



Centro de Investigación Científica De Yucatán, A.C.
Posgrado en Materiales Poliméricos

“Síntesis de copolímeros sulfonados de estructura controlada y su aplicación como membranas catalíticas”

Tesis que presenta
IQ. Verónica Rosiles González

En opción al título de
Maestra en Ciencias
(Materiales Poliméricos)

Mérida, Yucatán, México, enero de 2021

DECLARACIÓN DE PROPIEDAD

Declaro que la información contenida en la sección de Materiales y Métodos, los Resultados y Discusión de este documento proviene de las actividades de investigación realizadas durante el período que se me asignó para desarrollar mi trabajo de tesis, en las Unidades y Laboratorios del Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C., y que a razón de lo anterior y en contraprestación de los servicios educativos o de apoyo que me fueron brindados, dicha información, en términos de la Ley Federal del Derecho de Autor y la Ley de la Propiedad Industrial, le pertenece patrimonialmente a dicho Centro de Investigación. Por otra parte, en virtud de lo ya manifestado, reconozco que de igual manera los productos intelectuales o desarrollos tecnológicos que deriven o pudieran derivar de lo correspondiente a dicha información, le pertenecen patrimonialmente al Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C., y en el mismo tenor, reconozco que si derivaren de este trabajo productos intelectuales o desarrollos tecnológicos, en lo especial, estos se registrarán en todo caso por lo dispuesto por la Ley Federal del Derecho de Autor y la Ley de la Propiedad Industrial, en el tenor de lo expuesto en la presente Declaración.



IQ. Verónica Rosiles González

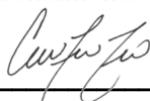
CENTRO DE INVESTIGACIÓN CIENTÍFICA DE YUCATÁN, A. C.
POSGRADO EN MATERIALES POLIMÉRICOS



RECONOCIMIENTO

Por medio de la presente, hago constar que el trabajo de tesis de la **Ing. Verónica Rosiles González** titulado “**Síntesis de copolímeros sulfonados de estructura controlada y su aplicación como membranas catalíticas**” fue realizado en la Unidad de Materiales, del Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C. bajo la dirección de la **Dra. María Ortencia González Díaz**, y la codirección del **Dr. Ronan Le Lagadec** (Instituto de Química, Universidad Nacional Autónoma de México). El trabajo de tesis pertenece al Programa de Posgrado en Materiales Poliméricos de este Centro.

Atentamente



Dra. Cecilia Hernández Zepeda
Directora de Docencia

Mérida, Yucatán, México, a 25 de enero de 2021

AGRADECIMIENTOS

Agradezco al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por el financiamiento otorgado para la realización de mis estudios de maestría con número 929315 y por el financiamiento para este trabajo de investigación a través del proyecto de Ciencia Básica SEP-CONACYT número 286973 "Síntesis de copolímeros funcionalizados de estructura controlada y su aplicación como membranas catalíticas para la producción de biodiesel" y al proyecto PAPIIT-UNAM IN207419. Al centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C (CICY), específicamente al laboratorio de membranas de la Unidad de Materiales, por brindar las instalaciones para la realización de este proyecto.

A mis directores de tesis, a la Dra. María Ortencia González Díaz, por recibirme en su grupo de investigación, por su valioso tiempo, conocimientos brindados y por su paciencia en la elaboración de este trabajo. Al Dr. Ronan Le Lagadec por recibirme en su laboratorio durante mi estancia en el Instituto de Química de la UNAM, por su apoyo, la confianza brindada y por cada una de las asesorías dadas. A los dos mi sincera admiración y respeto. A mi comité tutorial el Dr. Manuel de Jesús Aguilar Vega y al Dr. Humberto Vázquez Torres y a mi comité revisor el Dr. Gonzalo Canché Escamilla y a la Dra. Vanessa Martínez Cornejo, por su tiempo y observaciones aportadas que ayudaron a enriquecer este trabajo.

A la Dra. Rita Sulub Sulub por su apoyo en las caracterizaciones por FTIR, a la M.C. María Isabel Loria Bastarrachea por el apoyo proporcionado en las caracterizaciones de Microscopia de Fuerza Atómica, al Dr. Wilberth Herrera Kao por su apoyo técnico en las pruebas por microondas y en las caracterizaciones por TGA, al Dr. Alejandro Ávila Ortega y a la Q.I Mariela Lope Navarrete por las facilidades brindadas para el uso del equipo de cromatografía de líquidos HPLC en la Facultad de Ingeniería Química de la UADY. Agradezco al laboratorio LANNBIO Cinvestav-Mérida por los análisis de ^1H -RMN financiado por los proyectos, 2 FOMIX-Yucatán 2008-108160, CONACYT LAB-2009-01-123913, 292692, 294643, 188345 y 204822.

Agradezco a mis amigos del laboratorio de membranas y a mis compañeros de generación por brindarme su apoyo profesional y moral durante la realización de mis estudios. Finalmente agradezco a mis padres Leo y Pia, y a las familias Rosiles Cordero y Rosiles Gil por todo el amor y el apoyo y a José Alberto por la espera.

DEDICATORIA

A Dios y a quienes perdí durante este trayecto,

María Esther Coria Fernández†

Maribel Jiménez de los Santos†

Norma Sarabia Garduza†

ÍNDICE

RESUMEN.....	VII
ABSTRACT.....	VIII
INTRODUCCIÓN.....	1
CAPÍTULO 1 ANTECEDENTES	3
1.1 MEMBRANAS CATALÍTICAS	3
1.2 CLASIFICACIÓN DE MEMBRANAS CATALÍTICAS.....	3
1.2.1 Membranas catalíticamente activas	4
1.2.1.1 Membranas inherentemente catalíticas	4
1.2.1.2 Membranas de catalizadores encapsulados.....	4
1.2.1.3 Membranas de catalizadores heterogéneos	5
1.2.1.4 Membranas catalíticamente activas (PVCMR)	5
1.3 CARACTERÍSTICAS DE LAS MEMBRANAS CATALÍTICAS POLIMÉRICAS	6
1.4 MEMBRANAS POLIMÉRICAS PARA REACCIONES DE ESTERIFICACIÓN O TRANSESTERIFICACIÓN	7
1.5 COPOLÍMEROS EN BLOQUES	8
1.5.1 Copolímeros anfífilicos.....	9
1.6 POLIMERIZACIÓN RADICÁLICA CONTROLADA (CRP)	10
1.6.1 Polimerización radicalica controlada por transferencia de átomos (ATRP)	11
1.6.1.1 Obtención de copolímeros en bloques vía ATRP	13
1.6.1.2 Síntesis de homopolímeros y copolímeros de PAMPS vía ATRP	14
JUSTIFICACIÓN.....	16
HIPÓTESIS.....	17
OBJETIVOS.....	17
Objetivo general.....	17
Objetivos específicos.....	17
CAPÍTULO 2 MATERIALES Y MÉTODOS	18
2.1 REACTIVOS Y DISOLVENTES.....	19
2.2 SÍNTESIS DE COPOLÍMEROS EN BLOQUES	19

2.2.1 Síntesis del catalizador [Ru(Phpy)(phen)(NCMe) ₂]PF ₆	19
2.2.2 Síntesis de copolímeros	20
2.2.2.1 Síntesis del copolímero (PAMPS- <i>b</i> -PMMA).....	20
2.2.3 Caracterización de copolímeros.....	22
2.2.3.1 Espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR)	22
2.2.3.2 Resonancia magnética nuclear de protón (¹ H-RMN).....	23
2.2.3.3 Cromatografía de permeación en gel (GPC) y análisis termogravimétrico (TGA)	23
2.3 ELABORACIÓN DE MEMBRANAS	23
2.3.1 Capacidad de intercambio iónico (IEC).....	24
2.3.2 Capacidad de absorción (Q) y pérdida de masa (WL)	24
2.3.3 Autoensambaje de copolímeros PAMPS- <i>b</i> -PMMA	25
2.3.3.1 Autoensamblaje mediante recocido térmico	25
2.3.3.2 Autoensamblaje mediante recocido por vapor de disolvente (SVA) en un reactor de microondas.....	25
2.3.4 Microscopia de fuerza atómica (AFM)	26
2.4 REACCIÓN DE ESTERIFICACIÓN DE ÁCIDO ACÉTICO	26
CAPÍTULO 3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN	28
3.1 SÍNTESIS DEL CATALIZADOR.....	28
3.2 SÍNTESIS DE COPOLÍMEROS	29
3.2.1 Análisis espectroscópico (FTIR).....	29
3.2.2 Síntesis y caracterización por resonancia magnética nuclear (¹ H-RMN).....	30
3.2.2.1 Síntesis de copolímeros en bloques a diferentes concentraciones molares.....	34
3.3 CARACTERIZACIÓN DE LA MEMBRANA	42
3.3.1 Capacidad de intercambio iónico (IEC) de las membranas	42
3.3.2 Capacidad de absorción (Q) y pérdida de masa (WL)	44
3.3.3 Análisis por AFM del autoensamblaje de membranas de copolímeros en bloques	46
3.3.3.1 Análisis térmico del copolímero PAMPS- <i>b</i> -PMMA.....	47
3.3.3.2 Análisis del autoensamblaje mediante recocido térmico	48
3.3.3.2 Análisis del autoensamblaje mediante recocido por vapor de disolvente (SVA) ..	49
3.4 EVALUACIÓN CATALÍTICA DE LAS MEMBRANAS.....	53
3.4.1 Reacción de esterificación por lotes	53
CONCLUSIONES.....	54

PERSPECTIVAS	56
BIBLIOGRAFÍA.....	57

LISTADO DE TABLAS

Tabla 2.1 Cantidades empleadas para la síntesis del macroiniciador PAMPS.	20
Tabla 2.2 Cantidades empleadas para la síntesis del copolímero (PAMPS-b-PMMA).....	21
Tabla 3.1 Composición molar con respecto a PAMPS de los copolímeros PAMPS-b-PMMA a una relación molar de [AMPS]:[Catalizador]:[EBiB]=200:1:1.	35
Tabla 3.2 Composición molar con respecto a PAMPS de los copolímeros (PAMPS-b-PMMA) a una relación molar de [AMPS]:[Catalizador]:[EBiB] = 100:1:1.....	39
Tabla 3.3 Datos obtenidos por GPC de los copolímeros PAMPS-b-PMMA y sus correspondientes macroiniciadores.	41
Tabla 3.4 Valores de IEC de las membranas de los copolímeros PAMPS-b-PMMA.	43

LISTADO DE FIGURAS

Figura 1.1 Producción de biodiesel a partir de una membrana catalítica de poli(alcohol vinílico) (PVA) entrecruzada con ácido sulfosuccínico (SSA).	7
Figura 1.2 Ejemplos de estructuras de copolímeros en bloques.	9
Figura 1.3 Morfologías de copolímeros dibloque (AB) en masa. S y S'= Centrada en el cuerpo, C y C'=Cilíndrica, G' y G= Giroide, L=Lamelar [42].	10
Figura 1.4 Mecanismo general de polimerización por transferencia de átomos (ATRP). Donde: R—X= Iniciador, R•= Radical, P _i •= Radical propagante, P _i •—X= Cadena durmiente, L= Ligante, Mt ⁿ = Metal en estado de oxidación “n”, R ₂ , M _{i+j} = Cadenas terminadas por acoplamiento; M _i , M _j = Cadenas terminadas por desproporción; M=Monómero.....	12
Figura 2.1 Metodología experimental.	18
Figura 2.2 Síntesis del macroiniciador PAMPS.....	21
Figura 2.3 Síntesis de PAMPS-b-PMMA vía ATRP.	22
Figura 3.1 Espectro de ¹ H-RMN [CD ₃ OD] del catalizador [Ru(Phpy)(Phen)(NCMe) ₂]PF ₆	28
Figura 3.2 Espectro FTIR los polímeros PAMPS, PMMA y del copolímero PAMPS-b-PMMA...30	
Figura 3.3 Espectro de ¹ H-RMN [D ₂ O] del macroiniciador PAMPS.....	31
Figura 3.4 Espectro de ¹ H-RMN [CD ₃ OD] del copolímero PAMPS-b-PMMA.....	33
Figura 3.5 Espectro de ¹ H-RMN [CD ₃ OD] del copolímero PAMPS-b-PMMA [AMPS]:[Catalizador]:[EBiB]= 200:1:1; [AMPS]:[MMA]= 1:2.5 ♦, 1:1.5 ♦, 1:1 ♦.	34
Figura 3.6 Cromatograma de GPC en DMF del macroiniciador PAMPS y el copolímero PAMPS-b-PMMA con diferentes relaciones molares de [AMPS]:[MMA]. A =1 :2.5, B = 1:1.5, C = 1.1....	37
Figura 3.7 Espectro de ¹ H-RMN del copolímero PAMPS-b-PMMA en CD ₃ OD. [AMPS]:[Catalizador]:[EBiB] = 100:1:1; [AMPS]:[MMA] = 1:2.5 ♦, 1:1 ♦.....	38
Figura 3.8 Cromatograma de GPC en DMF del macroiniciador PAMPS y el copolímero PAMPS-b-PMMA con diferentes relaciones molares de [AMPS]:[MMA]. A =1 :2.5, B = 1:1.5,	40
Figura 3.9 Membrana elaborada a partir de PAMPS-b-PMMA.....	42
Figura 3.10 Porcentajes de absorción de agua, 2-propanol y aceite vegetal de las membranas de PAMPS-b-PMMA.....	44
Figura 3.11 Porcentajes de pérdida de masa en agua, 2-propanol y aceite de las membranas de los copolímeros PAMPS-b-PMMA.....	46
Figura 3.12 Termograma del PAMPS, PMMA y del copolímero PAMPS-b-PMMA.	47

Figura 3.13 Micrografías de AFM en fase para las membranas de los copolímeros PAMPS-b-PMMA con una composición molar 25:75 (PAMPS:PMMA). a) Membrana sin tratamiento, b) Recocido térmico a 100 °C, c) Recocido térmico a 120 °C.....48

Figura 3.14 Micrografías de AFM para las membranas de los copolímeros PAMPS-b-PMMA. a) Membrana sin tratamiento, b) SVA en metanol a 100 °C, c) SVA en tolueno a 120 °C.50

Figura 3.15 Micrografías de AFM para las membranas de los copolímeros PAMPS-b-PMMA. a) Membrana sin tratamiento, e) SVA en THF a 100 °C, f) SVA en THF a 120 °C.52

Figura 3.16 Velocidad de conversión de la esterificación de ácido acético.....53

RESUMEN

El uso de membranas catalíticas como catalizadores heterogéneos constituye una alternativa que reduce las desventajas de los catalizadores homogéneos. Diversos polímeros con grupos sulfónicos han sido aplicados como membranas catalíticas para reacciones de esterificación y transesterificación. Sin embargo, aún se requieren membranas que permitan una mayor eficiencia catalítica y sin pérdida de masa debido al uso, por lo que es importante el desarrollo de nuevos materiales con una alta concentración de sitios activos que puedan ser utilizados como catalizadores heterogéneos. En este trabajo se sintetizaron copolímeros en bloques de poliacrilamida-2-metilpropano ácido sulfónico-*b*-polimetacrilato de metilo (PAMPS-*b*-PMMA) con diferentes tamaños de bloques mediante la técnica de polimerización radicalica por transferencia de átomos (ATRP) catalizada por complejos de rutenio(II), esto sin procedimientos de protección y desprotección del grupo ácido del monómero AMPS y en ausencia de aditivos. Los copolímeros obtenidos fueron capaces de formar membranas y a diferencia del macroiniciador PAMPS resultaron insolubles en medio acuoso lo que permitió la determinación de la capacidad de intercambio iónico (IEC), obteniendo valores de 0.16 a 1.45 mmol g⁻¹, estos valores al igual que la capacidad de absorción y pérdida de masa en 2-propanol y aceite vegetal incrementaron a mayor porcentaje del bloque PAMPS. A través de microscopia de fuerza atómica fue posible observar la segregación de los bloques PAMPS y PMMA al ser sometidas las membranas a recocido térmico esto para los copolímeros con una composición molar con respecto a PAMPS del 25 %. También se obtuvieron morfologías bien definidas mediante el recocido por vapor de disolvente. El copolímero con un porcentaje de bloques PAMPS:PMMA 25/75 presentó una morfología definida tipo capa perforada hexagonalmente (HPL) al ser sometidas las películas a recocido en vapor de tolueno a 120 °C, esto gracias a la composición molar del copolímero y a que el tolueno es un disolvente selectivo para el PMMA. Las membranas con valores de IEC de 0.16 a 1.45 mmol g⁻¹ resultaron activas en la esterificación de ácido acético y 2-propanol alcanzando conversiones de 12 y 17 % respectivamente.

ABSTRACT

The use of catalytic membranes as heterogeneous catalysts constitutes an alternative to reduce the disadvantages of homogeneous catalysts. Various polymers with sulfonic groups have been applied as catalytic membranes for esterification and transesterification reactions. However, membranes that allow a greater catalytic efficiency and without weight loss due to reuse are still required. Thus, the development of new materials with a high concentration of active sites that can be used as heterogeneous catalysts is important. In this work, block copolymers of poly(2-acrylamido-2-methylpropanesulfonic acid)-*b*-poly(methyl methacrylate) (PAMPS-*b*-PMMA) with different block sizes were obtained by atom transfer radical polymerization ATRP catalyzed by $[\text{Ru}(\text{Phpy})(\text{phen})(\text{NCMe})_2]\text{PF}_6$, without previous protection procedures of the AMPS acid groups and in the absence of additives. The synthesized copolymers present good film-forming ability and, they were insoluble in aqueous medium in comparison with macroinitiator PAMPS, which allows the IEC determination, obtaining values of 0.16 to 1.45 mmol g⁻¹. The IEC values as well as the solvents uptake and weight loss in 2-propanol and oil increase with increasing PAMPS percentage in the block copolymer. Through atomic force microscopy, it was possible to observe the segregation of the PAMPS and PMMA blocks when the membranes were exposed to thermal annealing and solvent vapour annealing. When the films were microwave annealed in toluene at 120 °C, the block copolymer PAMPS/PMMA 25:75 presented a well-defined morphology with hexagonally perforated layer (HPL) orientation, which is attributed to the asymmetry between the copolymer blocks and to the fact that toluene is a selective solvent for PMMA. The membranes with IEC values of 0.16 to 1.45 mmol g⁻¹ were active in the esterification of acetic acid and 2-propanol, reaching conversions of 12 and 17% respectively.

INTRODUCCIÓN

De manera general el uso de membranas en la industria ha tenido gran auge debido a sus múltiples ventajas, entre las cuales destacan su facilidad de operación, su capacidad de ahorro de energía y su tamaño compacto, las cuales conducen a tecnologías más baratas, más seguras y más sostenibles. Entre sus aplicaciones se encuentran la purificación del gas natural, membranas para celdas de combustible y para agentes liberadores de fármacos [1-3], las cuales involucran procesos de separación o transporte. Recientemente se han empleado membranas catalíticas en donde ocurre un proceso catalítico a través de ellas y en donde puede haber una separación o no de los productos de reacción, estas han sido aplicadas para reacciones de deshidrogenación, hidrogenación, dimerización, oxidaciones selectivas, síntesis Fischer-Tropsch y para reacciones de esterificación o transesterificación [4-8].

Las membranas catalíticas para reacciones de esterificación y transesterificación presentan la ventaja de que pueden combinar la reacción y la purificación en una sola etapa [9], además, empleadas como catalizadores heterogéneos constituyen una alternativa y superan algunas de las deficiencias que presentan los catalizadores homogéneos en estas reacciones [10]. En la mayoría de los estudios reportados para reacciones de esterificación o transesterificación, las membranas catalíticas se prepararon incorporando catalizadores ácidos sólidos como poli(estireno de ácido sulfónico) (PSSA), sulfato de zirconia ($Zr(SO_4)_2$), ácido sulfosuccínico (SSA), en soportes poliméricos como poli(etersulfona) (PES), poli(etersulfona sulfonada) (PESS), poli(acrilonitrilo) (PAN) y poli(alcohol vinílico) (PVA por sus siglas en inglés) [11-17]. El funcionamiento de estas membranas se basa en la interacción entre los reactivos y los grupos funcionales ácidos, donde estos últimos actúan como catalizadores. Sin embargo, a pesar de la intensa investigación de materiales poliméricos con grupos funcionales ácidos, el desarrollo de membranas que permitan una mayor eficiencia catalítica, sin pérdida de masa debido al reúso todavía está muy limitado. Por lo tanto, aún se requiere desarrollar materiales con mejores propiedades y con una alta concentración de sitios activos que puedan ser empleados como catalizadores heterogéneos. Se ha reportado que membranas densas de mezclas poliméricas de PVA con diferentes proporciones (10, 20 y 30 % peso) de poli(ácido 2-acriloamido-2-metilpropanosulfónico) (PAMPS) entrecruzadas con ácido succínico (SA) al 10% resultaron altamente efectivas como catalizadores heterogéneos en la transesterificación de aceite de soya, alcanzando conversiones de biodiesel de 94-96% en un reactor por lotes [18]. Sin embargo, estas membranas presentaron alta resistencia a la transferencia de masa, pérdida de masa y por ende

actividad catalítica después de ser usadas en varios ciclos. La pérdida de masa fue atribuida a que los polímeros en la mezcla polimérica se mantienen unidos por interacciones moleculares que son relativamente débiles comparadas con las uniones por enlaces covalentes. En este contexto, los copolímeros en bloques con estructuras químicas previamente diseñadas pueden formar microdominios periódicos unidos por enlaces covalentes, además, se tiene la posibilidad de obtener una distribución de tamaño de poros mucho más estrecha, por lo que superan algunos de los inconvenientes de las membranas obtenidas a partir de homopolímeros o mezclas de homopolímeros [19]. La simetría, la periodicidad y la dimensión de los microdominios son dependientes de parámetros moleculares como la masa molecular, la fracción de monómeros en la cadena (composición) y la naturaleza química de los monómeros [20]. Por lo que seleccionando dichos parámetros es posible predecir la estructura química de los copolímeros y formar microcanales en las capas catalíticas, que conduzcan a una mejora en el transporte de los reactivos a través de la membrana, para llevar a cabo reacciones de esterificación o transesterificación en sus sitios activos, produciendo mejores rendimientos catalíticos.

En el presente trabajo se sintetizaron copolímeros en bloques de poliacrilamida-2-metilpropano ácido sulfónico y polimetacrilato de metilo (PAMPS-*b*-PMMA) con diferentes tamaños de bloques y con estructuras bien definidas, mediante la técnica de polimerización radicalica por transferencia de átomos (ATRP) catalizada por un complejo de rutenio(II). Estos copolímeros se usaron en la preparación de membranas y se estudiaron los parámetros más importantes por considerar en el desarrollo membranas catalíticas para su uso en reacciones de esterificación o transesterificación, como son la capacidad de intercambio iónico (IEC), la capacidad de absorción, la pérdida de masa, su estructura morfológica superficial y su capacidad catalítica.

CAPÍTULO 1

ANTECEDENTES

1.1 MEMBRANAS CATALÍTICAS

Una membrana catalítica es aquella que posee propiedades catalíticas y que puede combinar o no la reacción y separación en una sola etapa, además, son consideradas como catalizadores heterogéneos ya que pueden separarse fácilmente de la mezcla de reacción [21]. La reciente tendencia hacia el desarrollo de tecnologías amigables con el medio ambiente hace que estas membranas sean particularmente atractivas porque no requieren aditivos químicos, reducen las dificultades de purificación, son capaces de funcionar a temperaturas moderadas, y pueden ser reusadas [22]. El funcionamiento de estas membranas se basa en la interacción entre los reactivos y los grupos funcionales presentes en la membrana polimérica que actúan como catalizadores en reacciones químicas tales como las de transesterificación o esterificación de triglicéridos y ácidos grasos. En este caso, la membrana también juega un papel importante al eliminar el glicerol de la corriente del producto o al retener los triglicéridos sin reaccionar dentro de la misma [21]. El material base utilizado para preparar la membrana es un polímero y un catalizador que se inmoviliza dentro o en su superficie, lo que confiere actividad catalítica al sistema. Además, algunas membranas poliméricas pueden tener propiedades catalíticas intrínsecas hacia algunas reacciones debido a la presencia de grupos químicos funcionales específicos en el material polimérico. Este es el caso de las membranas poliméricas ácidas, como el Nafion (un polímero de ácido perfluorosulfónico), que puede funcionar como un catalizador ácido sólido en la reacción de esterificación de ácido acético con metanol y n-butanol [23].

1.2 CLASIFICACIÓN DE MEMBRANAS CATALÍTICAS

La elección del tipo de membrana catalítica se basa en varios parámetros como su productividad, el costo, la selectividad de separación, su vida útil y sus propiedades mecánicas y químicas, que serán influenciadas por las condiciones de operación [24]. Según estos parámetros la clasificación de las membranas catalíticas varía dependiendo del criterio que se elija. De acuerdo a su composición, las membranas pueden ser inorgánicas (cerámicas y metálicas), orgánicas (poliméricas) y mixtas, también pueden ser membranas porosas o densas. De acuerdo a la función de la membrana catalítica en un reactor de membrana (MR), estas pueden ser, membranas catalíticas extractoras, distribuidoras o de contacto.

Otra de sus clasificaciones se basa en la configuración de la membrana y el catalizador, en esta clasificación se tienen a las membranas catalíticamente inertes, membranas catalíticamente activas las cuales pueden ser membranas inherentemente catalíticas o membranas con incorporación del catalizador [9,11, 25].

1.2.1 Membranas catalíticamente activas

Las membranas catalíticamente activas son aquellas en las que el catalizador está incorporado en el polímero o depositado en él. Estas se pueden subdividir en catalizadores de membrana encapsulados, catalizadores heterogéneos u homogéneos integrados en una matriz polimérica y membranas inherentemente catalíticas. Cuando se integra un catalizador homogéneo en una membrana polimérica, se realiza simultáneamente la heterogenización por lo que un entorno polimérico seleccionado oportunamente puede regular la absorción de reactivos y productos [26].

1.2.1.1 Membranas inherentemente catalíticas

Las membranas inherentemente catalíticas o también denominadas membranas intrínsecamente catalíticas son aquellas en las que no es necesario depositar ningún catalizador sobre o en la membrana. En esta configuración, la reacción y la separación se integran realizando una separación reactiva. Un ejemplo particular de materiales usados para este tipo de membranas es el Nafion, el cual es un polímero perfluorado en el que sus grupos colgantes sulfónicos ácidos actúan como sitios de intercambio catiónico, por lo que son eficaces para realizar reacciones de esterificación [23]. Otro ejemplo son las membranas de poli(alcohol vinílico) PVA entrecruzadas con ácido sulfosuccínico (SSA) elaboradas por Castanherio *et al.* [27], las cuales fueron aplicadas en la esterificación del ácido acético con alcohol isoamílico. También Guerreiro *et al.* [21], reportaron la elaboración de membranas de PVA entrecruzado con SSA para la transesterificación de aceite de soya, las cuales resultaron ser más activas que las membranas comerciales de Nafion. En la producción de biodiesel a través de este tipo de membrana catalítica, el glicerol y el metanol pueden formar enlaces de hidrógeno con los grupos OH del polímero (PVA). Por lo tanto, el glicerol y el metanol se eliminan continuamente de la mezcla durante la reacción, mientras que, los lípidos sin reaccionar y el biodiesel producido se retienen dentro de la membrana, en este caso, la separación se realiza bajo un gradiente de presión.

1.2.1.2 Membranas de catalizadores encapsulados

Cuando se encapsula un catalizador, el confinamiento se refiere a una solución líquida dentro de pequeñas cápsulas encerradas por un polímero. De este modo, se crea un área específica

interfacial potencialmente alta y se facilita la recuperación del catalizador. La absorción selectiva a través de la membrana puede aumentar aún más la conversión. Sin embargo, se debe prestar atención a la preparación de cápsulas que deben ser lo más pequeñas posibles para evitar una resistencia adicional a la transferencia de masa en el volumen encapsulado.

Esta catálisis se realiza normalmente en sistemas de fase dispersa bajo agitación vigorosa. Un ejemplo de ello son las capsulas preparadas a partir de polielectrolitos como la polianilina (PA), poli(estirensulfonato) (PSSA) y poli(cloruro de dialildimetilamonio) (PDA), en donde fueron introducidas nanopartículas de Pd y Au en su uso como catalizadores en reacciones de hidrólisis [28].

1.2.1.3 Membranas de catalizadores heterogéneos

Las membranas de catalizadores heterogéneos son aquellas en donde un catalizador heterogéneo se integra a la membrana para mejorar su selectividad o actividad, gracias a un cambio de adsorción en el catalizador, o para permitir diferentes configuraciones del reactor [28]. El catalizador es absorbido o unido en sólidos poliméricos, la conversión y selectividad del proceso catalítico a menudo está limitada por la difusión de los reactivos a los sitios catalíticos y la eliminación de los productos de ellos [29]. La funcionalización de la membrana polimérica se puede realizar mediante un proceso de mezcla, en este proceso se combinan físicamente dos o más polímeros, nanomateriales sólidos como TiO_2 , Al_2O_3 , o diferentes tipos de resinas utilizando diversas técnicas de mezcla para obtener las propiedades requeridas [30].

1.2.1.4 Membranas catalíticamente activas (PVCMR)

A pesar de que las membranas por pervaporación sólo se utilizan para la separación, es posible que éstas sean catalíticamente activas usadas en un reactor catalítico de membrana por pervaporación (PVCMR por sus siglas en inglés) integrando las funciones de reacción y separación. En un PVCMR los reactivos que entran en la membrana catalíticamente activa tienden a convertirse en productos en las proximidades del catalizador y al usarse la pervaporación, después de que se forman los productos, algunos de ellos pueden eliminarse selectivamente del permeado, pues el catalizador embebido promueve la reacción para producir biodiesel y la pervaporación promueve la separación [31].

1.3 CARACTERÍSTICAS DE LAS MEMBRANAS CATALÍTICAS POLIMÉRICAS

Las características a considerar en el desarrollo de nuevas membranas catalíticas son enumeradas a continuación:

- 1) Sitios activos: Los grupos ácidos o básicos promueven la catálisis en las reacciones de transesterificación para la producción de biodiesel. La alta concentración de sitios activos ácidos puede contribuir en un aumento de la actividad catalítica de la membrana [32].
- 2) Área de superficie: Una mayor área de superficie aumenta la transferencia de masa en el sistema y permite un incremento en la tasa de transesterificación y esterificación.
- 3) Espesor de la membrana: El espesor de la membrana es una característica importante en el incremento de la conversión de los reactivos. Se ha reportado que, al comienzo de la reacción, la velocidad aumenta con la disminución del grosor de la membrana. El aumento de la conversión se debe a la presencia de más sitios activos en la superficie, se han reportado espesores de membrana en un intervalo de 0.04 a 0.26 mm [12,21].
- 4) Grado de hinchamiento: Un grado de hinchamiento óptimo permite la absorción e interacción de una mayor cantidad de muestra reactiva con el volumen de la membrana [33].
- 5) Hidrofilicidad: Es importante controlar el grado de hidrofilicidad-hidrofobicidad para evitar un proceso de desactivación del sistema [34], ya que las membranas son usadas en medios acuosos. Debe ser insoluble en el medio, pero que tenga la capacidad de hincharse.
- 6) Morfología: La capacidad de producir una membrana con poros interconectados y definidos contribuye a mejorar el contacto entre los reactivos y los sitios catalíticos de la membrana [34, 35].

Estos parámetros se correlacionan de manera directa con la esterificación y transesterificación de aceites vegetales en la producción de biodiesel. Por lo tanto, es necesario controlar las características que las hacen aptas para cumplir con la función de membranas catalíticas.

1.4 MEMBRANAS POLIMÉRICAS PARA REACCIONES DE ESTERIFICACIÓN O TRANSESTERIFICACIÓN

Las membranas catalíticas deben poseer sitios activos que puedan catalizar las reacciones de transesterificación o esterificación (ver Figura 1.1). Un ejemplo de estos sitios activos son los grupos sulfónicos ácidos. La reacción de transesterificación se lleva a cabo por interacción del protón del catalizador ácido con el oxígeno del grupo carbonilo presente en los triglicéridos [36]. La esterificación sigue un mecanismo similar, con la diferencia que la interacción del ácido se lleva a cabo con una molécula de ácido graso, obteniendo como subproducto agua en lugar de glicerol. Por otro lado, la separación se puede llevar a cabo en condiciones de pervaporación, en donde la separación se ve favorecida por la compatibilidad química de un componente en la mezcla líquida con la membrana. Por ejemplo, si se usan polímeros hidrofílicos, la separación selectiva de las moléculas de glicerol se lleva a cabo por la formación de puentes de hidrógeno entre las moléculas de glicerol y los grupos hidroxilos de la membrana polimérica [21] y finalmente manteniendo una presión baja (aplicando vacío o mediante una purga con un gas de arrastre) en el permeado, el líquido atravesará la membrana y pasará al permeado en fase vapor [33].

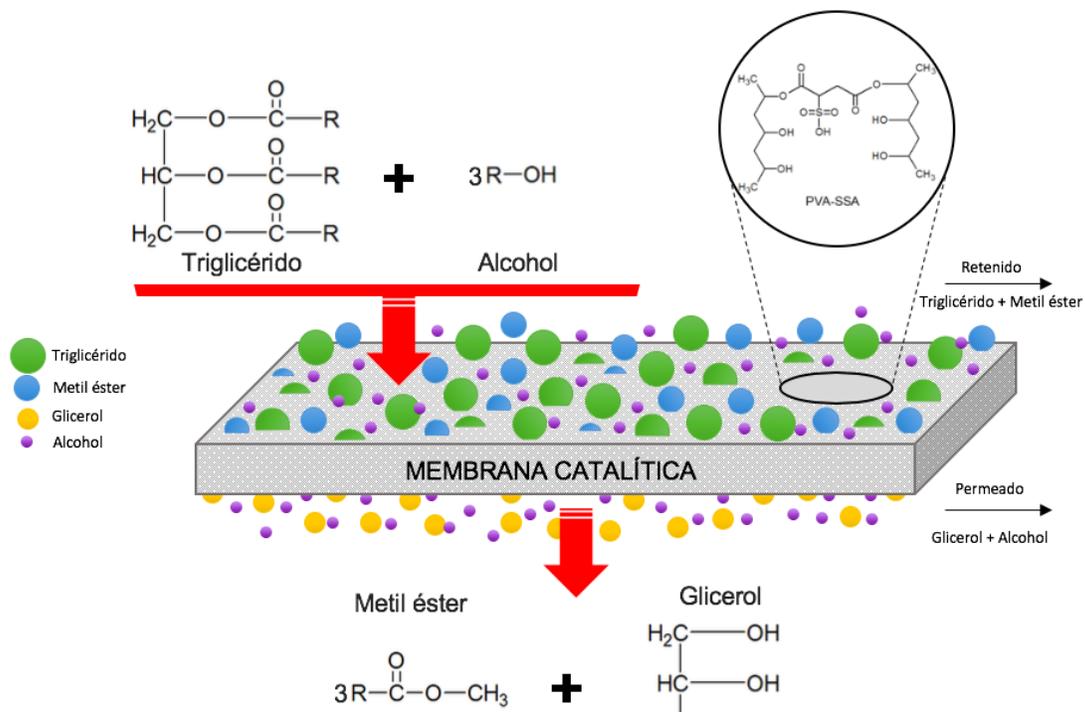


Figura 1.1 Producción de biodiesel a partir de una membrana catalítica de poli(alcohol vinílico) (PVA) entrecruzada con ácido sulfosuccínico (SSA).

Algunos de los materiales poliméricos portadores de estos grupos sulfónicos son poli(estireno ácido sulfónico) (PSSA) y poli(étersulfona sulfonada) (SPES). Las membranas pueden ser obtenidas mezclando estos polímeros portadores de grupos ácidos fuertes en una matriz polimérica como el poli(acrilonitrilo) (PAN) o poli(alcohol vinílico) (PVA). Por ejemplo, Bagnell *et al.* [23], elaboraron membranas densas de Nafion, y las usaron como catalizadores en la reacción de esterificación de ácido acético con metanol y n-butanol, reportando un incremento en la conversión de acetato de metilo y de acetato de n-butilo, con la eliminación selectiva del agua generada en la mezcla de reacción. También se ha estudiado el efecto catalítico en la reacción de esterificación de ácido propanoico y propanol usando membranas densas de mezclas de PVA con polímeros iónicos como PSSA, poliestireno sulfonato sódico (PSSNa) o poliácido acrílico (PAAc) con tratamientos térmicos a 180 °C [37]. Los autores concluyeron que a mayor contenido de PSSA, las membranas presentan mayor actividad catalítica.

Guerreiro *et al.* [21] estudiaron la efectividad de varios catalizadores ácidos sólidos en la transesterificación de aceite de soya con metanol en un reactor por lotes. Las membranas que usaron fueron de Nafion, resinas de intercambio iónico, membranas de PVA entrecruzadas con ácido succínico y funcionalizadas con ácido 5-sulfosalicílico y membranas de PVA entrecruzadas con ácido sulfosuccínico (SSA) con un límite de entrecruzamiento de 30-40%. La membrana entrecruzada de PVA-SSA fue la que presentó mayor actividad catalítica, aunque al inicio de la reacción se observó un periodo de inducción. Recientemente, Corzo-González *et al.* [18] elaboraron membranas catalíticas de mezclas de poli(alcohol vinílico)/poli(ácido 2-acriloamido-2-metilpropanosulfónico) (PVA/PAMPS) entrecruzadas con 10% en peso de ácido succínico (SA) para la producción de biodiesel. Con las membranas de PVA/PAMPS empleadas como catalizadores heterogéneos en un sistema de reacción de transesterificación de aceite de soya con metanol, se alcanzaron conversiones a biodiesel de 90% a 94%.

1.5 COPOLÍMEROS EN BLOQUES

Los copolímeros son aquellas macromoléculas en donde dos o más monómeros forman parte la misma cadena polimérica. De acuerdo a la secuencia en la que los monómeros se encuentran distribuidos en la cadena, éstos se pueden clasificar en: copolímeros aleatorios, copolímeros alternantes, copolímeros de injerto y copolímeros en bloques. Estos últimos son interesantes porque, a diferencia de otros copolímeros, mantienen muchas de las características de sus correspondientes homopolímeros y se pueden obtener diferentes microestructuras mediante el

uso de bloques polares y no polares [38]. En los copolímeros en bloques su arreglo secuencial puede estar organizado en segmentos o bloques distintos y se clasifican por el número de bloques que contiene cada molécula de polímero: Dibloque (AB), Tribloque (ABA) y Multibloque (A_nB_m) (ver Figura 1.2), además de que pueden presentar diferentes topologías, ya sean lineales o radiales. Los copolímeros en bloques para aplicaciones de membrana han sido menos utilizados que los homopolímeros, pero están abriendo nuevas perspectivas pudiendo superar algunos de los inconvenientes de las membranas de homopolímero [19].

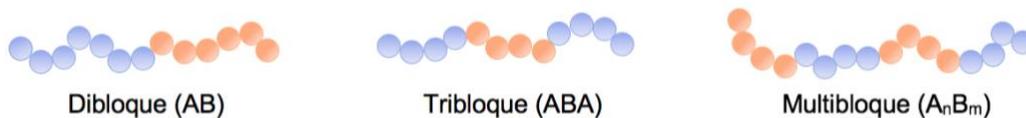


Figura 1.2 Ejemplos de estructuras de copolímeros en bloques.

1.5.1 Copolímeros anfifílicos

Son una importante clase de materiales poliméricos que han generado una considerable atención debido a sus propiedades y a su amplio intervalo de aplicaciones. Una de sus características principales es que debido a la incompatibilidad que generan los bloques hidrófilos e hidrófobos unidos covalentemente, estas moléculas pueden organizarse formando múltiples morfologías [39], entre las cuales se encuentran las esférica (S), cilíndrica (C), lamelar (L) y giroide (G) (ver Figura 1.3). La morfología final de los copolímeros anfifílicos depende de la relación de longitud de los bloques, los parámetros de interacción de Flory-Huggins entre los bloques en el copolímero, los bloques constituyentes y el número total de segmentos, además el espesor de la película [40]. Aprovechando la separación en microfases de los bloques incompatibles en la aplicación de membranas catalíticas, es posible formar canales que conduzcan a una mejora en el transporte de los reactivos a través de la membrana.

La segregación de estos bloques (conocida como autoensamblaje) puede producir una variedad de morfologías en función de las longitudes de los bloques, el peso molecular de la molécula completa, la continuidad de una fase en comparación con la segunda y el método de preparación de la muestra [41]. La representación esquemática de algunas posibles morfologías se ilustra en la Figura 1.3, en donde se muestran las diferentes distribuciones entre las dos fases. La versatilidad del control de la morfología y la posibilidad de tener una distribución de tamaños de poros mucho más estrecha o una alta porosidad son las mayores ventajas de los copolímeros de bloques para la fabricación de membranas catalíticas más eficientes [19].

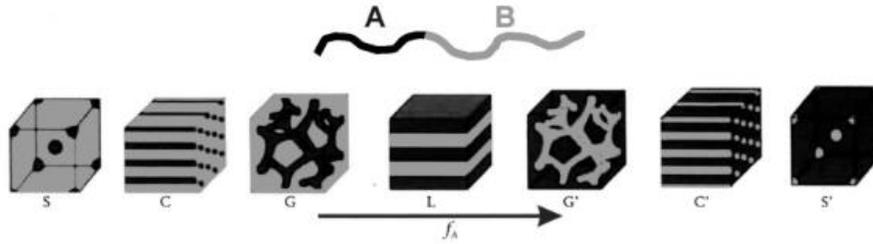


Figura 1.3 Morfologías de copolímeros dibloque (AB) en masa. S y S'= Centrada en el cuerpo, C y C'=Cilíndrica, G' y G= Giroide, L=Lamelar [42].

1.6 POLIMERIZACIÓN RADICÁLICA CONTROLADA (CRP)

La síntesis de polímeros con pesos moleculares predeterminados, bajas dispersidades, presencia de grupos químicos específicos y diversas topologías, es decir, el control total de las características de los polímeros, ha sido uno de los objetivos arduamente buscados en la ciencia de los polímeros. Gracias al descubrimiento de las polimerizaciones vivientes (aquellas que eliminan la capacidad de terminación de una cadena de polímero en crecimiento) como las polimerizaciones iónicas, marcaron la pauta para el desarrollo de nuevas técnicas de polimerización entre las que podemos mencionar a las técnicas de polimerizaciones radicálicas vivientes y la polimerización iónica.

Las polimerizaciones radicálicas vivientes a diferencia de las polimerizaciones iónicas, no requieren condiciones de alta pureza, se pueden llevar a cabo en soluciones acuosas y en un amplio intervalo de temperaturas. Además, puede ser empleada para la polimerización de casi todas las familias de monómeros vinílicos, a diferencia de las polimerizaciones iónicas que están limitadas a monómeros vinílicos que contengan un grupo donador o un grupo atractor de electrones [43].

Existen tres métodos para realizar polimerizaciones radicálicas vivientes: polimerización controlada por radicales libres estables (SFRP por sus siglas en inglés), polimerización por adición fragmentación y transferencia de cadena reversible (RAFT por sus siglas en inglés) y polimerización radicálica por transferencia de átomo (ATRP por sus siglas en inglés). Estos métodos se basan en una rápida evolución de un equilibrio dinámico entre especies activas y durmientes (desactivadas) siendo la diferencia principal entre estos métodos la forma en que se

regula el equilibrio dinámico. Según la IUPAC, dichas polimerizaciones se agrupan bajo el término “Polimerización por radicales con desactivación reversible” (RDRP) [44], conocidas normalmente como polimerizaciones radicalicas controladas o vivientes. Las técnicas de polimerización radicalica controlada se aplican a una amplia gama de monómeros vinílicos con diversas funcionalidades, ofreciendo la posibilidad de sintetizar polímeros definidos (con índices de dispersidad bajas $\bar{D}_M < 1.5$) y estructuras con topologías complejas. Además, mediante estas técnicas es posible preparar copolímeros en bloque con composiciones controladas.

1.6.1 Polimerización radicalica controlada por transferencia de átomos (ATRP)

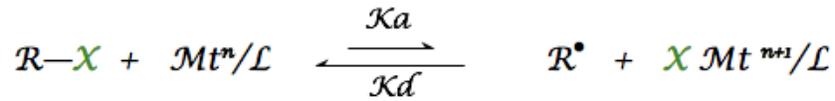
La polimerización por (ATRP), se encuentra entre los métodos más efectivos y más ampliamente utilizados para la polimerización radicalica gracias a su amplio intervalo de temperatura, puede ser usada con casi todos los monómeros y los sistemas de iniciación son más accesibles en comparación a las otras técnicas. Los primeros estudios realizados por este mecanismo fueron llevados a cabo en 1955 por Kato *et al.* [45] así como por Wang y Matyjaszewski [46]. Esta técnica se deriva de la reacción de adición radicalica por transferencia de átomo (ATRA), que a su vez es una modificación de la reacción de adición de Kharasch [47]. Kato y colaboradores utilizaron un complejo metálico de rutenio en combinación con bis(2,6-diterbutilfenóxido) y un haluro de alquilo como iniciador, para polimerizar metacrilato de metilo mientras que Wang y Matyjaszewski describieron la polimerización de poliestireno en presencia de un complejo de cobre [46]. Esta polimerización incluye la generación de una especie radicalica por la interacción de un complejo de metal de transición y un haluro de alquilo activo. El nombre ATRP proviene de la etapa principal del mecanismo de reacción, y toma lugar gracias a la transferencia de un átomo, el cual es el responsable del crecimiento homogéneo de las cadenas poliméricas.

La característica principal de esta metodología es que la reacción de generación del radical es reversible, por lo que evita que el radical reaccione libremente con el monómero presente. Esta técnica es considerada como un sistema multicomponente, ya que está formado por monómeros, iniciador (con un átomo de halógeno susceptible a transferirse), complejo organometálico o de coordinación (catalizadores), ligantes, en ocasiones aditivos o co-catalizadores y disolventes. El esquema del mecanismo ATRP con cada una de las etapas se puede observar en la Figura 1.4, las cuales se describen a continuación.

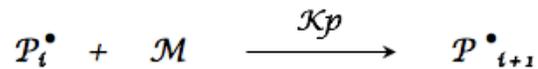
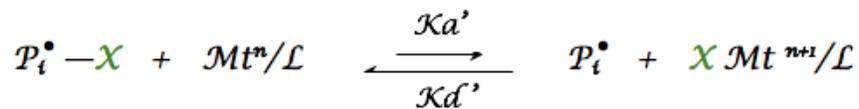
La etapa de iniciación comienza con el rompimiento homolítico del enlace covalente del iniciador (R-X) a través de una reacción redox reversible catalizada por el complejo del metal de transición

(Mt^n/L). El complejo metálico sustrae el átomo de halógeno, lo que da como resultado un complejo de haluro metálico en un estado de oxidación más alto (XMt^{n+1}/L) y formando un radical primario (R^\bullet).

Iniciación



Propagación



Terminación

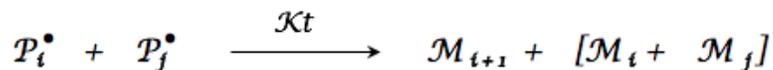
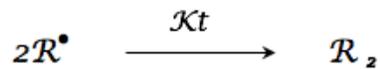


Figura 1.4 Mecanismo general de polimerización por transferencia de átomos (ATRP). Donde: $R-X$ = Iniciador, R^\bullet = Radical, P_i^\bullet = Radical propagante, $P_i^\bullet-X$ = Cadena durmiente, L = Ligante, Mt^n = Metal en estado de oxidación “n”, R_2 , M_{i+j} = Cadenas terminadas por acoplamiento; M_i , M_j = Cadenas terminadas por desproporción; M =Monómero.

Cuando la iniciación es rápida, la masa molecular del polímero aumenta linealmente conforme incrementa la conversión del monómero en polímero y el grado de polimerización se relaciona directamente con la masa del monómero consumido y la concentración del iniciador utilizado. Este proceso ocurre con una constante de rapidez de activación (K_a) y desactivación (K_d), donde el radical primario (R^\bullet) inicia la polimerización añadiéndose al monómero con una constante de iniciación (K_i). La etapa de propagación ocurre cuando el radical generado (R^\bullet) reacciona con el monómero presente en el sistema de reacción, generando especies radicalarias en crecimiento

(P_i^*), (con una constante de rapidez de propagación K_p) de manera similar a la polimerización radicalica convencional. Los radicales en crecimiento (P_i^*) reaccionan con el átomo de halógeno del complejo metálico oxidado (XM^{n+1}/L) para transformarse nuevamente en especies latentes (P_i-X).

En la etapa de terminación, la concentración de radicales en crecimiento, es lo suficientemente baja, lo que reduce las reacciones de terminación, las cuales pueden ser por acoplamiento o desproporción (con una rapidez de velocidad de terminación K_t). En un proceso ATRP bien controlado, no más del 5% del total de cadenas poliméricas experimenta terminación. Para lograr obtener una polimerización viviente controlada, la concentración de los radicales en crecimiento debe ser baja durante la polimerización, lo que significa que el equilibrio tiende fuertemente hacia las especies durmientes, además la velocidad de desactivación de las especies radicalicas en actividad debe ser muy rápida, del orden de la velocidad de propagación o mayor.

ATRP es una técnica muy flexible en cuanto a la tolerancia que tiene a la presencia de grupos funcionales y a la gran variedad de monómeros vinílicos polimerizables de manera controlada, como son los esteres acrílicos, metacrilatos, acrilamidas, acrilonitrilo, estireno y sus derivados. Además, las polimerizaciones ATRP pueden llevarse a cabo en masa, suspensión, emulsión y en presencia de disolventes próticos como el agua [48].

1.6.1.1 Obtención de copolímeros en bloques vía ATRP

Las técnicas de polimerización radicalica controlada (CRP), representan el enfoque más versátil para la síntesis de copolímeros en bloques. Los haluros de alquilo en los extremos de la cadena del polímero permiten obtener copolímeros di-bloque (AB), tri-bloque (ABA)(ABC) o multi-bloque con la adición de un segundo monómero [42]. La obtención de copolímeros en bloques vía ATRP, se puede realizar a través de dos métodos [49] :

- 1) El primer método (secuencial en un lote), consiste en la adición secuencial de un segundo monómero al medio de reacción cuando el primer monómero se ha consumido casi por completo.
- 2) El segundo método (macroiniciador aislado), consiste en la formación de un primer polímero con alta funcionalidad terminal previamente aislado y purificado, el cual posteriormente será utilizado como macroiniciador en la segunda fase de la polimerización.

Estos métodos requieren que la polimerización del primer monómero no sea llevada a conversiones mayores al 90%, debido a que la terminación bimolecular aumenta cuando la concentración del monómero disminuye; esto puede generar pérdida de cadenas de polímero con grupos halógeno al final de la cadena y la correspondiente disminución de la capacidad de propagación cuando el segundo monómero sea adicionado. El producto final será un copolímero en bloque contaminado con un homopolímero (A) [50]. Una de las desventajas del primer método es que durante la propagación del segundo monómero (B), se encuentra monómero sin reaccionar del primer bloque polimerizado (A), lo que da como resultado un copolímero en bloques con su segundo bloque al azar. Por otra parte, cuando se emplea el método del macroiniciador, se evita la contaminación del segundo bloque.

La secuencia exacta de la adición de monómeros puede ser crítica para la obtención de copolímeros en bloques ya que esta secuencia depende de la reactividad de un extremo de la cadena AX hacia el monómero B en comparación con la reactividad de la cadena BX hacia el monómero A. Para producir un copolímero en bloques AB en ATRP la secuencia de adición no es tan significativa si los dos monómeros pertenecen a la misma familia (acrilatos, metacrilatos, estireno), porque las constantes de equilibrio para la activación de cada par de monómeros tienen aproximadamente el mismo valor y las cuales estarán determinadas por el catalizador. La situación es usualmente diferente para la copolimerización de monómeros de diferentes familias, la adición de A o B depende de la reactividad del extremo de la cadena hacia el monómero B, en comparación con la reactividad del extremo de la cadena de B hacia el monómero A. Los extremos de cadena de los monómeros con grandes constantes de equilibrio pueden iniciar la polimerización de monómeros con constantes de equilibrio más bajas; por lo tanto, la propagación cruzada es eficiente [50].

1.6.1.2 Síntesis de homopolímeros y copolímeros de PAMPS vía ATRP

La homopolimerización y copolimerización al azar del monómero ácido (AMPS) mediante la técnica convencional de polimerización por radicales libres es bastante sencilla y ya ha sido reportada [51-52]. Sin embargo, la copolimerización en bloques puede resultar complicada en polimerizaciones vivientes debido a la sensibilidad de la mayoría de los agentes de control a condiciones ácidas. Se ha reportado que las acrilamidas pueden formar complejos con el catalizador de cobre y desplazar los ligantes del catalizador, además los grupos sulfónicos ácidos pueden protonar los ligantes que contienen nitrógeno, destruyendo así el complejo cobre/ligante.

Por lo tanto, es necesario neutralizar el grupo ácido, por ejemplo con tri(n-butilamina)(TBA) [53] o con NaOH [54] tal como se describe más adelante.

La síntesis vía ATRP del polímero PAMPS en su forma de sal (PAMPSNa) ha sido reportada por G. Masci *et al.* [55-56], usando como iniciador cloro propionato de etilo (CPE) y como sistema catalítico CuCl(CuCl₂/tris(2-dimetilamino-etil) amina (Me₆TREN). Las polimerizaciones se llevaron a cabo en mezclas de disolventes 50:50 (v/v) de N,N-dimetilformamida (DMF)/agua a 20°C, con una relación molar utilizada [CPE]/[CuCl]/[CuCl₂]/[Me₆TREN]=1:1:1:2 y AMPS= 1 M. Se obtuvieron cinéticas de reacción de primer orden lineales de hasta un 92% de conversión y el carácter viviente de la polimerización se confirmó mediante experimentos de extensión de cadena. También reportaron la síntesis de copolímeros en bloque con N,N-dimetilacrilamida y N-isopropilacrilamida, ya que debido a la alta hidrofiliidad del homopolímero PAMPS, este se hincha en presencia de agua hasta el punto de ser soluble, por lo que debe ser utilizado en forma de gel, copolimerizado o entrecruzado para controlar su hinchamiento [57].

L. McCullough *et al.* [53] sintetizaron copolímeros en bloques con cadenas laterales de AMPSA utilizando un complejo catalítico de cobre (CuCl(2,2'-bipiridina (bpy))) y también fue necesaria la neutralización in situ del grupo ácido del monómero AMPS con tri(n-butilamina)(TBA). A. Tolstov *et al.* [54] obtuvieron polielectrólitos aniónicos tipo peine con grupos 2-acrilamido-2-metil-N-propano sulfonato tanto en la cadena principal como en injertos, usando la técnica ATRP con activadores generados por transferencia electrónica (AGET ATRP). Yi Shen *et al.* [52] prepararon membranas a partir de copolímeros PMMA-co-PAMPS al azar sintetizados por la técnica de radicales libres en su aplicación como membranas poliméricas para celdas de combustible. Estas membranas presentaron una capacidad de intercambio iónico moderada y una mayor absorción de agua en comparación con las membranas elaboradas con Nafion-117. Por otra parte Q. Fu *et al.* [58] prepararon una serie de membranas híbridas de estructura interpenetrante (IPN) a partir de poli(alcohol vinílico) (PVA) entrecruzadas con glutaraldehído e interpenetradas con el copolímero sintetizado por radicales libres a partir de ácido 2-acrilamido-2-metil-propanosulfónico (AMPS) y 2-hidroxietil metacrilato (HEMA) reticulado con poli(dimetacrilato de etilenglicol) (PEGDMA). El homopolímero PAMPS resultó altamente efectivo para ser usado en aplicaciones de celdas de combustible, gracias a su alta conductividad protónica debido a los grupos sulfónicos ácidos presentes en su estructura química, esta característica lo hace atractivo para aplicaciones en celdas de combustible y para ser usado en membranas catalíticas para las reacciones de esterificación o transesterificación.

JUSTIFICACIÓN

El uso de membranas catalíticas como catalizadores heterogéneos para reacciones de esterificación o transesterificación surge como una alternativa a los catalizadores homogéneos (ácidos H_2SO_4 , HCl o básicos NaOH, KOH) usados para los mismos fines, los cuales pueden conducir a la corrosión de equipos, la liberación de residuos tóxicos que causan problemas ambientales y a un elevado costo del proceso debido a la posterior purificación de los productos de reacción con el catalizador. En general, las características más importantes por considerar en el desarrollo de nuevos materiales para su aplicación como membranas catalíticas son las siguientes: una concentración media-alta de sitios activos de ácidos fuertes, y la capacidad de regular la hidrofobicidad del material [34]. Los polímeros que contienen grupos sulfónicos son materiales interesantes cuando se comparan con la mayoría de los otros ácidos sólidos, ya que exhiben altas concentraciones de sitios ácidos y la naturaleza de estos sitios tiende a ser uniforme [59], lo que los convierte en materiales potencialmente útiles para ser usados como membranas para diversas aplicaciones, en particular como membranas catalíticas para reacciones de esterificación o transesterificación.

En la literatura existen trabajos relacionados con el desarrollo de membranas catalíticas a partir de polímeros con grupos sulfónicos [11,12,14]; la mayoría reporta que con la reusabilidad de las membranas, se presenta una disminución de la actividad catalítica debido a la pérdida del catalizador incorporado en la matriz polimérica. Previamente el grupo de investigación de materiales para aplicaciones especializadas del Centro de Investigación Científica de Yucatán, reportó la preparación de membranas catalíticas a partir de mezclas poliméricas entrecruzadas de PVA con poli(acrilamida-2-metilpropano ácido sulfónico) (PAMPS), alcanzando conversiones de biodiesel de 94-96% en la transesterificación de aceite de soya [18]. Sin embargo, la estabilidad de las membranas PVA/PAMPS en las condiciones de reacción disminuyó después de su tercer reuso, presentando pérdidas de masa de 7 a 20% y como consecuencia disminución en su actividad catalítica. Por lo que en este trabajo se propone la síntesis de copolímeros funcionalizados de estructura controlada (PAMPS-*b*-PMMA), con diferentes tamaños de bloques, donde la unión de los bloques poliméricos por enlaces covalentes aumentará la estabilidad de las membranas poliméricas en el medio de reacción, incrementando su vida útil y su reutilización en los procesos de esterificación.

HIPÓTESIS

La técnica ATRP usando catalizadores de rutenio permitirá obtener copolímeros en bloques de PAMPS-*b*-PMMA sin la previa protección de los grupos funcionales ácidos del monómero AMPS. Además, será posible controlar el tamaño de los bloques poliméricos, lo que conllevará a la segregación y formación de sistemas heterogéneos para su aplicación como membranas catalíticas en reacciones de esterificación o transesterificación.

OBJETIVOS

Objetivo general

Sintetizar y caracterizar copolímeros sulfonados PAMPS-*b*-PMMA con diferentes tamaños de bloques, mediante la técnica ATRP catalizada por rutenio, preparar membranas y determinar su capacidad de absorción, su capacidad de intercambio iónico, su morfología y evaluar su capacidad catalítica.

Objetivos específicos

- Sintetizar copolímeros en bloque sulfonados de PAMPS-*b*-PMMA con diferentes tamaños de bloques, usando la técnica de polimerización radicalica por transferencia de átomos (ATRP).
- Caracterizar fisicoquímicamente el homopolímero y los copolímeros obtenidos mediante espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR-ATR) resonancia magnética nuclear (¹H-RMN) y cromatografía por permeación en gel (GPC).
- Preparar membranas y analizar la morfología adoptada por los copolímeros dibloques al ser sometidas a tratamientos térmicos y recocido con vapor de disolventes.
- Caracterizar las membranas: capacidad de hinchamiento, capacidad de intercambio iónico (IEC) y su morfología superficial (AFM).
- Evaluar la capacidad catalítica de las membranas en reacciones de esterificación o transesterificación.

CAPÍTULO 2

MATERIALES Y MÉTODOS

La metodología general llevada a cabo para el desarrollo de membranas catalíticas a partir de copolímeros en anfífilos se presenta en la Figura 2.1. Este trabajo de investigación se desarrolló en dos etapas. En la primera etapa se llevó a cabo la síntesis de los copolímeros en bloques de PAMPS-*b*-PMMA mediante la técnica ATRP catalizada por $[\text{Ru}(\text{Phpy})(\text{Phen})(\text{NCMe})_2]\text{PF}_6$. Los copolímeros se caracterizaron por resonancia magnética nuclear de protón (^1H -RMN), espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR) y cromatografía de permeación en gel (GPC). En la segunda etapa se realizó la elaboración de membranas densas por el método de evaporación lenta de disolvente, su autoensamblaje y su caracterización mediante microscopia de fuerza atómica (AFM), capacidad de intercambio iónico (IEC), capacidad de absorción y pérdida de masa, así como la evaluación de su actividad catalítica en una reacción de esterificación para la obtención de acetato de isopropilo.

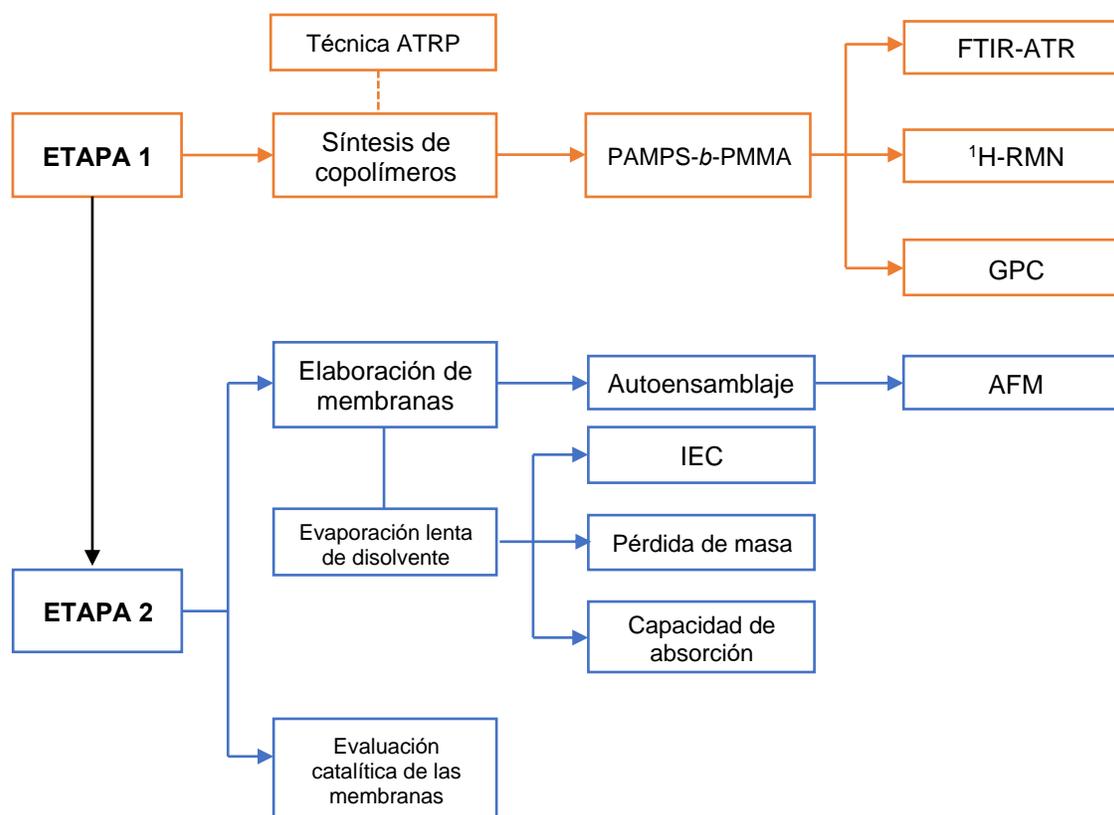


Figura 2.1 Metodología experimental.

2.1 REACTIVOS Y DISOLVENTES

Para la síntesis del catalizador fueron requeridos los siguientes reactivos y disolventes: tricloruro de rutenio (RuCl_3), 1,4-ciclohexadieno y etanol al 98% para la síntesis del dímero de rutenio(II). Para la síntesis de $[\text{Ru}(\text{Phpy})(\text{Phen})(\text{NCMe})_2]\text{PF}_6$, hexafluorofosfato de potasio (KPF_6), 2-fenilpiridina, 1,10-fenantrolina, acetonitrilo anhidro (CH_3CN), diclorometano (CH_2Cl_2) adquiridos de Sigma Aldrich e hidróxido de sodio al 98% (NaOH) adquirido de J.T. Baker.

Los monómeros ácido-2-acrilamida-2-metil-1-propanosulfónico (AMPS) y metacrilato de metilo (MMA), fueron adquiridos en Sigma Aldrich. El monómero MMA fue purificado a través de una columna removedora de inhibidor y fue almacenado en refrigeración hasta su uso. Para el proceso de síntesis se utilizó 2-bromoisobutirato de etilo (EBiB) como iniciador y como disolvente dimetilformamida (DMF) los cuales se obtuvieron comercialmente de Sigma Aldrich. Para la purificación de los copolímeros los reactivos y disolventes utilizados fueron los siguientes: silica gel de 70-230 mallas adquirida de Alfa Aesar, metanol al 99.8% adquirido de J.T. Baker, diclorometano adquirido de Macron, y éter etílico adquirido de CTR Scientific.

2.2 SÍNTESIS DE COPOLÍMEROS EN BLOQUES

2.2.1 Síntesis del catalizador $[\text{Ru}(\text{Phpy})(\text{phen})(\text{NCMe})_2]\text{PF}_6$

El complejo $[\text{Ru}(\text{Phpy})(\text{phen})(\text{NCMe})_2]\text{PF}_6$ se sintetizó de acuerdo a lo reportado en la literatura [60, 61] usando $[\text{Ru}(\text{Phpy})(\text{MeCN})_4]\text{PF}_6$ como precursor. Para la síntesis del precursor es necesaria la obtención del dímero $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{RuCl}_2]_2$. La síntesis del dímero se realizó de acuerdo a lo reportado [62], a partir de tricloruro de rutenio (RuCl_3) y 1,4-ciclohexadieno en etanol como disolvente. La síntesis del precursor $[\text{Ru}(\text{Phpy})(\text{MeCN})_4]\text{PF}_6$ se realizó de acuerdo a lo descrito en la literatura [63].

Para la obtención de $[\text{Ru}(\text{Phpy})(\text{phen})(\text{NCMe})_2]\text{PF}_6$, en un matraz de Schlenk previamente desgasificado por triplicado se colocaron 0.4 g (0.71 mmol) de $[\text{Ru}(\text{Phpy})(\text{MeCN})_4]\text{PF}_6$, 0.128 g (0.71 mmol) de 1,10-fenantrolina (phen) y 30 ml de acetonitrilo anhidro. La mezcla se dejó reaccionar con agitación por 19 h a temperatura ambiente. Al término de la reacción el disolvente se evaporó a presión reducida y el producto se purificó en una columna empacada de alúmina usando diclorometano/acetonitrilo (95/5% v/v) como eluyente. La fracción café oscura se colectó y evaporó a sequedad. El sólido obtenido se lavó con éter etílico y se secó a vacío.

2.2.2 Síntesis de copolímeros

La copolimerización se llevó a cabo en una solución homogénea de dimetilformamida (DMF) usando la técnica de Schlenk bajo una atmósfera inerte de nitrógeno. Los copolímeros en bloques de (PAMPS-*b*-PMMA) se sintetizaron siguiendo la metodología de adición secuencial del segundo monómero [64, 65].

2.2.2.1 Síntesis del copolímero (PAMPS-*b*-PMMA)

En primer lugar, el disolvente dimetilformamida (DMF) fue burbujado con nitrógeno (N₂) durante 20 min para eliminar las moléculas de oxígeno presentes en el mismo. En un matraz de Schlenk de 25 ml equipado con una barra magnética se agregó el monómero sólido AMPS y el catalizador, el sistema fue desgasificado mediante tres ciclos de vacío-nitrógeno. Posteriormente se agregó el disolvente (DMF) y se dejó en agitación durante 20 min hasta que la mezcla estuviera completamente homogénea. El sistema fue desgasificado mediante tres ciclos de congelamiento-vacío-nitrógeno para después ser agregado el iniciador EBiB. La mezcla se dejó reaccionar en un baño de aceite a 80 °C en un tiempo de 16 h, en la Figura 2.2 se muestra el esquema reacción de la síntesis del macroiniciador PAMPS. Se tomaron muestras del matraz de Schlenk usando una jeringa desgasificada para la determinación de la conversión del macroiniciador. Las relaciones molares de [AMPS]:[Catalizador]:[EBiB] utilizadas para la síntesis del macroiniciador fueron de 200:1:1, 100:1:1 y 78 % (p/v) de monómero/disolvente, las cantidades usadas en la síntesis se presentan en la Tabla 2.1.

Tabla 2.1 Cantidades empleadas para la síntesis del macroiniciador PAMPS.

REACTIVOS	CANTIDAD (mmoles)	
	100:1:1	200:1:1
AMPS	1.886	3.773
Catalizador	0.188	0.188
EBiB	0.188	0.188
DMF	6.455	12.91

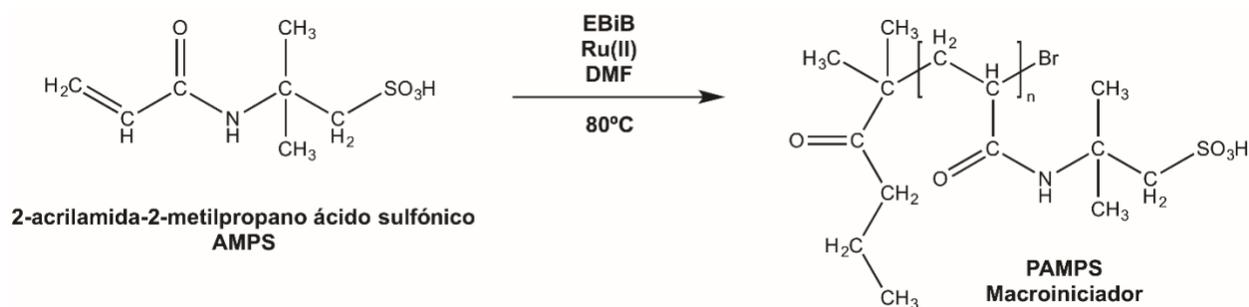


Figura 2.2 Síntesis del macroiniciador PAMPS.

Una vez obtenido el macroiniciador, se añadió el MMA, en la Figura 2.3 se muestra el esquema de reacción para la síntesis del copolímero. El disolvente utilizado (DMF) y el comonómero (MMA) previamente purificado fueron burbujeados durante 20 y 15 min con nitrógeno gaseoso. Posteriormente se agregó el disolvente (DMF) mientras la mezcla se encontraba en agitación para después ser agregado el comonómero (MMA). La mezcla se dejó reaccionar en un baño de aceite a 80 °C durante 9 h. Las relaciones molares usadas de [AMPS]:[MMA] se presentan en la Tabla 2.2.

Tabla 2.2 Cantidades empleadas para la síntesis del copolímero (PAMPS-*b*-PMMA).

Relación molar [AMPS]:[MMA]	CANTIDAD (MMA)			
	200:1:1		100:1:1	
	mmol	mL	mmol	mL
1:2.5	9.43	1	4.71	0.5
1:1.5	5.66	0.6	-	-
1:1	3.77	0.4	1.88	0.2

Para su purificación el polímero obtenido fue diluido en metanol y precipitado en éter etílico. Posteriormente el polímero fue diluido en diclorometano y fue purificado a través de una columna de silica gel para eliminar los residuos de catalizador y monómero, el disolvente fue evaporado y finalmente, el polímero fue colocado nuevamente en una estufa a vacío a 80 °C durante 24 h.

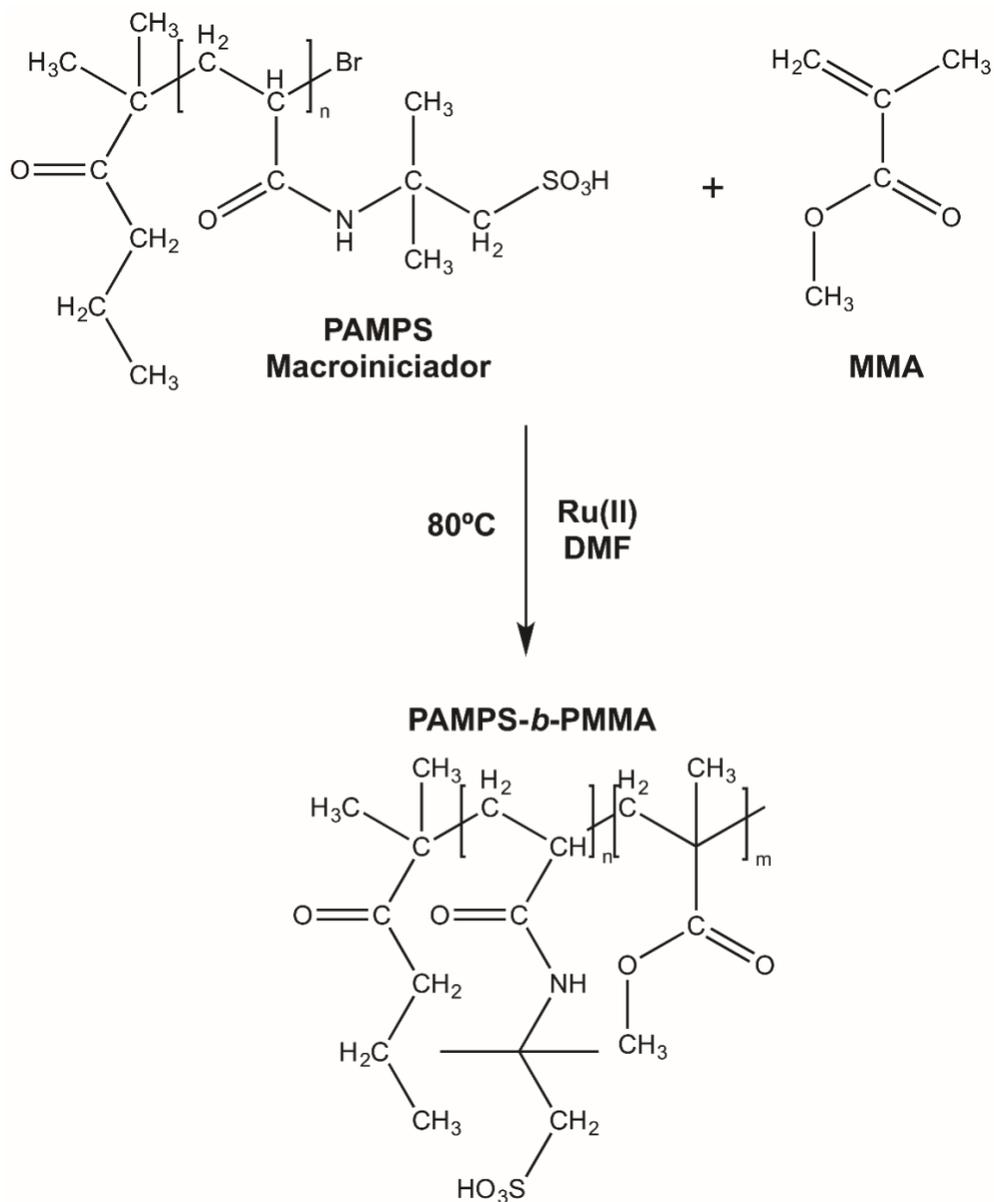


Figura 2.3 Síntesis de PAMPS-*b*-PMMA vía ATRP.

2.2.3 Caracterización de copolímeros

2.2.3.1 Espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR)

Mediante esta técnica de caracterización se determinaron los grupos funcionales característicos presentes en el copolímero sintetizado. Si bien esta técnica no nos proporciona información cuantitativa sobre su estructura, nos permitirá conocer la naturaleza química del material como una primera aproximación.

Los espectros FTIR de las películas se registraron en el rango de 4000 a 650 cm^{-1} en modo ATR. Se utilizó un espectrofotómetro de infrarrojo con transformada de Fourier modelo NICOLET 8700 marca Thermo Scientific.

2.2.3.2 Resonancia magnética nuclear de protón (^1H -RMN)

Los copolímeros sintetizados fueron caracterizados estructuralmente por resonancia magnética nuclear de protón (^1H -RMN). Para este análisis los copolímeros obtenidos (PAMPS-*b*-PMMA) fueron disueltos en Metanol- d_4 . Las caracterizaciones se realizaron en la Facultad de Química de la Universidad Autónoma de Yucatán (UADY) usando un espectrómetro marca Bruker modelo Avance de 400 MHz y en el Laboratorio Nacional de Nano y Biomateriales (LANNBIO) del CINVESTAV unidad Mérida, usando un espectrómetro Varian-600.

2.2.3.3 Cromatografía de permeación en gel (GPC) y análisis termogravimétrico (TGA)

Los pesos moleculares y la dispersidad fueron determinados por cromatografía de permeación en gel (GPC) en un equipo Agilent HPLC 1100 equipado con un detector de índice de refracción (IR) usando dos columnas Zorbax PSM 60-S y PSM 1000-S. Se usó como fase móvil N,N-dimetilformamida (DMF) con 0.05% de bromuro de litio (LiBr) a una velocidad de flujo de 0.70 mL/min a 30 °C. Se usaron estándares de PMMA para obtener la curva de calibración. El análisis térmico se realizó en una balanza termogravimétrica (Perkin Elmer TGA-7) bajo atmósfera de nitrógeno a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min entre 50 y 600 °C.

2.3 ELABORACIÓN DE MEMBRANAS

Las membranas se elaboraron por el método conocido como evaporación lenta de disolvente [18], [66, 67]. Se preparó una solución polimérica al 6% (peso/volumen), para ello un total de 410 mg del copolímero fue disuelto en 6.8 mL de metanol a temperatura ambiente por 5 h en agitación hasta que una solución homogénea y viscosa fue obtenida. La solución se filtró y vertió con ayuda de una jeringa a un molde circular de aluminio colocado sobre una placa de calentamiento. Posteriormente se colocó un embudo por encima del molde con la finalidad de evitar alteraciones externas que afecten la formación de la membrana como impurezas o cambios bruscos de temperatura y humedad. El disolvente se evaporó a 30 °C por 24 h y las membranas obtenidas se secaron a 80 °C y vacío durante 24 h para eliminar el disolvente residual. El espesor de las membranas se mantuvo en un intervalo de 80-100 μm y fue determinado con un micrómetro digital Mitutoyo.

2.3.1 Capacidad de intercambio iónico (IEC)

La capacidad de intercambio iónico (conocido como IEC por sus siglas en inglés Ionic Exchange Capacity, mmol g^{-1}) indica el número de equivalentes de iones $[\text{H}^+]$ de los grupos sulfónicos por gramo de membrana y se cuantificó mediante una titulación ácido-base. Se preparó una solución de NaOH al 0.1 M y se estandarizó con biftalato de potasio (KHP). Se sumergieron muestras de membranas con un peso de 100 mg en 5 ml de la solución de NaOH al 0.1 M durante 24 h a temperatura ambiente. Posteriormente se retiraron las membranas y a la solución se agregaron 3 gotas de fenolftaleína, para después ser titulada con una solución de HCl 0.02 M, se tomaron lecturas de pH con el potenciómetro hasta alcanzar el equilibrio [52].

El valor (IEC mmol g^{-1}) de las membranas fue calculado por la siguiente ecuación:

$$IEC (\text{mmol g}^{-1}) = \frac{(V_{\text{NaOH}})(C_{\text{NaOH}}) - (V_{\text{HCl}})(C_{\text{HCl}})}{M_{\text{seca}}} \quad (1)$$

Donde:

$V_{\text{NaOH}} / V_{\text{HCl}}$: Volumen consumido de NaOH y HCl durante la titulación

$C_{\text{NaOH}} / C_{\text{HCl}}$: Concentración molar de la solución de NaOH y HCl

M_{seca} : Masa de la muestra de la membrana seca

2.3.2 Capacidad de absorción (Q) y pérdida de masa (WL)

La capacidad de absorción y pérdida de masa de las membranas se determinó por gravimetría, se sumergieron piezas secas de membrana en agua, aceite, y 2-propanol a 60 °C. Después de alcanzado el equilibrio, se eliminó el exceso de disolvente con papel filtro de la superficie de la membrana antes del pesarse [18]. La capacidad de absorción (Q) y la pérdida de masa (WL) fueron calculadas mediante las siguientes ecuaciones:

$$Q = \frac{m - m_0}{m_0} \times 100 \quad (2)$$

$$WL = \frac{m_0 - m_s}{m_0} \times 100 \quad (3)$$

Donde:

m : Masa de la muestra hinchada

m_0 : Masa inicial de la muestra

m_s : Masa de la muestra seca después del hinchamiento

2.3.3 Autoensambaje de copolímeros PAMPS-*b*-PMMA

Las películas delgadas de copolímeros en bloques PAMPS-*b*-PMMA con mayor porcentaje de PAMPS fueron autoensambladas por dos metodologías: 1) recocido térmico y 2) mediante recocido por vapor de disolvente (conocido como SVA por sus siglas en inglés Solvent Vapour Annealing).

2.3.3.1 Autoensamblaje mediante recocido térmico

Las películas de copolímeros PAMPS-*b*-PMMA 1:1 fueron preparadas de una solución al 5% en peso en MeOH. Para el análisis de la microestructura, fueron depositadas alícuotas de la disolución en obleas de silicio N-type Si (100). Previamente las obleas fueron cortadas en cuadros de 8 mm y fueron limpiadas en un baño ultrasónico de metanol por 10 min, fueron enjuagadas con acetona y etanol para después ser secadas con nitrógeno gaseoso. Posteriormente las obleas de silicio se sumergieron en una solución de 30% amoníaco, 30% de agua oxigenada y agua grado HPLC en proporción de 1:1:5 a 85 °C durante 20 min. Finalmente las obleas fueron enjuagadas con agua y secadas bajo un flujo de nitrógeno gaseoso [68].

La evaporación del disolvente se llevó a cabo al aire durante 1 hora. Las películas fueron colocadas en una caja Petri y sometidos a recocido térmico a temperaturas de 100 °C y 120 °C en vacío durante 72 h, posteriormente las muestras fueron enfriadas a vacío durante 24 h.

2.3.3.2 Autoensamblaje mediante recocido por vapor de disolvente (SVA) en un reactor de microondas

Se preparó una solución al 5% en peso de metanol del copolímero PAMPS-*b*-PMMA 1:1, la solución fue filtrada y se agregó una alícuota sobre un sustrato de silicio N-type Si (100) adquiridas en Sigma Aldrich, y sobre un sustrato de vidrio, los sustratos fueron cortados previamente en cuadros de 8 mm.

Para eliminar cualquier impureza que se encuentre en el sustrato y que impida el autoensamblaje, las obleas de silicio fueron limpiadas en un baño ultrasónico de metanol por 10 min, fueron

enjuagadas con acetona y etanol para después ser secadas con nitrógeno gaseoso. Posteriormente las obleas de silicio se sumergieron en una solución caliente de 30% amoníaco, 30% de agua oxigenada y agua grado HPLC en proporción de 1:1:5 a 85 °C durante 20 min, las obleas fueron enjuagadas luego con agua y secadas bajo un flujo de nitrógeno gaseoso [68]. Los sustratos de vidrio fueron enjuagados con metanol en un baño ultrasónico y posteriormente en agua HPLC durante 10 min para después ser secados con nitrógeno gaseoso.

Las muestras fueron pegadas en un soporte de vidrio con silicona para alta temperatura, después se colocaron dentro de un vial para microondas con ayuda de una pinza. Los copolímeros fueron sometidos a recocido por vapor de tres disolventes diferentes los cuales fueron tetrahidrofurano, tolueno y metanol. Las muestras preparadas en el sustrato de vidrio solo fueron evaluadas para el disolvente tetrahidrofurano. Se agregó 1 ml del disolvente a evaluar en el vial para microondas. Las muestras fueron irradiadas con una potencia de 8 watts durante 180 segundos (3 min) en un reactor de síntesis de microondas marca Anton Paar modelo Monowave 400, las temperaturas experimentales fueron, 100 °C y 120 °C. Se debe considerar que fueron sometidas a 180 segundos efectivos al alcanzar la temperatura deseada, anteriormente se tuvo una rampa de calentamiento aproximadamente de 60 segundos y un tiempo de 30 a 90 segundos de enfriamiento.

2.3.4 Microscopia de fuerza atómica (AFM)

El análisis por microscopía de fuerza atómica (AFM por sus siglas en inglés) se realizó en modo tapping en un equipo marca Bruker modelo multimode 8. Las imágenes obtenidas generan un mapa topográfico de la superficie de las membranas que permite determinar los dominios diferenciados en la superficie.

2.4 Reacción de esterificación de ácido acético

La cinética de la reacción de esterificación se llevó a cabo en viales de 12 mL con tapón de rosca, en donde el número de viales fue igual al número de muestreos y puntos en la cinética de reacción. Se empleó un baño de aceite mineral, para controlar la temperatura de reacción. La membrana catalítica fue cortada en piezas pequeñas de aproximadamente 1.5 mm x 1.5 mm, para tener un mayor contacto con los reactivos. Las condiciones de reacción fueron las siguientes: relación volumen [ácido acético]:[2-propanol] 1:9 y 1:18, temperatura de reacción 60°C y cantidad de membrana catalítica 4% (p/v) con respecto al ácido acético empleado. La membrana catalítica se dejó hinchar en 2-propanol durante 24 h a la temperatura de reacción (60 °C). Posteriormente

se agregó el ácido acético y se llevó a cabo la reacción por 29 h. Para el seguimiento de la conversión se tomaron muestras a diferentes tiempos de reacción y se titularon con una disolución de NaOH 1M previamente estandarizada con con biftalato de potasio (KHP), usando fenolftaleína como indicador.

CAPÍTULO 3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 SÍNTESIS DEL CATALIZADOR

Como primera actividad fue importante asegurarnos de la obtención exitosa del complejo y que estuviera completamente puro. Por lo tanto, se realizó la caracterización del catalizador $[\text{Ru}(\text{Phpy})(\text{Phen})(\text{NCMe})_2]\text{PF}_6$ por ^1H -RMN previo a su utilización para corroborar su correcta síntesis. En la Figura 3.1 se muestra el espectro obtenido y los desplazamientos de cada una de las señales de los protones del catalizador, las cuales coinciden con lo reportado en la literatura [60]. Las señales correspondientes a los protones aromáticos de los ligantes fenilpiridina (PhpyH) y fenantrolina (Phen) se observan entre 6.5 y 9.0 ppm y los protones correspondientes a los ligantes acetonitrilos (NCMe) a 2.304 ppm (señal a''') a 2.077 ppm (señal b'''), lo cual confirma la síntesis exitosa del complejo saturado a 18 electrones, enlazado con los ligandos mencionados.

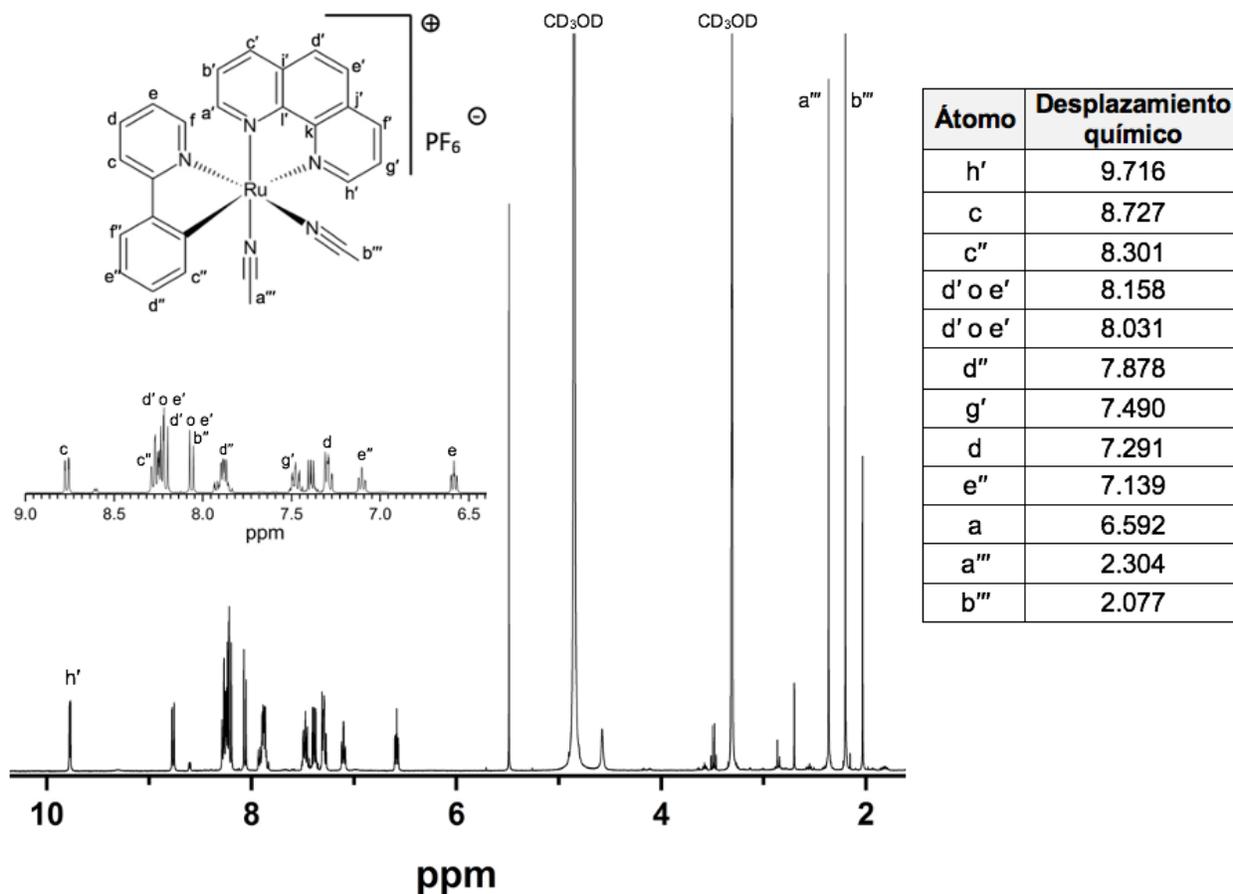


Figura 3.1 Espectro de ^1H -RMN $[\text{CD}_3\text{OD}]$ del catalizador $[\text{Ru}(\text{Phpy})(\text{Phen})(\text{NCMe})_2]\text{PF}_6$.

3.2 SÍNTESIS DE COPOLÍMEROS

La síntesis de copolímeros anfifílicos puede ser complicada, en especial cuando el bloque hidrofílico presenta carga iónica, primero por la incompatibilidad de cada segmento o bloque polimérico y segundo por la dificultad para encontrar un disolvente en común para ambos bloques. Como primer bloque fue sintetizado el PAMPS, polímero de naturaleza hidrofílica, que contiene los grupos sulfónicos ácidos de interés para el proceso catalítico, y como segundo bloque el PMMA el cual es un polímero de naturaleza hidrofóbica. Adicionalmente, considerando que los monómeros más activos (metacrilatos) son polimerizados antes que los menos reactivos (acrilamidas) [69], se intentó obtener los copolímeros a partir de un macroiniciador de PMMA previamente aislado, sin embargo, la copolimerización no procedió, debido a problemas de solubilidad del sistema y a separación de fases.

3.2.1 Análisis espectroscópico (FTIR)

La presencia de los grupos funcionales en cada uno de los bloques que conforman el copolímero fue identificada por FTIR en modo ATR (Figura 3.2). Se observan bandas de absorción para el PMMA en 2993 cm^{-1} y 2949 cm^{-1} que corresponden a los estiramientos (C-H) pertenecientes a los grupos metilo. La banda en 1725 cm^{-1} corresponde al grupo carbonilo (C=O), la banda en 1434 cm^{-1} se atribuye al grupo metileno (CH_2) y a 1143 cm^{-1} a (C-O). Para el PAMPS se observa una banda en 1036 cm^{-1} que corresponde al grupo (S=O), para los estiramientos del grupo (N-H) corresponde la banda en 1550 cm^{-1} y la banda en 1664 cm^{-1} para (C=O). Con respecto al espectro del copolímero PAMPS-*b*-PMMA, este presentó las bandas características del PAMPS, por ejemplo, la banda situada en 1036 cm^{-1} corresponde al grupo (S=O) de la unidad de PAMPS y para el grupo (N-H) a la banda en 1550 cm^{-1} , además de las bandas correspondientes al PMMA mencionados anteriormente, en particular el enlace (O- CH_3) a 987 cm^{-1} que no está presente en el bloque PAMPS. Cabe mencionar que no se observa la banda correspondiente al doble enlace de los monómeros vinílicos alrededor de 1600 cm^{-1} , lo cual indica la ausencia de monómero residual, por lo tanto, su correcta purificación. Con el resultado de FTIR se demuestra que la presencia de ambos polímeros. Sin embargo, no comprueban la presencia de su composición en bloques. Por lo tanto, fue necesario analizar los copolímeros por ^1H -RMN.

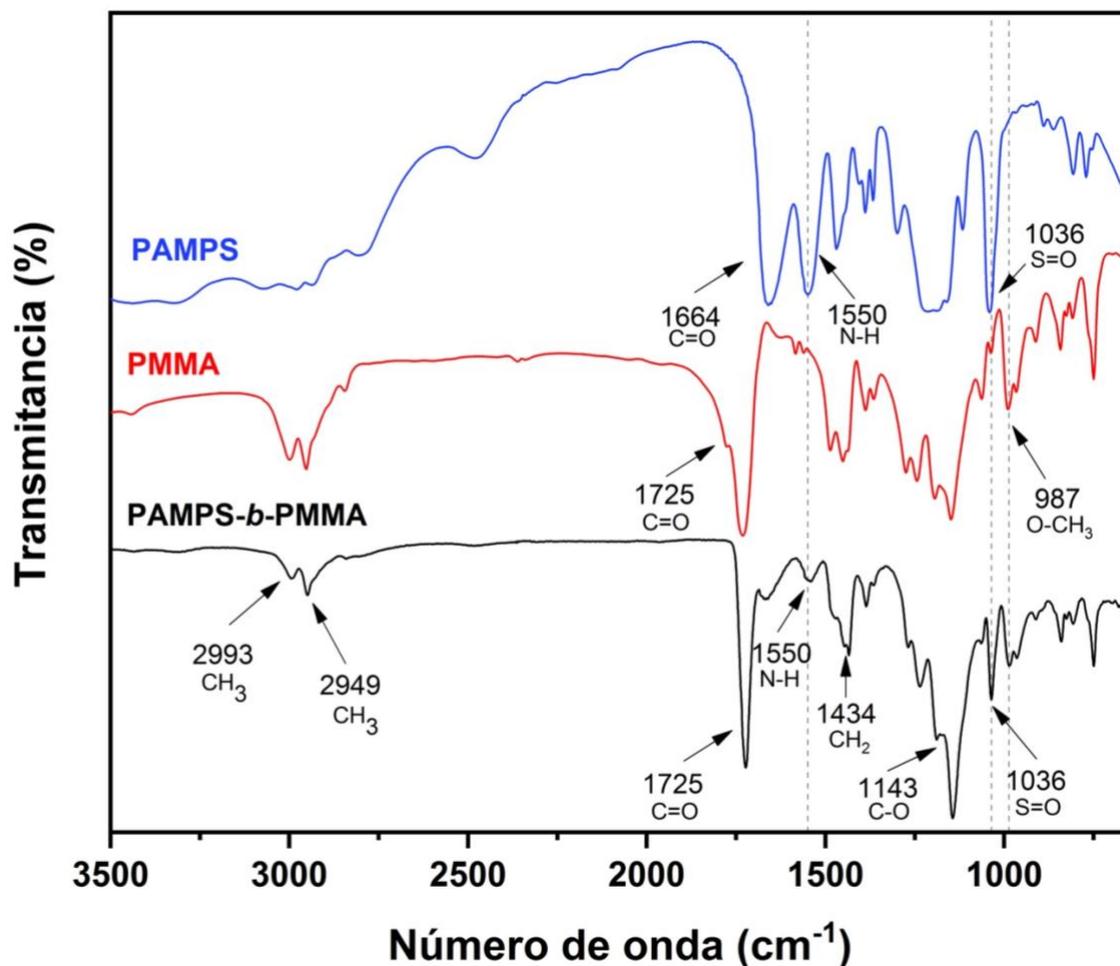


Figura 3.2 Espectro FTIR los polímeros PAMPS, PMMA y del copolímero PAMPS-*b*-PMMA.

3.2.2 Síntesis y caracterización por resonancia magnética nuclear (¹H-RMN)

El espectro de ¹H-RMN en D₂O del macroiniciador presenta señales características del monómero AMPS y el polímero PAMPS, como se muestra en la Figura 3.3, lo cual indica que la conversión de PAMPS no es completa. Para PAMPS las señal en $\delta=2.09$ corresponde a los protones del grupo CH (bp), la señal en $\delta=3.44$ ppm (d) correspondiente a los protones CH₂ adyacentes al grupo -SO₃H en el monómero y polímero así como las señales entre $\delta=1.47$ y 1.56 ppm correspondiente a los protones del grupo CH₂ de la cadena principal del PAMPS (ap) y los protones del grupo CH₃ presentes tanto en el monómero como en el polímero (c), asimismo, es posible observar otras señales correspondientes al monómero residual AMPS, en particular las señales de los protones adyacentes al doble enlace en $\delta=6.13$ a 6.28 ppm y 5.70 ppm (señales a, b).

La conversión de monómero fue calculada de acuerdo a lo reportado en la literatura mediante la ecuación 4 [70]:

$$\Pi = 1 - \frac{A}{A_4} \quad \text{o} \quad \Pi = (1 - A) * 100 \quad (4)$$

Donde:

Π = Conversión de monómero en un tiempo específico

A_4 = Área de la señal en 3.44 ppm (d) correspondiente a los protones CH₂ adyacentes al grupo -SO₃H en el monómero y polímero (esta señal se seleccionó como referencia $A_4 = 1$)

A = Área de la señal entre 6.13 a 6.28 ppm (a) correspondientes a los protones CH₂ adyacentes al doble enlace en el monómero

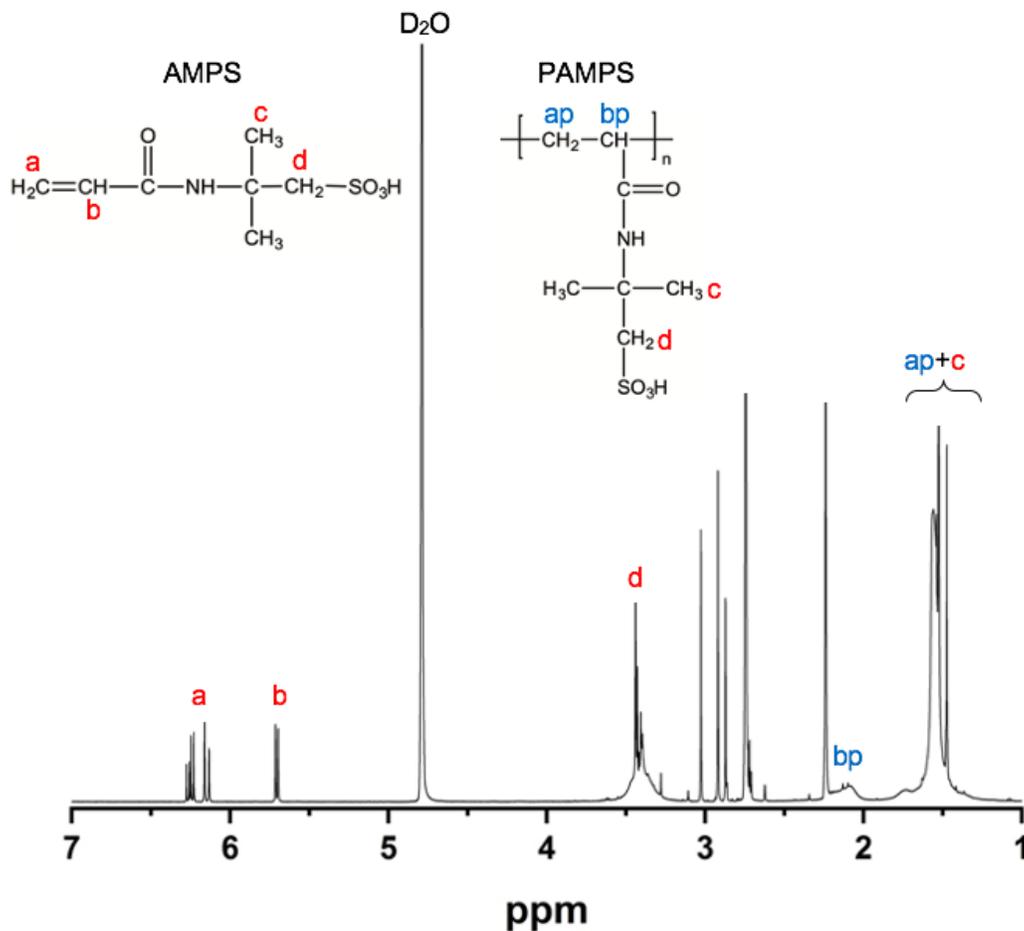


Figura 3.3 Espectro de ¹H-RMN [D₂O] del macroiniciador PAMPS.

La conversión de monómero calculada en un tiempo de reacción de 16 h corresponde al 77%, este porcentaje asegura que la fracción de cadenas muertas sea baja, es decir que se tengan grupos bromo en uno de los extremos de las cadenas del macroiniciador PAMPS. El método de síntesis empleado de adición secuencial, requiere que la conversión del macroiniciador no sea llevada a conversiones mayores al 90%, ya que puede generar pérdida de cadenas reaccionantes debido a terminaciones bimoleculares, lo que conlleva a una disminución de la capacidad de propagación cuando el monómero metacrilato de metilo sea adicionado [50].

La síntesis del copolímero PAMPS-*b*-PMMA se realizó de forma controlada sin procedimientos de protección y desprotección del monómero AMPS y su estructura química fue confirmada por ^1H -RMN en metanol deuterado. En la Figura 3.4 se observan las señales características de cada uno de los bloques que conforman el copolímero. Las señales en desplazamientos químicos $\delta = 1.9$ y $\delta = 1.6$ ppm (a, b), son atribuidos al grupo metileno y metino de la cadena principal correspondientes al bloque de PAMPS. La señal $\delta = 1.5$ ppm (c) corresponde al grupo metilo y en $\delta = 3.08$ (d) a los dos protones del grupo metileno unido al grupo sulfónico. Para el bloque PMMA, la señal en $\delta = 3.65$ ppm (g), corresponde a los metilos del grupo éster, el desplazamiento en $\delta = 1.8$ ppm (e) se atribuye a los dos protones del grupo metino y las dos señales en $\delta = 0.8$ y 1.2 ppm (f) son asignadas al grupo metilo de la cadena principal. La señal del disolvente metanol- d_4 se observa en $\delta = 3.31$ ppm.

Por lo tanto, ^1H -RMN confirma que la síntesis de PAMPS-*b*-PMMA fue exitosamente llevada a cabo por la adición secuencial del comonómero al macroiniciador PAMPS. Esto puede ser atribuido a que los grupos polares ($-\text{SO}_3\text{H}$) de AMPS actúan como aceleradores en el sistema, incrementando la reactividad del monómero AMPS en comparación con el MMA [71]. El efecto de la aceleración en ATRP por la presencia de grupos polares (provenientes de aditivos polares, disolventes o monómeros con sustituyentes polares) en sistemas usando catalizadores de Cu ha sido atribuido al incremento en la polaridad del medio de reacción y a la generación de especies catalíticas más activas. Sin embargo, en este trabajo no encontramos evidencias de alguna interacción del AMPS con el catalizador de rutenio.

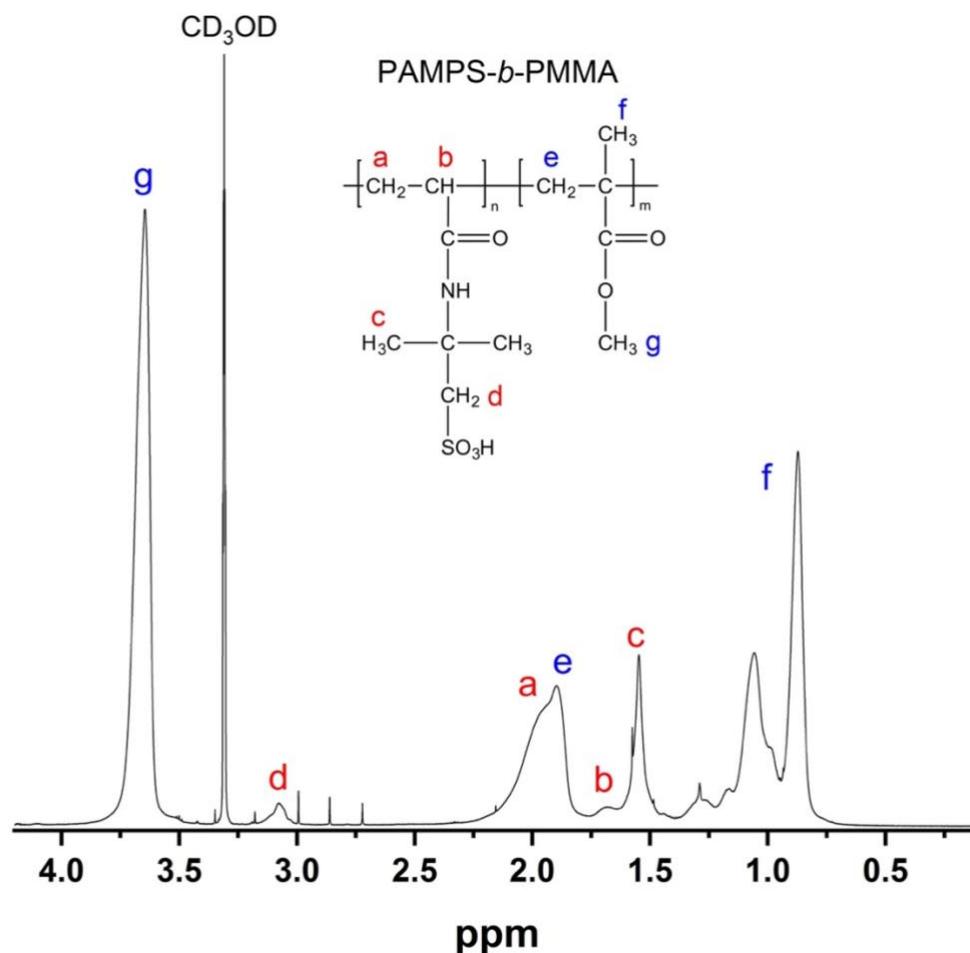


Figura 3.4 Espectro de ¹H-RMN [CD₃OD] del copolímero PAMPS-*b*-PMMA.

Otro punto importante que se consideró en la síntesis de los copolímeros fue la composición molar de cada bloque polimérico. Los estudios preliminares, indicaron que a determinadas concentraciones de AMPS o MMA se produce separación de fases. Con el aumento de la concentración de los grupos ácidos sulfónicos en membranas no solo se aumenta la actividad catalítica, también se producen agrupaciones de agua, lo que puede delimitar el control en las propiedades de transporte debido a una excesiva hidratación, por lo que es muy importante controlar el dominio hidrofílico en este caso el polímero PAMPS, el cual facilita el transporte de agua y alcohol, y el dominio hidrofóbico el PMMA, que previene el excesivo hinchamiento de la membrana [72]. Por lo tanto, se eligieron las composiciones tomando en cuenta las características que deben cumplir como membranas catalíticas y las adecuadas para que se no se lleve a cabo esta separación [73].

3.2.2.1 Síntesis de copolímeros en bloques a diferentes concentraciones molares

En la Figura 3.5 se presentan los espectros de ^1H -RMN en CD_3OD obtenidos para cada uno de los copolímeros sintetizados a partir de macroiniciador obtenido con una relación molar 200:1:1 [AMPS]:[Catalizador]:[EBiB], considerando las condiciones reportadas en la literatura para la síntesis de este polímero. Para el caso de la copolimerización se eligieron 3 diferentes relaciones molares 1:25, 1.1.5, 1:1 de [AMPS]:[MMA], esto con la finalidad de variar el tamaño del bloque de PMMA.

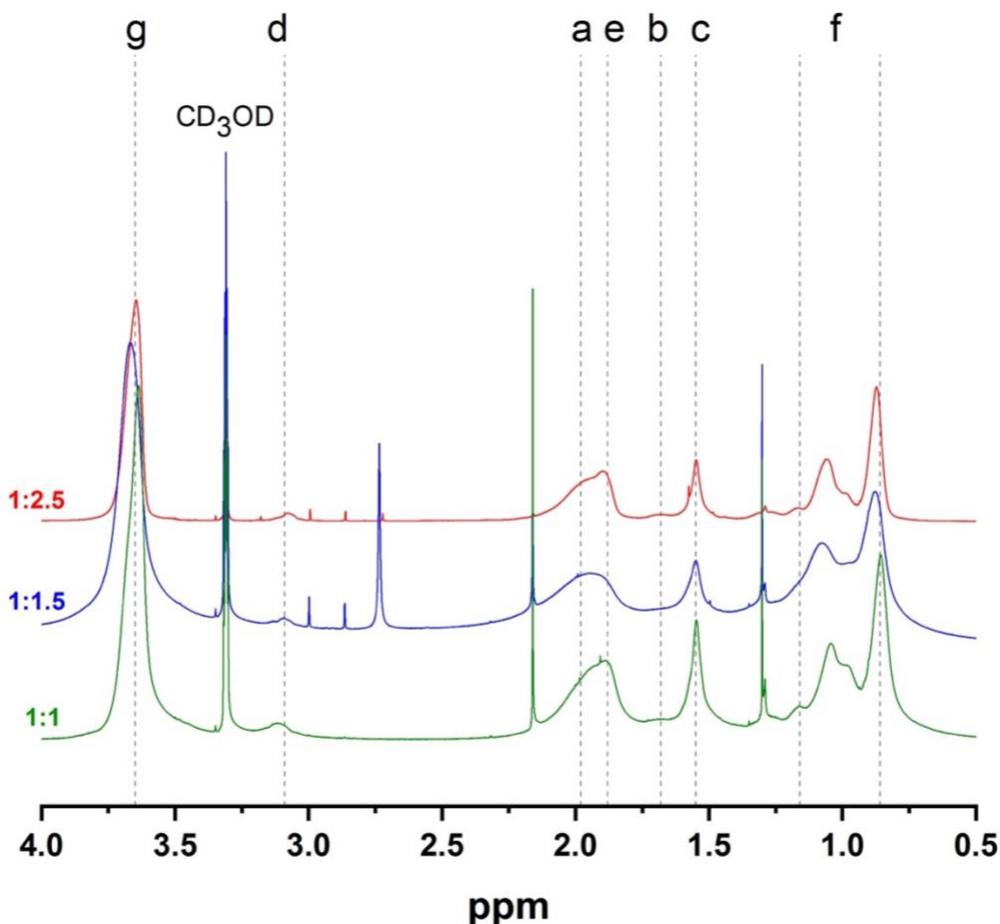


Figura 3.5 Espectro de ^1H -RMN [CD_3OD] del copolímero PAMPS-*b*-PMMA [AMPS]:[Catalizador]:[EBiB]= 200:1:1; [AMPS]:[MMA]= 1:2.5♦, 1:1.5♦, 1:1♦.

La composición molar de PAMPS fue calculada por ^1H -RMN mediante la fórmula 5 que considera los valores integración de señales específicas de cada uno de los bloques. Los valores fueron obtenidos integrando la señal de los protones del grupo metileno unido al grupo sulfónico del PAMPS a 3.08 ppm (d) entre la suma de las integrales del mismo y los protones del metil éster del PMMA a 3.65 ppm (g).

$$CM_{PAMPS} = \frac{3 \int d}{3 \int d + 2 \int g} \times 100 \quad (5)$$

En la Figura 3.5 se observa que la señal situada en 3.08 ppm (d) que corresponde a los dos protones del grupo metileno unido al grupo sulfónico aumenta conforme se ve reducida la concentración molar de MMA. Mediante la cuantificación de la composición molar para cada uno de los polímeros es posible apreciar esta relación, estos datos son presentados en la Tabla 3.1. La composición molar más elevada con respecto a PAMPS lo presenta el copolímero con una relación molar de [AMPS]:[MMA]= 1:1.

Tabla 3.1 Composición molar con respecto a PAMPS de los copolímeros PAMPS-*b*-PMMA a una relación molar de [AMPS]:[Catalizador]:[EBiB]=200:1:1.

RELACIÓN MOLAR		Composición molar Teórica (% PAMPS)	Composición molar Experimental (% PAMPS)
[AMPS]:[Cat]:[EBiB]	[AMPS]:[MMA]		
200:1:1	1:2.5	28	6.9
	1:1.5	40	9.5
	1:1	50	11.9

Los porcentajes de composición de PAMPS en el copolímero no coincidieron con los teóricos estimados con respecto a la relación molar AMPS:MMA. Se esperaban composiciones entre 20% y 50% mol de PAMPS y se obtuvieron valores entre 6% y 12% (ver Tabla 3.1). Si bien mediante los espectros de ¹H-RMN se elucidó el copolímero, fue necesario determinar la secuencia estructural del polímero obtenido en la segunda etapa, ya que se estaban presentes tanto monómero AMPS residual como monómero de MMA. Aunque no se conocen las razones de reactividad de este copolímero en particular, se ha reportado la secuencia de polimerización en ATRP en donde los monómeros más activos (metacrilatos) son polimerizados antes que los menos reactivos (acrilamidas) [69]. Sin embargo, en la literatura ya se han sintetizado copolímeros hidrófilos de estructura similar al AMPS (el estireno se ácido sulfónico) con MMA [74], en donde se reporta que la polimerización procede usando el bloque hidrófilo como macroiniciador, debido a que es más fácil encontrar un disolvente común para un macroiniciador hidrófilo y un monómero hidrófobo que viceversa [75].

En la Figura 3.6 se muestran los perfiles cromatográficos del macroiniciador PAMPS, obtenido mediante ATRP con una relación molar en su síntesis de 200:1:1 [AMPS]:[Catalizador]:[EBiB] y el copolímero final PAMPS-*b*-PMMA, con diferentes relaciones molares de [AMPS]:[MMA]; Se observa, que en todos los casos tanto las curvas de los macroiniciadores PAMPS y de los copolímeros PAMPS-*b*-PMMA son unimodales, lo que indica la existencia de un único mecanismo de polimerización. También se observa un desplazamiento de las curvas de los copolímeros hacia tiempos menores de elución, lo que demuestra un incremento de la masa molecular de copolímero con respecto al macroiniciador, ya que las cadenas con mayor peso molecular tardan menos en eluir (Tabla 3.3).

Por otra parte, el aumento en la dispersidad (\bar{D}) puede ser atribuido a que la iniciación de la polimerización de MMA por el macroiniciador PAMPS no fue completa. Sin embargo, no se observa alguna curvatura hacia pesos moleculares bajos en los cromatogramas de los copolímeros. Si bien los copolímeros sintetizados con una relación molar de [AMPS]:[Catalizador]:[EBiB] = 200:1:1 con diferentes relaciones molares de [AMPS]:[MMA] mostraron un incremento en la masa molecular al ser agregado el comonomero MMA, los porcentajes de composición de los bloques poliméricos calculados por $^1\text{H-RMN}$ no coincidieron con los teóricos estimados, con lo que se puede deducir que la mayor parte de las cadenas no fueron extendidas exitosamente al agregar el comonomero, esto debido posiblemente a que algunas cadenas experimentan reacciones de terminación, lo que impide que continúen reaccionando. Se ha reportado en la literatura que las reacciones de terminación y otras reacciones secundarias se vuelven más prominentes a mayor masa molecular, debido a que el extremo funcional se encuentra atrapado entre las cadenas, lo que impide su migración hacia ciclos de activación y desactivación [76]. La alta masa molecular del macroiniciador la cual se encuentra entre 40,000 y 70,000 g mol^{-1} , podría indicar el difícil acceso a los grupos funcionales terminales lo que impide su crecimiento.

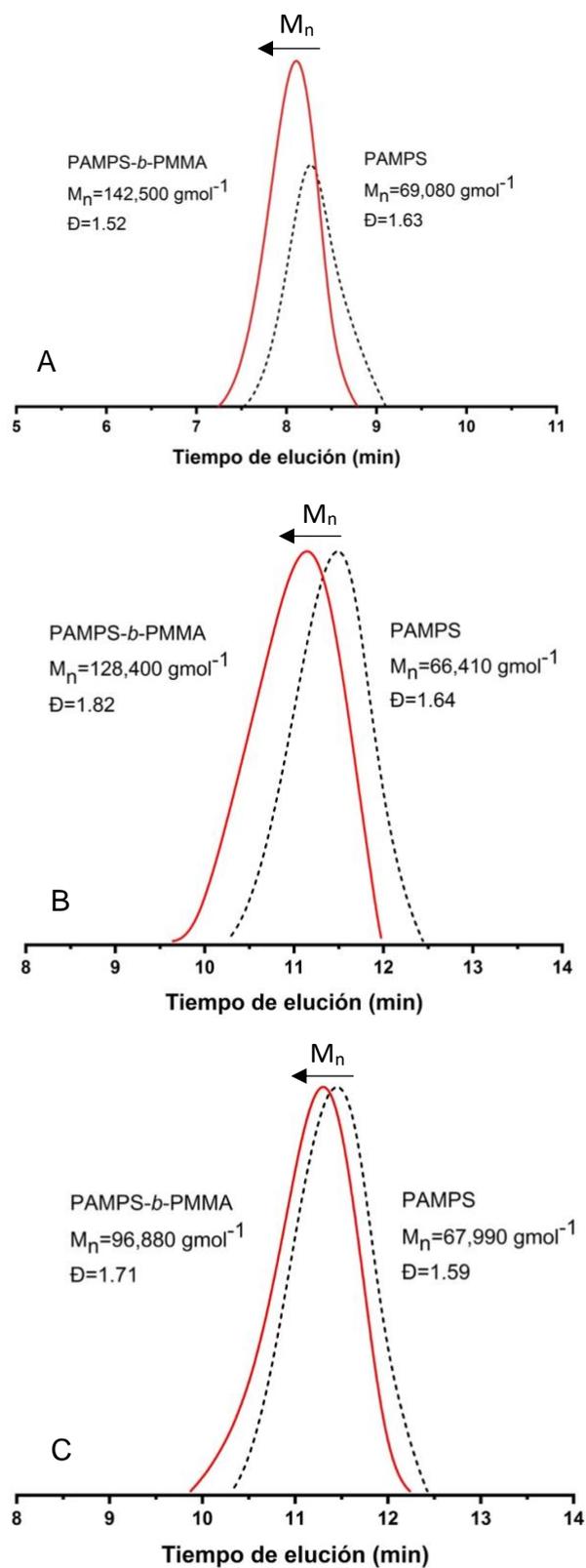


Figura 3.6 Cromatograma de GPC en DMF del macroiniciador PAMPS y el copolímero PAMPS-*b*-PMMA con diferentes relaciones molares de [AMPS]:[MMA]. A = 1 :2.5, B = 1:1.5, C = 1.1.

Como consecuencia se disminuyó la concentración molar de [AMPS]:[Catalizador]:[EBiB] de 200:1:1 a 100:1:1 para la síntesis del macroiniciador. Cabe destacar que la masa molecular de un material polimérico sintetizado vía ATRP puede ser determinado mediante la relación del consumo de monómero y la concentración del iniciador. Una concentración de iniciador más alta propicia la disminución del peso molecular lo que permite un mejor acceso al extremo funcional final de las cadenas favoreciendo el crecimiento de las mismas. En la Figura 3.7 se presentan los espectros de ^1H -RMN en metanol deuterado (CD_2OD) para cada uno de los copolímeros sintetizados con una relación molar [AMPS]:[Catalizador]:[EBiB] = 100:1:1 a diferentes relaciones molares de [AMPS]:[MMA] = 1:2.5 y 1:1.

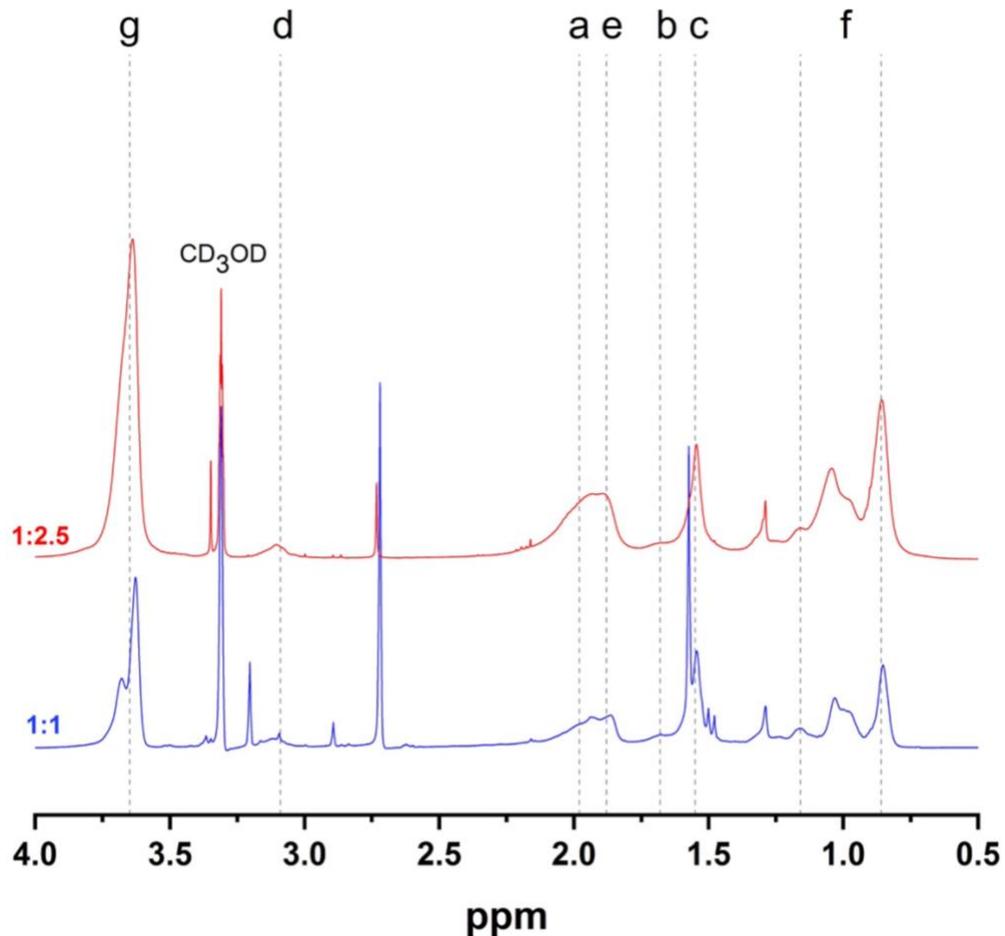


Figura 3.7 Espectro de ^1H -RMN del copolímero PAMPS-*b*-PMMA en CD_3OD .
[AMPS]:[Catalizador]:[EBiB] = 100:1:1; [AMPS]:[MMA] = 1:2.5 \blacklozenge , 1:1 \blacklozenge .

Como se observa la señal situada en 3.08 ppm (d) que corresponde a los dos protones del grupo metileno unido al grupo sulfónico aumenta conforme se ve reducida la concentración molar de MMA. Los datos presentados en la Tabla 3.2 muestran la cuantificación de la composición molar de PAMPS en el copolímero, determinados mediante la ecuación 5. Estos copolímeros presentaron una composición molar de sus bloques más cercanos al valor teórico. La composición molar más elevada lo presenta el copolímero sintetizado a partir de una relación molar de $[AMPS]:[MMA] = 1:1$. Esto debido a que para la síntesis la concentración molar empleada de MMA fue menor en comparación al copolímero preparado a partir de una relación molar $[AMPS]:[MMA] = 1:2.5$.

Tabla 3.2 Composición molar con respecto a PAMPS de los copolímeros (PAMPS-*b*-PMMA) a una relación molar de $[AMPS]:[Catalizador]:[EBiB] = 100:1:1$.

RELACIÓN MOLAR		Composición molar Teórica (% PAMPS)	Composición molar Experimental (% PAMPS)
[AMPS]:[Cat]:[EBiB]	[AMPS]:[MMA]		
100:1:1	1:2.5	28	11.7
	1:1	50	24.8

Los perfiles de GPC del macroiniciador PAMPS sintetizado con una relación molar de 100:1:1 $[AMPS]:[cat]:[EBiB]$ y del copolímero PAMPS-*b*-PMMA con una relación molar de 1:2.5 $[AMPS]:[MMA]$ se muestran en la Figura 3.8. Como se observa, las curvas son unimodales y se presenta un aumento del peso molecular del copolímero con respecto a su macroiniciador que se puede observar en el corrimiento de las curvas hacia tiempos de elución más bajos. En la ausencia de reacciones de terminación, es de esperarse que los valores de dispersidad (\mathcal{D}) sean menores con respecto al incremento de la conversión de monómero. Esto se observa en el sistema de copolimerización donde el valor de la dispersidad del macroiniciador se ve reducido al adicionar el comonómero MMA (Tabla 3.3).

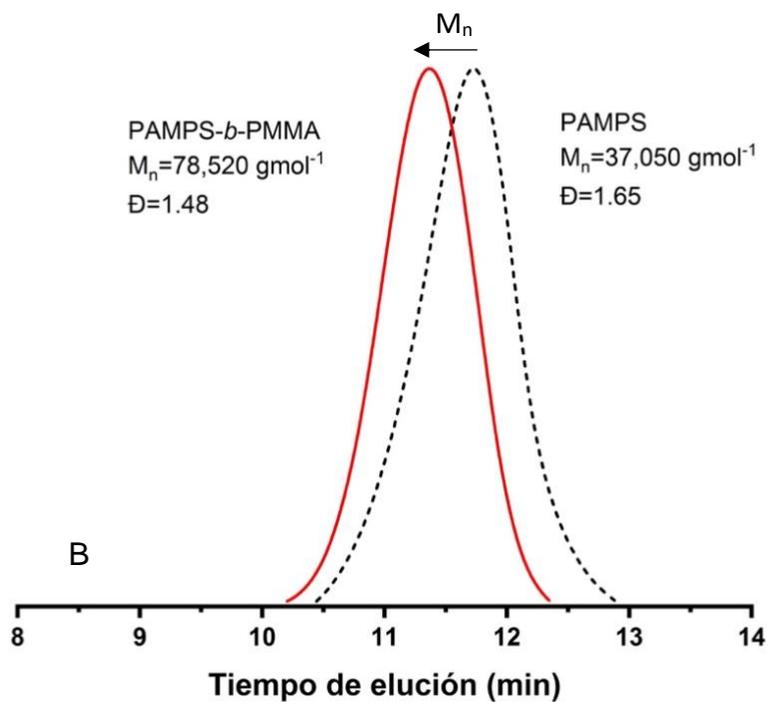
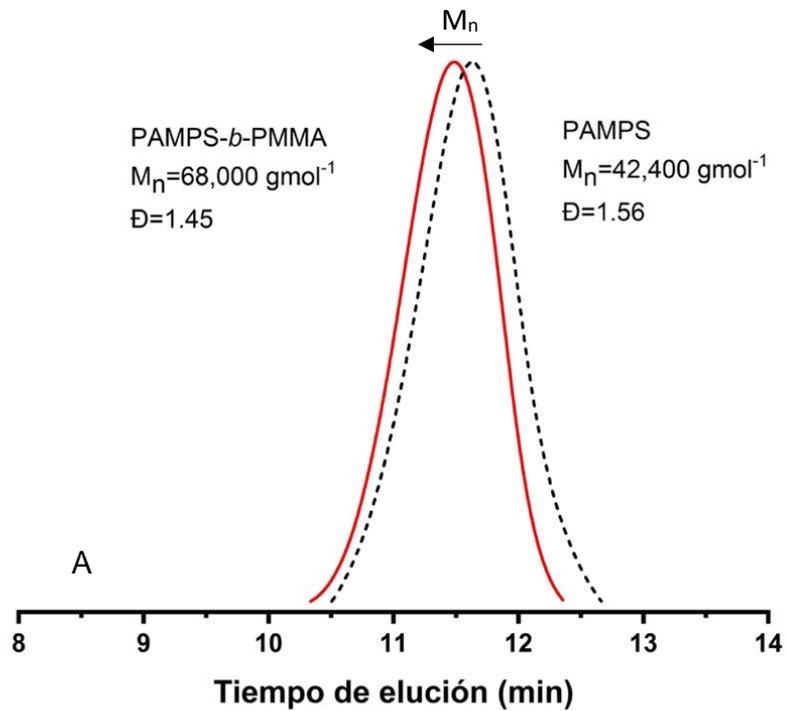


Figura 3.8 Cromatograma de GPC en DMF del macroiniciador PAMPS y el copolímero PAMPS-*b*-PMMA con diferentes relaciones molares de [AMPS]:[MMA]. A = 1 :2.5, B = 1:1.5,

En la Tabla 3.3 se muestran los datos obtenidos por GPC para todos los copolímeros sintetizados con diferentes relaciones molares, así como los datos de sus correspondientes macroiniciadores. A menudo los valores de dispersidad aumentan con el progreso de la polimerización, lo que se observa en la tabla para los casos B y C. Esto es porque en un sistema ATRP la dispersidad no solo depende del grado de polimerización y la conversión de monómero, también es el resultado de un equilibrio entre el número de ciclos de activación y desactivación de las cadenas y de una fracción de cadenas terminadas las cuales siguen estando presentes, aunque en menor cantidad en sistemas controlados. Como era de esperarse para los casos D y E, en los cuales se utilizó una mayor cantidad de iniciador en la síntesis de los copolímeros, más radicales son producidos, por lo que se observó una disminución del peso molecular con respecto a los sistemas con relaciones molares 200:1:1. Además, el peso molecular mostró repetitibilidad a los mismos tiempos de reacción, aunque los valores fueron ligeramente mayores a los pesos moleculares teóricos. Esto último debido a la diferencia de volumen hidrodinámico entre el PAMPS altamente hidrofílico y el estándar de calibración de PMMA altamente hidrofóbico [77]. El macroiniciador PAMPS es un polímero hidrofílico y en consecuencia altamente soluble en agua y metanol, pero insoluble en acetona. A diferencia, los copolímeros resultaron insolubles en medio acuoso y solubles en acetona, gracias a la contribución del bloque hidrofóbico de poli(metacrilato de metilo). Sin embargo, todos los copolímeros resultaron solubles en metanol aún con la más alta concentración de PMMA.

Tabla 3.3 Datos obtenidos por GPC de los copolímeros PAMPS-*b*-PMMA y sus correspondientes macroiniciadores.

[AMPS]:[Cat]:[EBiB]	Caso	Macroiniciador y copolímero	$M_{n,GPC}$ [g/mol]	$\mathcal{D}=M_w/M_n$
200:1:1	A	PAMPS	69,080	1.63
		1:2.5-PAMPS- <i>b</i> -PMMA	142,500	1.52
	B	PAMPS	41,390	1.51
		1:1.5-PAMPS- <i>b</i> -PMMA	76,940	1.72
	C	PAMPS	67,990	1.59
		1:1-PAMPS- <i>b</i> -PMMA	96,880	1.71
100:1:1	D	PAMPS	42,400	1.56
		1:2.5-PAMPS- <i>b</i> -PMMA	68,000	1.45
	E	PAMPS	37,050	1.65
		1:1-PAMPS- <i>b</i> -PMMA	78,520	1.48

3.3 CARACTERIZACIÓN DE LA MEMBRANA

Las membranas obtenidas resultaron traslucidas como se observa en la Figura 3.9 y tuvieron espesores de entre 80 y 100 μm . En la literatura se reporta que el espesor de las membranas catalíticas es una característica que influye en la capacidad catalítica de las mismas en los procesos de transesterificación o esterificación. Se han reportado espesores de 40 a 260 μm en donde las velocidades de reacción aumentan con la disminución del espesor de la membrana ya que cuanto más delgada es, mayor es el área de superficie, por lo que los sitios activos pueden exponerse fácilmente a los reactivos y catalizar la reacción



Figura 3.9 Membrana elaborada a partir de PAMPS-*b*-PMMA.

3.3.1 Capacidad de intercambio iónico (IEC) de las membranas

Como se mencionó los copolímeros PAMPS-*b*-PMMA resultaron insolubles en medio acuoso a temperatura ambiente gracias a la contribución del bloque de PMMA, lo que permitió la determinación de la IEC. Los valores teóricos de la IEC fueron calculados mediante la ecuación 6 y se enlistan junto con los valores experimentales en la tabla 3.4 [78].

$$IEC\ TEORICO = \frac{CM_{RMN}}{MW_{AMPS}} \times 1000 \quad (6)$$

Donde:

CM = Composición molar determinada mediante $^1\text{H-RMN}$

M_w = Peso molecular del monómero AMPS (gmol^{-1})

En la Tabla 3.4 se observa que los valores experimentales de la IEC de las membranas obtenidas de copolímeros con relaciones [AMPS]:[Catalizador]:[EBiB] de 200:1:1 fueron menores que los valores teóricos. Este comportamiento se atribuye a que cierta cantidad de los grupos de ácido sulfónico del PAMS no están accesibles a la titulación o no experimentan intercambio iónico. Los valores de IEC teóricos obtenidos de los espectros de $^1\text{H-RMN}$ detectan todos los grupos de ácido sulfónico disponible en las cadenas de PAMPS, independientemente de si juegan un papel activo en el proceso de intercambio iónico o no. Por lo tanto, la IEC determinada experimentalmente proporciona un valor más realista que los valores por espectroscopia de $^1\text{H-RMN}$ en cuanto al comportamiento de la membrana. Para la relación molar 100:1:1 se obtuvieron valores por debajo y por encima del valor teórico, este último debido a el método empleado para la determinación de la IEC, cabe destacar que en la literatura se han reportado valores de IEC experimentales por encima del valor teórico [79].

Tabla 3.4 Valores de IEC de las membranas de los copolímeros PAMPS-*b*-PMMA.

RELACIÓN MOLAR		Caso	IEC (mmol g ⁻¹) Teórico	IEC (mmol g ⁻¹) Experimental
[AMPS]:[Cat]:[EBiB]	[AMPS/MMA]			
200:1:1	1:2.5	A	0.27	0.16 ± 0.005
	1:1.5	B	0.45	0.20 ± 0.04
	1:1	C	0.53	0.26 ± 0.05
100:1:1	1:2.5	D	0.57	0.55 ± 0.03
	1:1	E	1.23	1.45 ± 0.07

Se observa que los valores de IEC para los copolímeros sintetizados incrementan continuamente al disminuir la cantidad de comonomero MMA adicionado durante la síntesis. Además, los copolímeros obtenidos a partir de la síntesis del macroiniciador con una relación molar 100:1:1 de [AMPS]:[Catalizador]:[EBiB], los cuales son los casos D y E, muestran valores de IEC experimentales mayores a los valores para la relación molar 200:1:1. Como se esperaba, los valores de IEC aumentaron con respecto al aumento del tamaño del bloque de PAMPS, ya que mediante la caracterización por $^1\text{H-RMN}$ se obtuvo una composición molar con respecto a PAMPS de 12% y 25% para estos casos. El valor más elevado de IEC lo presentó el caso E, el cual supera al valor de las membranas de Nafion 115 con un grosor de 127 μm y un valor de IEC de 0.92 mmol g⁻¹.

3.3.2 Capacidad de absorción (Q) y pérdida de masa (WL)

Como se ha mencionado, los valores de IEC proporcionan una primera evidencia sobre la idoneidad de una membrana de PAMPS-*b*-PMMA para ser utilizada en un proceso catalítico de esterificación o transesterificación. En la literatura se reporta que las membranas utilizadas como catalizadores heterogéneos en reacciones de transesterificación o esterificación presentan valores de IEC igual o mayor a 0.5 mmol g^{-1} . Por lo tanto, las membranas seleccionadas para determinar su capacidad de absorción y pérdida de masa fueron aquellas que se prepararon a partir de PAMPS-*b*-PMMA con mayor porcentaje de PAMPS, 12% y 25%, con valores de IEC experimentales de 0.55 mmol g^{-1} y 1.45 mmol g^{-1} respectivamente. Los resultados de la capacidad de absorción se muestran en la Figura 3.10.

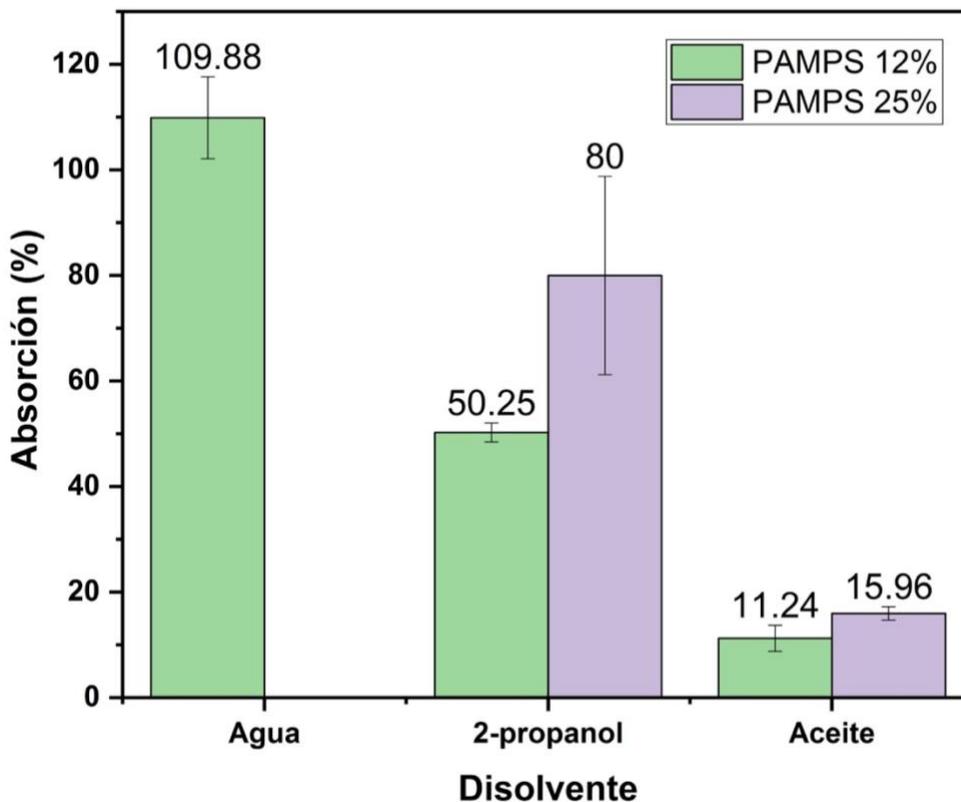


Figura 3.10 Porcentajes de absorción de agua, 2-propanol y aceite vegetal de las membranas de PAMPS-*b*-PMMA.

Como se observa en la Figura 3.10 las membranas con 12% de PAMPS presentaron una capacidad de absorción de agua de 109.88%, sin embargo, con el aumento del bloque sulfonado PAMPS a 25%, las membranas se disolvieron, por lo que no fue posible la determinación de la capacidad de absorción en agua. Esto debido a que la hidratación de las membranas depende de la concentración de grupos ácidos sulfónicos los cuales son altamente hidrofílicos. La capacidad de absorción de agua de la membrana con un porcentaje de PAMPS de 12% resultó mayor a las reportadas para los copolímeros al azar de PAMPS-co-PMMA con un valor máximo de 57% [52]. También es mayor a la reportada para las membranas de Nafion 117 las cuales tienen un valor de 26%.

En todos los casos las membranas se disolvieron por completo en metanol y etanol, sin importar el porcentaje de PMMA en el copolímero, por lo que no fue posible determinar la capacidad de absorción en estos disolventes. Sin embargo, las membranas fueron insolubles en 2-propanol, presentando porcentajes de capacidad de absorción del 50.25% y 80% para las membranas con 12% y 25% de PAMPS, respectivamente. Nuevamente se observa una correlación entre el tamaño del bloque de PAMPS y la capacidad de absorción, que aumenta con el incremento de PAMPS.

La absorción en aceite vegetal en todos los casos fue mayor al 10%, porcentajes por arriba de los reportados en la literatura para membranas de mezclas de PVA/PAMPS entrecruzadas con ácido succínico con porcentajes de 2 a 5%. Esto posiblemente se deba a que el PAMPS-*b*-PMMA al no estar reticulado permite el paso del reactivo con mayor facilidad a través de la matriz polimérica lo cual es una característica deseada para la aplicación de estas membranas como catalizadores ya que los reactivos tienen mayor interacción con los sitios catalíticos y mayor difusión a través de la membrana. Es importante mencionar que estos experimentos se llevaron a cabo a 60 °C ya que se ha reportado que, a elevadas temperaturas, tanto la movilidad de las cadenas de los polímeros como el volumen libre aumenta propiciando un incremento en la absorción de reactivos. Además, de que por lo general a esta temperatura se llevan a cabo las reacciones de transesterificación y esterificación.

Después de 4 días de inmersión de las membranas en agua y 2-propanol, se observó una solubilización parcial o total de las mismas, estos resultados se observan en la Figura 3.11. En agua se presentaron altas pérdidas de masa, con valores entre 28 y 84% y en 2-propanol las pérdidas fueron menores entre 31 y 35%. Se observa que en la membrana con mayor contenido de PAMPS presenta el mayor porcentaje de pérdida de masa en agua y 2-propanol en comparación con la membrana con un contenido de PAMPS de 12 %, por otro lado, la pérdida de masa en aceite no resulto significativa.

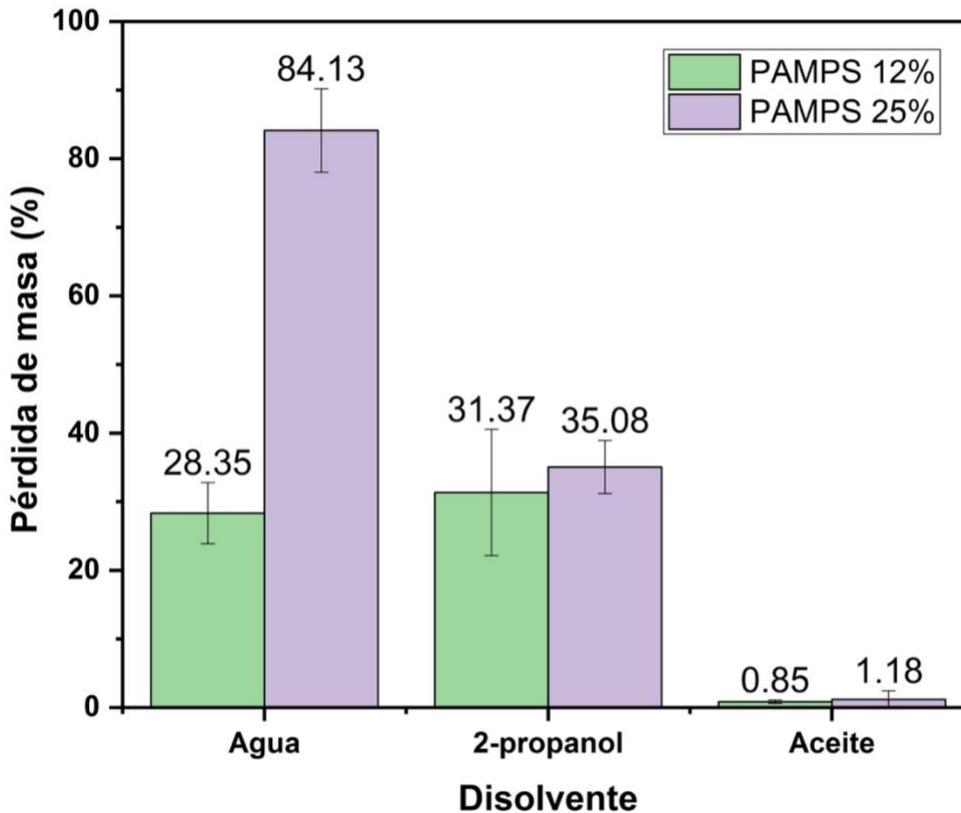


Figura 3.11 Porcentajes de pérdida de masa en agua, 2-propanol y aceite de las membranas de los copolímeros PAMPS-*b*-PMMA.

3.3.3 Análisis por AFM del autoensamblaje de membranas de copolímeros en bloques

A través de microscopia de fuerza atómica es posible observar la presencia de microdominios (bloques hidrofílico e hidrofóbico), así como los cambios en su microestructura, segregación y tamaño de los dominios. Por lo tanto, se utilizó esta técnica para analizar la microseparación de fase en la superficie de las membranas elaboradas a partir de PAMPS-*b*-PMMA. Se seleccionó el copolímero con mayor composición de PAMPS, es decir el de composición 25:75 de PAMPS:PMMA.

3.3.3.1 Análisis térmico del copolímero PAMPS-*b*-PMMA

Previo al autoensamblaje, se analizó la estabilidad térmica del copolímero con la finalidad de que el tratamiento térmico no exceda la temperatura de descomposición del material. En la Figura 3.12, se puede observar que el PAMPS-*b*-PMMA presenta alta estabilidad térmica, alrededor de 300 °C, en comparación con el homopolímero PAMPS. La mayor estabilidad térmica se debe a la contribución del PMMA, que como puede observarse su mayor pérdida de masa se presenta a una temperatura cercana a las 400 °C. Además, se observa que la masa residual del copolímero a 600 °C incrementa en comparación con el PMMA puro, debido a la contribución del bloque PAMPS. Cabe mencionar que no se descarta la posibilidad de que cierto grado de entrecruzamiento físico o formación de puentes de hidrógenos esté ocurriendo en el proceso de secado de las membranas a 80 °C y vacío, tal como se reporta para membranas de mezclas de PVA/PAMPS con tratamientos térmicos a 60 °C [80].

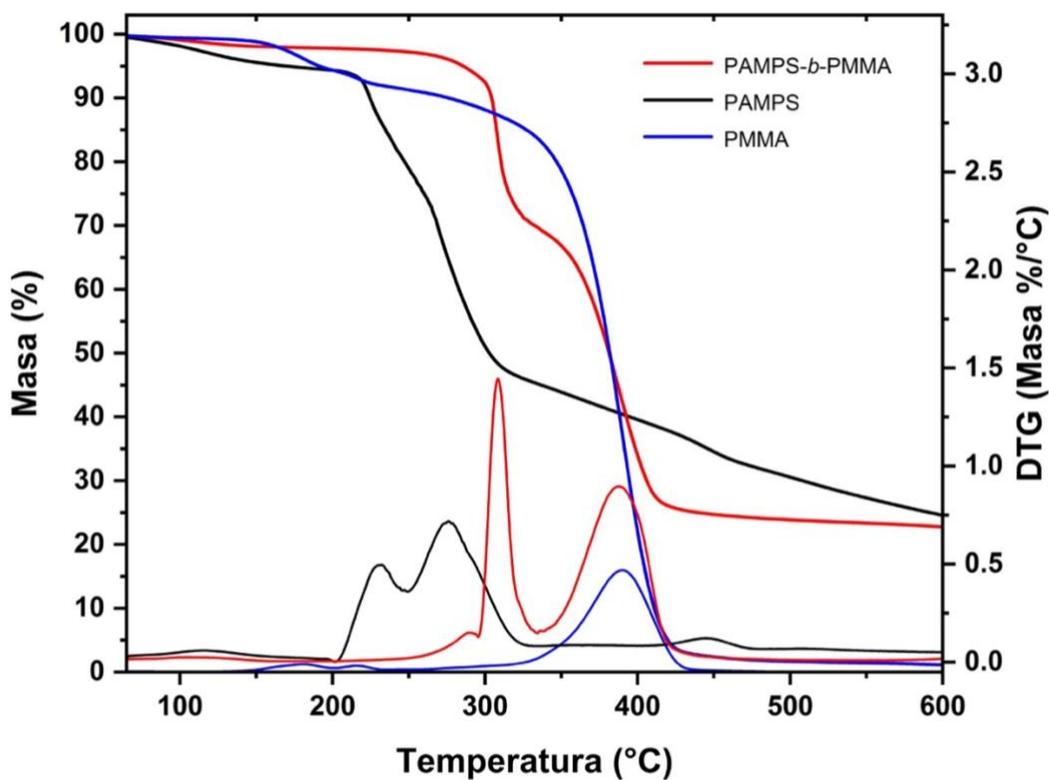


Figura 3.12 Termograma del PAMPS, PMMA y del copolímero PAMPS-*b*-PMMA.

Otro parámetro a considerar, es la temperatura de transición vítrea (T_g), sin embargo, no fue posible detectarlas por DSC. La literatura reporta valores de 108 y 95 °C para los bloques de PAMPS y PMMA, respectivamente y de 115 °C para copolímeros al azar PAMPS-*co*-PMMA [52,81]. Considerando lo antes mencionado, se seleccionó 100 y 120 °C para el tratamiento térmico.

3.3.3.2 Análisis del autoensamblaje mediante recocido térmico

En la Figura 3.13 se observan las micrografías de fase a una escala de $1\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$ para las membranas preparadas a partir de una solución de copolímero al 5 % p/v en metanol sobre un sustrato de silicio y recocidas térmicamente. La superficie de las membranas tanto del blanco sin tratamiento térmico (Fig. 3.13a) y las recocidas a 100 y 120 °C (Figs. 3.13b y 3.13c) exhiben una estructura de separación de microfases, en donde las regiones brillantes se deben al componente hidrófobo, mientras que las regiones oscuras representan los dominios hidrofílicos SO_3H , los cuales se observan oscuras debido a que contienen una alta fracción de agua [72]. No se presenta una morfología bien definida, únicamente se observan los dominios segregados, lo cual era de esperarse, ya que si bien el recocido térmico es la técnica más utilizada, es muy difícil crear u obtener un estado completamente ordenado [82].

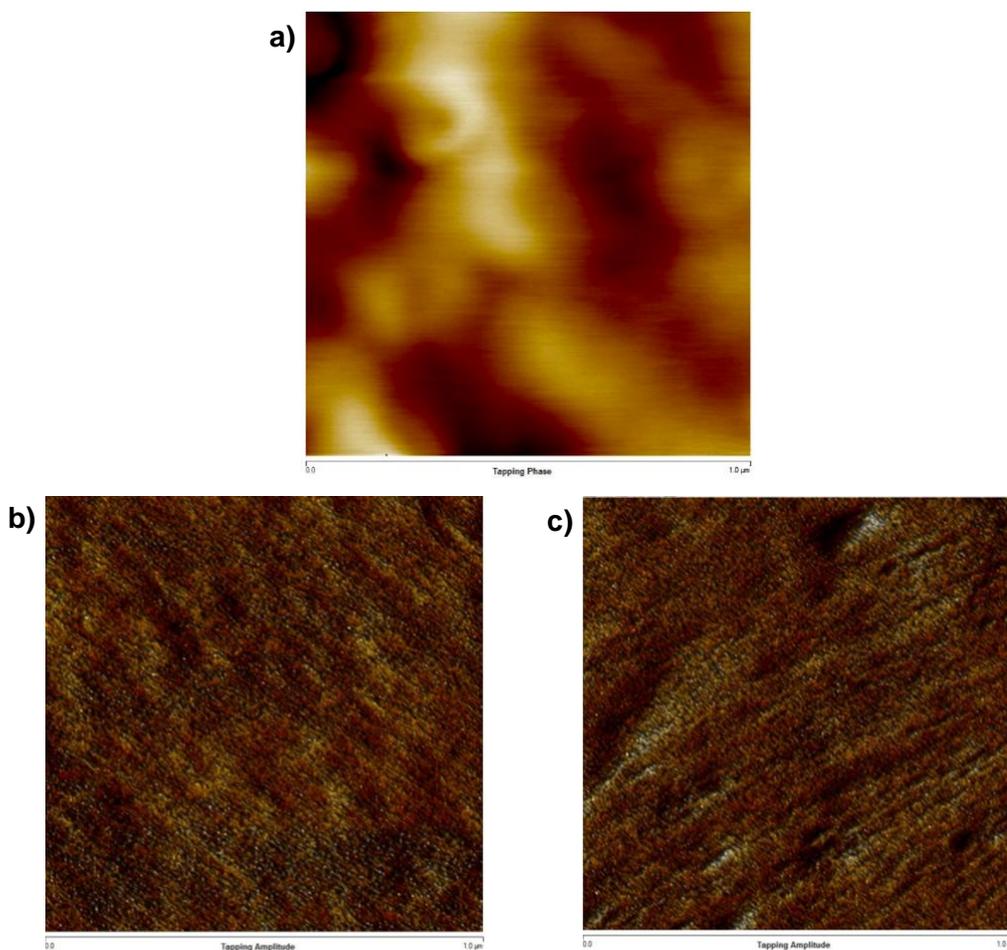


Figura 3.13 Micrografías de AFM en fase para las membranas de los copolímeros PAMPS-*b*-PMMA con una composición molar 25:75 (PAMPS:PMMA). a) Membrana sin tratamiento, b) Recocido térmico a 100 °C, c) Recocido térmico a 120 °C.

3.3.3.2 Análisis del autoensamblaje mediante recocido por vapor de disolvente (SVA)

En la Figura 3.14 se muestran las micrografías de la superficie de las membranas tratadas por SVA en un reactor de microondas con 3 diferentes disolventes (metanol, tolueno y THF, respectivamente), así como el blanco sin tratamiento. En el lado izquierdo se presentan las imágenes de fase y en el lado derecho las imágenes topográficas. Se observa que cuando se usó metanol a 100 °C no existe una separación de fases de los dominios hidrofílicos e hidrofóbicos (Figura 3.14b), como tampoco en el blanco (Figura 3.14a). Se esperaba un ordenamiento de los bloques al exponer las películas con metanol, debido a que en este disolvente el PMMA puro es completamente incompatible; sin embargo, el copolímero resultó soluble en metanol, razón por la cual no se ordenaron los microdominios.

Por otra parte, las películas expuestas a vapor de tolueno revelaron una morfología de capa perforada hexagonalmente (hexagonally perforated layer morphology, HPL por sus siglas en inglés) tal como se observa en la Figura 3.14 c). El reacomodo u organización de los microdominios con tolueno como vapor de disolvente a una temperatura de 120 °C, se le atribuye a que el tolueno es selectivo para el bloque PMMA pero completamente incompatible con el PAMPS. Cabe mencionar que el autoensamble por SVA con tolueno de películas elaboradas a partir de copolímeros en bloques sulfonados reportan este tipo de morfologías [83]. Además, considerando que uno de los factores determinantes que propicia la formación de estructuras autoensambladas es la relación entre el bloque hidrofílico y el bloque hidrofóbico (f), con esta composición molar ($f_{\text{PAMPS}} = 0.25$ donde $f_{\text{PAMPS}} = N_{\text{PAMPS}}/N$, donde: N_{PAMPS} = composición molar del copolímero con respecto a PAMPS), se esperaría obtener estructuras de tipo cilíndricas (C), esféricas (E) o de capa perforada hexagonalmente (HPL) debido a la asimetría de los bloques del copolímero [82].

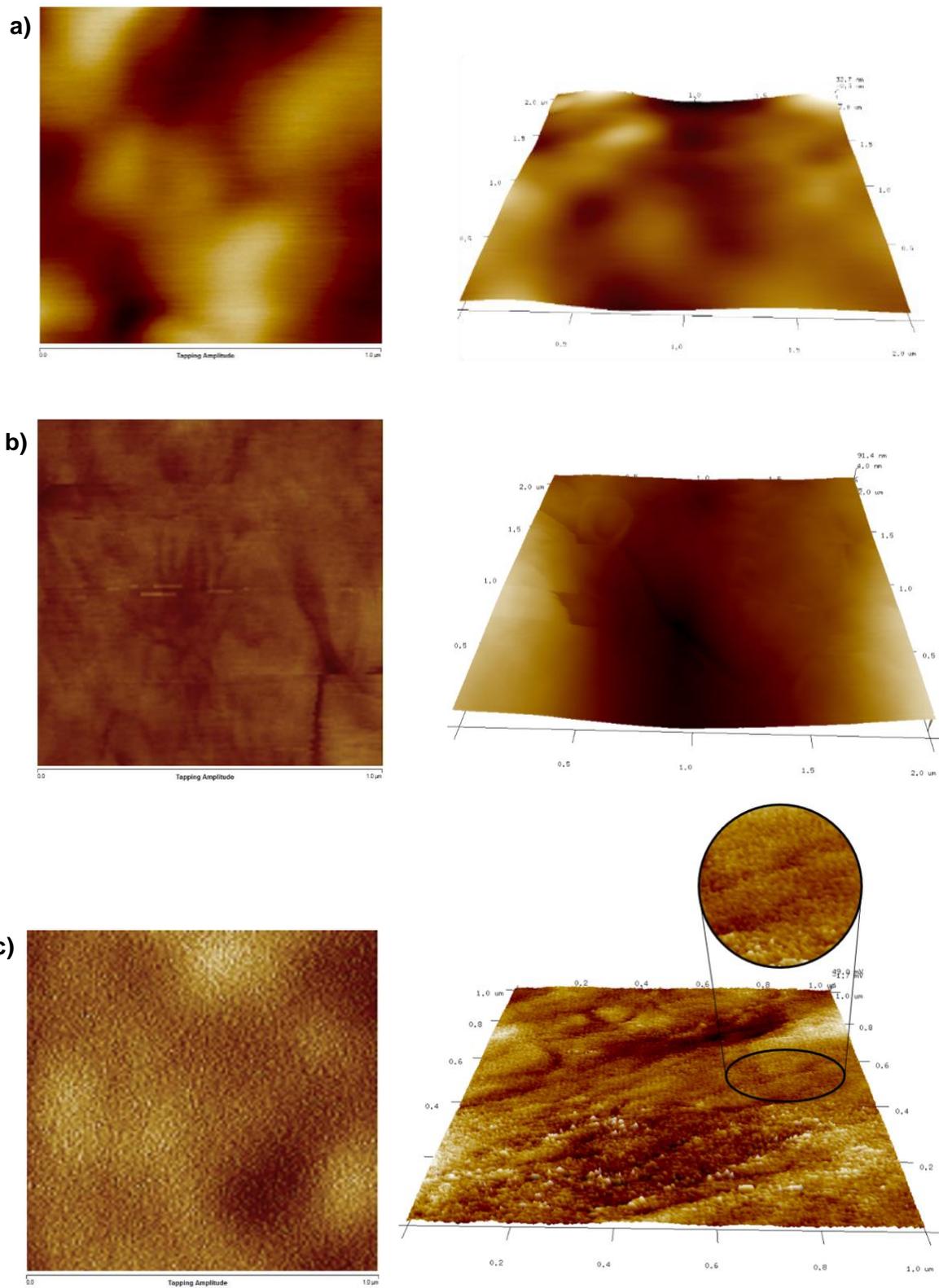


Figura 3.14 Micrografías de AFM para las membranas de los copolímeros PAMPS-*b*-PMMA. a) Membrana sin tratamiento, b) SVA en metanol a 100 $^{\circ}\text{C}$, c) SVA en tolueno a 120 $^{\circ}\text{C}$.

En la Figura 3.15 se presentan las micrografías para las membranas sometidas a SVA en vapor de tetrahidrofurano a una temperatura de 100 y 120 °C, el cual disuelve al PMMA. Las imágenes de fase muestran morfologías granulares no definidas sobre la superficie de la membrana, estas incrementaron al exponer las películas de 100 a 120 °C.

También se observaron diferencias de altura o valles en la superficie de la membrana, esto se debe al método de preparación utilizado, el método de fundición por gota, que consiste en disolver el copolímero en un disolvente adecuado (en este caso metanol) y colocar gotas de la solución polimérica sobre el sustrato y dejarlas secar por evaporación. Las membranas preparadas mediante esta metodología tuvieron espesores de entre 90 y 100 μm . Esta metodología si bien es muy común deja manchas de secado y se pueden obtener coberturas no uniformes, como se observa en la Figura de la topografía 3.15 b). En la mayoría de los casos reportados para autoensamble de copolímeros en bloque, las membranas se elaboran usando un equipo spin coater, que permite la formación de películas con un espesor uniforme y con mínimas imperfecciones.

En general, el método de recocido por vapor de disolvente reduce los tiempos de exposición a la temperatura que pueden durar hasta 72 h. Con este método, las películas de copolímeros en bloques se exponen a vapores de disolventes a temperaturas incluso menores que la T_g del copolímero durante un cierto período de tiempo, en donde el contacto de la película con el vapor del disolvente induce la movilidad de las cadenas, acomodo y su segregación. Esto resulta beneficioso para copolímeros que son susceptibles a la degradación térmica. En esta metodología el factor más importante es la selección del disolvente, es decir, que se utilice un buen disolvente para ambos bloques o ligeramente selectivo para uno de los bloques, lo cual promueva la separación de fases.

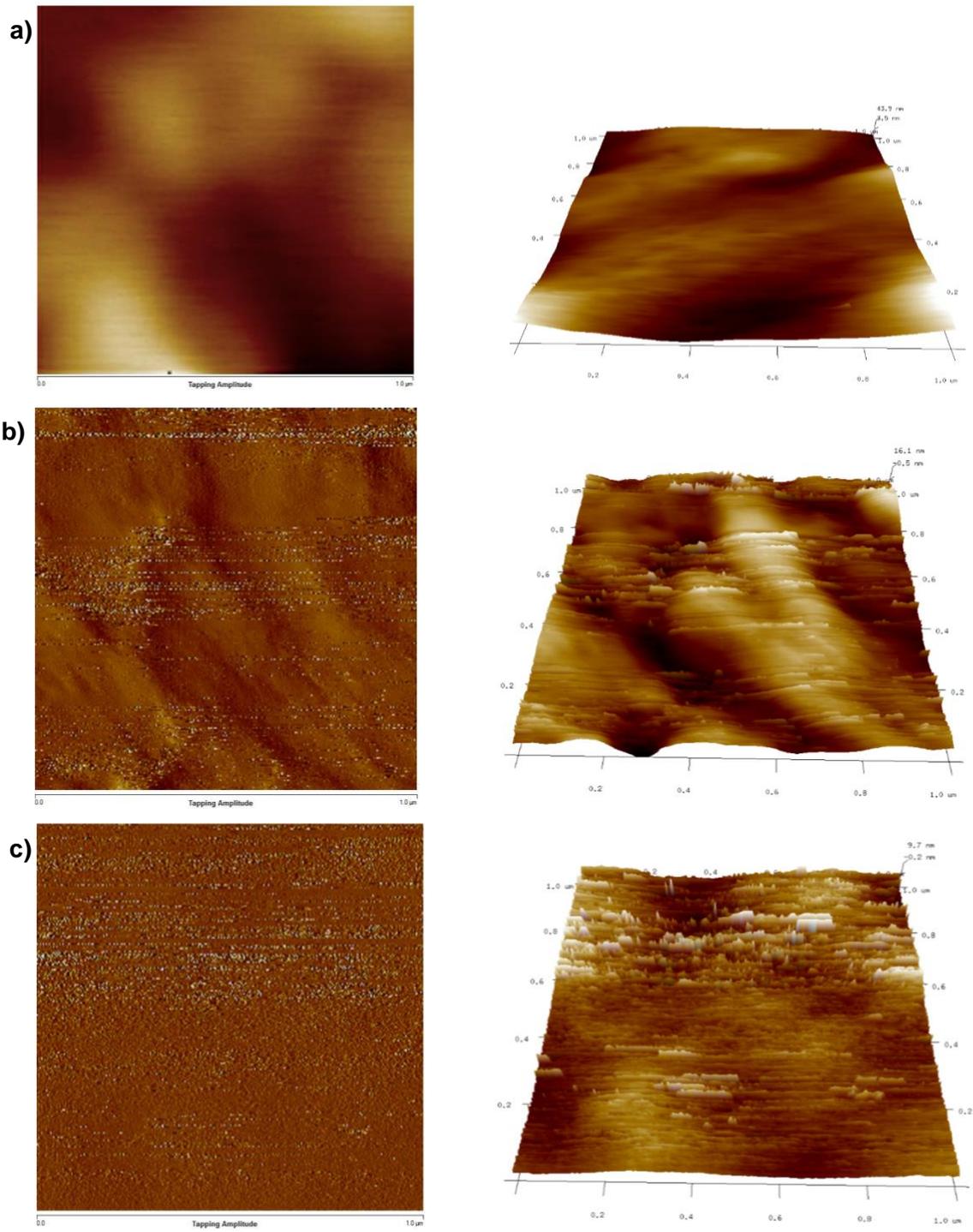


Figura 3.15 Micrográficas de AFM para las membranas de los copolímeros PAMPS-*b*-PMMA.
 a) Membrana sin tratamiento, e) SVA en THF a 100 °C, f) SVA en THF a 120 °C.

3.4 EVALUACIÓN CATALÍTICA DE LAS MEMBRANAS

3.4.1 Reacción de esterificación por lotes

La Figura 3.16 muestra las cinéticas de reacción de la esterificación de ácido acético catalizada con las membranas PAMPS-*b*-PMMA con 12 y 25 % de PAMPS y su comparación con el blanco (reacción de esterificación sin membrana). En las primeras 2 h, la reacción catalizada por las membranas con 12 y 25 % de PAMPS presentan una conversión a acetato de isopropilo de 3 y 7 %, respectivamente, mientras que la reacción sin membrana (blanco) presenta un periodo de inducción debido a que no se encuentran grupos ácidos que catalicen la reacción. Después de 2 h, la conversión incrementa con la cantidad de PAMPS en el copolímero, indicando que la reacción es catalíticamente activa. Posteriormente, la conversión se mantiene estable en la reacción catalizada por PAMPS-*b*-PMMA 12%, prácticamente igualando la conversión alcanzada por el blanco, este comportamiento sugiere que la reacción alcanza un equilibrio químico. Además, puede ser atribuido a la menor absorción en 2-propanol que presenta esta membrana, ya que los reactivos tienen menor interacción con los sitios catalíticos y por ende menor difusión a través de la misma. Por otra parte, la membrana con mayor porcentaje de PAMPS alcanza un 17 % de conversión en 29 h y no se observa un equilibrio químico en la reacción, lo que sugiere que a mayor tiempo de reacción se podrían alcanzar mayores conversiones a acetato de isopropilo.

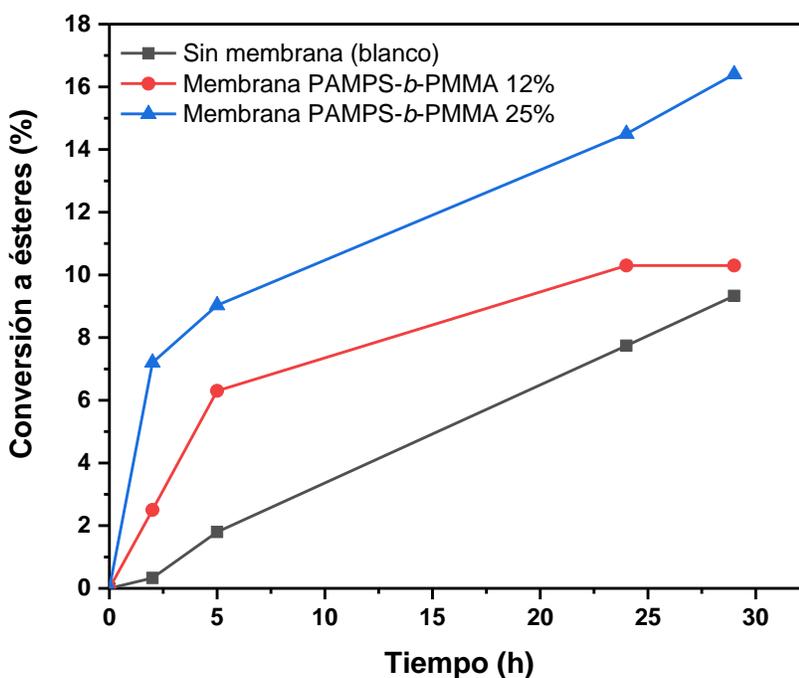


Figura 3.16 Velocidad de conversión de la esterificación de ácido acético con 2-propanol a 60 °C.

CONCLUSIONES

El complejo ciclotmetalado $[Ru(Phpy)(phen)(NCMe)_2]PF_6$ resultó catalíticamente activo en la polimerización radicalica viviente de copolímero PAMPS-*b*-PMMA con diferentes tamaños de bloque sulfonado a través de la técnica de polimerización radicalica por transferencia de átomos (ATRP). La polimerización se realizó sin procedimientos de protección y desprotección del monómero AMPS y en ausencia de aditivos, lo cual demuestra la eficiencia del catalizador en condiciones ácidas.

Por otra parte, la disminución del peso molecular está directamente relacionada con la concentración de iniciador en el medio, por lo tanto, a mayor concentración de [EBiB] se observó menor peso molecular.

Se obtuvieron copolímeros capaces de formar membranas. A diferencia del macroiniciador PAMPS altamente soluble en agua, el copolímero resulto insoluble en medio acuoso, lo que permitió determinar la capacidad de intercambio iónico (IEC) de las membranas. Se obtuvieron valores de IEC de 0.16 a 1.45 mmol g⁻¹, con una tendencia a incrementar con el aumento de PAMPS en el copolímero. En relación a la absorción y la pérdida de masa de las membranas en agua y 2-propanol, se observó una correlación con el tamaño del bloque PAMPS, en donde los valores fueron mayores con el aumento de la concentración de PAMPS. Por otra parte, las membranas fueron estables al ser sumergidas en aceite vegetal a 60 °C, presentado valores de absorción entre 11 y 16%, con pérdidas de masa por debajo de 1.5%.

El autoensamble de las películas obtenidas a partir del copolímero PAMPS-*b*-PMMA con 25% de PAMPS mediante recocido por vapor de tolueno en un reactor de microondas a 120°C presentaron una morfología tipo capa perforada hexagonalmente (HPL), lo cual se le atribuye a la asimetría entre los bloques del copolímero y a que el disolvente es selectivo al PMMA e incompatible con el PAMPS lo que promueve la separación de fases. Con el tratamiento térmico y con el proceso de recocido por vapor de metanol y THF únicamente se observó la separación de fases de los dominios hidrofílicos e hidrofóbicos, sin un ordenamiento específico de los bloques.

Las membranas PAMPS-*b*-PMMA con 12 y 25 % de PAMPS resultaron catalíticamente activas en la esterificación de ácido acético, alcanzando 12 y 17 % de conversión a acetato de isopropilo, respectivamente, en 29 h de reacción. Si bien las conversiones fueron bajas, se observó que a mayor concentración de grupos ácidos y mayor absorción de 2-propanol se obtiene mayor capacidad catalítica. En general, en las membranas de PAMPS-*b*-PMMA el equilibrio entre las propiedades de absorción de 2-propanol, así como su valor de IEC influyen directamente en la capacidad de catalizar la esterificación de ácido acético y 2-propanol.

PERSPECTIVAS

- Obtener membranas para su autoensamblaje mediante otras técnicas como el spin coating, esto permitiría obtener membranas más uniformes en su superficie sin imperfecciones, además de variar el grosor de la membrana el cual es un parámetro importante para la obtención de morfologías bien definidas.
- Realizar el autoensamblaje a las mismas condiciones de recocido para membranas elaboradas de copolímeros con diferentes tamaños de bloques esto con el fin de analizar las morfologías obtenidas con respecto a la influencia de estos tamaños.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] S. Luo, Q. Zhang, L. Zhu, H. Lin, B. Kazanowska, C.M. Doherty, A. Hill, P. Gao, R. Guo, "Highly Selective and Permeable Microporous Polymer Membranes for Hydrogen Purification and CO₂ Removal from Natural Gas," *Chem. Mater.*, vol. 30, no. 15, pp. 5322–5332, 2018.
- [2] M. Aguilar-Vega, Y. Perez-Padilla, M. I. Loria-Bastarrachea, "Sulfonated Membranes from Random Aramide Copolyisophthalamides with Increasing Sulfonation Degree: Characterization for Possible Use as Solid Electrolyte in Fuel Cell," *Polym. - Plast. Technol. Eng.*, vol. 54, no. 7, pp. 711–718, 2015.
- [3] R. S. Sequeira, S. P. Miguel, C. S. D. Cabral, A. F. Moreira, P. Ferreira, I. J. Correia, "Development of a poly(vinyl alcohol)/lysine electrospun membrane-based drug delivery system for improved skin regeneration," *Int. J. Pharm.*, vol. 570, no. June, p. 118640, 2019.
- [4] E. V. Shelepova, A. A. Vedyagin, "Intensification of the dehydrogenation process of different hydrocarbons in a catalytic membrane reactor," *Chem. Eng. Process. - Process Intensif.*, vol. 155, no. July, p. 108072, 2020.
- [5] F. Liguori, P. Barbaro, C. Giordano, and H. Sawa, "Partial hydrogenation reactions over Pd-containing hybrid inorganic/polymeric catalytic membranes," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 459, pp. 81–88, 2013.
- [6] Y. Li, L. Zhang, W. Li, W. Xing, "Optimization of dual-functional membrane and application for esterification enhancement," *Chem. Eng. Process. - Process Intensif.*, vol. 139, no. March, pp. 103–112, 2019.
- [7] J. Zhang, X. Li, B. He, Y. Song, Y. Ji, Z. Cui, J. Li, M. Younas, "Biodiesel Production through Heterogeneous Catalysis Using a Novel Poly(phenylene sulfide) Catalytic Membrane" *Energy and Fuels*, vol. 34, no. 6, pp. 7422–7429, 2020.
- [8] J. H. M. Heijnen, V. G. De Bruijn, L. J. P. Van den Broeke, J. T. F. Keurentjes, "Micellar catalysis for selective epoxidations of linear alkenes," *Chem. Eng. Process.*, vol. 42, no. 3, pp. 223–230, 2003.
- [9] H. Abdallah, "A review on catalytic membranes production and applications," *Bull. Chem. React. Eng. Catal.*, vol. 12, no. 2, pp. 136–156, 2017.
- [10] H. Zhang, J. Ding, Y. Qiu, Z. Zhao, "Kinetics of esterification of acidified oil with different alcohols by a cation ion-exchange resin/polyethersulfone hybrid catalytic membrane," *Bioresour. Technol.*, vol. 112, pp. 28–33, 2012.
- [11] W. Shi, B. He, Y. Cao, J. Li, F. Yan, Z. Cui, Z. Zou, S. Guo, X. Qian, "Continuous

- esterification to produce biodiesel by SPES/PES/NWF composite catalytic membrane in flow-through membrane reactor: Experimental and kinetic studies," *Bioresour. Technol.*, vol. 129, pp. 100–107, 2013.
- [12] M. Zhu, B. He, W. Shi, Y. Feng, J. Ding, J. Li, F. Zeng, "Preparation and characterization of PSSA/PVA catalytic membrane for biodiesel production," *Fuel*, vol. 89, no. 9, pp. 2299–2304, 2010.
- [13] L. Guerreiro, P.M. Pereira, I.M. Fonseca, R.M. Martin-Aranda, A.M. Ramos, J.M.L Dias, R. Oliveira, J. Vital, "PVA embedded hydrotalcite membranes as basic catalysts for biodiesel synthesis by soybean oil methanolysis," *Catal. Today*, vol. 156, no. 3–4, pp. 191–197, 2010.
- [14] M. H. Casimiro, A. G. Silva, R. Alvarez, L. M. Ferreira, A. M. Ramos, and J. Vital, "PVA supported catalytic membranes obtained by γ -irradiation for biodiesel production," *Radiat. Phys. Chem.*, vol. 94, no. 1, pp. 171–175, 2014.
- [15] W. Shi, B. He, J. Li, "Esterification of acidified oil with methanol by SPES/PES catalytic membrane," *Bioresour. Technol.*, vol. 102, no. 9, pp. 5389–5393, 2011.
- [16] Z. F. Li Jianxin, He Benqiao, Cao Yuhe, Yan Feng, Liang Xiaoping, Zhu Mulan, "Esterification catalytic membrane and preparation method thereof," CN101301628A, 2008.
- [17] Z. R. Shi Weying, Li Hongbin, "Preparation method for composite nonfiber membrane for producing biodiesel," CN105040278A, 2015.
- [18] Z. Corzo-González, M. I. Loria-Bastarrachea, E. Hernández-Nuñez, M. Aguilar-Vega, M. O. González-Díaz, "Preparation and characterization of crosslinked PVA/PAMPS blends catalytic membranes for biodiesel production," *Polym. Bull.*, vol. 74, no. 7, pp. 2741–2754, 2017.
- [19] S. P. Nunes, "Block copolymer membranes for aqueous solution applications," *Macromolecules*, vol. 49, no. 8, pp. 2905–2916, 2016.
- [20] L. Leibler, "Theory of microphase separation in block copolymer solutions," *Macromolecules*, vol. 13, no. 6, pp. 1602–1617, 1980.
- [21] L. Guerreiro, J. E. Castanheiro, I. M. Fonseca, R. M. Martin-Aranda, A. M. Ramos, J. Vital, "Transesterification of soybean oil over sulfonic acid functionalised polymeric membranes," *Catal. Today*, vol. 118, no. 1–2, pp. 166–171, 2006.
- [22] M. G. Buonomenna, S. H. Choi, E. Drioli, "Catalysis in polymeric membrane reactors: the membrane role," *Asia-Pacific J. Chem. Eng.*, vol. 5, no. 1, pp. 26–34, 2010.
- [23] L. Bagnell, K. Cavell, A. M. Hodges, A. W. H. Mau, A. J. Seen, "The use of catalytically active pervaporation membranes in esterification reactions to simultaneously increase product yield, membrane permselectivity and flux," *J. Memb. Sci.*, vol. 85, no. 3, pp. 291–

299, 1993.

- [24] Y. Gu, I. Favier, C. Pradel, D.L. Gin, J.F. Lahitte, R.D. Noble, M. Gómez, J.C. Remigy, "High catalytic efficiency of palladium nanoparticles immobilized in a polymer membrane containing poly(ionic liquid) in Suzuki-Miyaura cross-coupling reaction," *J. Memb. Sci.*, vol. 492, pp. 331–339, 2015.
- [25] S. H. Shuit, Y. T. Ong, K. T. Lee, B. Subhash, S. H. Tan, "Membrane technology as a promising alternative in biodiesel production: A review," *Biotechnol. Adv.*, vol. 30, no. 6, pp. 1364–1380, 2012.
- [26] B. M. L. Dioos, I. F. J. Vankelecom, P. A. Jacobs, "Aspects of immobilisation of catalysts on polymeric supports," *Adv. Synth. Catal.*, vol. 348, no. 12–13, pp. 1413–1446, 2006.
- [27] J. E. Castanheiro, A. M. Ramos, I. M. Fonseca, J. Vital, "Esterification of acetic acid by isoamylic alcohol over catalytic membranes of poly(vinyl alcohol) containing sulfonic acid groups," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 311, no. 1–2, pp. 17–23, 2006.
- [28] I. F. J. Vankelecom, "Polymeric Membranes in Catalytic Reactors," *Chem. Rev.*, vol. 102, no. 10, pp. 3779–3810, 2002.
- [29] E. Drioli, L. Giorno, "Polymeric catalytic membranes," in *Encyclopedia of membranes*, Berlin, 2016, pp. 1608–1609.
- [30] J. Macanás, L. Ouyang, M. L. Bruening, M. Muñoz, J. C. Remigy, J. F. Lahitte, "Development of polymeric hollow fiber membranes containing catalytic metal nanoparticles," *Catal. Today*, vol. 156, no. 3–4, pp. 181–186, 2010.
- [31] D. Unlu, N. D. Hilmioglu, "Pervaporation catalytic membrane reactor study for the production of ethyl acetate using $Zr(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ coated chitosan membrane," *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, vol. 91, no. 1, pp. 122–130, 2016.
- [32] S. Nasreen, M. Nafees, L. A. Qureshi, M. S. Asad, A. Sadiq, S. D. Ali, "Review of Catalytic Transesterification Methods for Biodiesel Production," in *Biofuels - State of Development*, 2018, pp. 93–119.
- [33] G. Aca-Aca, M. I. Loría-Bastarrachea, F. A. Ruiz-Treviño, M. Aguilar-Vega, "Transesterification of soybean oil by PAAc catalytic membrane: Sorption properties and reactive performance for biodiesel production," *Renew. Energy*, vol. 116, pp. 250–257, 2018.
- [34] A. Talebian-Kiakalaieh, N. A. S. Amin, H. Mazaheri, "A review on novel processes of biodiesel production from waste cooking oil," *Appl. Energy*, vol. 104, pp. 683–717, 2013.
- [35] R. Molinari and T. Poerio, "Preparation, characterisation and testing of catalytic polymeric membranes in the oxidation of benzene to phenol," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 358, no. 2, pp.

119–128, 2009.

- [36] E. Lotero, Y. Liu, D. E. Lopez, K. Suwannakarn, D. A. Bruce, J. G. Goodwin, "Synthesis of biodiesel via acid catalysis," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 44, no. 14, pp. 5353–5363, 2005.
- [37] Q. T. Nguyen, C. O. M'Bareck, M. O. David, M. Métayer, S. Alexandre, "Ion-exchange membranes made of semi-interpenetrating polymer networks, used for pervaporation-assisted esterification and ion transport," *Mater. Res. Innov.*, vol. 7, no. 4, pp. 212–219, 2003.
- [38] J. Zhang, M. R. Dubay, C. J. Houtman, S. J. Severtson, "Sulfonated amphiphilic block copolymers: Synthesis, self-assembly in water, and application as stabilizer in emulsion polymerization," *Macromolecules*, vol. 42, no. 14, pp. 5080–5090, 2009.
- [39] N. Nikoofard, F. Maghsoodi, "Amphiphilic Block Copolymer Nano-micelles: Effect of Length Ratio of the hydrophilic block," *Phys. Chem. Res.*, vol. 3, no. 3, pp. 239–245, 2015.
- [40] J. K. Kim, J. I. Lee, D. H. Lee, "Self-assembled block copolymers: Bulk to thin film," *Macromol. Res.*, vol. 16, no. 4, pp. 267–292, 2008.
- [41] J. M. G. Cowie, "Block and Graft Copolymers," in *Comprehensive Polymer Science and Supplements*, Elsevier, 1989, pp. 33–42.
- [42] H. Feng, X. Lu, W. Wang, N. G. Kang, J. W. Mays, "Block copolymers: Synthesis, self-assembly, and applications," *Polymers (Basel)*, vol. 9, no. 10, 2017.
- [43] T. P. Davis, *Handbook of radical polymerization*, vol. 40, no. 06. 2003.
- [44] M. Ouchi and M. Sawamoto, "50th Anniversary Perspective: Metal-Catalyzed Living Radical Polymerization: Discovery and Perspective," *Macromolecules*, vol. 50, no. 7, pp. 2603–2614, 2017.
- [45] M. Kato, M. Kamigaito, M. Sawamoto, T. Higashimura, "Polymerization of Methyl Methacrylate with the Carbon Tetrachloride/Dichlorotris-(triphenylphosphine)ruthenium(II)/Methylaluminum Bis(2,6-di-tert-butylphenoxide) Initiating System: Possibility of Living Radical Polymerization," *Macromolecules*, vol. 28, no. 5, pp. 1721–1723, 1995.
- [46] J.-S. Wang, K. Matyjaszewski, "Controlled/"living" radical polymerization. atom transfer radical polymerization in the presence of transition-metal complexes," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 117, no. 20, pp. 5614–5615, 1995.
- [47] J. Iqbal, B. Bhatia, N. K. Nayyar, "Transition Metal-Promoted Free-Radical Reactions in Organic Synthesis: The Formation of Carbon-Carbon Bonds," *Chem. Rev.*, vol. 94, no. 2, pp. 519–564, 1994.
- [48] K. Matyjaszewski, "Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP): Current status and future perspectives," *Macromolecules*, vol. 45, no. 10, pp. 4015–4039, 2012.

- [49] Pan Cai-Yuan, H. Chun-Yan, "Syntheses and Characterizations of Block Copolymers Prepared via Controlled Radical Polymerization Methods," in *Developments in block copolymer science and technology*, vol. 7, no. 6, 2004, pp. 73–77.
- [50] G. Odian, *Principle of Polymerization*, John Wiley & Sons, New York, 2004 vol. 58, no. 6.
- [51] A. M. Atta, G. A. El-Mahdy, H. A. Allohedan, M. M. S. Abdullah, "Synthesis and application of poly ionic liquid-based on 2-acrylamido-2-methyl propane sulfonic acid as corrosion protective film of steel," *Int. J. Electrochem. Sci.*, vol. 10, no. 8, pp. 6106–6119, 2015.
- [52] Y. Shen, J. Xi, X. Qiu, W. Zhu, "A new proton conducting membrane based on copolymer of methyl methacrylate and 2-acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonic acid for direct methanol fuel cells," *Electrochim. Acta*, vol. 52, no. 24, pp. 6956–6961, 2007.
- [53] L. A. McCullough, B. Dufour, K. Matyjaszewski, "Incorporation of Poly(2-acrylamido-2-methyl-N-propanesulfonic acid) Segments into Block and Brush Copolymers by ATRP," *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, vol. 47, pp. 5386–5396, 2009.
- [54] A. Tolstov, D. Gromadzki, M. Netopilík, R. Makuška, "Aqueous AGET ATRP of sodium 2-acrylamido-2-methyl-N-propane sulfonate yielding strong anionic comb polyelectrolytes," *E-Polymers*, no. 075, pp. 1–12, 2012.
- [55] G. Masci, L. Giacomelli, V. Crescenzi, "Atom transfer radical polymerization of sodium 2-acrylamido-2-methylpropanesulfonate," *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, vol. 43, no. 19, pp. 4446–4454, 2005.
- [56] G. Masci, M. Diociaiuti, and V. Crescenzi, "ATRP Synthesis and Association Properties of Thermoresponsive Anionic Block Copolymers," *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, vol. 46, pp. 4830–4842, 2008.
- [57] Y. S. Ye, J. Rick, B. J. Hwang, "Water soluble polymers as proton exchange membranes for fuel cells," *Polymers (Basel)*, vol. 4, no. 2, pp. 913–963, 2012.
- [58] R. Q. Fu, L. Hong, J. Y. Lee, "Membrane design for direct ethanol fuel cells: A hybrid proton-conducting interpenetrating polymer network," *Fuel Cells*, vol. 8, no. 1, pp. 52–61, 2008.
- [59] C. S. Caetano, L. Guerreiro, I. M. Fonseca, A. M. Ramos, J. Vital, J. E. Castanheiro, "Esterification of fatty acids to biodiesel over polymers with sulfonic acid groups," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 359, no. 1–2, pp. 41–46, 2009.
- [60] A. Ryabov, R. Le Lagadec, H. Estevez, "Synthesis, characterization, and electrochemistry of biorelevant photosensitive low-Potential Orthometalated Ruthenium Complexes," *Inorg. Chem*, vol. 44, no. 5, pp. 222–230, 2005.
- [61] A. D. Ryabov, V. S. Sukbarev, L. Alexandrova, R. Le Lagadec, M. Pfeffer, "New synthesis and new bio-application of cyclometalated ruthenium(II) complexes for fast mediated

- electron transfer with peroxidase and glucose oxidase," *Inorg. Chem.*, vol. 40, no. 25, pp. 6529–6532, 2001.
- [62] R. A. Zelonka, M. C. Baird, "Benzene Complexes of Ruthenium(II)," *Can. J. Chem.*, vol. 50, no. 18, pp. 3063–3072, 1972.
- [63] S. Fernandez, M. Pfeffer, V. Ritleng, C. Sirlin, "An Effective Route to Cycloruthenated N-Ligands under Mild Conditions," no. 3, pp. 2390–2394, 1999.
- [64] M. O. G. Diaz, S. L. Morales, R. Le Lagadec, L. Alexandrova, "Homogeneous radical polymerization of 2-hydroxyethyl methacrylate mediated by cyclometalated cationic Ruthenium(II) complexes with PF₆⁻ and Cl⁻ in protic media," *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, vol. 49, no. 21, pp. 4562–4577, 2011.
- [65] N. V. Alfredo, C. Aguilar-Lugo, O. D. Gonzalez, R. Le Lagadec, L. Alexandrova, "Cyclometalated ruthenium(II) complex as a versatile catalyst for living/controlled radical polymerization of hydrophobic and hydrophilic monomers," *Macromol. Symp.*, vol. 325–326, no. 1, pp. 10–20, 2013.
- [66] J. L. Santiago-Garcia, J. M. Pérez-Francisco, M. G. Zolotukhin, H. Vázquez-Torres, M. Aguilar-Vega, M. O. González-Díaz, "Gas transport properties of novel aromatic poly- and copolyamides bearing bulky functional groups," *J. Memb. Sci.*, vol. 522, no. September 2016, pp. 333–342, 2017.
- [67] M. O. González-Díaz, J. M. Pérez-Francisco, W. Herrera-Kao, A. González-Díaz, A. Montes-Luna, M. Aguilar-Vega, "Novel copolyaramides with bulky flexible groups for pure and mixed-gas separation," *Sep. Purif. Technol.*, vol. 189, no. May, pp. 366–374, 2017.
- [68] B. Xiaojiang, Zhang, Kenneth D., Harris, Nathanael L. Y., Wu, Jeffrey N., Muurphy, Jillian M., "Fast assembly of ordered block copolymer nanostructures through microwave annealing," *ACS Nano*, vol. 4, no. 11, pp. 7021–7029, 2010.
- [69] C. H. Peng, J. Kong, F. Seeliger, K. Matyjaszewski, "Mechanism of halogen exchange in ATRP," *Macromolecules*, vol. 44, no. 19, pp. 7546–7557, 2011.
- [70] E. Nadim, H. Bouhendi, F. Ziaee, A. Nouri, "Kinetic Study of the Aqueous Free-Radical Polymerization of 2-Acrylamido-2-Methyl-1-Propanesulfonic Acid via an Online Proton Nuclear Magnetic Resonance Technique," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 126, pp. 156–161, 2012.
- [71] V. Martínez-Cornejo, J. Velázquez-Roblero, V. Rosiles-González, M. Correa-Duran, A. Avila-Ortega, E. Hernández-Núñez, R. Le Lagadec, M.O. González-Díaz, "Synthesis of poly(2-acrylamido-2-methylpropane sulfonic acid) and its block copolymers with methyl methacrylate and 2-hydroxyethyl methacrylate by quasiliving radical polymerization

- catalyzed by a cyclometalated ruthenium(ii) complex," *Polymers (Basel)*, vol. 12, no. 8, 2020.
- [72] B. Jung, B. Kim, J. M. Yang, "Transport of methanol and protons through partially sulfonated polymer blend membranes for direct methanol fuel cell," vol. 245, pp. 61–69, 2004.
- [73] E. K. Oikonomou, E. K. Pefkianakis, G. Bokias, J. K. Kallitsis, "Direct synthesis of amphiphilic block copolymers, consisting of poly(methyl methacrylate) and poly(sodium styrene sulfonate) blocks through atom transfer radical polymerization," *Eur. Polym. J.*, vol. 44, no. 6, pp. 1857–1864, 2008.
- [74] E. K. Oikonomou, A. Bethani, G. Bokias, J. K. Kallitsis, "Poly(sodium styrene sulfonate)-b-poly(methyl methacrylate) diblock copolymers through direct atom transfer radical polymerization: Influence of hydrophilic-hydrophobic balance on self-organization in aqueous solution," *Eur. Polym. J.*, vol. 47, no. 4, pp. 752–761, 2011.
- [75] S. Garnier, A. Laschewsky, "Synthesis of new amphiphilic diblock copolymers and their self-assembly in aqueous solution," *Macromolecules*, vol. 38, no. 18, pp. 7580–7592, 2005.
- [76] J. X. K. Matyjaszewski, "Atom transfer radical polymerization," *Chem. Rev.*, vol. 101, pp. 2921–2990, 2001.
- [77] K. L. Robinson, M. A. Khan, M. V. De Paz Báñez, X. S. Wang, S. P. Armes, "Controlled polymerization of 2-hydroxyethyl methacrylate by ATRP at ambient temperature," *Macromolecules*, vol. 34, no. 10, pp. 3155–3158, 2001.
- [78] O. Thomas, "Polybenzimidazoles as Ion Exchange Membranes," 2011.
- [79] R. S. Sulub, "Membranas electrolíticas para celdas de combustible de intercambio protónico a partir de copolímeros en bloque, Tesis de maestría, Centro de Investigación Científica de Yucatán, México, 2013.
- [80] C. A. Dai, C. J. Chang, A. C. Kao, W. B. Tsai, W. S. Chen, W. M. Liu, W. P. Shih, C. C. Ma, "Polymer actuator based on PVA/PAMPS ionic membrane: Optimization of ionic transport properties," *Sensors Actuators, A Phys.*, vol. 155, no. 1, pp. 152–162, 2009.
- [81] G. W. S. T. GÜnday, A. Bozkurt, W. H. Meyer, "Phase equilibria and charge fractionation in polydisperse polyelectrolyte solutions," *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, vol. 44, pp. 3315–3322, 2006.
- [82] C. Park, J. Yoon, E. L. Thomas, "Enabling nanotechnology with self assembled block copolymer patterns," *Polymer (Guildf)*, vol. 44, no. 22, pp. 6725–6760, 2003.
- [83] W. Bai, "Block Copolymer Self-assembly and Templating Strategies", PhD Thesis, Massachusetts Institute of Technology, United States, 2016.