated from *Cyperus laxus* rhizosphere soil in a contaminated site. J. Microbiol apply. 2003
- [47] Prince, R. C. Biodegradation of petroleum and other hidrocarbons. Encyclopedia of Environmental Microbiology. 2003.
- [48] Rappé M, Giovannoni S. The uncultured microbial majority. Annu Rev Microbiol, 2001.
- Neelson K. Post-Viking microbiology: new approaches, new data, new insights, 1999.
- [49] Prats C, López D, Giró A, Ferrer J, Valls J. Individual-based modelling of bacterial cultures to study the microscopic causes of the lag phase. 2006.
- [50] Hecker M, Völker U. General stress response of *Bacillus subtilis* and other bacteria. Adv Microb Physiol, 2002.
- [51] Logan N Turnbull P *Bacillus* and Recently Derived Genera en Manual of Clinical Microbiology Murria Baron Pfaller Tenover Yolken 7ma edition American Society for Microbiology (Washington DC), 2003.
- [52] Alonso M.S., Viturro C.I., Lozano A.R., Vilte E.D. y Sueldo M.G. Biodegradación de polietileno evaluada con microscopía electrónica de barrido y espectroscopia infrarroja. Ingeniería Sanitaria y Ambiental, 2004.
- [53] Cornelis P. *Pseudomonas*: Genomics and Molecular Biology (1st ed. edición). 2008

- [54] Anzai Y, Kim H, Park, JY, Wakabayashi H. Phylogenetic affiliation of the pseudomonads based on 16S rRNA sequence. 2000.
- [55] Matthijs S, Tehrani KA, Laus G, Jackson RW, Cooper RM, Cornelis P. Thioquinolobactin, a *Pseudomonas* siderophore with antifungal and anti-*Pythium* activity. *Environ. Microbiol.* 2007.
- [56] Foster CS. Chronic postoperative endophthalmitis due to *Pseudomonas oryzihabitans*. 2002.
- [57] Baldauf, SL and Palmer, JD. Animals and fungi are each other's closest relatives: congruent evidence from multiple protein. 1999.
- [58] Keller NP, Turner G, Bennett JW. Fungal secondary metabolism—from biochemistry to genomics. *Nature Reviews Microbiology*, 2005.
- [59] Rordam Andersen M., Lynge Nielsen M., Nielsen J. Metabolic model integration of the bibliome, genome, metabolome and reactome of *Aspergillus niger*. *Mol Syst Biol.* 2008.
- [60] Sun Jibin, Lu Xin, Rinas Ursula, Ping Zeng An. Metabolic peculiarities of *Aspergillus niger* disclosed by comparative metabolic genomics. *Genome Biology.* 2007.
- [61] Kozakiewicz Z. *Aspergillus* species on stored products. CAB International Mycological Institute, 1999.
- [62] Adaskaveg, J.E., Förster, H., and Sommer, N.F. Principles of postharvest pathology and management of decays of edible horticultural crops. 2002.
- [63] Northover, J., and Zhou, T. Control of *Rhizopus* rot of peaches with postharvest treatments of tebuconazole, fludioxonil, and *Pseudomonas syringae*. *Canadian Journal of Plant Pathology*, 2002.
- [64] Matsunaga M & Whitney JP, Surface changes brought about by corona discharge treatment of polyethylene film and the effect on subsequent microbial colonization, *Polym Degrad Stab*, 2000.
- [65] Zheng Y & Yanful EK, A review of plastic waste degradation, *Crit Rev Biotechnol*, 2005.
- [66] Vasile C, Degradation and decomposition, in *Handbook of polyolefins synthesis and properties*, 1998.
- [67] R. Chang, *Basic principles of Spectroscopy*, Mc-Graw-Hill, 2001.
- [68] Skoog, Holler, Nieman, *Principios de análisis instrumental*, 5ª ed. 2001.
- [69] Martínez Briseida, Vásquez Miriam. Obtención y caracterización de un material polimérico a partir de polietileno de baja densidad y almidón de maíz modificado. Tesis. 2009.