

SÍNTESIS DE PARTÍCULAS DE PLATA SOPORTADAS EN MEMBRANA MODIFICADA DE POLIPROPILENO UTILIZANDO REDUCTORES QUÍMICOS Y NATURALES

González-Nieto Eduardo ^a, Medina-Vera Daniel ^a, López-Castro María Jezabel ^a,
Ontiveros-Padilla Luis Alberto ^a, Rosa María Gómez Espinosa ^{b*}

^aFacultad de Química UAEM

^bCentro Conjunto de Investigación en Química Sustentable (CCIQS) UAEM-UNAM

*e-mail: rosamarigo@gmail.com

RESUMEN

El presente trabajo muestra la síntesis de partículas metálicas de plata soportadas sobre una membrana de polipropileno modificada con almidón de papa, por el método de impregnación-reducción. Se realizó un estudio comparativo utilizando reductores químicos (NaBH_4) y naturales (extractos de la raíz de jengibre y té negro); se observó que al utilizar agentes naturales la reducción fue lenta en comparación con el uso de agentes químicos (NaBH_4). El efecto reductor de los agentes naturales se relaciona con la cantidad de polifenoles totales, por lo que a cada extracto se le evaluó con el reactivo de Folin-Ciocalteu, se interpoló en una curva estándar de ácido gálico para conocer la concentración de polifenoles. Los resultados mostraron que el jengibre tenía mayor concentración. La modificación de la membrana se caracterizó mediante espectroscopia FTIR-ATR, mientras que la morfología y las partículas de plata se analizaron por microscopia electrónica de barrido acoplada a EDS.

Palabras clave: Polifenoles, Membrana de polipropileno, Reducción, Té negro, Jengibre.

1. INTRODUCCIÓN

Las membranas de polipropileno exhiben un elevado potencial debido a sus variadas aplicaciones, sin embargo, tienen un carácter hidrofóbico que limita sus usos; ésta es la razón por la que es necesario realizar modificaciones, siendo los polímeros naturales una alternativa para la modificación de éstas membranas.^{1,2} Las membranas de polipropileno al ser modificadas con compuestos poliméricos naturales se ofrecen como una alternativa de soporte de partículas de plata, ya que cuentan con grupos polares, los cuales pueden coordinar los iones plata para su posterior reducción con extractos naturales.^{3,4}

La plata ha sido utilizada por sus propiedades antimicrobianas durante cientos de años; originalmente se usaban conductos contruidos con este metal para preservar el agua y aplicarla como propuesta médica. En la actualidad la utilización de nanopartículas de plata han mostrado diversas aplicaciones, siendo la más importante su actividad antimicrobiana. Nanocompuestos basados en plata se utilizan para purificar el agua y reducir los contaminantes, motivo por el cual requieren de un soporte sólido, logrando así una prolongación de su actividad, aumentando su potencial.⁵

El método más común de la síntesis de nanopartículas de plata es la ruta química mediante la reducción de nitrato de plata con borohidruro de sodio, ya que es un agente reductor utilizado por la industria cuando se requiere una reducción rápida y efectiva⁶; sin embargo, éste compuesto químico genera subproductos tóxicos para el ambiente, además su uso implica alta peligrosidad por el desprendimiento de hidrógeno, el cual es un elemento muy inflamable.⁷

Los compuestos fenólicos poseen una estructura química especialmente adecuada para ejercer una acción antioxidante, actuando como captadores de radicales libres y neutralizando peligrosas especies reactivas de oxígeno e iones metálicos quelantes⁸. El té negro y la raíz tienen una concentración significativa de polifenoles; el té negro tiene, como polifenoles a; flavonoides, teaflavina y tearubigina; mientras la raíz de jengibre cuenta con compuestos como las difenilheptenonas, difenilheptanonoles, difenilheptanodiolos y sus acetatos.^{9,10}

2. METODOLOGÍA

Las raíces de jengibre y las hojas de té negro se obtuvieron de manera comercial sin tratamiento previo. El nitrato de plata (99.8% de pureza) y el borohidruro de sodio (99% de pureza) fueron obtenidos de Sigma Aldrich Chemicals, sin tratamiento previo.

Los análisis espectrofotométricos de la cuantificación de polifenoles totales se realizaron en la Facultad de Química de la Universidad Autónoma del Estado de México. La modificación de membranas de polipropileno y el análisis de FTIR-ATR fueron realizadas en el Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable (CCIQS) UAEM-UNAM. Las micrografías fueron realizadas en el Instituto Nacional de Investigación Nuclear (ININ).

Las concentraciones de trabajo fueron:

AgNO_3 : 1×10^{-3} M

NaBH_4 : 1×10^{-3} M

Las raíces de jengibre fueron convertidas en jugo en un extractor Phillips, mientras que con el té se hizo una infusión (10 minutos con agua a temperatura ambiente).

La única variable que se maneja fue el tiempo de reducción y fueron 15 y 30 minutos con los agentes mencionados.

Determinación de Polifenoles Totales

Se realizó una curva estándar de ácido gálico con las siguientes concentraciones (mg/mL): 0; 0,01; 0,02; 0,03; 0,04; 0,05; 0,06; 0,07; 0,08; 0,09 y 0,1. Obteniéndose una recta. Con la ecuación de la recta: $y = 0.0975x - 0.0253$. Se realizaron los cálculos de polifenoles presentes en las muestras de jengibre y té negro; y están expresados en mg de ácido gálico por mililitro de muestra.

A un mililitro de extracto de jengibre y té negro se adicionaron 0.5 mL del reactivo de Folin-Ciocalteu y 0.3 mL de solución de carbonato de sodio (Na_2CO_3) al 20% que se mezclaron durante 10 s con una parrilla de agitación (Cimarec, ThermoScientific, EUA) y se dejaron reposar durante 90 min en ausencia de luz y corriente de aire. Transcurrido el tiempo se leyeron las muestras en un espectrofotómetro marca Genesys 20S

(ThermoSpectronic, EUA) a una longitud de onda de 725 nm. Los resultados fueron exportados a la curva patrón de ácido gálico.

Modificación de la membrana de polipropileno (PP)

Se modificaron 11 membranas con almidón de papa al 1%; se envió a análisis de FTIR-ATR en un equipo de infrarrojo marca Bruker, modelo Tensor 27 con accesorio Platinum ATR, para comprobar su modificación.

Soporte de iones Ag^+ y reducción en la membrana de Polipropileno

Se impregnaron 10 membranas de polipropileno con una solución de nitrato de plata 1×10^{-3} M, manteniéndolas en agitación con ayuda de una parrilla de agitación Cimarec (ThermoScientific, EUA) durante 30 min en ausencia de luz y corriente de aire. Transcurrido el tiempo se procedió con la reducción de los iones Ag^+ a Ag^0 , con los dos extractos; tomando como blanco de referencia la concentración de Ag sintetizada con el borohidruro de sodio, para así evaluar la capacidad reductora de cada uno de los extractos.

El análisis y caracterización de las partículas se hizo con la ayuda de un Microscopio Electrónico de Barrido (MEB) acoplado a un sistema EDS que proporciona un análisis semicuantitativo de los elementos químicos presentes en la membrana. Los tiempos de reducción fueron a 15 y 30 minutos con ambos extractos y con el NaBH_4 .

3. RESULTADOS Y ANÁLISIS

Resultados en la prueba de polifenoles

El extracto de té negro utilizado contiene 0.854 mg/mL de polifenoles; mientras que el extracto de jengibre 12.146 mg/mL.

Resultados de la modificación de la membrana de PP

El análisis infrarrojo demostro su modificación al presentar vibraciones características del polipropileno a 2925, 1470 y 1250 cm^{-1} , incluyendo las señales procedentes del almidón. En los 1700 cm^{-1} se observaron las vibraciones correspondientes al grupo carbonilo (C=O) del ácido acrílico y en 3500 cm^{-1} se observo la vibración correspondiente al grupo OH de las moléculas de glucosa procedentes de la amilosa y amilopectina.

Soporte y reducción

El EDS mostró un porcentaje considerable de plata metálica en cada una de las membranas (Tabla1), mientras que el análisis de la microscopia electrónica de barrido mostro partículas de plata soportadas sobre la superficie y dentro de los poros de la membrana de PP modificada; la figura 3 muestra la micrografía de una membrana de PP sobre la cual se soportaron partículas de plata metálica utilizando NaBH_4 y un tiempo de reducción de 15 y 30 minutos, imagen que pone de manifiesto el poco control que se tiene para lograr una dispersión uniforme sobre las partículas metálicas formadas.

Tabla 1. Concentración de plata detectada respecto al tiempo para cada uno de los reductores.

Reductor	Tiempo de reducción	% Ag^0
NaBH_4	15 minutos	1.327358
	30 minutos	4.43495
Jengibre	15 minutos	0.238331
	30 minutos	0.308446
Té Negro	15 minutos	0.525055
	30 minutos	0.532092

La micrografía utilizando el extracto de jengibre con un tiempo de reducción de 15 y 30 minutos, imagen en la cual se observa un aglomerado formado por las partículas de plata, debido posiblemente a la incapacidad de los compuestos fenólicos procedentes de la raíz para darle estabilidad a las partículas.

Al reducir post-soporte con la solución obtenida de té negro se obtuvieron partículas de menor tamaño y mayor dispersión, siendo la más efectiva, puesto que en las figuras 4 y 5 se muestra el arreglo microscópico que tomaron cada una de ellas a tiempo de

exposición de 15 y 30 minutos respectivamente, donde se observó que se requiere mayor tiempo de exposición para reducir los iones anclados, pero que estos al ser reducidos no tienden a formar aglomerados.

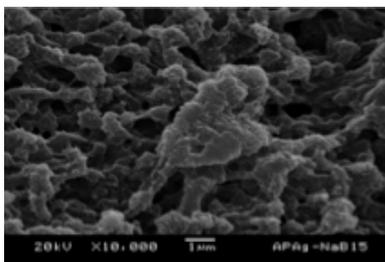


Figura 3. Micrografía de membrana de PP con partículas de plata sintetizadas con NaBH_4

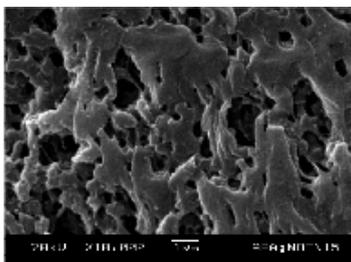


Figura 4. Partículas de plata en membrana de PP en un tiempo de exposición de 15 minutos en té negro.

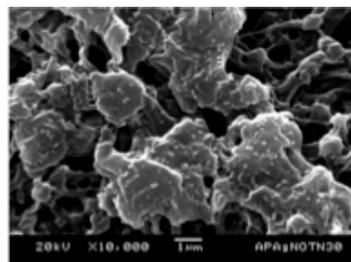


Figura 5. Partículas de plata en membrana de PP en un tiempo de exposición de 30 minutos en té negro.

4. CONCLUSIONES

Las membranas de polipropileno modificadas pueden ser utilizadas como soporte de nanopartículas de plata, resultando un método sencillo de síntesis, permitiendo coordinar a los iones de manera eficiente por la presencia de los grupos polares, logrando estabilizar a las partículas metálicas formadas, además el uso de extractos naturales para la síntesis de partículas de plata, hace ha este método un procedimiento efectivo, económico y amigable con el medio ambiente.

Los análisis permitieron destacar que el proceso de reducción de iones plata con compuestos naturales vs NaBH_4 generan un mayor control sobre el tamaño y dispersión de las partículas metálicas, siendo la infusión de té negro la alternativa mas eficiente para lograr el propósito planteado.

5. REFERENCIAS

- ¹ Musale DA, Kulkarni SS. 1996. Foulingreduction in poly(acrylonitrile-co-acrylamide) ultrafiltrationmembrnaes. JMembSci 111:49–56.
- ² Bucio E, Burillo G. 1996. Radiation-grafting of 2-bromoethylacrylate onto polyethylene film by preirradiation Method.Radiat. PhysChem. 48:805-810.
- ³ Billmeyer F. “Ciencia de los polímeros”. Barcelona, España. Editorial Reverté. 1975. p. 241
- ⁴ Gómez Espinosa R. M., Moreno Martínez C.Catalizadores Soportados. En: Tópicos de Materiales. Toluca, México. Editorial CIGOME S.A. de C.V. 249-253.

⁵ Ayala Nuñez N.B. Nanopartículas de plata como microbicidas: Actividad y mecanismos de acción contra la infección por el virus de inmunodeficiencia humana (VIH) y diferentes bacterias resistentes a antibióticos. [Tesis doctoral]. Nuevo León, México: Universidad Autónoma de Nuevo León. 2010.

⁶ Singh R.P., Magesh S., Rakkiyappan C. Ginger (Zingiber Officinale) Root Extract: A Source Of Silver Nanoparticles And Their Application. International Journal of Bio-Engineering Sciences & Technology 2011; 02 (01): 75-80.

⁷ EcoChem SAS. Borohidruro de Sodio. [en línea]. Bogotá: 2012. [Acceso el 29 de noviembre del 2012]. URL disponible en: www.ecochemltda.com/kedmira.html.

⁸ Gracia Nava M.A. Cuantificación de Fenoles y Flavonoides Totales en Extractos Naturales. UAQ, 2007.

⁹ Gil Hernández A. Tratado de Nutrición: Composición y Calidad Nutritiva de los Alimentos. 2ª ed. España: Editorial Médica Panamericana; 2010. p. 350.

¹⁰ Fonnegra G.R., Jiménez R.S.L. Plantas medicinales aprobadas en Colombia. 2ª ed. Colombia: Universidad de Antioquía; 2007. P. 150.

REMOCIÓN DE IONES Na^+ Y Ca^{+2} UTILIZANDO MEMBRANA MODIFICADA CON UN COMPUESTO NATURAL

Medina V. Daniel^a, López C. María Jezabel^a, González N. Eduardo^a, Pérez C. Rubén Carlos^a, García F. María Magdalena^b, Gómez E. Rosa María^{a*}

^aCentro Conjunto de Investigación en Química Sustentable UAEM-UNAN

^bFacultad de Química UAEM

*e-mail: rosamarigo@gmail.com

En el presente trabajo se llevó a cabo un estudio preliminar de la coordinación del quitosano con iones sodio (Na^{+1}), calcio (Ca^{+2}) utilizando agua de mar y de pozo, filtrando en membranas modificadas a diferentes concentraciones de quitosano (0.5, 1 y 2%).

Los resultados mostraron que la membrana con 2% de quitosano removi6 un 39% de iones calcio presentes en agua de mar y la membrana con 0.5% de quitosano removi6 un 24% del ion. Por otro lado, el sodio fue evaluado en agua de pozo y los resultados obtenidos al filtrar utilizando membrana modificada con 2% de quitosano fueron del 71%, observándose resultados similares en las otras concentraciones evaluadas.

La cuantificación se llev6 a cabo utilizando un flam6metro y la caracterizaci6n de las membranas se realiz6 mediante FTIR-ATR y MEB-EDS.

Palabras clave: Membrana, Polipropileno, Quitosano, Iones Metálicos, Remoci6n

1. INTRODUCCI6N

El agua es uno de los tantos recursos naturales renovables que nos proporciona la naturaleza y la usamos todos los d6as en forma individual en la vida cotidiana, en nuestra familia y en la sociedad, para nuestro consumo, aseo, uso dom6stico e industrial. Pero este recurso es limitado, ya que s6lo el 3% de toda el agua del mundo es dulce, el restante 97% es agua salada que no sirve para beber ni para la agricultura. El agua de los mares, es agua salada con materias s6lidas disueltas: cloruro de sodio, potasio, magnesio y calcio. Debido a este problema resulta muy importante realizar trabajos de investigaci6n para poder eliminar los iones que hacen poco 6til esas aguas. El ion Ca^{2+} es un elemento abundante en el agua, por lo que contribuye de forma muy especial en su dureza, en aguas naturales suele estar en proporciones de 10 a 250 ppm, el agua de mar

contiene alrededor de 400 ppm¹. El ion Na⁺ también es abundante en el agua, sus concentraciones normales son de 10 a 150 ppm, sin embargo en el agua de mar contiene cerca de 11,000 ppm, si se riega con aguas ricas en sodio se pueden provocar problemas de alcalinización o sodificación de suelos.¹

Existen varios métodos para la remoción de iones metálicos de medios acuosos y uno de los principales es usando membranas filtrantes modificadas. Los materiales filtrantes en la actualidad son muy variados, desde compuestos o resinas sintéticas hasta el uso de materiales naturales², siendo estos últimos preferibles gracias a su alta disponibilidad y su baja tasa de contaminación.

La modificación de la superficie de las membranas es potencialmente la solución más sostenible para mejorar sus características intrínsecas³. La mayoría de los estudios de modificación se centran en mejorar la técnica de filtración sin provocar notables cambios estructurales^{3, 4}. Así, es fácil encontrar bibliografía relacionada con la mejorar de las características hidrofílicas de la superficie selectiva, con el fin de aumentar la permeabilidad del flujo de agua.^{5, 6, 7}

Un polímero natural altamente disponible que puede ser usado en la modificación de membranas es el quitosano. La quitina se encuentra distribuida ampliamente en la naturaleza, después de la celulosa es el polímero natural más abundante. Particularmente, los exoesqueletos de camarón contienen una alta concentración de quitina, de la cual es posible obtener quitosano a través de un proceso de N-desacetilación.⁸

Debido a la presencia en su estructura de grupos amino e hidroxilo, el quitosano es capaz de interactuar y formar complejos con iones metálicos.² Según Pearson los ligandos se clasifican en bases y ácidos duros y blandos, esto de acuerdo al tamaño y electrones de valencia firmemente unidos, los ácidos duros se unen con mayor fuerza a las bases duras, y los ácidos blandos hacen lo mismo con las bases blandas.⁹ De acuerdo a lo anterior se prevé una interacción de los grupos amino e hidroxilo con los cationes Ca⁺² y Na⁺¹ considerados como bases duras y ácidos duros respectivamente.

2. METODOLOGÍA

Modificación de las membranas

Se utilizó membrana de polipropileno (3M), Quitosano (Aldrich), Benzofenona (Aldrich), Ácido Acrílico (Aldrich), Ácido Acético (Fermont). Se prepararon soluciones de benzofenona al 0.9% en acetona y de ácido acrílico 1:1 con agua destilada; Las soluciones de quitosano fueron preparadas a concentraciones de 0.5, 1.0 y 2.0% en ácido acético al 2.0%.

Se impregnan las membranas de polipropileno con las soluciones de benzofenona, ácido acrílico y quitosano correspondiente asegurándose una capa homogénea. Las membranas son expuestas a radiación ultravioleta durante cuatro horas. Al cabo de este tiempo se someten a un lavado en Soxhlet durante 24 horas en acetona. La caracterización de las membranas se realizó mediante FTIR-ATR (figura 1) y MEB-EDS. (figura 2).

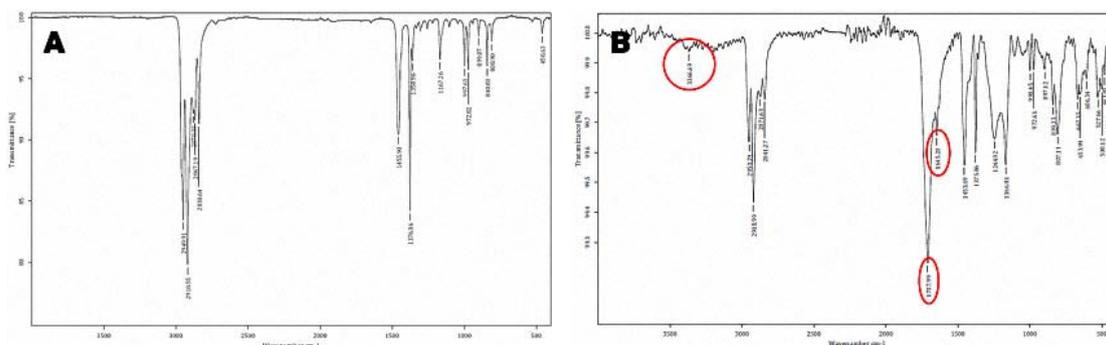


Figura 1. A) Espectro infrarrojo de la membrana de polipropileno sin modificar. B) Espectro infrarrojo de la membrana de polipropileno modificada con quitosano, se observan los picos característicos del carbonilo (1700cm^{-1}) y de las aminas (3400cm^{-1} y 1640cm^{-1}).

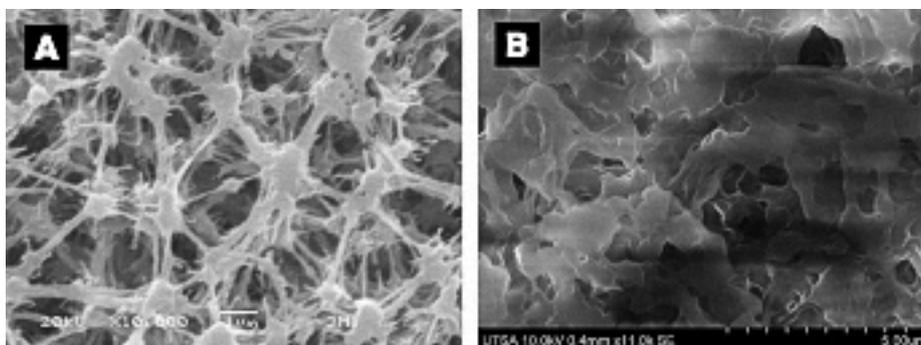


Figura 2. A) Morfología de la membrana de polipropileno. B) Morfología de la membrana de polipropileno modificada con quitosano al 2.0%.

Remoción de iones Na^+ y Ca^{+2}

Para la remoción de los iones se utilizaron dos muestras de agua diferentes. Para el sodio se utilizó agua de pozo debido a que normalmente esta presenta este tipo de iones. En el caso de los iones calcio fueron evaluados en agua de mar.

Se utilizaron soluciones patrón a concentraciones de 100, 80, 60, 40 y 20 ppm de ambos iones para realizar las curvas de calibración. Posteriormente se llevó a cabo la lectura de las muestras problema antes y después del proceso de filtración.

Para la filtración se utilizó la membrana modificada, la cual se colocó en un soporte para filtro (Nalgene) con un diámetro de 2 cm y un volumen de 10 mL de cada muestra analizada.

La técnica que se utilizó para la evaluación de la eficiencia de la membrana modificada fue flamometría, utilizando un flamómetro (Corning).

3. RESULTADOS Y ANÁLISIS

Se realizó la cuantificación previa de los iones Calcio (Ca^{+2}) en las muestras de agua de mar usando un flamómetro Corning obteniéndose concentraciones de 188 ppm. Después del filtrado con las membranas modificadas se observó que las modificadas con 0.5% de quitosano removió un 24% de iones calcio, la membrana con 1.0% de quitosano removió un 35% del ion y la membrana con 2.0% de quitosano removió el 38% del ion. Por otro lado, el sodio (Na^{+1}) fue evaluado en agua de pozo mostrando una concentración inicial de 56 ppm. Los resultados obtenidos al filtrar utilizando membrana modificada con 0.5% de quitosano, la remoción fue del 73%, observándose resultados similares en las otras concentraciones evaluadas (tabla 1).

Tabla 1. Filtrado de las muestras analizadas con las membranas modificadas con las diferentes concentraciones de quitosano.

<i>Ion</i>	<i>Muestra</i>	<i>S/F</i>	<i>Q 0.5%</i>	<i>Q 1.0%</i>	<i>Q 2.0%</i>
$[\text{Ca}^{+2}]$	Agua de mar	188	143	122	116
$[\text{Na}^{+1}]$	Agua de pozo	56	15	20	16

En los filtrados del agua de mar se observó que la remoción de iones Ca^{+2} es directamente proporcional a la concentración de quitosano en la membrana modificada.

Por otro lado en el filtrado del agua de pozo para el ion Na^{+1} la concentración del biopolímero en la modificación no influye en la remoción de dicho ion (figura 3).

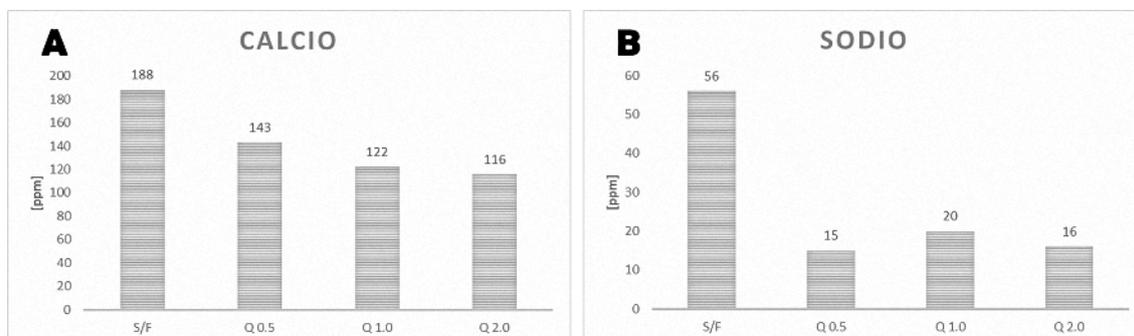


Figura 3. A) Proporcionalidad concentración de Quitosano contra la concentración de Ca^{+2} removido. B) No se observa proporcionalidad para el Na^{+1} .

4. CONCLUSIONES

Las membranas modificadas con biopolímeros mostraron afinidad en la remoción de los iones Ca^{+2} y Na^{+1} de medios acuosos, puesto que se observó una disminución significativa en las muestras analizadas. Lo anterior se puede explicar de acuerdo a la teoría de “ácido-base duro-blando” de Pearson, por la coordinación de los cationes Ca^{+2} y Na^{+1} con los grupos NH_2 y HO^{-1} del quitosano, considerados como ácidos y bases duras respectivamente.

5. REFERENCIAS

- ¹Ros, A. El Agua. Calidad y contaminación. Parámetros químicos de la calidad del agua. Ácidos húmicos, sodio, potasio, calcio, magnesio y manganeso. 2011.
- ²M. Bocourt, N. Bada, M. Jiménez, C. Peniche. Obtención de hidrogeles basados en quitosana con alta capacidad de retención de iones metálicos, VII Congreso de la Sociedad Cubana de Bioingeniería, Habana 2007.
- ³Van der Bruggen, B. Mänttari, M. Nyström, M. Drawbacks of applying nanofiltration and how to avoid them: a review. Separation and Purification Technology. 63 (2008) 251-263.
- ⁴Lee, K.P. Arnot, T.C. Mattia, D. A review of reverse osmosis membrane materials for desalination-Development to date and future potencial. Journal of Membrane Science. 370 (2011) 1-22.

- ⁵Louie, J.S. Pinnau, I. Ciobanu, I. Ishida, K.P. Ng, A., Reinhard, M. Effects of polyether polyamide block copolymer coating on performance and fouling of reverse osmosis membranes. *Journal of Membrane Science*. 280 (2006) 762-770.
- ⁶Li-Jun, M. Wen-Zhen, Z. Hydrophilic modification of polyethersulfone porous membranes via a thermalinduced surface crosslinking approach. *Applied Surface Science*. 255 (2009) 7273–7278.
- ⁷Van Wagner E. Alyson S. Sharmab M. Young-Hye L. Freeman B. Surface modification of comercial polyamide desalination membranes using poly(ethylene glycol) diglycidyl ether to enhance membrane fouling resistance. *Journal of Membrane Science*. 367 (2011) 273-287.
- ⁸Valenzuela, C. Arias, J.I. Potenciales aplicaciones de las películas de quitosano en alimentos de origen animal: una revisión. *Avances en Ciencias Veterinarias*. 27 (2012) 33-47.
- ⁹Sharpe, A.G. *Química inorgánica*. 2^a Edición. Editorial Reverté, S. A. Barcelona (1993) 208.

ESTUDIO COMPARATIVO DE LA ACTIVIDAD ANTIMICROBIANA DE LAS PARTÍCULAS DE PLATA SOPORTADAS EN MEMBRANA DE CELULOSA Y DE POLIPROPILENO MODIFICADO CON CELULOSA.

Rosa María Gómez Espinosa ^{a*}, Samuel Ermitaño Valdez^a, Sergio Humberto Pavón
Romero^b, Martha Liliana Palacios Jaimes^c, Macario Morales Rodríguez^b,

^aCentro Conjunto de Investigación en Química Sustentable UAEM-UNAN

^bFacultad de Química UAEM

^cFacultad de Medicina, UAEM

*e-mail: rosamarigo@gmail.com

RESUMEN

En el presente trabajo, se llevo a cabo un estudio comparativo de la actividad antimicrobiana de las partículas de plata soportadas en diferentes membranas. Se inició con la obtención de los soportes de membranas de celulosa y polipropileno modificado con celulosa. Posteriormente, se llevo a cabo la síntesis de las partículas de plata soportadas en las diferentes membranas, utilizando el método de impregnación de iones metálicos y su reducción. Se procedió a llevar a cabo su evaluación bactericida utilizando diferentes cepas. Finalmente, se llevo a cabo la evaluación de la actividad antibacteriana en agua residual, teniendo presente que esas aguas son muy complejas y contienen una gran variedad de microorganismos coliformes.

Palabras clave: Membrana, polipropileno, soporte, celulosa, plata.

1. INTRODUCCIÓN

La plata ha sido empleada durante miles de años como metal precioso por el ser humano en diversas aplicaciones tales como; joyería, utensilios, monedas, fotografía, explosivos y una muy importante es como agente bactericida, etc. De todos estos usos, su empleo como agente desinfectante con fines higiénicos y médicos, desde la antigüedad se empleaban vasijas de plata para almacenar agua o vino ya que se consideraba que preservaba sus condiciones.

En los siglos XVII y XVIII se empleó nitrato de plata para el tratamiento de úlceras y su actividad antimicrobiana se estableció en el siglo XIX. Sin embargo, después de la

introducción de los antibióticos en 1940 el uso de las sales de plata disminuyó. También se emplearon sus sales y compuestos de plata en diferentes campos biomédicos. En estudios realizados en la actualidad se ha establecido la plata como "**oligodinámica**" debido a su capacidad para producir un efecto bactericida a concentraciones muy bajas. Celulosa es un homopolímero lineal, polidisperso formado por unidades de glucoanhidropiranosas, enlazadas por uniones β 1-4 glucosídicas. El polímero contiene tres grupos hidroxilos de diferente reactividad en los C-2, C-3 y C-6, los cuales son accesibles a las reacciones típicas de alcoholes. En la modificación química de la celulosa, es importante tener en consideración, algunas características de este polímero natural, entre otras: procedencia y grado de polimerización, estructura cristalina, morfología, accesibilidad, enlaces puente hidrógeno e insolubilidad.

La celulosa y sus derivados se han utilizado en una variedad de aplicaciones en diversas áreas, tales como la industria textil, la industria del papel y en el campo de la medicina, donde se utilizan como materiales de ingeniería de tejidos, debido a su buena biocompatibilidad y propiedades mecánicas similares a las del tejido duro y blando.

Existen reportes de partículas de plata incrustadas en documentos de papel secante, utilizadas para purificar agua potable contaminada con bacterias patógenas. Las nanopartículas de plata se han incorporado en una amplia gama de materiales celulósicos, tales como la celulosa bacteriana, papel de filtro, tela de algodón, y geles de celulosa. Por esta razón resulta interesante soportar partículas de plata soportadas en

2. METODOLOGÍA

Modificación de membranas de polipropileno con celulosa

Se pesaron 0.05g de membrana de polipropileno, se adicionaron 500 μ l de benzofenona, 500 μ l de ácido acrílico, 500 μ l de celulosa al 1%, se colocó en una cámara de UV por 4 horas. Se llevó a cabo la extracción de la celulosa no impregnada utilizando un equipo soxhlet por 24 horas. Finalmente, las membranas se secaron a vacío hasta tener peso constante y se caracterizaron.

Soporte de plata en membranas de polipropileno con celulosa

La impregnación de los iones metálicos en las membranas se llevó a cabo utilizando una solución de AgNO_3 , 10^{-2} molar a diferentes tiempos de inmersión (15, 30 y 60 minutos), las membranas fueron enjuagadas con agua desionizada. Posteriormente se realizó la

reducción de los iones impregnados utilizando NaBH_4 10^{-2} por 2 minutos. Finalmente, se lavo con agua desionizada y etanol, se secaron a vacío, hasta alcanzar peso constante. La microscopia electrónica de barrido (SEM) acoplada a energía dispersiva de rayos x (EDS) proporciono información acerca de la presencia de plata en las membranas de celulosa, además se observo la morfología de cada membrana.

Pruebas de susceptibilidad de bacterias a plata soportada en membranas de celulosa y polipropileno

Preparar suspensiones de acuerdo al estándar Mc Farland 0.5 de las siguientes cepas:

Escherichia coli ATCC 22952

Escherichia coli ATCC 11922

Filtración de agua residual utilizando membranas de celulosa y polipropileno

Esterilizar a 121°C durante 15 minutos membranas de celulosa y polipropileno-celulosa, 8 tubos de ensaye 16x150 y un porta filtro. Colocar las membranas dentro del porta filtro, con una jeringa de 10 ml tomar agua residual procedente de Recicla gua, colocar la jeringa en el porta filtro y proceder a la filtración, el filtrado se recibe en un tubo de ensaye estéril, para posteriormente determinar el Numero Mas Probable de coliformes presentes en estas muestra.

Parámetros de calidad del agua

Color

Ajustar el equipo Hach con agua desionizada, realizar una dilución 1:10 de la muestra con agua desionizada, colocarlo en una celda y tomar la lectura.

Sólidos en suspensión

Ajustar el equipo Hach con agua desionizada, colocar 10 ml de muestra en una celda y tomar la lectura.

DQO

Colocar 3 ml muestra (filtrado de agua residual) en un tubo con solución acida e introducirlos en un digestor durante dos horas, pasado este tiempo realizar la lectura en

el equipo Hach tomando como blanco de referencia un tubo con agua desionizada y solución acida sometida a digestión durante el mismo periodo de tiempo.

3. RESULTADOS Y ANÁLISIS

La modificación de membrana de polipropileno se llevo a cabo mediante la adición de celulosa, observando una ganancia de peso del 124.7 % de la membrana, esta modificación se corrobora en el espectro Infrarrojo de la figura 1, en donde la línea punteada se refiere al espectro IR de la membrana virgen de polipropileno y en la línea azul representa el espectro de la membrana modificada, aquí podemos observar que en la región de 3372 cm^{-1} se observa una estiramiento el cual es perteneciente al OH de la celulosa, además también observamos un estiramiento en la región de 1747 cm^{-1} indicando la presencia C=O el cual forma parte de la estructura de la molécula de ácido acrílico, estos datos fueron comparados a los reportados en Smith, B., también se encontró que la molécula de polipropileno permanece dentro de la estructura final de la membrana modificada, encontrando en el IR las tensiones de CH_3 en los números de onda de 2952 y 2870 cm^{-1} , mientras que en los números de ondas de 2919 y 2839 cm^{-1} pertenecen al grupo CH_2 , y en 1376 se encuentra el grupo CH_3 .

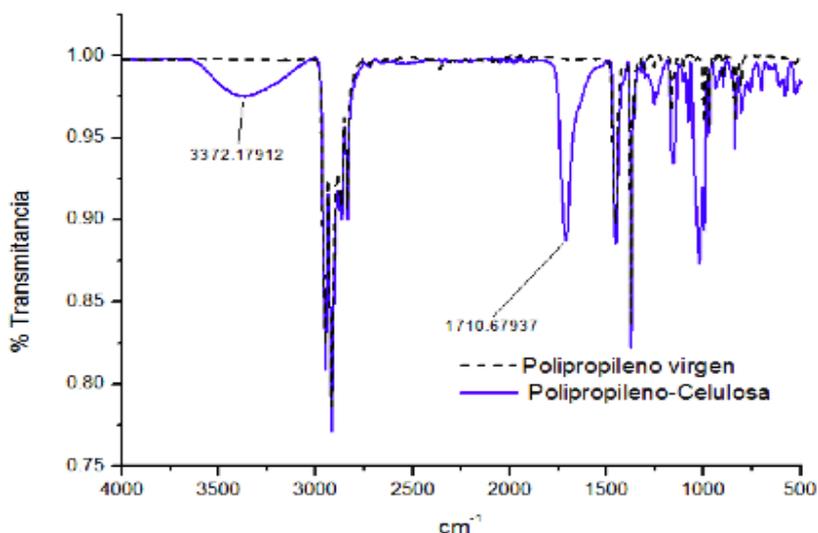


Fig.1. Espectro de FTIR-ATR comparativo entre el polipropileno virgen y polipropileno-celulosa.

Después de la modificación se llevo a cabo la síntesis de las partículas de plata en ambas membranas (celulosa y polipropileno-celulosa), la concentración del nitrato de plata utilizado fue 10-2M y un tiempo de inmersión de 30 minutos, encontrando por análisis elemental semicuantitativo (EDS) que la membrana de polipropileno-celulosa (8.1% de Ag) soporta una mayor concentración de plata en comparación con la celulosa (1.15% de Ag).

En relación a la actividad bactericida de la plata se encontró que las partículas de plata al estar soportadas muestra un aumento en su inhibición bactericida en la cepa *Escherichia coli* ATCC25922, siendo de 2mm para plata soportada en polipropileno-celulosa y 1mm en membrana de celulosa. Para el caso de la cepa *Escherichia coli* ATCC 11922 se sigue el mismo comportamiento, solo que disminuye el halo de inhibición, ya que para la plata soportada en polipropileno-celulosa es de 1 mm y para la celulosa es de 0.5mm.

Los parámetros de calidad evaluados en los permeados son color, sólidos en suspensión y DQO, en los cuales se obtiene que la membrana que mejor elimina el color es la de polipropileno modificado con celulosa, eliminando un 90.14% de color, con esta membrana también se obtiene el mayor porcentaje en la eliminación de sólidos en suspensión, el cual corresponde al 98% de sólidos retenidos por la membrana, sin embargo para la disminución de DQO, la membrana que presenta mejor efectividad es la de celulosa con plata soportada, disminuyendo un 56.38% de la demanda química de oxígeno.

4. CONCLUSIONES

- Por el método de impregnación-reducción se soportaron partículas de plata en membranas de polipropileno modificado con celulosa.
- Se realizaron pruebas de sensibilidad bacteriana por del método de Kirby Bauer con membranas celulosa y polipropileno modificado con celulosa utilizando las siguiente cepas; *Escherichia coli* ATCC 22952, *Escherichia coli* ATCC 11922.
- La membrana de polipropileno-celulosa fue el mejor soporte de partículas de plata debido a que presentaron mayor actividad bactericida.

5. REFERENCIAS

- ¹Ros, A. El Agua. Calidad y contaminación. Parámetros químicos de la calidad del agua. Ácidos húmicos, sodio, potasio, calcio, magnesio y manganeso. 2011.
- ²M. Bocourt, N. Bada, M. Jiménez, C. Peniche. Obtención de hidrogeles basados en quitosana con alta capacidad de retención de iones metálicos, VII Congreso de la Sociedad Cubana de Bioingeniería, Habana 2007.
- ³Van der Bruggen, B. Mänttari, M. Nyström, M. Drawbacks of applying nanofiltration and how to avoid them: a review. *Separation and Purification Technology*. 63 (2008) 251-263.
- ⁴Lee, K.P. Arnot, T.C. Mattia, D. A review of reverse osmosis membrane materials for desalination-Development to date and future potencial. *Journal of Membrane Science*. 370 (2011) 1-22.
- ⁵Louie, J.S. Pinnau, I. Ciobanu, I. Ishida, K.P. Ng, A., Reinhard, M. Effects of polyether polyamide block copolymer coating on performance and fouling of reverse osmosis membranes. *Journal of Membrane Science*. 280 (2006) 762-770.
- ⁶Li-Jun, M. Wen-Zhen, Z. Hydrophilic modification of polyethersulfone porous membranas via a thermalinduced surface crosslinking approach. *Applied Surface Science*. 255 (2009) 7273–7278.
- ⁷Van Wagner E. Alyson S. Sharmab M. Young-Hye L. Freeman B. Surface modification of comercial polyamide desalination membranes using poly(ethylene glycol) diglycidyl ether to enhance membrane fouling resistance. *Journal of Membrane Science*. 367 (2011) 273-287.
- ⁸Valenzuela, C. Arias, J.I. Potenciales aplicaciones de las películas de quitosano en alimentos de origen animal: una revisión. *Avances en Ciencias Veterinarias*. 27 (2012) 33-47.
- ⁹Sharpe, A.G. Química inorgánica. 2ª Edición. Editorial Reverté, S. A. Barcelona (1993) 208.

EVALUACIÓN DEL TRANSPORTE DE CADMIO EN PRESENCIA DE CONCOMITANTES MEDIANTE MEMBRANAS POLIMÉRICAS EMPLEANDO AMINAS TERCIARIAS Y CUATERNARIAS COMERCIALES COMO ACARREADORES

Ulrich Briones Guerash Silva^{*}, Lucía Mora-Tamez, Laila M. Moreno Ostertag, Eduardo Rodríguez de San Miguel, Josefina de Gyves Marciniak
Depto. de Química Analítica, Facultad de Química, UNAM, 04510, México, D.F.
^{*}e-mail: ulrichbgs@gmail.com

RESUMEN

En este trabajo se presentan resultados de un estudio comparativo sobre la eficiencia del transporte de cadmio(II) empleando membranas poliméricas de inclusión y membranas híbridas semi-interpenetrantes en presencia de diferentes metales concomitantes como lo son cobre(II), níquel(II), plomo(II) y zinc(II). Para el estudio de la eficiencia de las membranas respecto a los parámetros de permeabilidad y selectividad se utilizaron como agentes acarreadores una amina terciaria (ADOGEN 364) y una sal de amonio cuaternaria (ALIQAT 336), con miras a aplicarlas a una separación eficiente de cadmio presente en aguas residuales.

Palabras clave: Transporte y separación selectiva de cadmio, ADOGEN 364, ALIQAT 336.

1. INTRODUCCIÓN

La enorme demanda de materiales metálicos en nuestra sociedad ha tenido como consecuencia el crecimiento de la industria metalúrgica y con ello la generación cada vez mayor de efluentes que contienen diferentes especies que contaminan aguas y suelos, de entre las cuales destaca el cadmio por su alta toxicidad. Lo anterior hace necesario el desarrollo de técnicas que permitan remover o incluso recuperar éste y otros metales contaminantes ^[1].

Tradicionalmente se han aplicado diversos métodos para el tratamiento de aguas residuales que contienen metales pesados. La precipitación y filtración de los hidróxidos metálicos es utilizada cuando los metales se encuentran en altos contenidos. Para contenidos menores se han utilizado materiales de intercambio iónico, adsorción sobre carbón o alúmina, así como la extracción líquido-líquido ^[2]. Sin embargo, la necesidad

de regenerar los materiales adsorbentes empleando reactivos químicos o bien el uso de solventes son causas de una seria contaminación secundaria. El empleo de membranas ha adquirido recientemente una notable atención puesto que permite desarrollar procesos con bajo consumo de productos químicos, son energéticamente más económicos y simples de poner en operación. En particular, las membranas líquidas soportadas (SLM por sus siglas en inglés) han demostrado ser muy útiles en la separación eficiente de especies metálicas. Una SLM típica consiste de un soporte polimérico impregnado con un extractante disuelto en un disolvente orgánico y dos soluciones acuosas (la de extracción y la de reextracción). Sin embargo, a pesar de que las SLM son reconocidas como altamente selectivas y por presentar flujos más altos que las membranas sólidas, su falta de estabilidad (generalmente debida a la pérdida del extractante orgánico, del disolvente o de ambos, o a la formación de emulsiones en los poros de la membrana) las hace poco atractivas para procesos a mayor escala ^[3]. Con el objeto de incrementar la estabilidad de los sistemas de extracción a base de membranas y con ello hacer posible su aplicación a nivel industrial, la búsqueda de nuevos materiales poliméricos se ha convertido en un hecho primordial. Algunas de las alternativas más prometedoras son las membranas poliméricas de inclusión (PIMs), las cuales están constituidas por un soporte polimérico, un plastificante y un extractante o acarreador ^[4]; y las membranas híbridas semi-interpenetrantes (SIHMs) ^[5], que pueden contener una red orgánica y una red inorgánica que interaccionan a través de enlaces débiles tales como puentes de hidrógeno o fuerzas de Van der Waals. Recientemente, se han reportado membranas híbridas de este tipo que contienen la misma composición de una PIM además de una fase orgánica-inorgánica, generalmente a base de silanos, que las provee de mayor resistencia mecánica, no obstante los flujos a través de este tipo de membranas comúnmente son menores a los que se alcanzan con las PIMs.

Dada la relevancia ambiental de separar y recuperar diferentes metales provenientes de efluentes industriales, en especial aquellos altamente tóxicos como el cadmio, se han realizado diversos estudios sobre selectividad y transporte facilitado de metales mediante el empleo de membranas poliméricas, de entre los cuales destaca por su importancia el transporte competitivo de Cd(II) en presencia de Cu(II), Pb(II) y Zn(II), principalmente con el uso de extractantes organofosforados y ligantes

macrocíclicos ^[6, 7,8]. No obstante dichos estudios no reportan una separación eficiente de estos metales.

En este trabajo se presenta un estudio comparativo sobre la eficiencia del transporte de Cd(II) en presencia de metales concomitantes como Ni(II), Pb(II), Zn(II) y Cu(II), en membranas poliméricas de inclusión (PIMs) y membranas híbridas semi-interpenetrantes (SIHMs), empleando una amina terciaria (Adogen 364) y una sal de amonio cuaternaria (Aliquat 336) como acarreadores, con el fin de concluir sobre la selectividad de dichos sistemas.

2. METODOLOGÍA

2.1 Reactivos

2.1.1 Membranas

- Triacetato de celulosa (CTA): Aldrich, 43-49% w/w de acetilo.
- 2-nitrofeniloctil éter (2-NPOE): Aldrich, 99%
- Cloruro de tricapril metil amonio (ALIQAT 336): Aldrich, P.M. promedio 404.17 g/mol.
- Mezcla de aminas alifáticas terciarias C₈ y C₁₀ (1:1) (ADOGEN 364): WITCO, P.M. promedio 390 g/mol.
- Diclorometano (DCM): Alvi, 99%, humedad 0.02%.
- Polidimetilsiloxano con terminación hidroxilo (PDMS): Aldrich, 99 %
- Tetraetilortosilicato (TEOS): Aldrich, 98%.
- Ácido fosfórico (H₃PO₄): Baker, 87.5 %.

2.1.2 Soluciones

- Cd(II) 1000 ± 4 ppm en HNO₃ al 2% w/w, Fluka.
- Ni(II) 1000 ± 1 ppm en HNO₃ al 2% w/w, Fisher.
- Pb(II) 1000 ± 4 ppm en HNO₃ al 2% w/w, Fluka.
- Zn(II) 1000 ± 4 ppm en HNO₃ al 2% w/w, Fluka.
- Cu(II) 1000 ± 4 ppm en HNO₃ al 2% w/w, Fluka.
- Ácido clorhídrico (HCl): Sigma-Aldrich, 37 %, ρ=1.2 g/mL.
- Ácido 4-morfolinoetanosulfónico (MES): Sigma, 99.5%
- Cloruro de sodio (NaCl): J.T. Baker, 99.6 %.

- EDTA disódico dihidratado: J.T. Baker, 99.8%.

2.2 Equipos

- Espectrómetro de Absorción Atómica de Flama Perkin Elmer 3100 (FAAS).

2.3 Preparación de membranas poliméricas de inclusión (PIMs)

Se prepararon PIMS empleando como extractantes o acarreadores Adogen 364 y Aliquat 336, para ello se colocaron en un vaso de precipitados 0.1 g de CTA, junto con 31 μL de 2-NPOE y 30 mg de Adogen 364 o 80 mg de Aliquat 336, respectivamente, y se disolvieron en 10 mL de diclorometano. La mezcla se dejó agitar por cuatro horas hasta que se observó homogénea, posteriormente se vertió sobre una caja Petri de teflón y se permitió la evaporación completa del disolvente por 24 horas, transcurrido este tiempo se obtuvo una película polimérica fácil de desprender.

2.4 Preparación de membranas híbridas semi-interpenetrantes (SIHMs)

Para la elaboración de este tipo de membranas se preparó primero una fase orgánica-inorgánica a base de 2.0 g de PDMS, 2.0 mL de TEOS y, solamente para las membranas que contienen Adogen 364, 50 μL de ácido fosfórico concentrado como catalizador. Posteriormente se añadieron 50 μL de dicha fase a la mezcla correspondiente a una PIM previamente preparada y puesta en agitación al menos una hora antes. Se continuó con la agitación por 3 horas más así como con la evaporación del disolvente de la misma forma que como se describió en el apartado anterior.

2.5 Experimentos de transporte

Se colocó la membrana seca en una celda de transporte (figura 1) que consta de dos compartimentos de 90 mL cada uno (alimentación y recuperación) y un orificio que los comunica. La membrana separa y queda expuesta a ambas soluciones, que se encuentran en agitación constante mediante dos motores colocados en la parte superior.

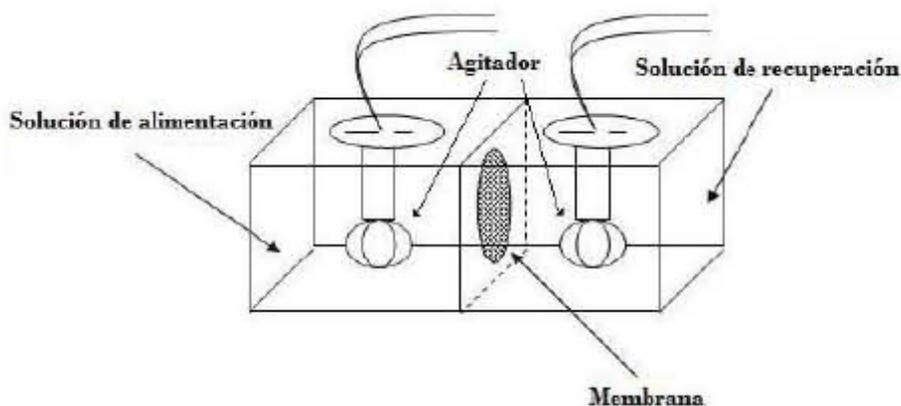


Figura 1. Sistema de celda de transporte ^[9].

Para los dos tipos de membrana estudiados se emplearon soluciones de alimentación que contenían inicialmente Cd(II) y Ni(II), Pb(II), Cu(II) o Zn(II) en una concentración de 1.33×10^{-4} M cada uno. Adicionalmente, para el sistema de membrana con Adogen 364 se empleó una concentración 1M de HCl en la solución de alimentación y 10^{-2} M de buffer de MES a pH=6 en la solución de recuperación, mientras que para el sistema de membrana con Aliquat 336 se utilizaron como soluciones de alimentación y recuperación NaCl 1M y EDTA 10^{-2} M, respectivamente.

Se tomaron alícuotas a intervalos de tiempo regulares hasta transcurridas las 9 horas y una al final después de las 24 horas de duración del experimento de transporte. La concentración de las especies metálicas en función del tiempo en ambas soluciones se monitorea, realizando las diluciones pertinentes, por absorción atómica de flama (FAAS) con un espectrómetro de absorción atómica Perkin Elmer 3100 de acuerdo a las condiciones establecidas en el manual del fabricante.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

De los experimentos de transporte competitivo Cd(II)/M(II), donde M(II) representa al metal concomitante que puede ser Ni(II), Pb(II), Zn (II) o Cu(II), se obtuvieron para todos los casos perfiles de transporte de Cd(II) muy similares, en la figura 2 se muestran perfiles representativos para los sistemas de PIMs con los dos tipos de extractantes empleados.

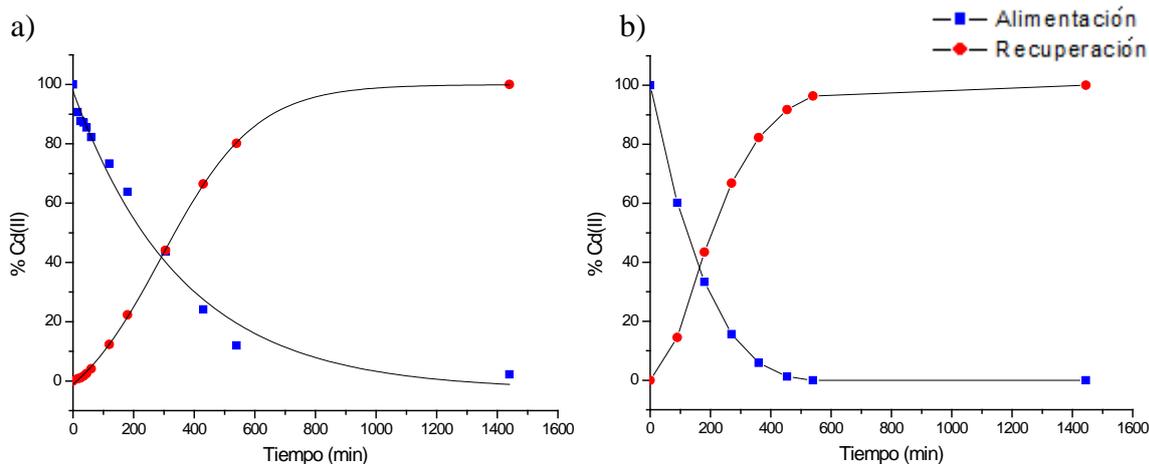


Figura 2. Perfiles de transporte de Cd(II) empleando el sistema de membrana con a) ADOGEN 364 y b) ALIQUAT 336 como extractantes. El cadmio y los metales concomitantes se encuentran inicialmente a una concentración de $1.33 \times 10^{-4} M$.

Al comparar las figuras 2a y 2b, se observa que con ambos extractantes se logran porcentajes de recuperación mayores al 98 % de Cd(II) después de 24 horas, aún en presencia de las especies metálicas concomitantes, esto indica que ninguna de dichas especies interfiere en el proceso de transporte de Cd(II) bajo las condiciones estudiadas. También es importante mencionar que el flujo de Cd(II) a través de la membrana que contiene Aliquat 336 es notablemente mayor que en aquella que contiene Adogen 364, pues en la primera se tiene más de un 90% de Cd(II) en la fase de recuperación transcurridas apenas las 9 horas de duración del experimento, mientras que para la segunda se requieren cerca de 15 horas para alcanzar el mismo porcentaje de recuperación de Cd(II). Para confirmar lo anterior, se determinó la permeabilidad de ambas membranas mediante la construcción de un gráfico de $\ln[Cd(II)]_t/[Cd(II)]_{t=0}$ vs tiempo, cuya pendiente corresponde al factor $-P_F \cdot A/V$, donde P_F es la permeabilidad de la membrana del lado que está en contacto con la solución de alimentación, A el área de la membrana en contacto con dicha solución y V el volumen de la misma. En la figura 3 se observa que efectivamente la permeabilidad de la PIM con Aliquat 336 es mayor que la que contiene Adogen 364.

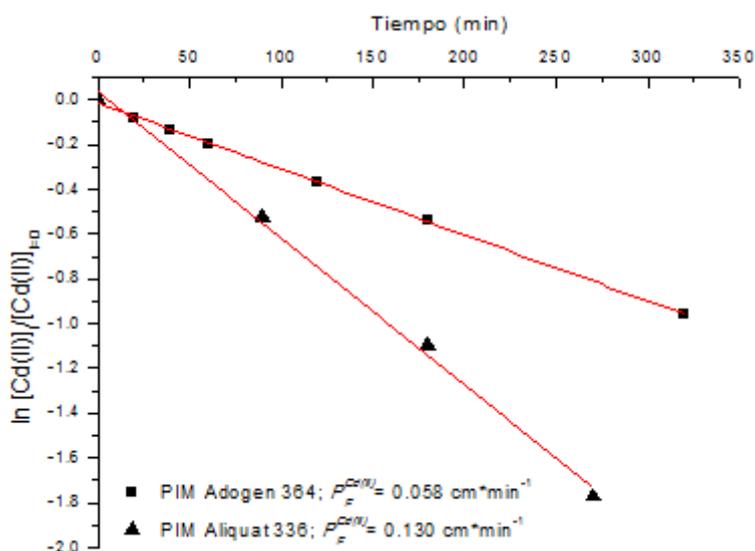


Figura 3. Gráfico de $\ln [Cd(II)]/[Cd(II)]_{t=0}$ en función del tiempo para el cálculo de la permeabilidad de Cd(II) a través de las PIMs con Adogen 364 y Aliquat 336 en presencia de metales concomitantes. Área de la membrana expuesta a las soluciones de alimentación y recuperación de 4.54 cm^2 y volumen inicial de las soluciones de 90 cm^3 .

En la tabla 1 se muestran los porcentajes de recuperación obtenidos para los diferentes metales concomitantes en ambos sistemas de membrana después de 24 horas. Los valores de dicha tabla indican que tanto Ni(II), Pb(II) y Cu(II) no son extraídos en más de un 5 % por el Adogen 364 bajo las condiciones aquí estudiadas, sin embargo, el Zn(II) es recuperado hasta en un 100 % . Se tiene también que el Aliquat 336, de manera similar al Adogen 364, extrae en porcentajes menores al 5 % a las especies Ni(II), Pb(II) y Cu(II) respectivamente. Por otra parte se encontró que el Zn(II) se recupera en apenas el 20 % después de 24 horas.

Tabla 1. Porcentajes de recuperación para las diferentes especies metálicas concomitantes al Cd(II) después de 24 horas transcurridas de los experimentos de transporte.

Especie concomitante $M(II)$	Porcentaje de recuperación (%)	
	PIMs con Adogen 364	PIMs con Aliquat 336
Ni(II)	0	0
Pb(II)	2.3	3.78
Zn(II)	100	20.1
Cu(II)	0	0

En resumen, los resultados de la tabla 1 indican que el Adogen 364 presenta una alta selectividad hacia Cd(II) y Zn(II), aún en presencia de metales como el Ni(II), Pb(II) y Zn(II). Por su parte, el Aliquat 336 es altamente selectivo hacia la especie Cd(II). Para los sistemas de SIHMs se obtuvieron porcentajes de extracción, así como selectividades similares a los de las PIMs.

4. CONCLUSIONES

- Los sistemas de membrana estudiados que contienen Adogen 364 muestran una elevada selectividad hacia Cd(II) y Zn(II), aún en presencia de Ni(II), Pb(II) y Cu(II), mientras que los que contienen Aliquat 336 son altamente selectivos hacia el Cd(II).
- La fase orgánica-inorgánica de las SIHMs, además de proveer de mayor estabilidad a la membrana, no afecta significativamente la eficiencia y selectividad de los sistemas estudiados, por lo que las SIHMs pueden aplicarse de igual manera que las PIMs.
- Es posible realizar una separación selectiva de Cd(II) y Zn(II) proveniente de una muestra que contenga Cd(II), Ni(II), Pb(II), Zn(II) y/o Cu(II) empleando durante 24 horas el sistema de membrana estudiado que contiene Adogen 364. A su vez, el Cd(II) y Zn(II) recuperados en esta primera etapa pueden separarse cuantitativamente empleando por al menos 9 horas el sistema de membrana que contiene Aliquat 336, quedando así el Zn(II) en la fase de alimentación y la totalidad del Cd(II) en la fase de recuperación.

5. REFERENCIAS

- ^[1] F. Fu, Q. Wang. Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review. *J. Environ. Manage.* 92 (2011) 407-418.
- ^[2] A.G. Chmielewski, T.S. Urbański, W. Migdał. Separation technologies for metals recovery from industrial wastes. *Hydrometallurgy.* 45 (1997) 333-344.
- ^[3] J. de Gyves and E. Rodríguez de San Miguel. Metal ion separations by supported liquid membranes. *Ind. Eng. Chem. Res.* 38 (1999) 2182-2202.
- ^[4] L. D. Nghiem, P. Morane, I. D. Potter, J. M. Perera, R. W. Cattrall, S. D. Kolev. Extraction and transport of metal ions and small organic compounds using polymer inclusion membranes (PIMs). *J. Membr. Sci.* 281 (2006) 7-41.

- [5] M. Resina, J. Macanás, J. de Gyves, M. Muñoz. Development and characterization of hybrid membranes based on an organic matrix modified with silanes for metal separation. *J. Membr. Sci.* 289 (2007) 150.
- [6] J. Kozłowska, C. A. Kozłowski, J. J. Koziol. Transport of Zn(II), Cd(II), and Pb(II) across CTA plasticized membranes containing organophosphorous acids as anion carriers. *Sep. Purif. Technol.* 57 (2007) 430–434.
- [7] M. Ulewicz, U. Lesinska, M. Bochenska, W. Walkowiak. Facilitated transport of Zn(II), Cd(II) and Pb(II) ions through polymer inclusion membranes with calix[4] crown-6 derivatives. *Sep. Purif. Technol.* 54 (2007) 299–305.
- [8] O. Kebiche-Senhadji, L. Mansouri, S. Tingry, P. Seta, M. Benamor. Facilitated Cd(II) transport across CTA polymer inclusion membrane using anion (Aliquat 336) and cation (D2EHPA) metal carriers. *J. Membr. Sci.* 310 (2008) 438–445.
- [9] L. Mora Tamez. Estudio comparativo de nuevas membranas poliméricas híbridas y membranas poliméricas de inclusión empleando Adogen 364 para el transporte de cadmio. Tesis de maestría, Facultad de Química, UNAM, México, 2010.

MEMBRANAS DE QUITOSANO-POLI (ALCOHOL VINÍLICO) PARA REMOCIÓN DE LOS METALES CADMIO, PLOMO, ARSÉNICO Y COBALTO EN AGUAS RESIDUALES DE MINAS

Andrés Noriega Usi¹, Alfredo Maciel Cerda¹, Ricardo Vera Graziano¹, Javier Guzmán Pantoja^{2*}

¹Laboratorio de Polímeros, Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México, México D.F. 04510, D.F.

²Instituto Mexicano del Petróleo, Dirección de Investigación y Posgrado, Eje Central Lázaro Cárdenas, No. 152, CP 07730, México, D.F.

*e-mail: jguzmanp@imp.mx

RESUMEN

El quitosano tiene un gran potencial para adsorber metales pesados disueltos en agua por lo que se sintetizó una membrana con la técnica de electrohilado para obtener una membrana con una gran área superficial y una gran capacidad de adsorción. El objetivo es encontrar un material que tenga la capacidad de tratar efluentes acuosos contaminados con metales pesados de forma eficaz. Este trabajo explica la obtención de los parámetros óptimos de electrohilado, así como la capacidad y rapidez para adsorber los iones de Cd(II), Pb(II) y Cr(III) en una solución acuosa.

Palabras clave: membranas, electrohilado, sorción de metales, quitosano

1. INTRODUCCIÓN

El quitosano es el producto que se obtiene de la desacetilación de la quitina, que es el segundo biopolímero más abundante en la naturaleza, solo superado por la celulosa. La quitina se encuentra en el exoesqueleto de invertebrados marinos, en el caparazón de insectos, en la pared celular de hongos filamentosos y en algunas levaduras. El quitosano generalmente se obtiene como un copolímero con la quitina.

Los principales usos del quitosano son: como polielectrolito catiónico, agente espesante en la industria alimenticia, en la industria biomédica su usa por sus propiedades de biocompatibilidad y bioestabilidad; en aplicaciones agroindustriales se usa como fungicida y bacteriostático, en aplicaciones ambientales funciona como agente floculante, absorbente de grasas, agente quelante de colorantes, de iones metálicos¹ y agentes patógenos. El quitosano se puede procesar de muchas maneras, tales como:

fibras, fibras huecas, películas delgadas, recubrimientos, perlas de gel, polvos, disoluciones y membranas.

La quitina es un homopolímero cuya unidad estructural predominante es la 2-acetamido-2 desoxi-d-glucosa, la cual se muestra en la Figura 1 (segmento Y), mientras que el quitosano es un homopolímero cuya unidad estructural predominante es la 2-amino-2-desoxi-d-glucopiranososa (segmento X de la Figura 1). Ambos biopolímeros raramente se encuentran puros en la naturaleza.

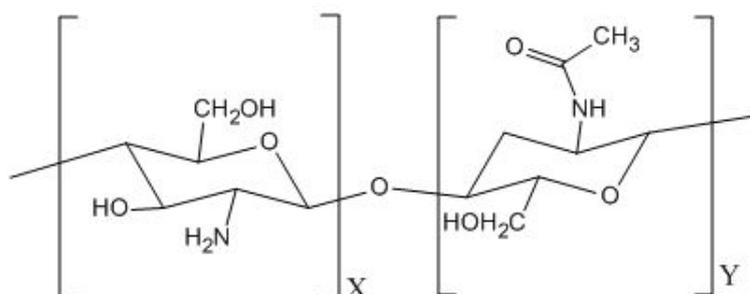


Figura 1. Unidades estructurales de biopolímeros. X) quitosano, Y) quitina.

El poli(alcohol vinílico), PVA, es el polímero sintético soluble en agua de mayor producción. Sus excelentes propiedades físicas y químicas lo hacen muy útil industrialmente, sus usos más comunes son:

- Adhesivos: debido a su resistencia a solventes, aceites y grasas
- Películas: por su alta resistencia mecánica (resistencia a la abrasión y a la tensión) y a su poca permeabilidad al oxígeno
- Emulsificante: gracias a su baja tensión superficial.

El poli(alcohol vinílico) proviene de la hidrólisis del poli(acetato de vinilo), por lo que éste puede estar completa o parcialmente hidrolizado. La distribución de los grupos hidrolizados del poli(acetato de vinilo) se conoce como bloqueo o “blockiness” del PVA. En la figura 1 se muestra la estructura de ambos polímeros.

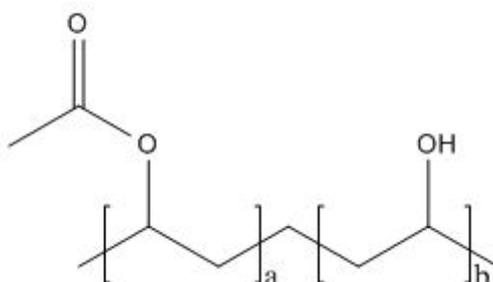


Figura 2 a) unidad estructural del poli(acetato de vinilo), b) unidad estructural del poli(alcohol vinílico).

El electrohilado es un proceso que utiliza fuerza electrostática para jalar una fibra de una solución polimérica o un polímero fundido. El proceso es completamente físico, ya sea por la pérdida del solvente durante el recorrido de la fibra o por la solidificación del polímero fundido. Este proceso es muy utilizado en laboratorios como un método de fabricación de fibras continuas de escala micro o nanométrica aunque también se utiliza en la industria para crear filtros de alta efectividad.

El proceso consta, en su forma más simple, de: un recipiente que contenga la solución polimérica, 2 electrodos (uno conectado a la solución polimérica y otro al colector de fibras) y una fuente de poder. La solución es arrastrada por el alto voltaje desde el contenedor formando un chorro eléctricamente cargado que viaja hasta el colector formando un entramado de fibras continuas. En la figura 3; **Error! No se encuentra el origen de la referencia.** se muestra un esquema del proceso de electrohilado

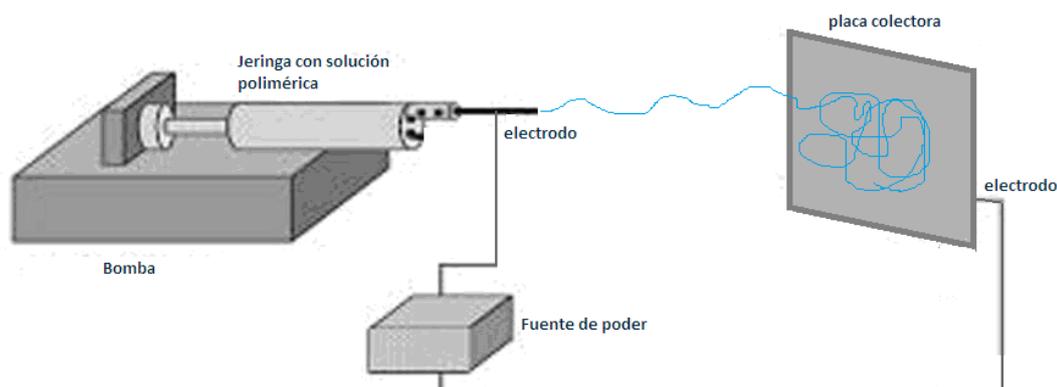


Figura 3. Esquema del proceso de electrohilado

Algunas características importantes para el electrohilado son:

- Tener un solvente que disuelva por completo el polímero.

- La presión de vapor debe ser tal que el solvente se evapore completamente antes de que la fibra llegue al colector, pero que tarde lo suficiente para reducir el tamaño de la fibra a una escala nanométrica.
- La viscosidad y la tensión superficial deben ser bajas para que el campo eléctrico pueda deformar la solución, pero lo suficientemente altas para evitar que la solución se derrame del contenedor.
- La fuente de poder debe generar un campo electromagnético lo suficientemente fuerte para vencer la tensión superficial y la viscosidad de la solución.
- La distancia entre el contenedor y el colector debe de ser la adecuada para no formar un arco eléctrico o una chispa pero lo suficientemente grande para que todo el solvente se evapore.

Para analizar estos conceptos más a fondo se dividieron las variables en 2 grupos, el primer grupo estuvo en función de la naturaleza de la solución polimérica (concentración del solventes), y en el segundo grupo se enfocó conformado con los factores del proceso de electrohilado (humedad, distancia, voltaje y flujo de solución). Resultados no mostrados.

Las membranas electrohiladas de quitosano son frecuentemente utilizadas para la remoción de iones metálicos en matrices acuosas³. Sin embargo, la fabricación de estos materiales presenta algunas dificultades por el manejo de soluciones de quitosano altamente viscosas, para resolverlas se puede mezclar con polímeros compatibles y de esta manera incrementar la proporción en masa y disminuir la viscosidad de la solución polimérica, lo que resulta en una mejor obtención de fibras electrohiladas para la fabricación de dichas membranas. En este estudio se utilizó una mezcla de quitosano con poli(alcohol vinílico) y se evaluó su capacidad y cinética de adsorción de los iones metálicos de plomo, cadmio y cromo, presentes en un efluente acuoso de origen minero.

2. METODOLOGÍA

Se utilizó PVA de viscosidad media marca Alquimia Mexicana y quitosano de la marca Aldrich con un porcentaje mínimo de desacetilación del 85% en una disolución de 8% p/p y 2% p/p respectivamente². Como solvente se utilizó una solución al 2% de ácido acético glacial (99.8% de pureza) marca Baker Analyzed en agua desionizada.

Las condiciones adecuadas para la síntesis de las membranas por electrohilado fueron: separación entre electrodos de 20 cm, voltaje aplicado 16 kV, humedad relativa de 46% y rapidez de inyección de 0.12 ml/hr⁴.

Para las pruebas fisicoquímicas se utilizaron 600 mL del agua contaminada con Cr, Cd y Pb y se adicionó la cantidad necesaria para tener una solución con una concentración estable de Cr, Cd y Pb, se ajustó el pH de la solución a 5 con una solución 1M de hidróxido de sodio. Se filtró el precipitado con papel filtro. Los pesos y las sales ocupadas se enlistan en la Tabla 1.

Tabla 1: Sales de metales utilizadas en las pruebas fisicoquímicas.

Sales	Peso (g)
Cr₂(SO₄)₃·H₂O	0.197
CdSO₄·8H₂O	0.156
PbSO₄	0.146

Para determinar la cinética de sorción se tomaron 40 mg de membrana, se añadieron a 400 mL de la solución con los iones metálicos en un vaso de precipitados de 500 mL con agitación magnética a 100 rpm. Se tomaron 9 alícuotas de 10 mL durante 28 horas. El tiempo de muestreo se muestra en la tabla 2.

Tabla 2: Tiempos de muestreo para la cinética de adsorción.

Número de muestra	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Tiempo (minutos)	0	10	40	60	120	140	480	1440	1680

Para realizar la isoterma de adsorción se utilizaron 5 muestras de 30 ml disolución a partir de la solución madre. A partir de ella se obtuvieron 6 muestras diluyendo en 6 decrementos iguales. Cada solución estuvo en contacto con una membrana de 7.5 mg de peso. Se dejaron en agitación por 24 horas y se tomó una alícuota de 10 mL de cada muestra para su análisis.

Las concentraciones de metales fueron determinadas por la técnica de espectroscopía de emisión de plasma en un equipo ICP-AES JY 2000.

3. RESULTADOS Y ANÁLISIS

Las condiciones óptimas de voltaje, rapidez de inyección y distancia entre la jeringa y el colector para el electrohilado de la solución de quitosano/PVA son $16kV$, 0.12 mL/h y 20 cm . En la Figura 3 se muestra la micrografía de una membrana quitosano/PVA. Se observa que la morfología de las fibras es homogénea y que presentan un espesor uniforme, además no tienen macro-defectos en sus paredes.

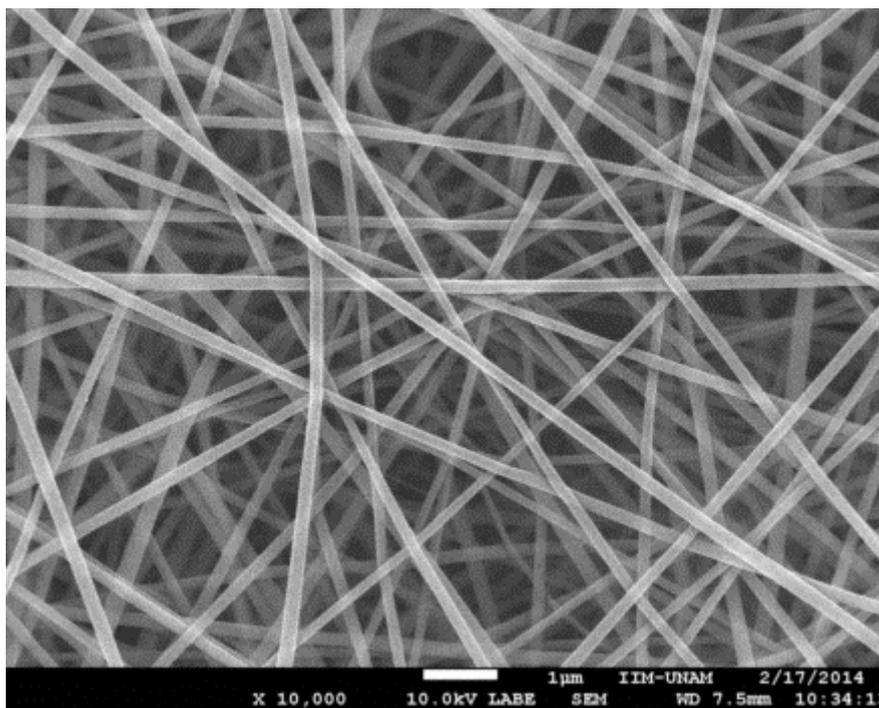


Figura 3. Microscopía electrónica de barrido de fibras electrohiladas de quitosano/pva.

En la Figura 4 se presenta el comportamiento de la cinética de adsorción para los tres metales de interés: plomo, cadmio y cromo. Los cambios más drásticos en la disminución de la concentración de los metales se llevan a cabo dentro de las primeras 6 horas de contacto. Es decir a medida que avanza el proceso de sorción, la capacidad del sólido se ve disminuida en una tendencia progresiva de saturación.

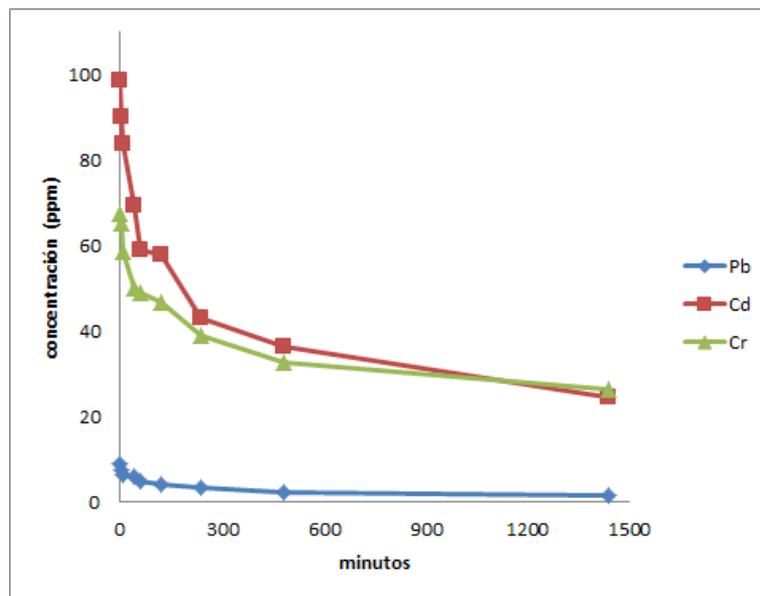


Figura 4. Cinética de sorción de plomo, cadmio y cromo por membranas electrohiladas de quitosano/pva.

En la Figura 5 se muestra la tendencia que presenta la capacidad de adsorción de plomo con una membrana quitosano/pva. A pesar de que este comportamiento presentado se puede asemejar a una isoterma Tipo III de acuerdo a la clasificación IUPAC, es necesario realizar estudios más detallados, para conocer con certeza el comportamiento de adsorción de plomo sobre este tipo de membranas.

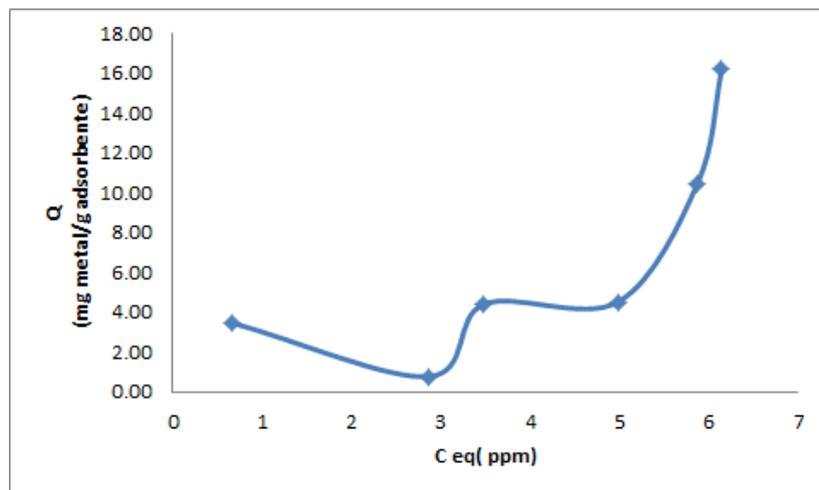


Figura 5. Tendencia de la capacidad de adsorción de plomo de una membrana electrohilada de quitosano/pva

En la Figura 6 se muestran las tendencias de adsorción de cadmio y cromo en una membrana electrohilada de quitosano/pva. Dicha membrana presenta una capacidad máxima de adsorción de 160 mg de cadmio/gramo de adsorbente. Para el caso del cromo no se ha llegado a determinar la capacidad máxima de adsorción, ya que la isoterma no presenta una región de saturación máxima, pero se espera que sea mayor a los 100 mg de cromo/gramo de adsorbente.

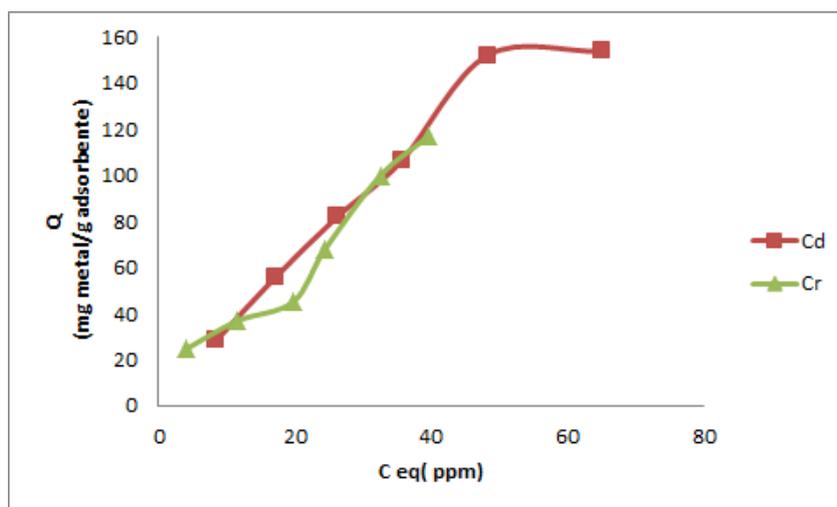


Figura 6. Tendencia de la capacidad de adsorción de cadmio y cromo de una membrana electrohilada de quitosano/pva.

4. CONCLUSIONES

Se encontraron las condiciones adecuadas para el electrohilado de membranas de quitosano/poli (alcohol vinílico), las cuales son capaces de remover iones de plomo, cromo y cadmio de efluentes acuosos contaminados.

La capacidad de adsorción de la membrana depende de la naturaleza de cada metal. De los metales estudiados el comportamiento de adsorción es: $Cd > Cr \gg Pb$.

El mayor porcentaje de sorción se lleva a cabo dentro de las primeras 6 horas de contacto con las membranas.

5. REFERENCIAS

- ¹S. Haider, N. Bukhari, A. Al-Masry, Removing Heavy metals from water, Society of Plastic Engineering , Plastic Research Online.
- ²S. Haider, S. Park, Preparation of the electrospun chitosan nanofibers and their application to the adsorption of Cu(II) and Pb(II) ions from aqueous solution, Journal of Membrane Science, 308 (2009) 90-96
- ³D. Kolodynska, Chitosan as an effective low-cost sorbent of heavy metal complexes with the polyaspartic acid, Chemical Engineering Journal, 173(2011) 520-529
- ⁴M. Aliabadi, M. Irani, J. Ismaeili, H. Piri, M. J. Parnian, Electrospun nanofiber membrane of PEO/Chitosan for the adsorption of nickel, cadmium, lead and copper ions from aqueous solution, Chemical Engineering Journal, 220 (2013) 237-243

DISEÑO Y CARACTERIZACIÓN DE MEMBRANAS ELECTROHILADAS DE POLI(ÁCIDO LÁCTICO) CON NANOPARTÍCULAS DE MAGNETITA

Marissa Daniela Morales Moctezuma^a, Alfredo Maciel Cerda^a, María del Pilar Gutiérrez Amador^b, Ricardo Vera Graziano^a

^a Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México,

Circuito Exterior, Ciudad Universitaria, D.F., México.

^b Escuela Superior de Apan, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, Ejido de Chimalpa Tlalayote, Chimalpa, Apan, Hidalgo, México.

mdmm_1606@hotmail.com

RESUMEN

Se elaboraron membranas de poli(ácido láctico), PLA, puro y de PLA con nanopartículas de magnetita (PLA/Fe₃O₄) mediante el proceso de electrohilado, en el cual se puede obtener fibras uniformes al optimizar las siguientes condiciones: concentración de polímero, voltaje aplicado, rapidez de inyección y distancia entre la aguja y el colector. Las membranas se caracterizaron por medio de microscopía electrónica de barrido (SEM), análisis térmicos (DSC) y pruebas mecánicas de tensión. Las fibras más uniformes se obtuvieron con la disolución de 13% en peso de PLA en 2,2,2-Trifluoretanol (TFE), con una velocidad de inyección de 0.3 ml/h, a 20 cm de distancia entre la aguja y el colector de fibras y 12 kV de potencial aplicado. Con estas condiciones se obtuvieron membranas de PLA/ Fe₃O₄, las fibras de la membrana con concentración de 10% de nanopartículas de magnetita tuvieron un diámetro promedio de $0.550 \pm 0.112 \mu m$ con una porosidad de 9.8 % donde las partículas se observan homogéneamente dispersas dentro del polímero. Para una concentración del 2% de nanopartículas de magnetita se obtuvieron fibras con diámetro de $0.723 \pm 0.117 \mu m$ y con una porosidad de 11.6 %. Es posible obtener fibras electrohiladas de PLA con partículas férricas: La adición de éstas a la disolución de PLA disminuyó el diámetro de las fibras en un 30%. Así mismo, al disminuir el diámetro de las fibras disminuyó la porosidad de las membranas. Entre mayor sea la adición de las nanopartículas de ferrita, se necesita una menor cantidad de energía para fundir el material. Por otra parte, las propiedades mecánicas a la tensión mejoran al adicionar las nanopartículas.

Palabras clave: membranas electrohiladas, nanopartículas magnéticas, poli(ácido láctico).

1. INTRODUCCIÓN

Los nanocompuestos poliméricos han sido muy investigados, debido a su gran gama de aplicaciones tecnológicas y a las ventajas que presentan para su fabricación, como su fácil procesado, manufactura a bajo costo, buena adhesión a sustratos y propiedades fisicoquímicas únicas. De los nanocompuestos, la creación de nanofibras ha causado interés, debido a que tienen mejores propiedades eléctricas, ópticas y químicas, y pueden ser usadas como sensores, como membranas en la separación y purificación de gases, en dispositivos microelectrónicos y fototónicos, y en diversas aplicaciones biomédicas [1].

Entre los procesos de producción de nanofibras, el electrohilado es el más práctico, rápido y de bajo costo. Éste consiste en la fabricación de finas fibras porosas de diámetro submicrométrico de materiales de diferente origen. El aparato consta de un inyector automático, en el cual se programa la rapidez a la cual será inyectado el polímero, a través de una aguja de jeringa de diámetro definido. Inicialmente, se forma una gota de la disolución de polímero en el extremo de la aguja y a medida que aumenta el voltaje aplicado a la aguja, la fuerza electrostática vence la tensión superficial de la gota, -lo que se conoce como voltaje crítico-, que hace que se proyecte un chorro desde el vértice del cono. A medida que el chorro se acelera y se adelgaza dentro del campo eléctrico, el disolvente se evapora, y, posteriormente, el chorro se solidifica y se forman fibras de polímero en el colector.

Las fibras depositadas se acomodan aleatoriamente, tienen una gran área superficial y tamaño de poro pequeño. Es por esto que tienen varias aplicaciones como son las membranas semipermeables y superhidrofóbicas. También pueden funcionar como filtros, compuestos conductores y semiconductores, separadores o electrolitos en baterías recargables, sensores, fibras superparamagnéticas o magnéticas, catalizadores, andamios para ingeniería de tejidos y biosensores [2] [3].

Las nanopartículas de magnetita tienen alta actividad química y pueden ser fácilmente oxidadas en el aire, lo que se refleja en pérdida de sus propiedades magnéticas y su

dispersabilidad. Por tanto, es importante que se tenga un buen recubrimiento de las partículas para que se mantengan estables, se han usado surfactantes, polímeros, biomoléculas, sílica y óxidos metálicos para estabilizarlas [4].

En los últimos años, se ha buscado elaborar membranas poliméricas compuestas con nanopartículas magnéticas, debido a sus aplicaciones y a sus buenas propiedades, atribuidas a la buena adhesión interfacial entre las nanopartículas y la matriz polimérica. La adición de estas partículas de manera dispersa puede beneficiar la selectividad de la membrana [5].

Uno de los problemas que se tienen al incorporar partículas magnéticas a una matriz polimérica es que se llegan a tener distribuciones no uniformes, y la aglomeración de partículas puede llegar a afectar las propiedades magnéticas y mecánicas de la membrana [6]. En este trabajo se buscó obtener membranas electrohiladas de PLA con las mejores propiedades morfológicas, al optimizar: la concentración del PLA en TFE, el voltaje aplicado a la disolución, la rapidez de inyección de y la distancia entre la aguja y el colector.

Las condiciones óptimas encontradas fueron: concentración de PLA en TFE del 13% en peso, una rapidez de inyección de 0.3 mL/h, con 20 cm de distancia entre la aguja y el colector de fibras y 12 kV de voltaje aplicado. Con estas condiciones se electrohilieron membranas de PLA/Fe₃O₄ a concentración de 2 y 10% en peso, para observar el efecto de la concentración de las partículas en las propiedades morfológicas, térmicas y mecánicas de las membranas.

2. METODOLOGÍA

2.1. Materiales.

Se utilizó poli(ácido láctico), PLA, de la marca Natureworks 2003D, PM=196 290. Como disolvente se usó 2,2,2-Trifluoretanol, TFE, (>99.5% de pureza) de Sigma-Aldrich Chemical Company. Como desecante se usó Drierite™ (sulfato de calcio de malla 8) con indicador, de Sigma-Aldrich Chemical Company. Las nanopartículas de magnetita menores a 100 nm (Fe₃O₄) se obtuvieron en el grupo de investigación.

Para la preparación de las disoluciones se emplearon matraces aforados de 5 mL, parrillas con calentamiento y agitación, así como una balanza analítica. En el proceso de electrohilado se emplearon placas de aluminio para repujado como colector de fibras, jeringas de 5 mL de capacidad y agujas de 0.6 mm de diámetro. La caja de electrohilado es de poliestireno.

2.2. Preparación de disoluciones de PLA.

Se prepararon disoluciones del 13, 15 y 17 % m/v de PLA en TFE. Se pesó la cantidad correspondiente a la concentración de PLA dentro de un matraz aforado de 5 mL. Dicha cantidad se disolvió en el TFE a temperatura ambiente en agitación por 24 horas.

2.3. Preparación de disoluciones de PLA con nanopartículas de magnetita.

Se prepararon disoluciones al 13% m/v de PLA en TFE y se varió la proporción de nanopartículas magnéticas de 2 y 10% con respecto al PLA. Se dejó en agitación por 24 horas hasta que se dispersó todo el material. Una vez disuelto el polímero, la disolución se colocó en una tina de ultrasonido por 25 minutos, para dispersar homogéneamente las nanopartículas.

2.4. Electrohilado de la disolución polimérica.

En la caja de electrohilado se colocó el desecante, para mantener la humedad relativa constante. Se estableció la rapidez de inyección entre 0.2 a 0.4 mL/h, se varió la distancia entre la aguja y el colector entre 12.5 a 20 cm y el voltaje se varió desde los 10 kV hasta los 16 kV.

2.5. Recubrimiento de oro.

Para que las fibras electrohiladas puedan observarse con un microscopio electrónico de barrido, es necesario que éstas sean conductoras de electricidad, por tanto, se le deposita una película de oro a las muestras por erosión catódica asistida por plasma. La técnica consiste en una cápsula a vacío, donde se tiene un blanco de oro a la que se le transmite una corriente eléctrica de 0.3 mA y 11 V por aproximadamente 5 minutos. Entonces se genera un vapor de oro, que se deposita sobre la superficie de las muestras, haciéndolas conductoras.

2.6. Microscopía electrónica de barrido (SEM).

Las muestras previamente recubiertas en oro fueron observadas por medio de microscopía electrónica de barrido en un microscopio marca JEOL, modelo JSM-7600F.

2.7. Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

Las muestras de las membranas de PLA puro y PLA con nanopartículas de magnetita se sometieron a calentamiento desde 30 hasta 200 °C con una velocidad de 10 °C/min en una atmósfera de nitrógeno en un equipo DSC 2910 TA Instruments.

2.8. Pruebas de tensión

Para determinar las propiedades mecánicas de las membranas de PLA y PLA/ Fe₃O₄, se probaron en un equipo Instron 5500R cinco diferentes probetas por membrana, que se cortaron con un troquel afilado con medidas de acuerdo a la norma ASTM-17081 [7], a una velocidad de deformación de 10 mm/min a 25 °C.

3. RESULTADOS Y ANÁLISIS

3.1. Optimización de las variables de electrohilado.

En la *Figura 1* se muestran las fibras obtenidas de PLA al 9, 13 y 17 % en TFE, por el método de electrohilado a 12 kV, a una velocidad de inyección de 0.4 mL/h y a 15 cm de distancia entre la aguja y colector, a una temperatura de 25°C.

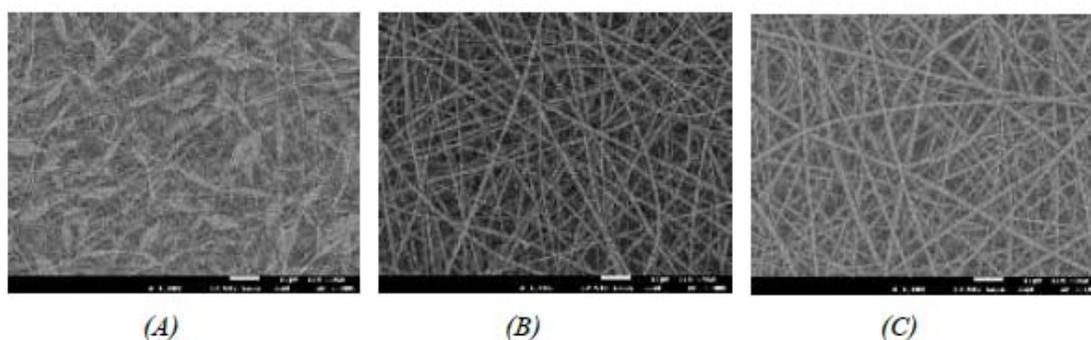


Figura 1. Comparación de fibras de PLA a diferentes concentraciones. (A) PLA al 9 % (B) PLA al 13% (C) PLA al 17%

En la siguiente tabla se muestra el diámetro promedio de las fibras, así como la porosidad que presentan las membranas, en función de la concentración de PLA.

El análisis se realizó en imágenes con aumento de 5000x, en el programa Image J para todas las muestras.

Tabla 1. Efecto del cambio de concentración de PLA en el diámetro promedio y área de poros de las fibras colectadas.

Concentración	PLA Diámetro (μm)	Área de poros
9%	0.3146 ± 0.0905	7.590 %
13%	0.8746 ± 0.1207	9.499 %
17%	0.9970 ± 0.1536	14.049 %

La morfología de las fibras a la concentración del 9% es muy irregular, ya que se observan bulbos. Esto se debe, posiblemente, a que la viscosidad de la disolución no es suficiente para mantener una gota estable para formar fibras uniformes en el trayecto de la aguja al colector debida a ese voltaje.

En la tabla 1 se observa que la diferencia en el diámetro de las fibras a la concentración de 13 y 17 % es de 0.1 μm , la cual no es muy significativa. Sin embargo, se tiene una menor área de poros a la concentración de 13 %, razón por la cual se eligió como la óptima.

Posteriormente se observó el efecto de la distancia entre la aguja y el colector, lo que se observa en la *Figura 2*, a las condiciones de 12 kV, con rapidez de inyección de 0.3 mL/h y a una temperatura de 25°C.

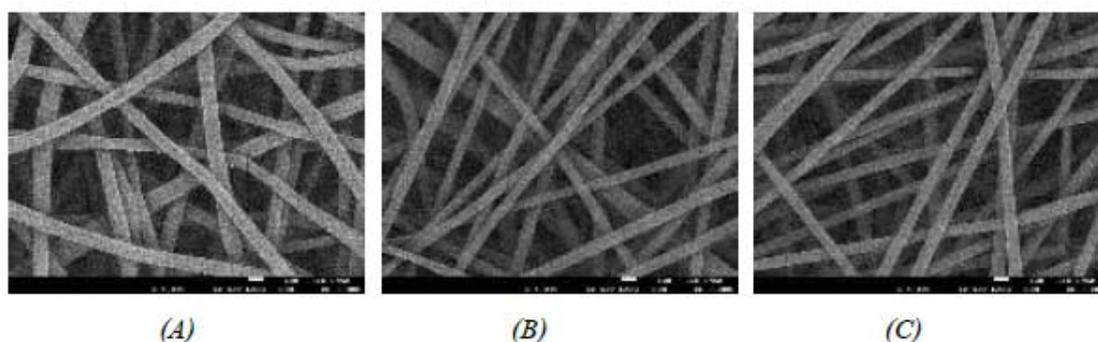


Figura 2. Comparación de fibras de PLA a diferente distancia entre la aguja y el colector. (A) 12.5 cm (B) 15 cm (C) 20 cm.

En la figura 2 se observa, que a mayor distancia entre la aguja y el colector, las fibras tienen menor diámetro y son más uniformes en su tamaño.

Por lo tanto, se eligió la distancia de 20 cm como la óptima. También se observó que a menor diámetro de las fibras, menor es el área porosa de la membrana.

Tabla 2. Efecto la distancia en el diámetro y área de poros de las fibras colectadas.

Distancia aguja/colector	Diámetro (μm)	Área de poros
12.5 cm	1.0191 \pm 0.1607	22.547%
15cm	0.7888 \pm 0.1401	20.085%
20cm	0.7640 \pm 0.1120	19.084%

En la tabla 2 se resumen los datos que muestran el efecto de la distancia entre la aguja y el colector. Se observa que a mayor distancia, las fibras tienen menor diámetro y son más uniformes en su tamaño. Por lo tanto, se eligió la distancia de 20 cm como la óptima.

También se observó que a menor diámetro de las fibras, menor es el área porosa de la membrana.

Otra variable por analizar fue el voltaje aplicado a la aguja, el cual se varió desde 10 a 14 kV, a las condiciones de 20 cm de distancia entre la aguja y el colector, con una rapidez de inyección de 0.4 mL/h, a una temperatura de 25°C. Los resultados se muestran en la Figura 3.

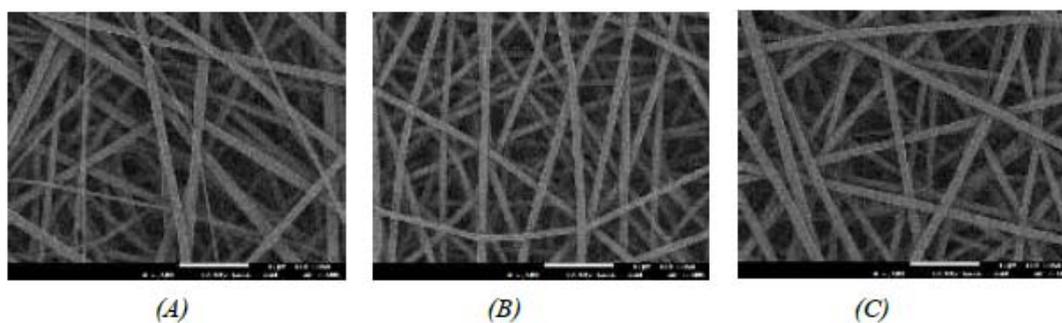


Figura 3. Comparación de fibras a diferente voltaje. (A) 10 kV (B) 12 kV (C) 14 kV

A 10 kV de voltaje se colectaron fibras no uniformes de diferente diámetro, para el voltaje de 12 y 14 kV las fibras colectadas tuvieron un diámetro similar y porosidad relativamente similar, sin embargo, se eligió el voltaje de 12 kV como el óptimo, ya que en la Figura 3 (B) se observa cualitativamente fibras mejor distribuidas. Los resultados se presentan en la tabla 3.

Tabla 3. Efecto del voltaje en el diámetro y área de poros de las fibras colectadas.

Voltaje aplicado	Diámetro (μm)	Área de poros
10kV	1.1398 ± 0.2795	15.247%
12 kV	1.0871 ± 0.1163	19.520 %
14 kV	1.1860 ± 0.1074	17.483%

La última variable a analizar fue el efecto de la rapidez de inyección, el cual se varió desde 0.2 a 0.4 mL/h, a las condiciones de 20 cm de distancia entre la aguja y el colector, con voltaje de 12 kV y a temperatura de 25°C. Los resultados se muestran en la Figura 4.

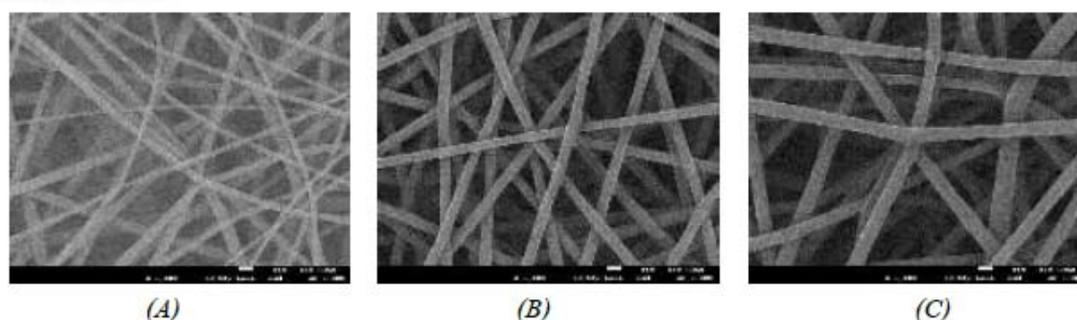


Figura 4. Efecto de la rapidez de inyección. (A) 0.2 mL/h (B) 0.3 mL/h (C) 0.4 mL/h.

En la tabla 4 se observa que al aumentar la rapidez de inyección aumenta el diámetro de las fibras. A la rapidez de 0.3 mL/h se obtuvieron fibras más uniformes y homogéneas en tamaño, por lo tanto se eligió esta rapidez como la óptima.

Tabla 4. Efecto la rapidez de inyección en el diámetro y área de poros de las membranas.

Rapidez de inyección	Diámetro (μm)	Área de poros
0.2mL/h	0.5161 ± 0.1576	10.963 %
0.3mL/h	0.7563 ± 0.0711	18.197 %
0.4mL/h	1.0034 ± 0.1792	19.520 %

3.2. Obtención de membranas con nanopartículas de magnetita.

Con base en los resultados obtenidos, las condiciones óptimas encontradas fueron: concentración de PLA en TFE del 13% en peso, a una rapidez de inyección de 0.3 mL/h, con 20 cm de distancia entre la aguja y el colector de fibras y 12 kv de voltaje aplicado. Con estas condiciones experimentales se obtuvieron membranas con nanopartículas magnéticas en diferentes proporciones. En la Figura 5 se muestra la comparación de las membranas a las mismas condiciones de hilado con y sin partículas férricas.

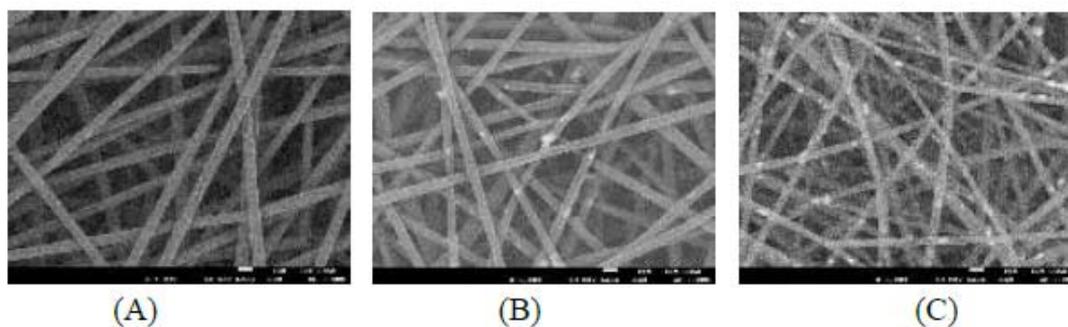


Figura 5. Comparación de fibras de PLA y PLA con nanopartículas magnéticas.
(A) Sin nanopartículas (B) Con 2% de nanopartículas (C) Con 10% de nanopartículas.

En la tabla 5 se resumen los datos que muestran el efecto de la adición de las nanopartículas magnéticas a las membranas. Cuando se aumenta la proporción de nanopartículas, disminuye el diámetro de las fibras y la porosidad de la membrana.

Tabla 5. Efecto de la adición de nanopartículas en el diámetro y área de poros de las fibras colectadas.

Distancia aguja/colector	Diámetro (μm)	Área de poros
PLA 13%	0.7640 ± 0.1120	19.084 %
PLA 13% / Fe ₃ O ₄ 2%	0.7234 ± 0.1172	11.607 %
PLA 13% / Fe ₃ O ₄ 10%	0.550 ± 0.1117	9.758 %

3.3. Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

A las membranas obtenidas se les realizaron pruebas de calorimetría diferencial de barrido (DSC), para observar el efecto de la adición de las nanopartículas en la temperatura de transición vítrea y en la temperatura de fusión, lo cual se muestra en la figura 6 y los resultados, en la tabla 6.

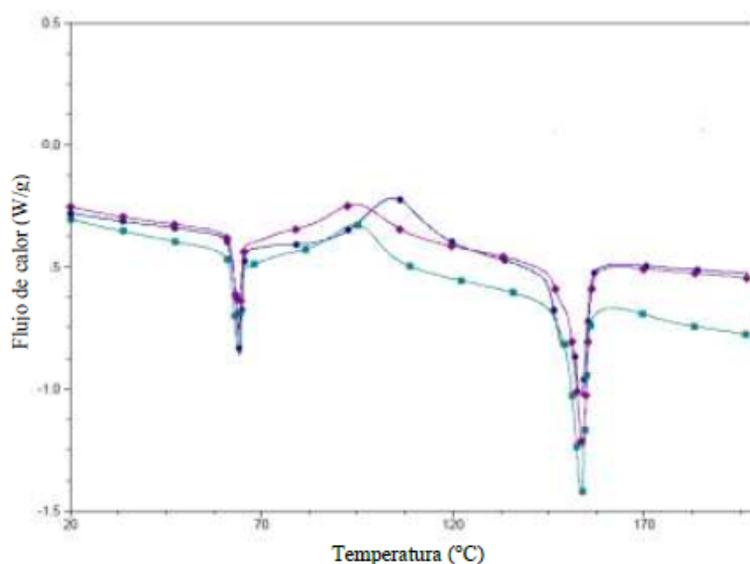


Figura 6. Efecto térmico de la adición de partículas a las membranas de PLA.

■ Membrana PLA 13%. ■ Membrana PLA 13% / Fe₃O₄ 2% ◆ Membrana PLA 13% / Fe₃O₄ 10%

Tabla 6. Efecto de la adición de las nanopartículas magnéticas en las transiciones térmicas de las membranas de PLA.

Membrana	Temperatura de transición vítrea (°C)	Temperatura de fusión (°C)	Energía requerida para fundir el PLA (J/g)
PLA 13%	61.70 - 62.98	153.38	22.66
PLA 13% / Fe ₃ O ₄ 2%	61.47 - 62.83	153.47	21.58
PLA 13% / Fe ₃ O ₄ 10%	62.15 - 62.40	153.90	20.22

Se observa que no hay un efecto térmico considerable al adicionar las nanopartículas, ya que el intervalo de temperatura de transición vítrea es similar y en la temperatura de fusión tampoco presenta un cambio considerable. Sin embargo, el termograma muestra que se necesita una menor energía para fundir al polímero presente en el nanocompuesto. Esto se debe, probablemente, a que la adición de partículas reduce la masa del polímero a fundir y, por tanto, se requiere de menor energía para llevar a cabo el proceso.

3.4 Pruebas de tensión.

Las membranas se sometieron a pruebas de tensión, donde se midieron los siguientes parámetros: módulo de Young, tensión en la carga máxima, deformación en la carga máxima y tensión en fluencia superior. Los resultados más representativos se muestran en las figuras 7, 8 y 9.

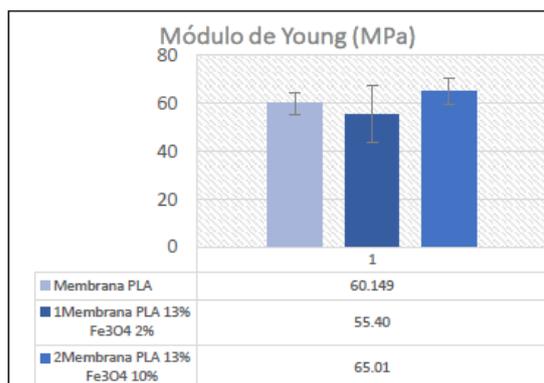


Figura 7. Módulo de Young.

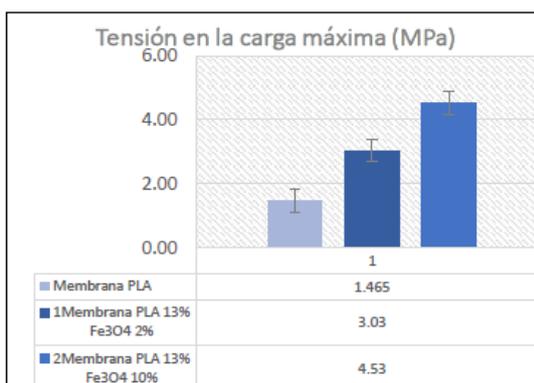


Figura 8. Tensión en la carga máxima.

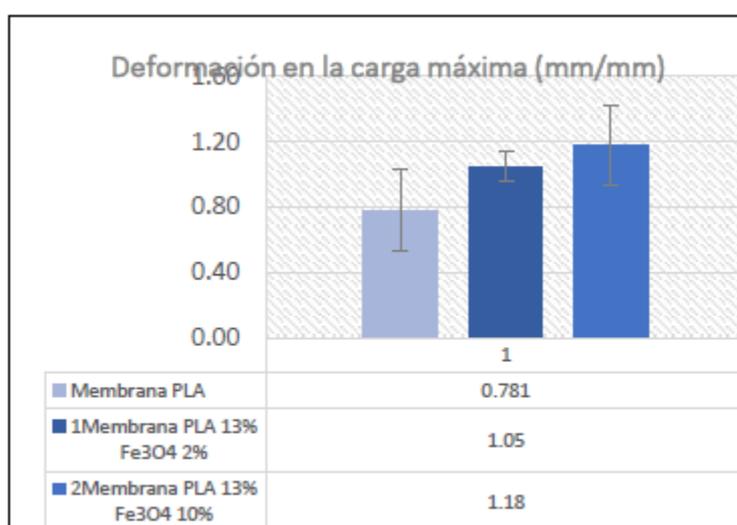


Figura 9. Deformación en la carga máxima

No se observó una tendencia clara en el comportamiento del módulo de Young, sin embargo, en la tensión y deformación en la carga máxima, se observó un incremento al añadir las nanopartículas magnéticas, lo cual es atribuible al hecho de que hay una buena adhesión entre el polímero y las partículas. Entonces los nanocompuestos muestran mejores propiedades mecánicas que el polímero.

4. CONCLUSIONES

- Las variables de electrohilado que tienen un mayor efecto en el diámetro de las fibras de las membranas son, la concentración de polímero y la rapidez de inyección. Se encontró que a menor diámetro de fibras, menor es el área de poros en la membrana.
- La adición de nanopartículas magnéticas a la membrana hace que disminuya el diámetro de las fibras en un 28.01 % y el área de poros en un 51.13 %.

- No se observa un cambio significativo en la temperatura de transición vítrea ni en la temperatura de fusión al adicionar las partículas férricas. Sin embargo, se observó que se necesita una menor energía para fundir el material al aumentar la proporción de nanopartículas magnéticas. Esto se debe a que disminuye la masa de polímero a fundir.
- Entre mayor es la adición de las nanopartículas férricas, las propiedades mecánicas de las membranas mejoran, debido, probablemente, a la buena adhesión entre las partículas y el polímero.

5. REFERENCIAS

- [1] D. Zhang, A. B. Karki, D. Rutman, D. P. Young, A. Wang and D. Cocke, "Electrospun polyacrylonitrile nanocomposite fibers reinforced with Fe₃O₄ nanoparticles: Fabrication and properties analysis," *Polymer*, no. 50, pp. 4189-4198, 2009.
- [2] S. Chuangchote and P. Supaphol, "Fabrication of aligned poly(vinyl alcohol) nanofibers and electrospinning," *Journal of nanoscience and nanotechnology*, vol. 6, pp. 125-129, 2006.
- [3] R. Faridi-Majidi and N. Sharifi-Sanjani, "In situ synthesis of iron oxide nanoparticles on poly(ethylene oxide) nanofibers through an electrospinning process," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 105, pp. 1351-1355, 2007.
- [4] W. Wu, Q. He and C. Jiang, "Magnetic iron oxide nanoparticles: Synthesis and surface functionalization strategies," *Nanoscale research letters*, vol. 3, pp. 397-415, 2008.
- [5] G. Dudek , R. Turczyn, A. Strzelewicz , A. Rybak, M. Krasowska and Z. J. Grzywna, "Preparation and characterization of iron oxides-polymer composite membranes," *Separation science and technology*, vol. 47, pp. 1390-1394, 2012.
- [6] F. Pirmoradi, L. Cheng and M. Chiao, "A magnetic poly(dimethylsiloxane) composite membrane incorporated with uniformly dispersed, coated iron oxide nanoparticles," *Journal of micromechanics and microengineering*, no. 20, 2010.
- [7] "Standard test method for tensile properties of plastics by use of microtensile specimens," in *Norma ASTM D-1708*.

EVALUACIÓN DE MESÓFILOS EN FRESAS UTILIZANDO MEMBRANA MODIFICADA DE POLIPROPILENO COMO SOPORTE DE PARTÍCULAS DE PLATA

Martha Liliana Palacios-Jaimes^{1,a}
Fernando Cortés-Guzmán¹
Imelda García-Argueta^a
Rosa María Gómez-Espinosa^{1*}

¹ Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable UAEM-UNAM, Km 14.5 Carretera Toluca-Atlacomulco, San Cayetano-Toluca, Estado de México, C.P. 50200.

^a Facultad de Medicina de la Universidad Autónoma del Estado de México, Toluca, Estado de México.

* e-mail: rosamarigo@gmail.com

RESUMEN

La utilización de membranas se ha ido imponiendo en diferentes sectores industriales: tratamiento de aguas, industria alimentaria, industria farmacéutica, etc. Dentro de la industria alimentaria el asegurar la calidad de los alimentos implica tener implementado un plan de limpieza y desinfección que coadyuve, conjuntamente con las buenas prácticas de la persona manipuladora, a reducir al mínimo el peligro de contaminación y por lo tanto permita garantizar la inocuidad de los productos. En el presente trabajo se evaluó la capacidad antimicrobiana de una membrana modificada de polipropileno con partículas de plata soportadas (MM-Ag), frente a organismos mesófilos en una muestra de alimentos. Para este análisis se decidió desinfectar una muestra de fresas con la MM-Ag durante un tiempo de retención y agitación; encontrándose que después de poner en contacto la membrana con la muestra durante 30 min a 900 rpm se obtiene un conteo de 9 UFC de un original de 45 UFC, la membrana resulta ser reutilizable encontrándose los mismos resultados para este tipo de organismos.

Palabras clave: membrana, polipropileno, plata, mesófilos, alimentos.

1. INTRODUCCIÓN

La utilización de membranas se ha ido imponiendo en diferentes sectores industriales: tratamiento de aguas, industria alimentaria, industria farmacéutica, etc. Permite obtener efluentes sin contaminantes, reciclar el agua de proceso y recuperar productos valiosos que pueden ser reutilizados en el proceso o en otras aplicaciones. Todo ello, lleva consigo mejoras en el propio proceso de producción: Una reducción de los costes, aumento de la calidad de los productos obtenidos y minimización de los residuos generados ¹. Dentro de la industria alimentaria el asegurar la calidad de los alimentos implica tener implementado un plan de limpieza y desinfección que coadyuve, conjuntamente con las buenas prácticas de la persona manipuladora, a reducir al mínimo el peligro de contaminación y por lo tanto permita garantizar la inocuidad de los productos ². Actualmente existen diversos productos desinfectantes para eliminar diferentes tipos de microorganismos, y todos ellos con cierto grado de efectividad ³. La eficiente actividad antimicrobial de la plata ha sido estudiada y se conoce desde tiempos antiguos, las partículas de plata son empleadas en la fabricación de materiales en contacto con los alimentos, eliminando hasta en un 90% el crecimiento de microorganismos en los alimentos, siendo una alternativa a otros métodos de conservación de alimentos que emplean la radiación, tratamiento térmico, almacenamiento a baja temperatura, o la introducción de aditivos antimicrobianos.

2. DESARROLLO EXPERIMENTAL

Modificación de membrana de polipropileno (MM): El procedimiento de modificación de la membrana se llevó a cabo de acuerdo a lo reportado por Palacios⁴. El mecanismo propuesto se ilustra en la Figura 1.

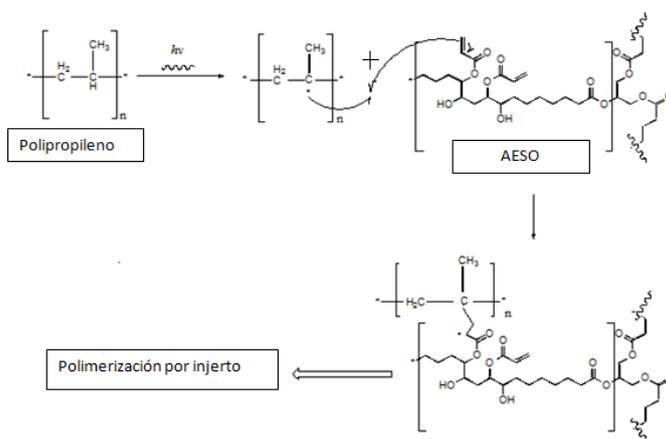


Figura 1. Mecanismo de modificación de membrana de polipropileno.

Caracterización de la membrana modificada: La MM fue caracterizada por microscopía electrónica de barrido que revela un engrosamiento de las fibras y poros definidos, el análisis fue acoplado a un análisis de espectroscopia de dispersión de energía, el cual nos revela la presencia de carbono y oxígeno elementos provenientes del aceite de soja acrilatado epoxidado (Figura 2 y 3). En el análisis de infrarrojo se muestra la presencia de una banda en 1736 cm^{-1} , la cual corresponde a la vibración de enlace C=O y una banda en 3500 cm^{-1} correspondiente a la vibración del enlace O-H del monómero, confirmando el injerto del monómero de AESO sobre la superficie de la membrana (Figura 4).

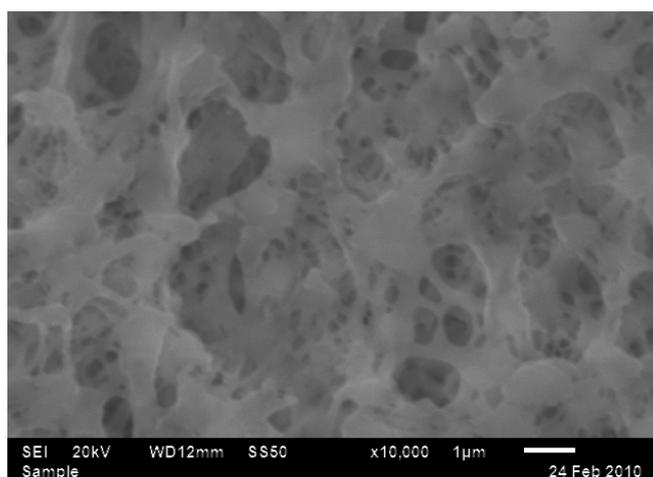


Figura 2. MEB de la MM 4 con AESO al 30% y DMF.

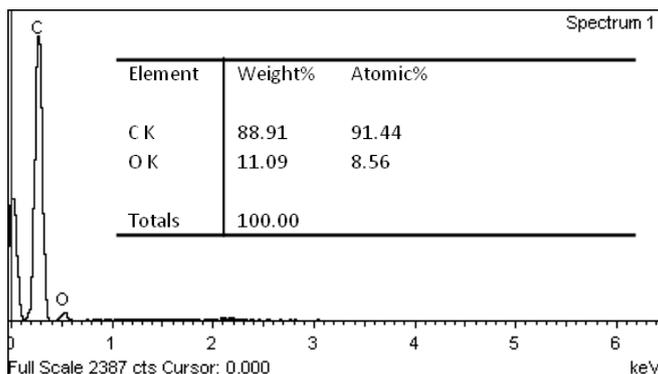


Figura 3. EDS de la MM 4 con AESO al 30% y DMF.

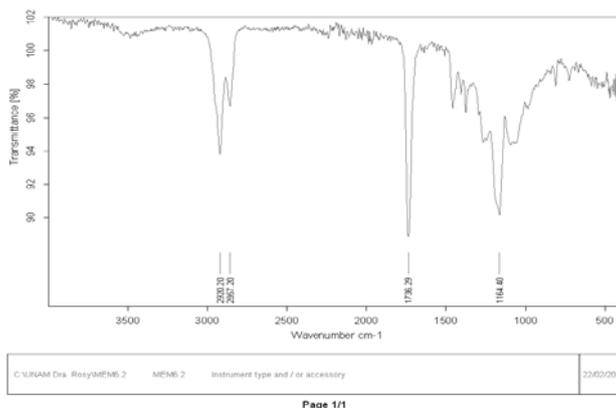


Figura 4. IR-ATR de la MM 4 con AESO al 30% y DMF.

Síntesis de partículas de plata sobre la membrana modificada (MM-Ag): Modificada la superficie de la membrana, las partículas metálicas de Ag son depositadas utilizando el método de impregnación de iones metálicos por medio de una reducción química, partiendo de la sal del metal, AgNO_3 y donde el agente reductor es NaBH_4 .

Conforme aumenta la concentración de la sal y del agente reductor las partículas de plata se ven incrementadas en su distribución sobre la superficie de la membrana, al igual que su concentración. Este comportamiento se observa hasta la concentración más elevada 1M, en donde las partículas se dispersan mejor y se aprecian en una cantidad mayor, tanto en forma de aglomerados como puntos dispersos, lo anterior se pudo comprobar a través de la caracterización de la membrana a través de MEB y EDS (Figura 5 y 6).

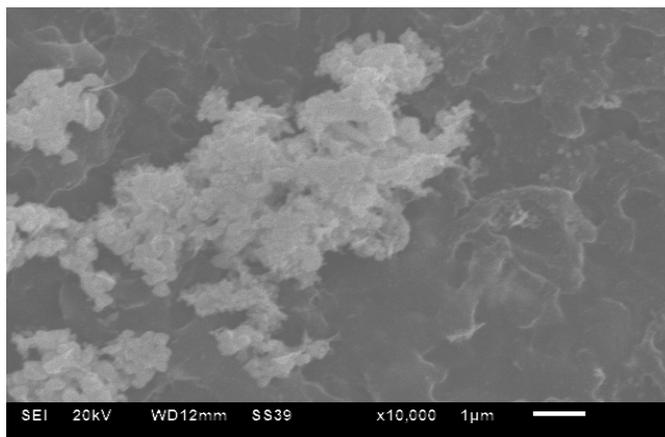


Figura 5 . MEB de la MM-Ag 1 M.

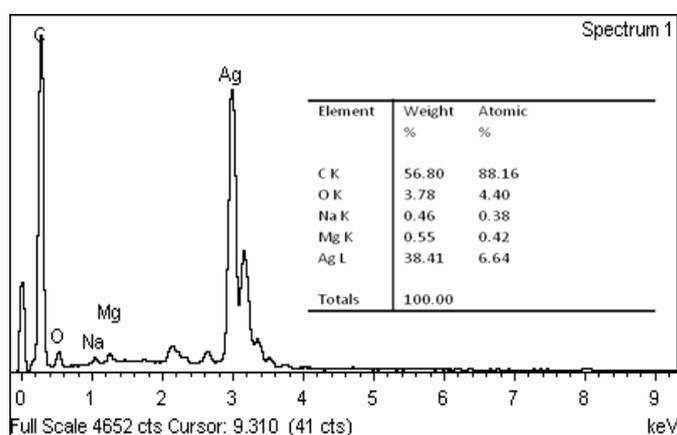


Figura 6 . EDS de la MM-Ag 1M.

Determinación de mesófilos en una muestra de alimentos: Se realizó la medición de organismos mesofílicos a través el método de conteo en placa (NOM-181-SSA1 -1998) 5.

Para este análisis se decidió desinfectar una muestra de alimentos con la MM-Ag durante un tiempo de retención y agitación.

3. RESULTADOS Y ANÁLISIS

Los resultados de evaluación de organismos mesofílicos después del proceso de desinfección en un alimento al poner en contacto la membrana con la muestra de fresas durante 30 min a 900 rpm se obtuvo un conteo de 9 UFC de un original de 45 UFC.

Además, es importante mencionar que la membrana puede ser reutilizable realizando un retrolavado, reportando los mismos resultados respecto a este parámetro después de haber sido empleada.

4. CONCLUSIONES

La membrana modificada de polipropileno con partículas de plata logro ser empleada para desinfectar un lote específico de alimentos, al poder disminuir la cuenta de organismos de tipo mesofilicos hasta en un 80%.

La membrana resulta ser reutilizable teniendo los mismos resultados antibacterianos, siendo muy significativo debido a que podremos utilizar varias veces las membrana después de haber sido utilizada, manteniendo la plata dentro del soporte polimérico, viéndose en ventaja con respecto a la plata coloidal comercial, la cual no puede reutilizarse y a lo largo de su uso resulta un contaminante más al ambiente.

5. REFERENCIAS

- ¹Mulder, M., Basic Principles of Membrane Technology, Cap. 1-4, Kluwer Academic Publishers. 1998.
- ² F. Bravo, El manejo higiénico de los alimentos: acorde a la NOM-251-SSA1-2010, Limusa. 2da. Edición, 2010.
- ³. G. Wildbrett, Limpieza y desinfección en la industria alimentaria, Acribia, 2000.
- ⁴Palacios, M. Cortes, F. González, D. Gómez, R. J Appl Polym Sci 2012, 124.
- ⁵NOM-181-SSA1 -1998. Medición de organismos mesofilicos a través el método de conteo en placa.

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE MEMBRANAS DE MATRIZ MIXTA ULTEM®/ZIF-MIX

Jesus Vega Moreno ^{1*}, Ana A. Lemus Santana ² José A. I. Díaz Góngora ³
^aCentro de Investigación en Ciencia Aplicada y Tecnología Avanzada, Unidad Legaria, IPN
México D.F.
*wega01@hotmail.com

RESUMEN

Se realizó la síntesis y caracterización de membranas de matriz mixta (MMM), partiendo del polímero polieterimida (PEI) o comercialmente conocido como ULTEM® [2] y del enrejado imidazolato tipo zeolita - mixta (ZIF-Mix). Los productos obtenidos fueron dos membranas en forma de películas planas con concentraciones de 1% y 2.5% en peso del ZIF-Mix. Ambas películas exhiben a simple vista buena transparencia y buena distribución de las partículas del ZIF-Mix en la matriz polimérica (no presenta aglomeraciones).

Las MMM obtenidas fueron sometidas a un estudio de difracción de rayos x (DRX) identificando la fase amorfa característica de la PEI y la fase cristalina del ZIF-Mix. De acuerdo a los resultados obtenidos mediante microscopia de fuerza atómica (AFM) y microscopia electrónica de barrido (SEM), se obtiene como resultado la distribución homogénea del ZIF en la matriz PEI y la íntima afinidad PEI-ZIF.

Posteriormente se realizó el análisis termogravimétrico (TGA) de las MMM.

Palabras clave: ZIF, MMM, Composite.

1. INTRODUCCIÓN

En la actualidad las membranas poliméricas han sido estudiadas ampliamente para aplicaciones de separación de gases, pero, a pesar de los esfuerzos para mejorar las propiedades de separación de polímeros, las membranas con materiales poliméricos han llegado a un límite entre la relación permeabilidad y selectividad. Esto ha llevado a la implementación de materiales cristalinos (enrejados imidazolato tipo zeolita ZIFs), con alto potencial en la separación de gases, que pueden ser utilizados como aditivos de membranas de matriz mixta (MMM).

En la búsqueda de innovaciones en la tecnología de membrana se realizó la síntesis de una nueva MMM, empleando el polímero comercial Ultem® y la creación de un nuevo enrejado imidazolato tipo zeolita - mixta (ZIF-Mix).

La polieterimida (PEI) o comercialmente conocida como ULTEM® es un polímero termoplástico de alto rendimiento desarrollado en la década de 1970 por Wirth y Heath. La estructura química consiste en la repetición de grupos aromáticos imida y del grupo isopropilideno y grupos éter, véase figura. 1. Los grupos aromáticos imida son responsables de la rigidez del polímero y de la alta resistencia térmica, los grupos éter proporcionan la buena manipulación del polímero y bajas viscosidades de fusión [1].

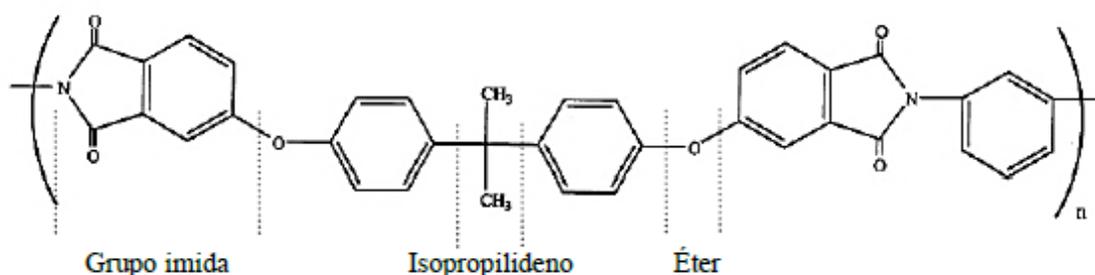


Figura 1. Estructura molecular de PEI

Una de las propiedades térmicas atractivas de la PEI es su alto punto de reblandecimiento, representado por la temperatura de transición vítrea en el orden de 215-220 °C. Estas se pueden procesar con la mayoría de las técnicas de termoplásticos convencionales. Se necesitan temperaturas de procesamiento de alta fusión, que van desde 350 hasta 425 °C [2].

Por otra parte los ZIFs, forman parte de una nueva clase de materiales híbridos orgánicos-inorgánicos llamados enrejados metal-orgánicos (MOFs), los cuales son materiales con características microporosas con diversidad de estructuras, tamaños de poros y grandes áreas superficiales [3]. Los ZIFs son materiales óptimos para ser empleados en la tecnología de membrana debido a que poseen un gran potencial para la adsorción y la separación de mezclas de gases y vapores de interés energético y ambiental. Cabe mencionar que los compuestos ZIFs exhiben una excelente estabilidad térmica y química, debido a la fuerte unión entre los cationes metálicos y aniones imidazolato (figura 2), lo que los hace atractivos a procesos de condiciones agresivas [3].

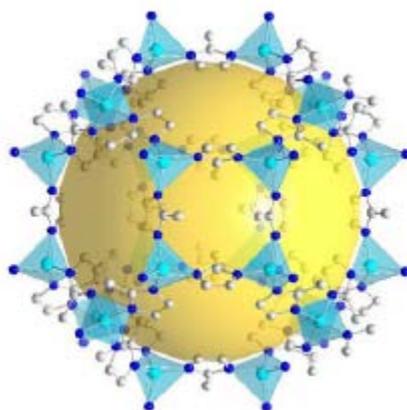


Figura 2. Estructura cristalina del ZIF-8.

2. METODOLOGÍA

Síntesis del Composite

Utilizando la técnica de síntesis solvotermal, se prepararon dos soluciones. La primera solución, cloruro de zinc y metanol a concentración de 0.2 M; la segunda solución, constituida por metanol y el ligante 2-metilimidazol a concentración de 0.4 M. ambas soluciones son sometidas a agitación durante 15 min, terminado este tiempo ambas soluciones son vertidas en un solo vicker y nuevamente se deja en agitación durante 20 min. Transcurrido este tiempo, la solución es depositada en una autoclave y sometida a la temperatura de 120 °C durante 5h. Finalmente el producto obtenido (ZIF) es cuidadosamente lavado con metanol y se deja secar durante toda la noche en un desecador de silicagel.

Partiendo de la disolución de la PEI se prepararon dos emulsiones a concentraciones de 1% y 2.5% en peso de la fase correspondiente al ZIF.

Síntesis de MMM

Cada emulsión fue vertida en una placa de vidrio con dimensiones de 15x20 cm, extendida (en un solo evento) sobre el área superficial del vidrio con ayuda de una barra metálica de 0.05 mm de distancia placa-metal.

Posteriormente, las placas de vidrio fueron depositadas en el interior de un horno al vacío a temperatura de 180 °C con un tiempo de cocimiento de 5h. Las películas obtenidas fueron almacenadas herméticamente.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Difracción de Rayos X

Mediante el estudio de los patrones de difracción presentados en la figura 3, se muestra la existencia de la fase cristalina del ZIF-Mix en la fase amorfa de la PEI, así como la variación de concentraciones del ZIF-Mix en la matriz PEI. En los patrones c y b puede apreciarse la dominación de la fase amorfa de la PEI con respecto a la disminución de concentración del ZIF, representado en la disminución de los máximos característicos de la fase cristalina.

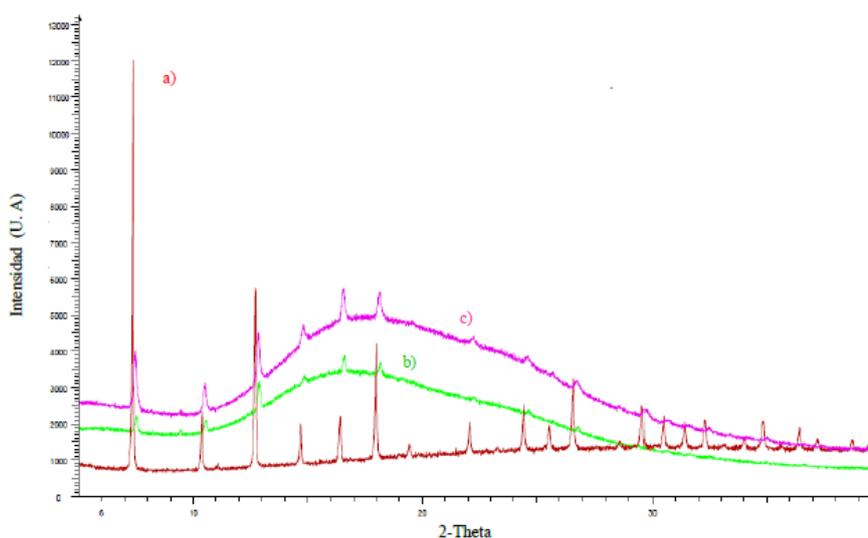


Figura 3. a) ZIF-Mix; b) MMM 1%; c) MMM 2.5%

Microscopia electrónica de barrido (SEM)

Con base a los estudios realizados de tamaños de partícula del ZIF-Mix (figura 4) se determinó un tamaño promedio de partícula de $0.2\mu\text{m}$. Posteriormente se realizó el análisis en las MMM (figura 4) mostrando una excelente distribución de las partículas en la PEI, sin embargo, la visualización del tamaño de partículas no es fácil de apreciar debido a que estas se encuentran totalmente embebidas en la matriz polimérica.

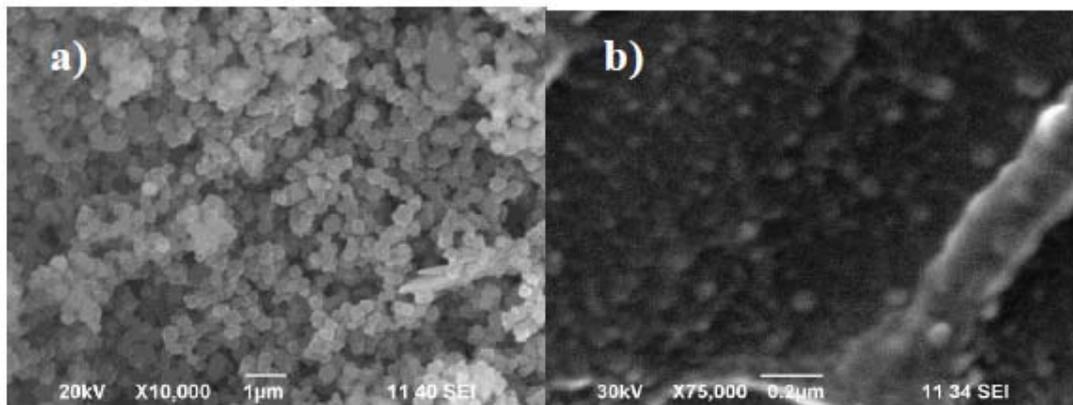


Figura 4. a) Partículas de ZIF-Mix; b) Dispersión de partículas en la matriz polimérica

Microscopia de fuerza atómica (AFM)

La rugosidad y la topología de la superficie de la MMM se determinó por medio del análisis de AFM en modo tapping. Las partículas de ZIF-Mix al presentar rugosidad y dureza diferente a la matriz PEI, facilitaron su identificación y el análisis de tamaño de partícula, dando como resultado un tamaño promedio del $0.2\mu\text{m}$, semejante al análisis de SEM.

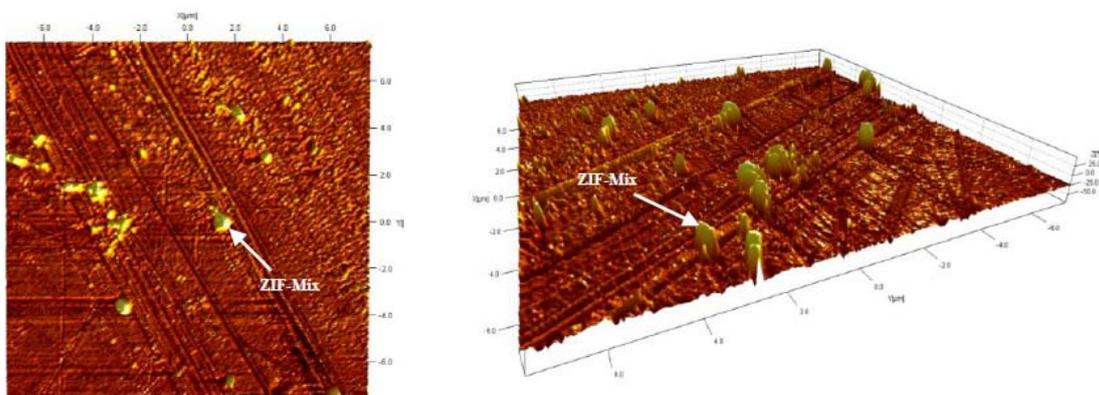


Figura 5. Imágenes topográficas de MMM.

Análisis termogravimétrico (TGA)

Los estudios realizados por TGA mostrados en la figura 5 sugieren que la pérdida de masa, a la temperatura aproximada de 180 °C, atribuida al solvente remanente en la síntesis de las películas. Posteriormente la descomposición de las MMM a la temperatura aproximada de 350 °C, se le atribuye al ligante orgánico imidazol. Finalmente la temperatura de descomposición máxima de la PEI se observó a 500 °C mientras que las MMM tienden a descomponerse a temperaturas menores de 450 °C.

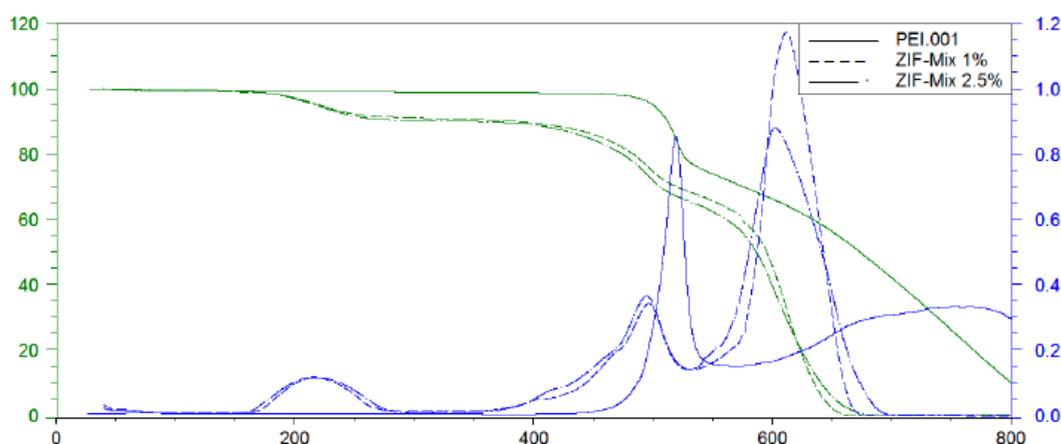


Figura 5. Análisis termogravimétrico de MMM y PEI.

4. CONCLUSIONES

1. Se logró una buena dispersión y homogeneidad entre el material ZIF-Mix y la matriz PEI.
2. Se logró controlar la reproducibilidad el espesor de MMM
3. Se observó que la emulsión ZIF-Mix-PEI presenta excelente estabilidad.

5. REFERENCIAS

- 1 S. Amancio, Friction Riveting: development and analysis of a new joining technique for polymer-metal multi-materials structures, GKSS 18 (2007).
- 2 Michael J. Troughton, Handbook of Plastics Joining, Second Edition, 2008.
- 3 M. C. McCarthy, V. Guerrero, H. Jeong, Am. Chem. Soc. 18 (2010) 14636- 14641.
- 4S.T. Amancio-Filho, J. Roede, S.P. Nunes, J.F. dos Santos, F. Beckmann, Polymer Degradation and Stability18 (1987) 247 – 259.

MEMBRANAS ELECTROHILADAS DE PLLA/QUITOSANO INJERTADO CON LÁCTIDO Y GELATINA POR VÍA ENZIMÁTICA PARA MIMETIZAR LA MATRIZ EXTRACELULAR DE LA PIEL.

Rodolfo R-Aragón ^{a*}, Ricardo Vera-Graziano ^a, Antonio Martínez-Richa ^b

^aInstituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México,
Circuito Exterior, Ciudad Universitaria, México, D.F.

^bDivisión de Ciencias Naturales y Exactas, Universidad de Guanajuato, Campus
Guanajuato, Gto., México

*e-mail: rudolf.bun@gmail.com

RESUMEN

En la ingeniería de tejidos, una de sus aplicaciones es la regeneración de piel muy afectada, para tal fin se utilizan biomateriales que promuevan el proceso regenerativo del tejido conjuntivo mimetizando la MEC. Para la elaboración de este trabajo se usaron tres biopolímeros; quitosano, poli(L-ácido láctico y gelatina. El objetivo de éste trabajo es elaborar membranas de quitosano injertado con láctido y gelatina por vía enzimática y realizar micro y nanofibras por la técnica de electrohilado para mimetizar la matriz extracelular. La síntesis del injerto de quitosano con láctido y gelatina se llevaron a cabo en tolueno y enzima lipasa pancreática porcina como biocatalizador, a 80 °C durante 24 horas. Con los injertos de quitosano, láctido y gelatina (QGL), se busca combinar las propiedades de adhesión celular y de cicatrización en quitosano y gelatina, con las propiedades mecánicas que presenta el PLLA. Los injertos se caracterizaron por medio de las técnicas ATR-FTIR, ¹³C RMN CP-MAS, DSC y TGA. Por electrohilado se fabricaron diferentes fibras de PLLA mezclado con quitosano, gelatina e injerto mimetizando la MEC. Se sintetizaron los copolímeros QL y QGL por apertura de anillo por vía enzimática y las fibras de PLLA, PLLA/Gelatina y PLLA/Quitosano se caracterizaron por SEM, obteniendo diámetros 1000nm a 650nm.

Palabras clave: Quitosano, Poli(ácido láctico), gelatina, injerto, electrohilado.

1. INTRODUCCIÓN

La pérdida de piel puede ocurrir por diversas razones, incluyendo desordenes genéticos, traumas agudos, heridas crónicas o alguna intervención quirúrgica. Una de las razones más comunes y la principal pérdida de piel es por un trauma por exposición térmica, donde la piel puede ser dañada, frecuentemente sin la posibilidad de regenerarse. Las quemaduras y llagas en ocasiones pueden dar lugar a rápidas, extensas y profundas heridas que no pueden ser exitosamente tratadas con las técnicas comunes, y pueden llevar a la muerte¹.

Se recurre a técnicas alternativas como la ingeniería de tejidos, para la regeneración de piel muy afectada, ésta terapia se lleva a cabo mediante la acción de fibroblastos, que son las células con mayor abundancia en la dermis responsables de la síntesis de los componentes de la matriz extracelular (MEC) aunado con biomateriales que permitan y promuevan el proceso regenerativo del tejido conjuntivo mimetizando la MEC.

La MEC es una estructura compleja con proteínas con estructuras en tres dimensiones, proteoglicanos y glicoproteínas que promueven el crecimiento de las células en el tejido nativo, por tanto el material ideal para la reparación del tejido debe consistir de biomateriales sintéticos y/o polímeros naturales que imitan la funcionalidad mecánica y biológica de la MEC².

El quitosano (Q) es derivado de la quitina, que es el segundo polisacárido natural más abundante después de la celulosa, el Q se ha estudiado ampliamente y es muy usado por sus propiedades antibacteriales, biodegradabilidad, baja toxicidad y biocompatibilidad³. Debido a éstas características es usado en apósitos, liberación controlada de fármacos y diversas aplicaciones en la ingeniería de tejidos.

El poli(ácido láctico) (PLA) es un poliéster biodegradable y se produce con recursos renovables como maíz y caña de azúcar, puede ser sintetizado a partir de ácido láctico y láctido, éste polímero sintético tiene tres enantiómeros (el levógiro (PLLA), dextrógiro (PDLA) y la mezcla racémica (PDLLA)) y se ha utilizado ampliamente por sus características como la baja toxicidad, excelente biocompatibilidad, y buenas propiedades mecánicas⁴.

La gelatina es un polímero natural de uso general para la industria farmacéutica y aplicaciones médicas debido a su biodegradabilidad y biocompatibilidad, es empleada en la liberación controlada de fármacos y en la ingeniería de tejidos, además que se encuentra en la MEC en forma de fibras de colágena.

La técnica de electrohilado es un método simple y relativamente barato para preparar fibras con diámetros que van desde varios micrómetros hasta algunos cientos de nanómetros, esta forma de producir fibras muestran un gran potencial para aplicaciones biomédicas⁵.

La combinación de las propiedades de estos tres polímeros naturales y sintéticos, permite preparar materiales que poseen suficientes propiedades mecánicas y de bioreactividad, además de una composición similar a la que posee la MEC y con la técnica de electrohilado se trata de mimetizar la morfología fibrosa de la MEC.

2. METODOLOGÍA

Etapa 1

1. Síntesis del copolímero QGL, por vía catalítica y enzimática como se muestra en la figura 1.
2. El reactor se cargó con quitosano (Q), láctido (L), gelatina (G) y tolueno como disolvente, se colocó en un baño de aceite de silicón a 80 °C.
3. Se purificó el QGL precipitándolo con acetona, luego se filtró, y se hicieron lavados con diclorometano, acetato de etilo, acetona y etanol. Después se secó en un horno de vacío a 40°C por 24h.
4. Caracterizó el copolímero QGL por las técnicas de análisis espectroscópicos (ATR-FTIR, ¹³C RMN CP-MAS) y térmicos (TGA, DSC).

Etapa 2

5. Se disolvieron las siguientes mezclas poliméricas para electrohilarlas, PLLA, quitosano/PLLA, gelatina/PLLA, QGL/PLLA y se mezclaron con agitación magnética y ultrasónica, se usó 1,1,1,3,3,3-hexafluoro-2-propanol (HFIP) como disolvente.
6. Las membranas electrohiladas se caracterizaron superficialmente por microscopía electrónica de barrido (SEM).

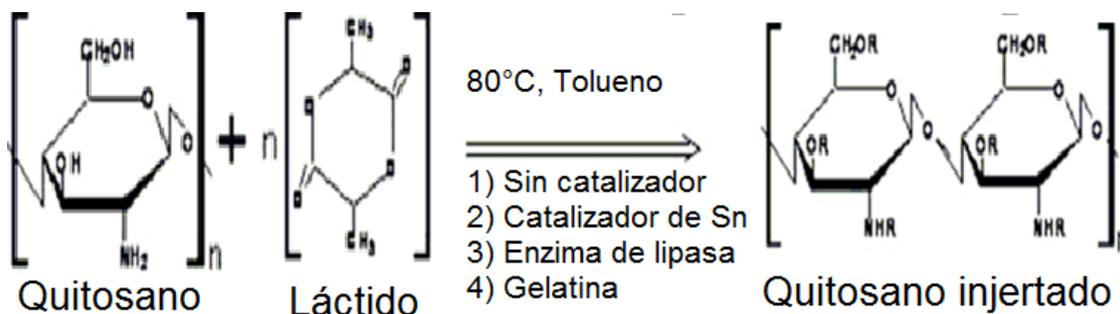


Figura 1. Esquema de reacción para el injerto de quitosano con láctido, en el esquema R puede ser un hidrógeno o cadenas de láctido

3. RESULTADOS Y ANÁLISIS

Caracterización de los copolímeros de injerto

El injerto de láctido sobre quitosano se sintetizó sin catalizador, con catalizador de estaño, con enzima pancreática porcina y gelatina, mediante el mecanismo de apertura de anillo en tolueno como disolvente. La espectroscopía de FTIR, es una herramienta útil para verificar la reacción de injerto en donde se observa una banda característica de los grupos carbonilos en 1744 cm^{-1} , esta vibración no está presente en el espectro del quitosano, pero sí en el láctido. Aparece una nueva banda en 1667 cm^{-1} en los injertos que corresponde a una amida tipo I formada por el carbonilo del láctido y la amina de quitosano, que después se corrobora por RMN.

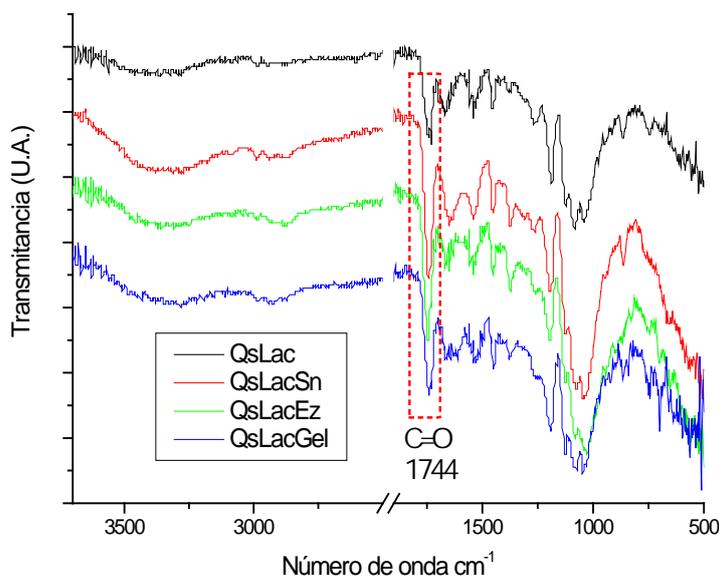


Figura 2. Espectro de ATR-FTIR de los injertos de quitosano con láctido (QL) con diferentes catalizadores, injerto sin catalizador *QsLac*, injerto con catalizador de estaño *QsLacSn*, injerto con catalizador enzimático (*QsLacEz*) y el injerto con gelatina (*QsLacGel*).

En la figura 3 se observa el espectro en estado sólido de ^{13}C RMN, de los injertos de quitosano con láctido con y sin el uso de catalizador de estaño.

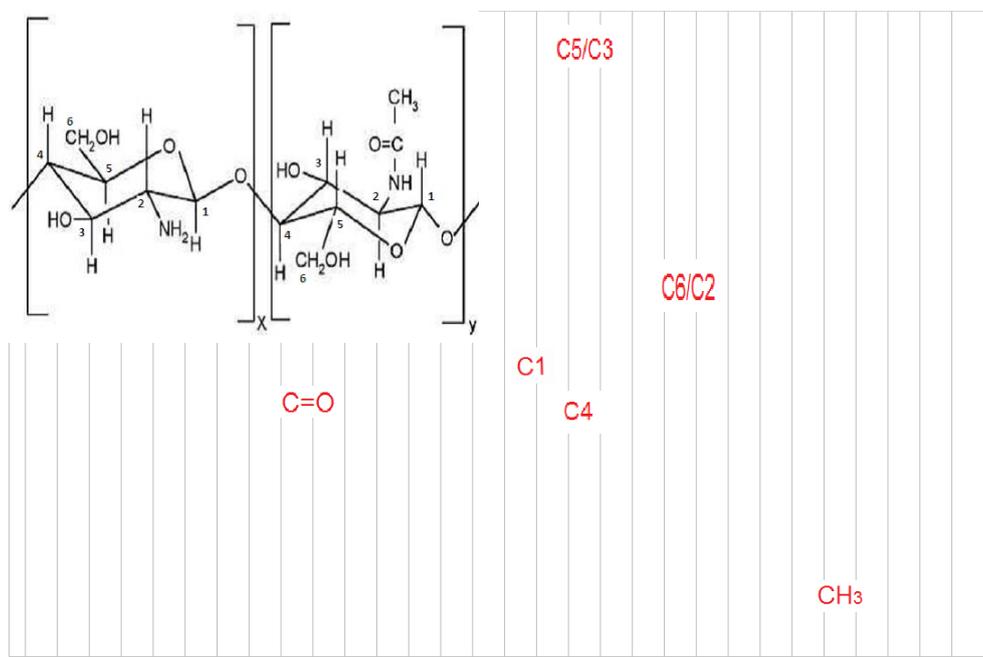


Figura 3. Espectro de ^{13}C RMN CP-MAS del injerto de quitosano con láctido (QL), (línea roja) quitosano, (línea azul) QL sin catalizador y (línea verde) QL con catalizador de estaño, y en la parte superior izquierda se observa la estructura del quitosano y la quitina.

Para el quitosano se observa la presencia del grupo metilo en 23,77 ppm debido a que tiene 24,66 % de grado de acetilación también podemos ver la presencia del carbonilo de amida en 173,80 ppm y los diferentes desplazamientos químicos del quitosano son los siguientes; C1 a 124,42 ppm, C4 a 83.05 ppm, C3/C5 a 75.09, C6 a 60,80 ppm y C2 a 57,27 ppm. En el espectro del QL con y sin catalizador se observan los grupos metilos del quitosano a 22,87 ppm y aparecen dos señales del láctido en 22,87 y 20,18 ppm, esto es a causa de la estereoquímica del (R, S-láctido), en el injerto para los grupos carbonilos se observan dos señales, una corresponde al quitosano y la otra al injerto con láctido a 174.36 y a 170.36 ppm respectivamente, las señales del carbono C4 y C6 no hubo un cambio representativo en sus desplazamientos químicos, pero sí en la intensidad, en cambio alrededor de 70 ppm aparecen nuevas bandas de los dos metinos del láctido, con lo que se confirma que se logró injertar el láctido al quitosano.

Elaboración de fibras por electrohilado

Las disoluciones electrohiladas fueron las siguientes:

PLLA 10 % p/p en HFIP, PLLA/Gelatina (10:1) al 10% en HFIP, PLLA/Quitosano (1:60) al 10% en HFIP, se dejaron por 24 horas con agitación magnética y ésta última se dejó 1 hora en un baño de ultrasonido. Las disoluciones se electrohilaron en un equipo como el de la figura 4. Los parámetros de electrohilado como la diferencia de potencial, la distancia entre colector e inyector y la velocidad de inyección se optimizaron para permitir recolectar fibras sin defectos y lo más homogéneas posibles.



Figura 4. Esquema del equipo de electrohilado.

Caracterización morfológica por Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

Las fibras con los parámetros optimizados, es decir donde se observaron fibras homogéneas y sin defectos se pueden apreciar en la figura 5, estas fibras son de las mezclas físicas entre los biopolímeros, la figura 5a muestra fibras de PLLA 10% p/p en HFIP, hiladas a 10KV, 0.3mL/h y 15cm de distancia entre colector e inyector con diámetros promedio de 1,086 μ m y una desviación estándar de 0,112 μ m, la figura 5b muestra fibras de PLLA/gelatina (10:1) al 10% p/p hiladas a 10KV, 0.3mL/h y 15cm de distancia entre colector e inyector con diámetros promedio de 0,822 μ m y una desviación estándar de 0,234 μ m y la figura 5c muestra fibras de quitosano/PLLA hiladas a 8KV, 0.2mL/h y 15cm de distancia entre colector e inyector con diámetros promedio de 0,642 μ m y una desviación estándar de 0.390 μ m, en éstas últimas fibras se puede observar mayor variabilidad en el diámetro de las fibras, así como en su morfología.

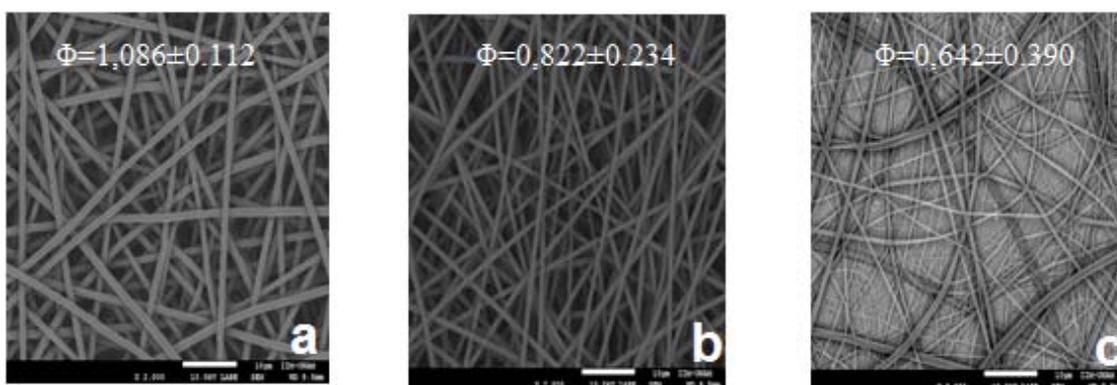


Figura 5. Micrografías electrónicas de los polímeros en condiciones óptimas de electrohilado, (a) PLLA al 10% p/p, (b) PLLA/gelatina (1:10) 10% p/p, (c) PLLA/quitosano (1:60) 10%p/p. Los diámetros promedio están en micras

4. CONCLUSIONES

Fue sintetizado el copolímero de injerto de quitosano y láctido (QL) en tolueno a 80°C en ausencia de catalizador, con catalizador de estaño y con catalizador enzimático a través del mecanismo de apertura de anillo de láctido, con el método enzimático se obtuvieron mejores resultados.

Los estudios de ATR-FTIR y ¹³C RMN CP-MAS demuestran la formación del copolímero de injerto (QL)

Los diámetros de las fibras de las membranas de la mezcla de PLLA/quitosano fueron los más pequeños con 642nm, pero con mayor desviación estándar, eso nos refleja mayor dispersión de diámetros en la membrana.

De las membranas obtenidas de PLLA/quitosano, PLLA/gelatina, y PLLA se espera que las fibras con mayor actividad sean las que tienen una composición similar a la MEC ósea las fibras que tengan quitosano y gelatina.

5. REFERENCIAS

- ¹Rostislav V. Shevchenko, Stuart L. James and Elizabeth James, *J. R. Soc. Interface.* 7 (2010) 229-258.
- ²Dong Han, MS, Pelagia-Irene Gouma, *Nanomedicine: NBM.* 2 (2006) 37-41.
- ³Rinaudo, Marguerite, *Prog. Polym Sci.*31 (2006) 603-632
- ⁴Hang Thi Au, Lan Ngoc Pham, Thu Ha Thi Vu, and Jun Seo Park, *Macromol. Res.* 20 (2012) 51-58.
- ⁵Tatiana Demina, Daria Zaytseva-Zotova, Michail Yablokov, Alla Gilman, Tatiana Akopova, Elena Markvicheva, Alexander Zelenetskii, *Surf. Coat. Technol.* 207 (2012) 508-516.
- ⁶Nugraha Edhi Suyatma, Alain Copinet, Estelle Legin-Copinet, Florence Fricoteaux, Véronique Coma, *J. Polym Environ.* 19 (2011) 166-171.
- ⁷Gischa Elizabeth Luckachan, C.K.S. Pillai, *Carbohydr. Polym.* 64 (2006) 254-266.

SYNTHESIS OF NEW POLYNORBORNENE DICARBOXIMIDES BEARING TRIFLUOROMETHYL MOIETIES

Jorge A. Cruz-Morales^a, Arlette A. Santiago^a, Mikhail A. Tlenkopatcheva*, Juan M. Sierra^b, Joel Vargas^{c*}

^aInstituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México, Apartado Postal 70-360, CU, Coyoacán, México DF 04510, México

^bFacultad de Ingeniería, Universidad Autónoma del Carmen, Cd. del Carmen, Campeche C.P. 24115, México.

^cInstituto de Investigaciones en Materiales, Unidad Morelia, Universidad Nacional Autónoma de México, Antigua Carretera a Pátzcuaro No. 8701, Col. Ex Hacienda de San José de la Huerta, C.P. 58190, Morelia, Michoacán, México.

*e-mail: tma@unam.mx (M.A.T.) ; jvargas@iim.unam.mx (J.V.)

ABSTRACT

The new *N*-2-trifluoromethylphenyl-norbornene-5,6-dicarboximide (**2a**), *N*-3-trifluoromethylphenyl-norbornene-5,6-dicarboximide (**2b**) and *N*-4-trifluoromethylphenyl-norbornene-5,6-dicarboximide (**2c**) mixtures of *exo* and *endo* monomers were synthesized and polymerized via ring opening metathesis polymerization (ROMP) using tricyclohexylphosphine [1,3-bis(2,4,6-trimethylphenyl)-4,5-dihydroimidazol-2-ylidene][benzylidene] ruthenium dichloride (**I**) to produce the corresponding polynorbornene dicarboximides **3a**, **3b** and **3c**, respectively. Compared to polymers **3b** ($T_g = 175$ °C) and **3c** ($T_g = 222$ °C) polymer **3a** with the trifluoromethyl group on the *ortho* position of the phenyl ring showed the highest glass transition temperature ($T_g = 234$ °C). The Onset of decomposition temperatures, T_d 's, are all above 400 °C which indicates that all these film-forming polynorbornenes are of relatively high thermal stability.

Keywords: Polynorbornene dicarboximides; trifluoromethyl group; ROMP.

1. INTRODUCTION

Fluorine containing polymers have attracted much attention due to their outstanding properties. These kinds of polymer exhibit high thermostability, chemical inertness and good hydrophobicity. It is worth noting that low intermolecular and intramolecular interactions in fluorine containing polymers are important factors for gas permeability properties of membranes.¹⁻³ The ROMP of norbornene derivatives with various fluorine-containing units is well established.⁴⁻⁶ In particular, the glassy fluorinated

polynorbornene dicarboximides show high T_g and good physical and mechanical properties.⁷ Therefore, it is expected that the introduction of fluorine atoms into polynorbornene dicarboximides will decrease interchain interactions between polar imide side chain groups and new polymeric membranes with enhanced gas permeability could be prepared.

2. EXPERIMENTAL

2.1. Techniques

¹H NMR spectra were recorded on a Varian spectrometer at 300 MHz in CDCl₃. Tetramethylsilane (TMS) was used as internal standard. FT-IR spectra were obtained on a Nicolet 510 p spectrometer. Glass transition temperature, T_g , was determined in a DSC-7 Perkin Elmer Inc., at a scanning rate of 10 °C/min under nitrogen atmosphere. The sample was encapsulated in a standard aluminum DSC pan. The sample was run twice in the temperature range 30–300 °C under a nitrogen atmosphere. Onset of decomposition temperature, T_d , was determined using thermogravimetric analysis, TGA, which was performed at a heating rate of 10 °C/min under a nitrogen atmosphere with a DuPont 2100 instrument.

2.2. Reagents

Exo(90%)-*endo*(10%) mixture of norbornene-5,6-dicarboxylic anhydride (NDA) was prepared via Diels-Alder condensation of cyclopentadiene and maleic anhydride according to literature.⁸ 2-Trifluoromethylaniline, 3-trifluoromethylaniline and 4-trifluoromethylaniline and other chemicals were purchased from Aldrich Chemical Co.

1,2-Dichloroethane and dichloromethane were dried over anhydrous calcium chloride and distilled over CaH₂. Tricyclohexylphosphine [1,3-bis(2,4,6-trimethylphenyl)-4,5-dihydroimidazol-2-ylidene][benzylidene] ruthenium dichloride (**I**) was purchased from Aldrich Chemical Co. and used as received.

2.3. Synthesis and characterization of *exo*(90%)-*endo*(10%) monomer mixture of *N*-4-trifluoromethylphenyl-norbornene-5,6-dicarboximide (**2c**)

NDA (5 g, 30.5 mmol) was dissolved in 50 mL of dichloromethane. An amount of 4.9 g (30.4 mmol) of 4-trifluoromethylaniline in 5 mL of dichloromethane is added dropwise to the stirred solution of NDA. The reaction was maintained at reflux for 2 h and then cooled to room temperature. The precipitate was recovered by filtration and dried to give 9.7 g of amic acid **1c**. The obtained amic acid **1c** (9.7 g, 29.8 mmol), anhydrous sodium acetate (1.1 g, 13.6 mmol) and acetic anhydride (12.0 g, 117 mmol) were heated at 70–80 °C for 7 h and then cooled. The solid which is crystallized out on cooling was filtered, washed several times with cold water and dried in a vacuum oven at 50 °C overnight. A mixture of *exo*(90%) and *endo*(10%) monomers **2c** (Figure 1) was obtained after two recrystallizations from ethanol: yield = 89%. m.p. = 234–235 °C.

Monomers **2a** and **2b** were synthesized following a similar procedure.

FT-IR (KBr): ν 3029 (C–H str), 2978 (C–H asym. str.), 2945 (C–H sym. str.), 1774 (C=O), 1706 (C=O), 1519 (C=C str), 1460 (C–H def), 1394 (C–N), 1195, 1169 cm⁻¹.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, ppm): d 7.74–7.26 (4H, m), 6.35 (1H, s), 6.25 (1H, s), 3.41 (2H, m), 2.87 (2H, s), 1.81–1.20 (2H, m).

2.4. Metathesis polymerization of monomer

Polymerizations were carried out in a glass vial under a dry nitrogen atmosphere. After terminating the polymerization by addition of a small amount of ethyl vinyl ether, the solution was poured into an excess of methanol. The polymer was purified by precipitation in methanol from chloroform containing a few drops of 1N HCl. The obtained polymer was dried in a vacuum oven at 40 °C to constant weight.

2.5. Polymerization of **2c**

Monomer **2c** (1.0 g, 3.25mmol) and catalyst **I** (2.68×10^{-3} g, 0.0032mmol) were stirred in 4.6 mL of 1,2-dichloroethane at 45 °C for 2 h (Figure 2). The obtained polymer **3c** was soluble in chloroform and dichloromethane. The values of the glass transition (T_g) and decomposition (T_d) temperature of poly(*N*-4-trifluoromethylphenyl-*exo*-*endo*norbornene-5,6-dicarboximide) were, respectively, $T_g = 222$ °C, $T_d = 410$ °C. Polymers **3a** and **3b** were synthesized following a similar procedure.

FT-IR (film): ν 3090 (C-C-H ar.str), 2953 (C-H asym str), 2886 (C-H sym str), 1782 (C=O), 1714, 1617, 1519 (C=C), 1452, 1374 (C-N), 1171, 1125 cm^{-1} .

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3 , ppm): d 7.73-7.26 (4H, m), 5.80 (1H, s, trans), 5.58 (1H, s, cis), 3.18 (2H, s), 2.87 (2H, s), 2.23 (1H, s), 1.70 (1H, s).

3. RESULTS AND DISCUSSION

Monomers **2a**, **2b** and **2c** were prepared in high yields. 2-Trifluoromethyl aniline, 3-trifluoromethyl aniline and 4-trifluoromethyl aniline reacted with **NDA** to the corresponding amic acids (**1a**, **1b** and **1c**) which were cyclized to imides using acetic anhydride as dehydrating agent (Figure 1). ^1H NMR spectra confirmed monomer structure and purity. The infrared spectra of monomer showed characteristic peaks at 1774 and 1706 cm^{-1} (asymmetric and symmetric C=O stretching), 1383 cm^{-1} (C-N stretching). ROMP of **2a**, **2b** and **2c** using ruthenium catalyst **I** was carried out in 1,2-dichloroethane at 45 °C (Figure 2). The mixture of *exo* and *endo* monomers reacted in 2h giving polymer in high yield (98-99%). Catalyst **I** gave polymers with predominantly *trans* configuration of the double bonds (75-84%).

Figure 3 shows the ^1H NMR spectra of (a) monomer **2a**, (b) monomer **2b** and (c) monomer **2c**. The *exo* and *endo* monomer olefinic signals at $\delta = 6.35$ -6.25 ppm are replaced by new signals at $\delta = 5.80$ -5.58 ppm, which correspond respectively to the *trans* and *cis* H at the double bonds of the product polymer. The effect that CF_3 group substitutions on the pendant phenyl ring in the polynorbornene dicarboximide had on the physical properties of polynorbornenes with similar structures is compared in Table 1. The *ortho*-substituted phenyl ring polynorbornene dicarboximide, **2a**, has a higher T_g and T_d than the polynorbornene dicarboximides with the CF_3 substitution on the *para* and *meta* position of the phenyl ring.

The latter presents the lowest T_g and T_d values although the T_d 's are all above 400 °C which indicates that all these polynorbornenes are of relatively high thermal stability. The lowering of T_g for the meta CF_3 substituted polymer is attributed to a diminished ability to pack of the phenyl ring which in turn decreases the temperature to attain the relaxation process. This correlates fairly good with the higher d -spacing (mean intersegmental distance or chain-packing density) showed by polymer **3b** (Table 1). The CF_3 moiety in the *para* position of the phenyl ring, **3b**, increases packing mainly because it has the CF_3 group situated on the phenyl ring in a symmetric manner. Figure 4 shows the X-ray diffraction patterns of the as cast **3a**, **3b** and **3c** films. These polymers show typical amorphous patterns with one broad diffraction peak with a maximum around $20^\circ 2\theta$. This indicates that the polymers as cast are amorphous since no crystallinity was detected either by X-ray diffraction or in the thermal measurements described above.

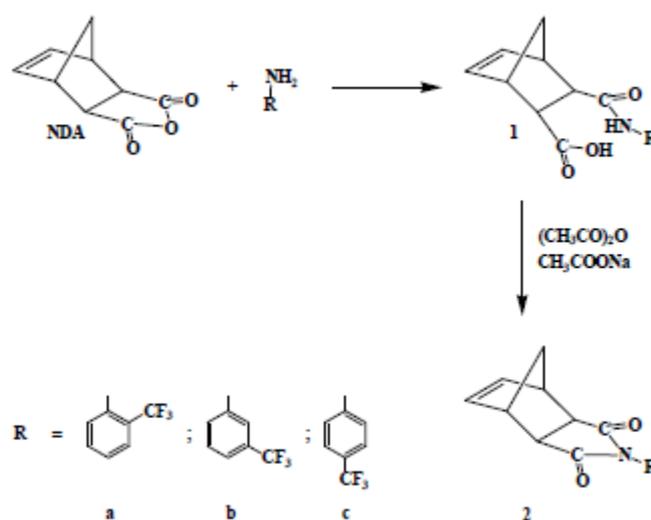


Figure 1. Synthesis of monomers **2a**, **2b** and **2c**, respectively.

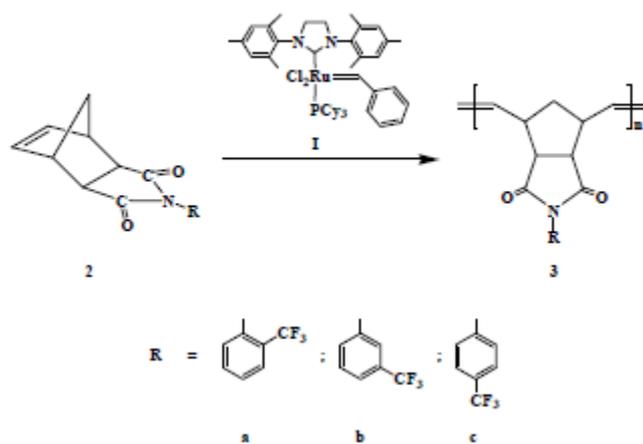


Figure 2. Synthesis of polynorbornene dicarboximides **3a**, **3b** and **3c** via ROMP.

Table 1. Physical properties of new polynorbornene dicarboximides.

Polymer	T_g^a (°C)	T_d^b (°C)	$d\text{-spacing}^c$ (Å)
3a	234	415	4.004
3b	175	409	4.107
3c	222	411	3.975

^aDetermined by TMA, ^bdetermined by TGA, ^cdetermined by WAXD.

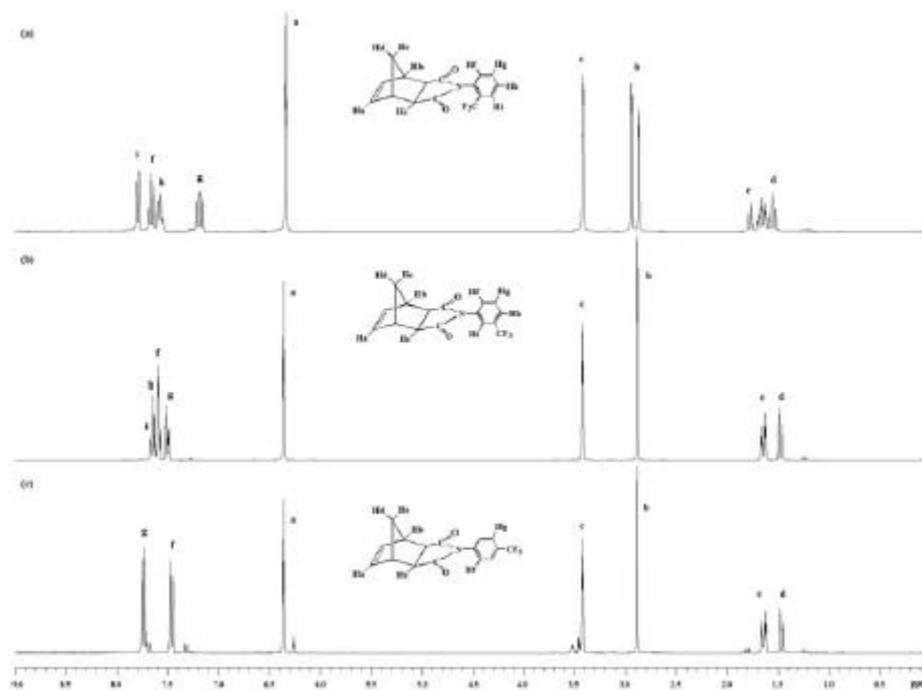


Figure 3. 1H NMR spectra of monomer **2a** (top), **2b** (middle) and **2c** (bottom).

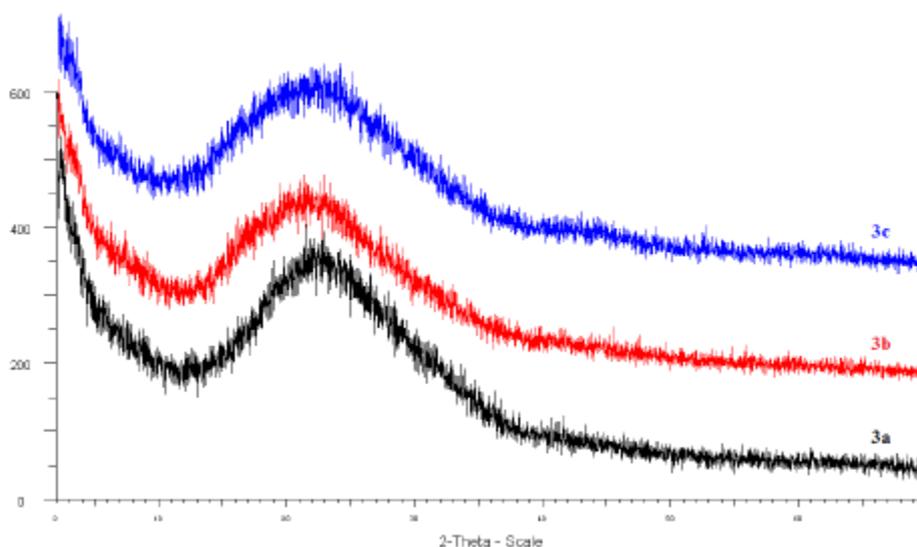


Figure 4. X-ray diffraction patterns of polynorbornene dicarboximides **3a**, **3b** and **3c**, respectively.

4. CONCLUSIONS

Exo(90%)-*endo*(10%) monomers of new norbornene dicarboximides **2a**, **2b** and **2c** were synthesized and polymerized via ROMP using the well defined ruthenium alkylidene catalyst **I**. T_g 's for polymers **3a**, **3b** and **3c** were observed at 234 °C, 175 °C and 222 °C, respectively. Thermal properties such as T_g and T_d are lower in polymer **3b** as compared to those of the analogous *ortho*- and *meta*-substituted phenyl ring polynorbornene dicarboximides, **3a** and **3c**, a fact that was attributed to a larger polymer interchain distance. T_d 's are all above 400 °C which indicates that all these film-forming polynorbornenes are of relatively high thermal stability.

5. REFERENCES

- ¹J. Vargas, A. A. Santiago, M. A. Tlenkopatchev, M. López-González, E. Riande, J. Membr. Sci. 361 (2010) 78-88.
- ²J. Vargas, A. Martínez, A. A. Santiago, M. A. Tlenkopatchev, R. Gaviño, M. Aguilar-Vega, J. Fluorine Chem. 130 (2009) 162-168.
- ³J. Vargas, A. Martínez, A. A. Santiago, M. A. Tlenkopatchev, M. Aguilar-Vega, Polymer 48 (2007) 6546 -6553.
- ⁴A. A. Santiago, J. Vargas, R. Gaviño, A. M. Cerda, M. A. Tlenkopatchev, Macromol. Chem. Phys. 208 (2007) 1085–1092.
- ⁵A. A. Santiago, J. Vargas, J. Cruz-Gómez, M. A. Tlenkopatchev, R. Gaviño, M. López-González, E. Riande, Polymer 52 (2011) 4208 -4220.

- ⁶A. A. Santiago, J. Vargas, S. Fomine, R. Gaviño, M. A. Tlenkopatchev, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 48 (2010) 2925-2933.
- ⁷J. Vargas, A. A. Santiago, J. A. Cruz-Morales, M. A. Tlenkopatchev, T. de Lys, M. López-González, E. Riande, *Macromol. Chem Phys.* 241 (2013) 2607-2615.
- ⁸J. Vargas, A. A. Santiago, M. A. Tlenkopatchev, R. Gaviño, M. F. Laguna, M. López-González, E. Riande, *Macromolecules* 40 (2007) 563-570.