



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

**Polimerización radicalica de copolímeros en bloque de 2-
acrilamida-2-metilpropano ácido sulfónico:
entrecruzamiento y caracterización de membranas
catalíticas**

Tesis que presenta:

I.Q.P Mónica Stephen Correa Durán

En opción al título:

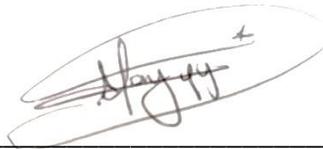
Maestro en Ciencias en Materiales Poliméricos

Mérida, Yucatán, México, 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 regirán 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.

Firma: _____



Mónica Stephen Correa Durán

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 Mónica Stephen Correa Durán titulado "Polimerización radicalica de copolímeros en bloque de 2-acrilamida-2-metilpropano ácido sulfónico: entrecruzamiento y caracterización de membranas catalíticas", fue realizado en la unidad de Materiales Poliméricos, en el laboratorio de membranas del Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C., bajo la dirección de la Dra. María Ortencia González Díaz y la codirección del Dr. Manuel de Jesús Aguilar Vega, y pertenece al Programa de Posgrado en Materiales Poliméricos de este Centro.

Atentamente



Dra. Cecilia Hernández Zepeda

Directora de Docencia

Mérida, Yucatán, México, a 12 de enero de 2021

AGRADECIMIENTOS

A CONACYT por la beca No. 931869 y al proyecto de Ciencia Básica CONACYT No. 2016-286973 por el financiamiento del proyecto de investigación.

Al Laboratorio de *Membranas-CICY*, al *LANNBIO CINVESTAV-Mérida* por los análisis espectroscópicos de Resonancia Magnética Nuclear y al *Laboratorio Instrumental-Facultad de Ingeniería Química de la Universidad Autónoma de Yucatán* por los análisis de Cromatografía en Permeación en Gel.

A mi directora de tesis, la *Dra. María Ortencia González Díaz*, y a mi codirector el *Dr. Manuel de Jesús Aguilar* por todo el apoyo, disposición, paciencia y dedicación.

A los miembros del comité tutorial, el *Dr. Gonzalo Canche Escamilla*, *Dr. Alejandro Ávila Ortega* por el tiempo y dedicación.

A los miembros del comité revisor, *Dr. Ángel de Jesús Montes Luna* y al *Dr. Emanuel Hernández Núñez* por el tiempo y dedicación.

A la *Dra. Vanessa Martínez Cornejo* y *MC. María Isabel Loria Bastarrachea* por su apoyo y paciencia en el laboratorio, así como en el manejo de diferentes equipos.

A la *Dra. Rita Sulub Sulub*, y al *Dr. Wilbert Herrera Kao* por los análisis espectroscópicos de FTIR.

Al *Dr. Emanuel Hernández Núñez* y la *Dra. Gloria Ivonne Hernández Bolio* por los análisis espectroscópicos de RMN.

A toda mi familia, en especial a mis mamás *Yolanda Durán* y *Lourdes Correa*.

Al *Dr. Benjamín Cocom* por acercarme a la ciencia y a la *Dra. Gloria Ivette Bolio* por la amistad, apoyo, motivación y enseñanzas.

A la familia García Pérez por el acompañamiento y cariño.

A *Ileana León* por la confianza y el cariño; a mi querido consorcio bacteriano *Abraham Balam* y *Juan Pablo Colli* por aderezar oportuna e impetuosamente mi estancia, el apoyo, los consejos y sobre todo por los regaños.

A mis compañeros y amigos de laboratorio: *Joaquín Velázquez, Paulina Vázquez, Verónica Rosiles, Emmanuelle Gómez, Miguel Ávila y Mauricio Huhn.*

A mis *amigos de voleibol* por todas las maravillosas tardes de risas y bullying.

DEDICATORIA

A quién me ha dado todo a cambio de nada.

A los pilares de mi vida *Yolanda Durán, Lourdes Correa y Placido Correa*, esto es más suyo que mío.

A mis tíos *Cristina, Patricia, Yolanda, Beatriz y Daniel* por la hermandad y el apoyo durante todos estos años.

A mi tía *Lidia Durán* por todo el apoyo y el cariño.

A *Celina, Mia, Miguel, Francisco y Sofía* por maravillarme y maravillarnos juntos.

A la *Dra. Gloria Ivette Bolio* por siempre motivarme y creer en mí.

INDICE

ÍNDICE DE FIGURAS	vii
ÍNDICE DE TABLAS	viii
RESUMEN	ix
ABSTRACT	x
INTRODUCCIÓN.....	1
CAPÍTULO 1 ANTECEDENTES	4
1.1 Biodiésel	4
1.1.1 Obtención de biodiésel	4
1.1.2 Transesterificación catalítica homogénea.....	5
1.1.3 Transesterificación catalítica heterogénea.....	6
1.2 Membranas	7
1.2.1 Membranas catalíticamente activas	8
1.2.2 pCAM para la producción de biodiésel	9
1.3 Entrecruzamiento de membranas catalíticas	11
1.4 Polimerización radicalica controlada (PRC).....	11
1.5 Polimerización radicalica por transferencia de átomos (ATRP)	13
1.5.1 Mecanismo de ATRP	13
1.6 Copolímeros en bloque (CPB).....	16
1.6.1 Síntesis de PAMPS usando catalizadores de cobre	17
1.6.2 PHEMA	19
1.6.3 Catalizadores de rutenio	20
HIPÓTESIS	22
OBJETIVOS.....	23

Objetivo general.....	23
Objetivos específicos	23
CAPÍTULO 2 METODOLOGÍA.....	24
2.1 Materiales y reactivos	24
2.2 Metodología experimental.....	24
2.2.1 Etapa 1: Síntesis del complejo [Ru(Phy)(Phen)(NCMe) ₂]PF ₆ y de los copolímeros PMAPS- <i>b</i> -PHEMA	24
2.2.2 Etapa 2: Elaboración de las membranas PAMPS- <i>b</i> -PHEMA entrecruzadas .	27
2.2.3 Etapa 3: Producción de biodiésel.....	27
2.3 Métodos de caracterización.....	28
2.3.1 Caracterización de catalizador y copolímeros	28
2.3.2 Caracterización de membranas.....	29
CAPÍTULO 3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN	31
3.1 Síntesis del complejo [Ru(Phy)(Phen)(NCMe) ₂]PF ₆ y obtención de copolímeros en bloque.....	31
3.1.1 Complejo [Ru(Phy)(Phen)(NCMe) ₂]PF ₆	31
3.1.2 Identificación del método de síntesis y condiciones de reacción de los copolímeros PAMPS- <i>b</i> -PHEMA	32
3.1.3 Polimerización de PAMPS- <i>b</i> -PHEMA a mayor tiempo de reacción.....	36
3.2 Elaboración de membranas y entrecruzamiento.....	40
3.2.1 Caracterización de las membranas por FTIR	41
3.2.1 Absorción de metanol en las membranas PAMPS- <i>b</i> -PHEMA entrecruzadas	43
3.2.2 Capacidad de Intercambio Iónico (IEC) de las membranas PAMPS- <i>b</i> - PHEMA entrecruzadas	44
3.2.3 Pruebas catalíticas con membranas PAMPS- <i>b</i> -PHEMA entrecruzadas	45
CONCLUSIONES.....	48

RECOMENDACIONES	49
REFERENCIAS	50

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1 Reacción de transesterificación [24]	5
Figura 1.2 Reacción de saponificación de un FFA y un alcohol de cadena corta	6
Figura 1.3 Esquema del funcionamiento ideal de una membrana catalíticamente activa	9
Figura 1.4 Equilibrio entre especies activas y latente en un sistema PCR	12
Figura 1.5 Mecanismo típico para ATRP catalizada por metales	14
Figura 1.6 Representación del equilibrio de transferencia de átomos en ATRP [22]	15
Figura 1.7 Ejemplos de estructuras de copolímeros en bloque	16
Figura 1.8 Formula de la estructura química del poli (2-acrilamida-2-metil-propano ácido sulfónico) (AMPS)	18
Figura 1.9 Formula de la estructura química del poli (metacrilato de 2-hidroxietilo) (HEMA)	19
Figura 2.1 Síntesis de $[\text{Ru}(\text{Phpy})(\text{Phen})(\text{NCMe})_2]\text{PF}_6$	25
Figura 2.2 Síntesis del copolímero en bloque PAMPS-b-PHEMA usando $[\text{Ru}(\text{Phpy})(\text{Phen})(\text{NCMe})_2]\text{PF}_6$ como catalizador.....	27
Figura 3.1 Espectro ^1H -RMN del complejo $\text{Ru}(\text{Phpy})(\text{Phen})(\text{NCMe})_2]\text{PF}_6$ en CD_3OD	32
Figura 3.2 Cromatograma de GPC del copolímero PAMPS/PHEMA con relación molar 1/1.25 y macroiniciador PAMPS obtenido a $80\text{ }^\circ\text{C}$ y 14 horas de reacción.....	35
Figura 3.3 Espectro de ^1H -RMN correspondiente al PAMPS/PHEMA:1/1.25.....	36
Figura 3.4 Cromatograma de GPC de los copolímeros PAMPS-b-PHEMA obtenidos usando PAMPS como macroiniciador ($80\text{ }^\circ\text{C}$ y 16 horas de reacción) y 19 h totales de reacción ..	38
Figura 3.5 Espectro de ^1H -RMN de los copolímeros en D_2O . Tiempo de reacción; 16 horas macroiniciador PAMPS, 3 h polimerización PHEMA.....	39
Figura 3.6 Espectro FTIR de las membranas sin entrecruzar (1) y entrecruzadas con 15% de SSA. Contenido de PAMPS en el copolímero: (2)37.5, (3)60 y (4)65	42
Figura 3.7 Cinéticas de reacción de las membranas PAMPS/PHEMA:65/35 y PAMPS/PHEMA:45/55.....	46

ÍNDICE DE TABLAS

<i>Tabla 2-1 Cantidades de reactivo utilizadas para la síntesis de los copolímeros con 15 h de reacción (14 h de reacción del macroiniciador y 1 h para la copolimerización del segundo bloque).</i>	26
Tabla 2-2 Cantidades de reactivo utilizadas para la síntesis de los copolímeros con 19 h de reacción (16 h de reacción del macroiniciador y 3 h para la copolimerización del segundo bloque).	26
Tabla 3-1 Condiciones de reacción y pesos moleculares del macroiniciador PAMPS usando catalizador de rutenio.....	33
Tabla 3-2 Condiciones de reacción y pesos moleculares del copolímero PAMPS-b-PHEMA sintetizado usando un macroiniciador de PAMPS obtenido a 80 C y 14 horas totales de reacción.....	33
Tabla 3-3 Valores de Mn y Đ para los macroiniciadores y copolímeros obtenidos experimentalmente por GPC	37
Tabla 3-4 Composición de los copolímeros determinado por RMN de los copolímeros a diferentes relaciones molares.....	40
Tabla 3-5 Absorción de metanol al equilibrio y pérdida de masa de membranas PAMPS-b-PHEMA entrecruzadas con SSA	43
Tabla 3-6 Valores de IEC experimental promedio, IEC teórico y espesor de las membranas entrecruzadas con respecto a la composición de PAMPS en el copolímero	44
Tabla 3-7 Conversión a esteres metílicos después de 216 h de reacción a 60° C	47

RESUMEN

El desarrollo de membranas catalíticas como catalizadores heterogéneos, provee una oportunidad para la producción de biodiesel de manera eficiente, barata y con menor impacto ambiental. En este trabajo se reporta la obtención de membranas catalíticas a partir de copolímeros en bloque de poli (2-acrilamida-2-metilpropano ácido sulfónico) y poli (metacrilato de 2-hidroxietilo) [PAMPS-*b*-PHEMA], entrecruzado con ácido sulfosuccinico (SSA). La metodología experimental aplicada para el desarrollo de este trabajo se dividió en tres etapas. La primera etapa consistió en la síntesis del catalizador de rutenio(II) y la obtención de los copolímeros en bloque de PAMPS-*b*-PHEMA con diferentes tamaños de bloques, en la segunda etapa se realizó la elaboración y caracterizaron de las membranas entrecruzadas con 15% p/v de SSA y finalmente, en la tercera etapa la producción de biodiésel con las membranas que presentaron mejores propiedades de intercambio iónico y absorción de metanol. Mediante resonancia magnética nuclear de proton ($^1\text{H-RMN}$), se confirmó la estructura química de los copolímeros, indicando que se obtuvieron copolímeros en bloque con una composición molar de 45, 65 y 72 % de PAMPS. Las curvas de GPC mostraron un incremento del peso molecular promedio del copolímero en bloques con respecto al macroiniciador, indicando la formación de los copolímeros.

Los copolímeros en bloque presentaron la capacidad de formar membranas, las cuales fueron solubles en diferentes solventes orgánicos, incluyendo agua y metanol, por lo que se entrecruzaron previo a su caracterización y uso. El análisis FTIR corroboró el entrecruzamiento por esterificación entre los grupos -OH del PHEMA y los -COOH del SSA. La capacidad de intercambio iónico (IEC) y la absorción de metanol en las membranas incrementó significativamente con el aumento del contenido de PAMPS en los copolímeros, presentando valores de IEC entre 2.11 y 3.45 mmol H^+ /g membrana, con hinchamientos mayores a 50%. Finalmente, las pruebas catalíticas preliminares mostraron conversiones de 9.3-11.3% después de 216 h de reacción.

ABSTRACT

The development of catalytic membranes as heterogeneous catalysts provides an opportunity for the production of biodiesel in an efficient, cheap and environmentally friendly way. In this work, the preparation of new catalytic membranes is reported from block copolymers from poly (2-acrylamide 2-methylpropane sulfonic acid) (PAMPS) and poly (2-hydroxyethyl methacrylate) (PHEMA) [PAMPS-*b*-PHEMA], cross-linked with sulfosuccinic acid. (SSA). The experimental methodology applied for this work was divided into three main stages. The first stage consisted of the synthesis of a ruthenium (II) catalyst and the obtention of PAMPS-*b*-PHEMA block copolymers with different block sizes; in the second stage, membranes elaboration was carried out and they were crosslinked by 15 % w/v of SSA and finally, in the third stage, the biodiesel production with the membrane(s) that presented the best properties.

Proton nuclear magnetic resonance ($^1\text{H-NMR}$) confirmed the chemical structure of the copolymers, indicating that copolymers were obtained with a PAMPS molar composition of 45, 65 and 72%. The GPC curves show an increase in the molecular weight of the copolymer with respect to the macroinitiator, due to the formation of the copolymers. The block copolymers presented the ability to form membranes, which were soluble in different organic solvents, including water and methanol, therefore, it was necessary to crosslink them prior to their characterization and use. FTIR analysis corroborated the crosslinking by esterification between the -OH groups of PHEMA and the -COOH groups of SSA. The ion exchange capacity (IEC) and the absorption of methanol in the membranes increased significantly with the increase of the PAMPS content in the copolymers, presenting IEC values between 2.11 and 3.45 mmol H⁺ / g membrane, with swellings greater than 50%. Finally, the preliminary catalytic tests showed conversions of 9.3-11.3% after 216 h of reaction.

INTRODUCCIÓN

La Agencia Internacional de Energía en 2017 reportó un consumo de energía final total mundial de 9,717 Mtoe (millones de toneladas equivalentes de petróleo) de las cuales un 41% fue aportado por recursos petrolíferos, 18.9% por plantas nucleares e hidroeléctricas, 15.5% por gas natural, 10.7% por biocombustibles, 10.5% por residuos de carbón y el 3.7% corresponde a otras fuentes [1]. En México en el año 2018, la producción de energía primaria estuvo dada por los hidrocarburos con una aportación del 82.87% y fuentes no fósiles 12.8%. Los sectores de mayor consumo final total fueron el transporte, representando el 46.5%, el industrial, que consumió 31.8%, el residencial, comercial y público con 18.1%; y el agropecuario con 3.6% [1]. Debido a las consecuencias ambientales negativas de los combustibles fósiles, durante los últimos años, el enfoque de la sociedad se ha centrado en producir energía a partir de fuentes con bajas emisiones de carbono e introducir productos ecológicos a partir de tecnologías con menor impacto ambiental. Los biocombustibles son una alternativa a los combustibles tradicionales al ser una mezcla de sustancias orgánicas utilizados como combustible en los motores de combustión interna. Para ser una alternativa viable, un biocombustible debe proporcionar una ganancia neta de energía, tener beneficios ambientales, ser económicamente competitivo, y ser producible en grandes cantidades sin reducir el suministro de alimentos [2]. El biodiesel es un biocombustible líquido prometedor, que es obtenido de la transesterificación de los triglicéridos presentes en los aceites vegetales, usando catalizadores ácidos o básicos. Los catalizadores se agrupan principalmente en dos categorías: homogéneos y heterogéneos [3]. A nivel comercial la producción de biodiesel mayormente se lleva a cabo por transesterificación de aceites y grasas vegetales usando catalizadores homogéneos. Sin embargo, requiere de un proceso de separación del glicerol, lo cual implica costos extras, así como la generación de aguas residuales; lavados, límites muy estrictos y extremadamente bajos de Na, K, glicéridos, además de límites de humedad en el biodiesel [4]. Por otro lado los catalizadores heterogéneos proporcionan alta actividad catalítica, alta selectividad, tolerancia al agua, procesos de separación más simples y más baratos, pueden ser reutilizados y no requieren pasos adicionales de purificación en comparación con los catalizadores homogéneos [4].

Las membranas catalíticas activas son una clase de catalizadores heterogéneos que recientemente han despertado gran interés ya que combinan la reacción de producción de biodiesel, simultáneamente como la separación de los productos y pueden ser reutilizados, lo cual es

favorable al medio ambiente porque no hay necesidad de un tratamiento ácido o de lavados con agua en la etapa de separación [5]. El área de polímeros abre una ventana de posibilidades para el desarrollo de membranas que pueden ser empleados como catalizadores heterogéneos en la producción de biodiesel. En la literatura, se han reportado membranas poliméricas catalíticamente activas (pCAM, por sus siglas en inglés) incorporando diversos catalizadores ácidos en la matriz polimérica como poliestireno de ácido sulfónico (PSSA), sulfato de zirconia ($Zr(SO_4)_2$), ácido sulfosuccínico (SSA), ácido fosfotúngstico ($H_3PW_{12}O_{40}$) y resinas de intercambio iónico en polímeros hidrofílicos como alcohol polivinílico (PVA) [6]. Los estudios reportan altas conversiones en las reacciones de esterificación y transesterificación de aceite a metil ésteres de ácidos grasos (FAME, por sus siglas en inglés). Sin embargo, también reportan que, con la reusabilidad de las membranas disminuye la actividad catalítica debido a la pérdida del catalizador ácido incorporado y en el caso de las membranas con sitios activos con catalizadores sólidos alcalinos, el sistema de reacción es propenso a presentar reacciones no deseadas como la saponificación, además de la formación de emulsiones que dificultan el proceso de recuperación del biodiesel. Por otro lado, la técnica de polimerización radicalica por transferencia de átomos (ATRP, por sus siglas en inglés) permite obtener materiales poliméricos con pesos moleculares predeterminados, dispersiones (Đ) bajas, con control en la estructura y funcionalidad de las macromoléculas que pueden ser utilizados en la obtención de membranas catalíticas. Con esta técnica se pueden obtener copolímeros en bloque a partir de monómeros con grupos funcionales (ácidos o básicos) capaces de catalizar la reacción de esterificación o transesterificación.

En este trabajo de tesis se realizó la síntesis y caracterización de copolímeros en bloques que se usaron en el desarrollo de membranas catalíticas, con mayor estabilidad y que puedan reutilizarse en los procesos de producción de biodiesel sin perder actividad catalítica. Las membranas catalíticas se obtuvieron a partir de copolímeros en bloque de poli (2-acrilamida-2-metilpropano ácido sulfónico)-*b*-poli (metacrilato de 2-hidroxietilo) (PAMPS-*b*-PHEMA) sintetizados mediante la técnica ATRP usando $[Ru(Phpy)(Phen)(NCMe)_2]PF_6$ como catalizador. El PAMPS, es un polímero aniónico, portador de grupos sulfónicos (ácido fuerte) ionizable en prácticamente todo el rango de pH, con alta estabilidad química, térmica y mecánica. Por otra parte, el PHEMA es un polímero biocompatible, con capacidad de formación de hidrogeles [7], con una amplia gama de aplicaciones comerciales [8]. A través de la copolimerización de estos monómeros se obtuvo un copolímero con grupos funcionales ácidos (sitios activos) como catalizadores de la esterificación

y transesterificación de ácidos grasos, un bloque polimérico PHEMA contiene grupos funcionales hidroxilos para el entrecruza mismas. Se estudió el efecto de la variación del tamaño de los bloques y del entrecruzamiento químico de la membrana con ácido sulfosuccínico (SSA) sobre las propiedades de las membranas. Se determinó la capacidad de intercambio iónico (IEC), absorción de metanol (Q) de las membranas, parámetros que se correlacionan directamente con las propiedades de transporte de reactivos a través de la membrana y la actividad catalítica del sistema. Finalmente, se llevó a cabo la producción de biodiésel con las membranas que presentaron mejores propiedades de IEC y grado de hinchamiento.

CAPÍTULO 1 ANTECEDENTES

1.1 Biodiésel

El biodiésel se define como una mezcla de ésteres de ácidos grasos de cadena larga derivados de aceites vegetales o grasas animales que puede ser utilizado en los motores de compresión-ignición [9]. En comparación con el diésel, el biodiesel no produce azufre, libera menos monóxido de carbono, humo y una mayor cantidad de oxígeno. Más oxígeno libre conduce a la combustión completa y a la reducción de emisiones [10], sin embargo el biodiésel posee propiedades fisicoquímicas importantes como el índice de cetano y la viscosidad similares al diésel de petróleo [11].

1.1.1 Obtención de biodiésel

Se tiene un amplio rango de materias primas, tanto de origen vegetal como animal, para la producción de biodiesel, las cuales se puede dividir en las siguientes categorías [10]:

1. Aceite vegetal comestible: colza, soya, maní, girasol, palma y aceite de coco.
2. Aceite vegetal no comestible: jatrofa, karanja, mango marino, algas y halófitas
3. Residuos o aceites reciclados.
4. Grasas animales: sebo, grasa amarilla, grasa de pollo y subproductos del aceite de pescado.

El biodiésel se puede obtener a través de diferentes procesos como lo son la pirolisis, emulsificación y transesterificación de aceites vegetales, entre otros [12]. La transesterificación es considerada como el mejor método para la obtención de biodiesel debido a su bajo costo y simplicidad [9]. Consiste en una serie de reacciones consecutivas y reversibles, en las que los triglicéridos se convierten paso a paso de diglicéridos a monoglicéridos, produciendo una molécula de metil éster por cada glicérido en cada etapa; obteniéndose al final una mezcla de ésteres metílicos y glicerol (Figura 1.1). Para llevar a cabo esta reacción, es necesario agregar al medio de reacción un alcohol de cadena corta como el metanol y un catalizador. Generalmente, el alcohol y

los triglicéridos no son miscibles para formar una sola fase, por lo que se tiene una pobre superficie en contacto entre estos dos reactivos que resulta en una transesterificación relativamente lenta. El uso de un catalizador homogéneo o heterogéneo mejora el contacto superficial y, en consecuencia, las velocidades de reacción y rendimiento de biodiesel, ya que es capaz de resolver los problemas de la naturaleza interfacial de los triglicéridos y el alcohol [13]. La selección del catalizador depende de la cantidad de ácidos grasos libres (FFA, por sus siglas en inglés) en el aceite [3], y también es un parámetro importante para reducir el costo de producción de biodiesel [14].

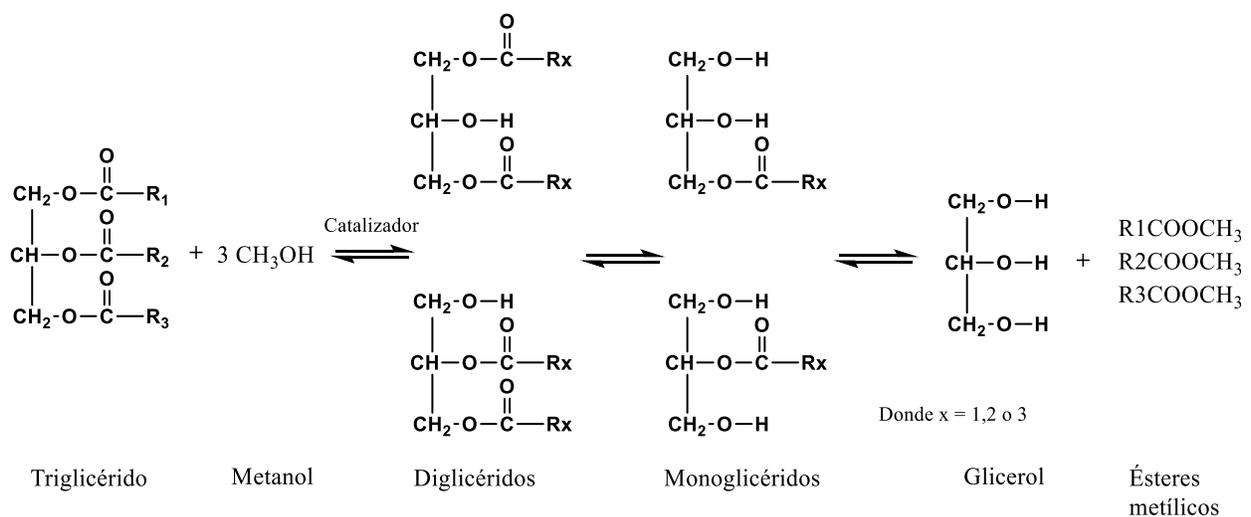


Figura 1.1 Reacción de transesterificación [24].

1.1.2 Transesterificación catalítica homogénea

Si el catalizador permanece en la misma fase (líquida) a la de los reactivos durante la transesterificación, se tendrá una catálisis homogénea [15]. Los catalizadores homogéneos pueden ser básicos o ácidos. El proceso de transesterificación homogénea especialmente básico requiere una alta pureza de las materias primas y la separación posterior a la reacción del catalizador, subproducto y producto al final de la reacción; ambos factores aumentan el costo del biodiesel [14]. Los catalizadores básicos más empleados son el NaOH y KOH, aunque los metóxidos de sodio y potasio confieren un mejor rendimiento catalítico. Un catalizador básico produce biodiésel

alrededor de 4,000 veces más rápido que la misma cantidad de catalizador ácido [16]. Sin embargo, para usar catalizadores alcalinos el nivel de FFA debe ser menor al 3%, más allá de este límite el producto formado será jabón y agua con un rendimiento bajo de ésteres (Figura 1.2). Además, esta reacción tiene varios inconvenientes tales como consumo intensivo de energía, la recuperación de glicerol es difícil, el catalizador tiene que ser eliminado del producto, las aguas residuales requieren tratamiento y el nivel de FFA y agua interfiere en gran medida con la reacción [17].

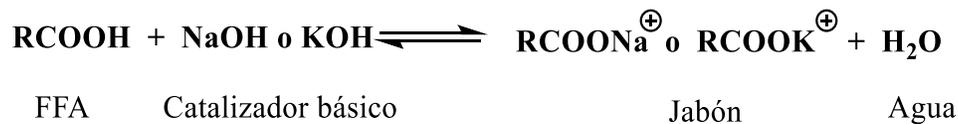


Figura 1.2 Reacción de saponificación de un FFA y un alcohol de cadena corta.

Los catalizadores ácidos utilizados en la producción de biodiesel incluyen ácido sulfúrico, clorhídrico, fosfórico, sulfónico orgánico y la sal de sulfato férrico. Estos catalizadores ácidos son más tolerantes al contenido de FFA y agua en aceites vegetales que los catalizadores básicos.

1.1.3 Transesterificación catalítica heterogénea

En este caso el catalizador permanece en una fase diferente (es decir como sólido, líquido inmiscible o gaseoso). Al estar en una fase diferente, los catalizadores heterogéneos convierten los triglicéridos en biodiesel lentamente, pero tienen la ventaja de una fácil separación y reutilización. Otras ventajas es que los catalizadores heterogéneos no producen jabón [18] e implica la eliminación de varios pasos de lavado/recuperación de biodiesel/catalizador, asegurando así una mayor eficiencia y rentabilidad del proceso, además de reducir sus costos de producción. El proceso heterogéneo de transesterificación catalítica puede tolerar condiciones de reacción extremas, como temperaturas de reacción de 70 °C a 200 °C. Así, empleando un reactor automatizado de alta presión y alta temperatura, con metano y aceite de soya se obtuvo más del 95% de rendimiento utilizando óxidos inorgánicos tales como MgO, CaO y TiO₂[19].

La transesterificación catalítica heterogénea se incluye en la categoría de “tecnología verde” debido su bajo impacto ambiental, ya que presenta las siguientes características: (1) el catalizador

se puede reciclar, (2) muy poca o nula cantidad de agua residual producida durante el proceso y (3) la separación del biodiesel del glicerol es mucho más fácil [14]. Un catalizador heterogéneo ideal es aquel que posee las siguientes características: un gran tamaño de poro para minimizar los problemas de difusión [20], altas concentraciones de sitios ácidos, alta estabilidad catalítica contra los efectos de lixiviación y envenenamiento, posibilidades de ajustar la hidrofobicidad de la superficie para promover la adsorción preferencial de sustratos y repulsión de compuestos de alta polaridad que pueden causar desactivación [21].

Algunos de los catalizadores heterogéneos sólidos con grupos ácidos que se han usado para catalizar la transesterificación de biodiésel debido a la resistencia del sitio ácido presente, son la membrana Nafion-NR50, Nafion SAC-13 y ácido fosfotúngstico soportado por sílice. De los cuales, Nafion-NR50 demostró una mayor selectividad hacia la producción de metilo éster y glicerol debido a la fuerza de los grupos ácidos sulfónicos [12].

1.2 Membranas

Una membrana puede actuar como una barrera o película permeoselectiva, cuyo objetivo es la separación de dos fases e impedir el transporte de varias especies químicas de manera específica. Una membrana puede ser sólida, líquida, gaseosa o una combinación de éstas [22]. El rendimiento de una membrana se define en términos de flujo y selectividad. El flujo es la cantidad de fluido que pasa a través de la membrana por unidad de área de membrana y por unidad de tiempo. La permeabilidad selectiva viene determinada por la medida de la partícula, la afinidad química con el material con la cual está hecha la membrana y la movilidad de los componentes a través de la membrana [23]. Existe una variedad de criterios para clasificar las membranas, en consecuencia, de factores ligados a los tipos de materiales utilizados para su creación, modo de preparación, estructura y el modo de transporte de la materia a través de la membrana. Las membranas se pueden clasificar de acuerdo a su composición como inorgánicas, orgánicas, poliméricas o mixtas; a su morfología como homogéneas, asimétricas y compuestas; y de acuerdo a los principios de funcionamiento en membranas de separación por pervaporación, membranas para separación por tamaño molecular de los reactivos o productos y membranas catalíticamente activas [24].

1.2.1 Membranas catalíticamente activas

Las membranas por sí solas no poseen propiedades de separación, únicamente facilitan el contacto entre los compuestos y los sitios activos, situados en el trayecto del flujo a la membrana. Esto se puede utilizar para la obtención de membranas catalíticas, que se caracterizan por ser capaces de realizar reacciones químicas y en algunos casos efectuar simultáneamente la separación de los productos sin difundirse de nuevo en la solución a través del acoplamiento “reacción-separación”. Debido a lo anterior, el desarrollo de este tipo de membranas ha sido reconocido como una estrategia efectiva para el desarrollo de procesos con menor impacto ambiental, un menor consumo de energía y una mayor eficiencia de los procesos catalíticos. Una membrana polimérica puede hacerse catalíticamente activa al impregnar catalizadores a la cadena polimérica con o sin reacción con está [25]; a través de la incorporación de catalizadores heterogéneos dentro de la matriz polimérica [26] o mediante la polimerización de monómeros con grupos funcionales catalíticos [27].

Se ha tenido grandes avances en el uso de membranas poliméricas catalíticamente activas (pCAM, por sus siglas en inglés), debido a la amplia disponibilidad de los materiales poliméricos, con propiedades versátiles, con una amplia gama de técnicas de fabricación que permiten un mejor control sobre las propiedades de la membrana, además de pueden sufrir reacciones de modificaciones posteriores a su obtención. Las pCAM a través del acoplamiento de reacción-separación, se puede clasificar en no porosas y porosas [28]. En el caso de pCAM no porosas, la eliminación selectiva del producto se basa en las diferentes tasas de transporte de los componentes individuales en la membrana, como en el método de pervaporación o permeación de vapor, empleando el modelo de solución-difusión como mecanismo de separación [29]. Las pCAM porosas, se basan en la exclusión de tamaños, es decir, el tamaño del reactivo es más grande que el producto, haciendo que el producto penetre selectivamente a través de la membrana. Son mayormente empleadas en procesos de separación por microfiltración, ultrafiltración o nanofiltración para tratamiento de agua [30] y procesamiento agroalimentario (ultrafiltración de celulosa), que involucran además reacciones en sus sitios catalíticos [31].

1.2.2 pCAM para la producción de biodiésel

En la producción de biodiesel a través de pCAM no porosas en un reactor de pervaporación, la corriente de alimentación con cierta composición y rapidez entra en contacto con la parte superior de la membrana, dentro del reactor la corriente de alimentación se divide en dos flujos secundarios: el permeado que en este caso es el glicerol y el alcohol, los cuales son capaces de formar enlaces tipo puente de hidrógeno con los grupos $-OH$ presentes al interior de la membrana polimérica [32]. Y por lo tanto, son eliminados continuamente de la mezcla durante la reacción [33]. Mientras que los lípidos no reaccionados y el biodiesel producido son desorbidos de la membrana hacia el flujo retenido, esto debido a su incompatibilidad química con la membrana (Figura 1.3). En este caso, la separación se lleva a cabo a presión atmosférica [32].

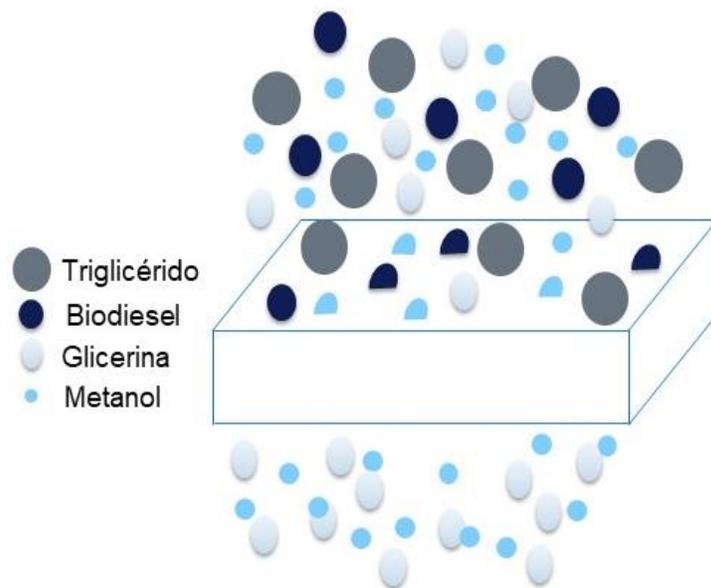


Figura 1.3 Esquema del funcionamiento ideal de una membrana catalíticamente activa.

Castanheir *et., al* [26] elaboraron membranas catalíticas de alcohol polivinílico (PVA) entrecruzadas a diferentes concentraciones de ácido sulfosuccínico (SSA), para realizar la esterificación del ácido acético con alcohol isoamílico. Los autores concluyeron que la conversión

de alcohol isoamílico aumenta con la cantidad de grupos de ácido sulfónico y a mayor concentración de SSA.

Aca *et., al* [34] prepararon membranas catalíticamente activas de poli(alcohol vinílico) parcialmente hidrolizado (PVA-88% y PVA-99%) entrecruzados con SSA (5, 10, 20%), con valores de IEC de 0.62-0.72 mmol H⁺/g y conversiones de 90 y 92% de biodiésel después de 700 h de reacción en un reactor por lotes.

Recientemente Corzo *et., al* [35] elaboraron membranas a partir de mezclas poliméricas de PVA/PAMPS, con diferentes grados de entrecruzamiento con SA. Las membranas fueron usadas como catalizadores en la transesterificación de aceites vegetales y aceites reusados, con rendimientos máximos de 96% y 90%, respectivamente. Reportaron valores experimentales de IEC de las membranas de 0.5–1.47 mmol H⁺/g, confirmando la preservación de los grupos de ácido sulfónico en la mezcla polimérica. Los autores reportan pérdidas de masa de 7 a 20% y por ende pérdida de actividad catalítica (20-30%) después de 3 a 7 reúsos.

De acuerdo con la literatura, la concentración de sitios activos en membranas catalíticamente activas con desempeño satisfactorio se encuentran entre 1.26-3.80 mmol H⁺/g membrana [6, 32].

Zhang *et., al* [36] prepararon una membrana catalítica de sulfuro de polifenileno (PPS) a través de una sulfonación heterogénea de PPS con trióxido de azufre (SO₃) para catalizar la reacción del ácido oleico con metanol en un reactor de flujo continuo. Obteniendo conversiones del 95% de biodiesel al cabo de 50 h de reacción.

Zhu *et., al* [6] emplearon membranas de mezcla de poli(ácido estireno sulfónico) (PSSA)/poli(alcohol vinílico) (PVA) para la producción de biodiesel a partir de aceite ácido obtenido a partir de aceite de cocina usado. Los resultados de la esterificación muestran que la conversión mejoró ligeramente con el contenido de PVA en la membrana a un contenido fijo de PSSA. Ya que el PVA es un polímero soluble en agua, puede absorber el agua producida durante la reacción. Por tanto, la esterificación puede conducir a la producción de ésteres debido a la disminución del contenido de agua en el sistema de reacción.

1.3 Entrecruzamiento de membranas catalíticas

Para alcanzar una buena interacción membrana-disolventes y evitar que el polímero con grupos catalíticos se solubilice en el medio de reacción, es necesario controlar el equilibrio hidrofílico/hidrofóbico de la membrana catalítica, sobre todo en polímeros que son altamente hidrofílicos. Para ello, se han utilizado técnicas como el mezclado, entrecruzamiento, injerto y copolimerización [22]. El uso de copolímeros y de entrecruzamiento de polímeros puede favorecer la actividad catalítica de la membrana, pues existen monómeros, así como agentes entrecruzantes que poseen grupos ácidos en su estructura.

Un polímero se entrecruza cuando una cadena polimérica se une a otra a partir de cualquier parte de la cadena diferente de sus extremos. Los polímeros reticulados pasan a un estado insoluble y además no pueden ser reblandecidos por efecto del calor, este cambio en sus propiedades físicas se le atribuyen a la formación de una red tridimensional, disminuyendo el volumen libre y aumentando la T_g del polímero, creada a partir de enlaces químicos covalentes o enlaces físicos (puentes de hidrógeno, interacciones electrostáticas, fuerzas hidrófobas o interacciones dipolo-dipolo) entre cadenas [37]. Existen dos tipos de entrecruzamiento: unión directa entre las mismas cadenas del polímero durante su obtención o mediante una molécula llamada agente entrecruzante. La cantidad de agente entrecruzante añadido, la rapidez a la que se realiza la reacción de entrecruzamiento así como la densidad de los grupos químicos funcionales entrecruzables presentes en las cadenas del polímero, contribuyen a las propiedades físicas y químicas del polímero entrecruzado resultante [38].

1.4 Polimerización radicalica controlada (PRC)

En los últimos años, se ha desarrollado de manera intensiva una serie de técnicas de polimerización radicalica “controlada/viviente” (PRC) [39], que permiten la síntesis de una gran variedad de materiales poliméricos, con control sobre la composición química, el peso molecular, dispersión, la arquitectura y funcionalidad. Las técnicas PRC, poseen como característica principal la disminución de las reacciones de terminación bimoleculares, a través de un equilibrio reversible y dinámico entre radicales activos en crecimiento y especies durmientes. Este proceso conduce a una

rápida desactivación de los radicales en crecimiento (especies activas) antes de que se agreguen unidades monoméricas al extremo de la cadena, favoreciendo que el equilibrio se desplace hacia las especies durmientes (radicales atrapados de manera reversible) (Figura 1.4) [40]. La proporción de cadenas terminadas en PRC es muy baja ($\leq 10\%$ en un sistema controlado), lo que en última instancia permite el control sobre la funcionalidad y la arquitectura de la cadena [41].

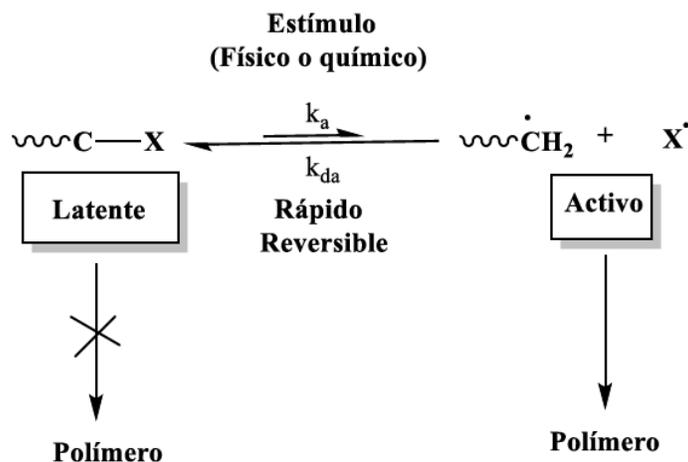


Figura 1.4 Equilibrio entre especies activas y latente en un sistema PCR.

Algunas características que se deben considerar en un sistema PRC son:

- a) Las especies latentes deben tener sitios activos adecuados (-C-X) a partir de los cuales se puedan generar radicales en crecimiento. Las especies durmientes serán aquellas que presenten enlaces covalentes tipo C-C, C-S, C-O, C-X y C-Metal. Estas especies son activadas de manera reversible en radicales crecientes mediante luz, calentamiento o un medio químico [42].
- b) El sitio propagante debe tener un mecanismo de activación adecuado para generar de manera reversible los radicales crecientes a partir de especies latentes.

Las principales técnicas PRC son: 1) polimerización mediada por nitroxidos (NMP), donde se emplean nitroxidos o alcoxiaminas que genera en proporciones iguales un radical iniciador y un

radical mediador estable capaces de desplazar el equilibrio hacia la desactivación y una reducción en el acoplamiento biomolecular irreversible; 2) la polimerización radicalica por transferencia de átomos (ATRP) donde el extremo de la cadena del polímero se conserva mediante una reacción reversible entre la especie activa y la especie durmiente y la polimerización por transferencia de cadena por fragmentación adición reversible (RAFT), donde ocurre una reacción de transferencia degenerativa para asegurar el crecimiento simultáneo de todas las cadenas.

1.5 Polimerización radicalica por transferencia de átomos (ATRP)

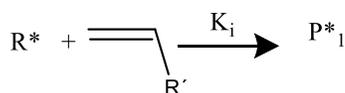
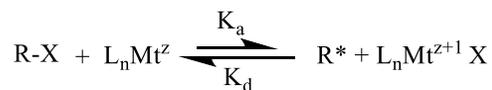
La técnica ATRP, permite la síntesis de moléculas con funcionalidad y arquitectura controlada, así como copolímeros en bloque con peso molecular (M_w) definido, arquitectura deseada y baja dispersión de la masa molar, fue reportada en 1995 por los grupos de Sawamoto [43] y de Matyjaszewski [44]. Como un sistema multicomponente, las reacciones llevadas a cabo por ATRP están compuestas por el monómero M , un iniciador que generalmente es un haluro de alquilo $R-X$ y un catalizador de metal de transición M_m (centro metálico unido a sus respectivos ligantes). El control de ATRP sobre la estructura, se logra a partir del rápido equilibrio dinámico de activación-desactivación entre los radicales en propagación y los haluros de alquilo.

1.5.1 Mecanismo de ATRP

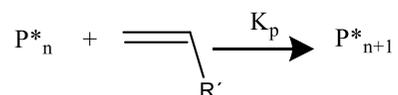
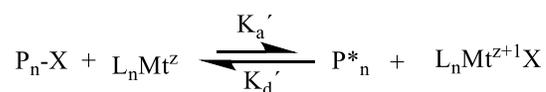
En la Figura 1.5, se describe el mecanismo de reacción para la técnica ATRP. La iniciación implica la ruptura homolítica del enlace covalente del iniciador ($R-X$) mediante una reacción redox reversible, la cual es catalizada por el complejo metálico (Mt^n), dando como resultado un complejo de haluro metálico en un estado de oxidación más alto (XMt^{n+1}) y un radical ($R\cdot$). Este proceso es reversible con una rapidez constante de activación (k_{act}) y desactivación (k_{desac}). La propagación del radical $R\cdot$ puede efectuarse al reaccionar con el halógeno del complejo metálico oxidado para regenerar $R-X$ o con el monómero, generando especies radicalarias en crecimiento con una constante de velocidad de propagación (K_p). Las reacciones de terminación son mínimas debido al equilibrio que existe entre especies durmientes y activas, sin embargo, pueden llevarse a cabo simultáneamente por acoplamiento o desproporción, con una constante de velocidad de

terminación (K_t). Cabe mencionar que en un proceso ATRP bien controlado, no más del 5% de las cadenas poliméricas experimentará reacciones de terminación [45].

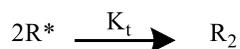
Iniciación



Propagación



Terminación



$R-X$ = Iniciador; R^* = Radical; P_n^* = Radical en propagación

P_nX = Cadena durmiente; L_n = Ligante

Mt^z = Metal en estado de oxidación z

R_2 , P_{n+m} = Cadenas durmientes generadas por acoplamiento

$P_n^{\cdot} + P_m^{\cdot H}$ = Cadenas generadas por desproporción

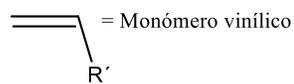


Figura 1.5 Mecanismo típico para ATRP catalizada por metales.

El éxito del método ATRP, se fundamenta en la activación reversible de las especies activas y durmientes, inducida por un complejo metálico de transición, el cual experimenta reacciones de óxido/reducción; convirtiéndolo en el componente más importante del sistema. Existen requisitos para que el complejo de metal de transición sea eficiente en ATRP. El centro metálico debe de tener al menos dos estados de oxidación de fácil acceso, poseer cierta afinidad hacia el halógeno, la esfera de coordinación que rodea al metal debe poder expandirse tras la oxidación para acomodar al halógeno y los ligantes deben de enlazarse al metal con fuerza relativamente alta. El ligante debe estar diseñado para proporcionar solubilidad al metal de transición en medios orgánicos, ajustar el potencial redox y ayudar con el equilibrio de transferencia de átomos, formando un complejo con una apropiada reactividad y dinámica para la transferencia de átomo. En general, permite mejorar la actividad catalítica del complejo de metal de transición, el control durante la síntesis, tolerancia a monómeros funcionales así como la eliminación o reciclaje del catalizador [46].

A partir de los trabajos de Matyjaszewski y colaboradores [47] quienes detectaron la formación de especies X-Cu^{II} en la polimerización de estireno con el complejo metálico CuBr₂/dNbipy, lo cual ayudo a proponer un mecanismo detallado de ATRP (Figura 1.6).

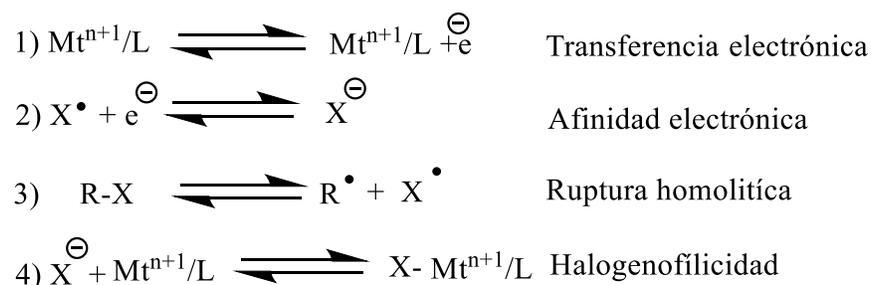


Figura 1.6 Representación del equilibrio de transferencia de átomos en ATRP [22].

La Figura 1.6, indica que la técnica ATRP es un proceso basado en las interacciones entre el complejo metálico y el halogenuro de alquilo. Estas interacciones se dividen en dos partes: la primera involucra la reducción del halógeno a un haluro debido a la afinidad electrónica, así como la ruptura homolítica del enlace carbono-halógeno (R-X) del iniciador (reacciones 2 y 3). La segunda se relaciona con el potencial redox del complejo de metal de transición y la asociación del ion haluro al complejo metálico en estado de oxidación superior (reacciones 1 y 4).

La actividad catalítica del complejo en ATRP, se determina experimentalmente siguiendo la ecuación:

$$K_{\text{ATRP}} = \frac{K_{\text{act}}}{K_{\text{desac}}} \quad (1)$$

1.6 Copolímeros en bloque (CPB)

Con ATRP es posible obtener diferentes tipos de copolímeros: estadísticos (aleatorios), gradiente, bloque e injerto [47]. Otras arquitecturas poliméricas también son posibles: polímeros hiperramificados, estrella y pincel, y polímeros funcionalizados.

Los copolímeros en bloque también son conocidos como copolímeros lineales segmentados, son macromoléculas constituidas por la secuencia de diferentes unidades monoméricas unidas covalentemente (ABCD...), agrupadas por separado formando segmentos distribuidos en la cadena polimérica, en forma de dibloques (AAA-BBB), tribloques (AAA-BBB-CCC) o multibloques (AAA-BBB-CCC-DDD-EEE), que están enlazados químicamente en una zona definida. Su nombre depende directamente del número de segmentos que integren la cadena principal del polímero, como se observa en la Figura 1.7 [48].

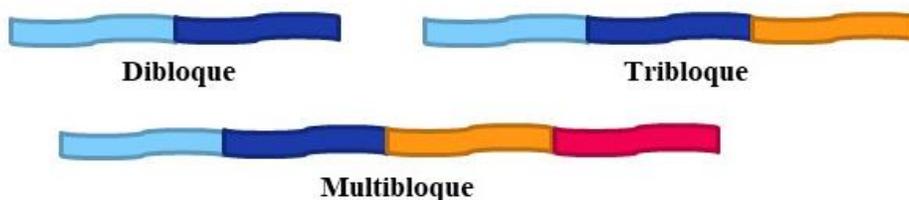


Figura 1.7 Ejemplos de estructuras de copolímeros en bloque.

Las características intrínsecas de los copolímeros en bloque permiten aprovechar las propiedades de los diferentes polímeros que lo conforman en una sola cadena polimérica, por ello presentan potenciales aplicaciones en microelectrónica, implantes médicos, así como agentes

compatibilizantes de mezclas poliméricas. Los CBP generalmente consisten en un bloque hidrofílico y otro hidrofóbico y son llamados copolímeros anfifílicos, aunque también podemos encontrar copolímeros de doble bloque hidrofílico, que consta de dos bloques solubles en agua de diferente naturaleza química. Estos polímeros son de longitudes de bloque entre 10^3 – 10^4 g/mol. En muchos casos, un bloque solo promueve la disolución, mientras que el otro interactúa con un sustrato [49].

Los copolímeros en bloque tipo AB, se pueden sintetizar por ATRP a partir de dos métodos [50]:

- 1) El método de macroiniciador secuencial, cuando se polimeriza el monómero A y el monómero B se agrega de manera secuencial cuando la mayor parte del macroiniciador A ya ha reaccionado.
- 2) El método de macroiniciador aislado, cuando el macroiniciador A previamente aislado y purificado se usa como macroiniciador junto con el catalizador para polimerizar el monómero B.

Ambos métodos requieren que la conversión del primer monómero no sea completada (máximo 90%) para minimizar las reacciones de terminación biomolecular. El método de macroiniciador secuencial, podría dar lugar a un copolímero aleatorio ya que durante la propagación del monómero B este podría mezclarse con los restos de monómero A que quedaron sin reaccionar, es por ello que en ocasiones es preferible el método de macroiniciador aislado.

Preferentemente los copolímeros en bloque deben de sintetizarse según el orden de reactividad de los monómeros, el cual es, acrilonitrilo > metacrilatos > estireno ~ acrilatos [51].

1.6.1 Síntesis de PAMPS usando catalizadores de cobre

El poli (2-acrilamida-2-metilpropano ácido sulfónico) (PAMPS), es un polímero hidrofílico, soluble en agua, con alta estabilidad química, semisólido, presenta mejor conductividad de protones que el Nafion® parcialmente hidratado, debido a los grupos ácidos sulfónico presentes en su estructura química [52] (Figura 1.8) y ha sido utilizado en la preparación de geles conductores de protones para dispositivos electrocrómicos [53]. Como homopolímero solo se producen geles, sin embargo al copolimerizarlo adecuadamente o entrecruzarlo se puede controlar su grado de hinchamiento [54].

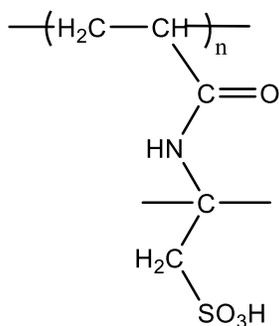


Figura 1.8 Formula de la estructura química del poli (2-acrilamida-2-metilpropano ácido sulfónico) (AMPS).

Masci *et al.*, [55] reportaron la primera síntesis ATRP del 2-acrilamida-2-metilpropano sulfonato de sodio (NaAMPS) empleando como iniciador etilo 2-cloropropionato (ECP) y el complejo catalítico CuCl/CuCl₂/tris (2-dimetilaminoetil) amina en DMF/agua 50:50 (v/v) a 20 °C, obteniendo un 92% de conversión, polimerización de primer orden y dispersidad >1.11. McCullough *et al.*, [56] reportaron la polimerización vía ATRP del monómero acrilamida AMPS empleando CuCl/2,2'-bipiridina (bpy) como catalizador a 60 °C empleando DMF como disolvente, con la previa protección del protón ácido presente en AMPS utilizando tri (n-butyl) amina (TBA) para evitar la protonación del ligante bpy. Las conversiones obtenidas inicialmente fueron menores al 50% por lo que se empleó como activador ácido ascórbico para aumentar la conversión. En todos los casos reportados, en la síntesis vía ATRP del AMPS usando catalizadores de cobre [57] se requiere una etapa previa de neutralización de los grupos ácidos del monómero ya que son capaces de llevar a cabo la protonación de ligantes conduciendo a la pérdida de catalizador y reacciones secundarias. Toslov *et al.*, [58] elaboraron polielectrolitos tipo peine vía ARGET ATRP empleando CuBr₂/HMTETA como catalizador, a partir de los monómeros AMPS y HEA en 3 etapas que incluían la modificación de las unidades de HEA y por último el injerto de las cadenas laterales de PAMPS, los resultados obtenidos no fueron los deseados al obtener valores mayores a los esperados tanto en peso molecular como en dispersidad. Paneva *et al.*, [59] estudiaron el efecto de la temperatura y la relación en mezcla de disolventes de copolímeros dibloque de AMPS usando como macroiniciador el polióxido de etileno (PEO) y CuBr/2Bpy como complejo catalítico, tanto en medio acuoso como en mezcla 3:1 (agua/ metanol) siendo esta última

la mejor para predecir la masa molar promedio de monómero a macroiniciador, logrando así una dispersidad estrecha.

1.6.2 PHEMA

El poli (metacrilato de 2-hidroxietilo) (HEMA) (Figura 1.9), fue descubierto por Dictarle y Lam [60], se encuentra entre los polímeros biocompatibles hidrófilos más destacados para aplicaciones biomédicas al ser un polímero biocompatible con capacidad de hinchamiento en agua [7]. El PHEMA se puede sintetizar de varias formas, para dar polímeros con diferentes propiedades que se adaptan a una amplia gama de aplicaciones (lentes de contacto, córnea artificial, andamios degradables para ingeniería de tejidos y administración de fármacos) [8]. Para sintetizar PHEMA de bajo peso molecular, se deben utilizar métodos de polimerización radicalica controlada, actualmente se han sintetizado copolímeros en bloque basados en HEMA a partir de ATRP y RAFT con éxito [61].

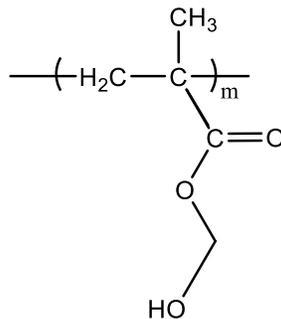


Figura 1.9 Formula de la estructura química del poli (metacrilato de 2-hidroxietilo) (HEMA).

Por otra parte, Walker Jr. *et al.*, [62] reportaron membranas conductoras de protones a partir de la síntesis por radicales libres de PAMPS-*co*-PHEMA. Las membranas (4% de AMPS y 96% de HEMA) mostraron una conductividad de protones a temperatura ambiente de 0.029 S cm^{-1} , que aumentó a 0.06 S cm^{-1} a $80 \text{ }^\circ\text{C}$. Fu *et. al* [63] elaboraron membranas interpenetrantes (IPN) de mezclas de PVA/poli (AMPS-*co*-HEMA)/TEOS (ortosilicato de tetraetilo) para conductividad protónica. Las membranas presentaron valores de IEC en un rango de $0.84\text{--}1.43 \text{ mmol H}^+/\text{g}$. Además, se reportó que las membranas exhibieron menor grado de hinchamiento y baja

permeabilidad al combustible en etanol. Pizarro *et al.*, [64] elaboraron copolímeros en bloque anfífilos a partir de N-fenilmaleimida (N-PhMI) o estireno (St) usando PHEMA-Cl como macroiniciador y CuBr/bpy como catalizador. Los copolímeros exhibieron solo una Tg antes de la descomposición térmica, que podría atribuirse al bajo contenido molar de los bloques N-PhMI o St.

1.6.3 Catalizadores de rutenio

Los catalizadores de cobre han demostrado ser superiores en ATRP ante algunos otros complejos de metal de transición debido a su versatilidad y bajo costo [65]. Sin embargo, se ha reportado que en procesos de polimerización por emulsión o en medios acuosos, los complejos de cobre pueden sufrir hidrólisis [66]. También se ha reportado que al llevar a cabo la síntesis de copolímeros con grupos ácidos vía ATRP empleando catalizadores de cobre se requiere la previa protección de los grupos polares presentes en los monómeros para evitar la descomposición de los catalizadores o bien para evitar reacciones secundarias durante la reacción o su entrecruzamiento [67].

Los complejos de rutenio(II) son los segundos más utilizados en ATRP [43], debido a que el rutenio es más caro que el cobre, pero posee una química más amplia que todos los metales de transición, es por ello que existe una gran variedad de estructuras posibles así como una amplia variedad de ligandos para los complejos de rutenio [68]. Los complejos de rutenio han demostrado ser más resistentes a la hidrólisis por agua que los complejos de cobre, lo cual representa una gran ventaja para su aplicación en procesos con medios acuosos. Se ha reportado que para poder polimerizar monómeros hidrofílicos es necesario aumentar la solubilidad del rutenio en disolventes próticos [69]. Fugi *et al.*, [70] reportaron una alta actividad y control de la polimerización radicalica viviente del HEMA catalizada por los complejos $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ y $\text{Ru}(\text{indenilo})\text{Cl}_2(\text{PPh}_3)_2$, en metanol a 80 °C. También recientemente González *et al.*, [71] reportaron la polimerización de HEMA en acetona y medios próticos catalizada por complejos aniónicos de rutenio(II), $[\text{Ru}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\text{C}_6\text{H}_5\text{-}o\text{-CH}_2\text{NMe}_2)(\text{MeCN})]\text{PF}_6^-$ y $[\text{Ru}(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{-}2\text{-py})(\text{phen})(\text{MeCN})_2]^+$, empleando como contraiones PF_6^- y Cl^- . Hasta el momento no se encuentran reportes de la polimerización de AMPS catalizada por complejos de rutenio, únicamente con complejos de cobre.

El complejo organometálico $[\text{Ru}(\text{Phpy})(\text{Phen})(\text{NCMe})_2]\text{PF}_6$ se ha utilizado de manera exitosa en la polimerización y copolimerización de monómeros hidrofóbicos como MMA, estireno (St) y acrilato de butilo (AB) y monómeros hidrófilicos como el HEMA [72]. Hasta el momento no se ha reportado la polimerización radicalica controlada del homopolímero AMPS y el copolímero PAMPS-*b*-PHEMA usando complejos ciclotalados de rutenio(II). De ahí la importancia de este estudio, ya que el uso exitoso de este catalizador en DMF durante la síntesis del copolímero PAMPS-*b*-PHEMA, hará posible la síntesis de nuevos copolímeros iónicos sin la necesidad de proteger el grupo ácido presente en el monómero AMPS y empleando condiciones de reacción similares.

HIPÓTESIS

Las membranas obtenidas a partir de los copolímeros de PAMPS-*b*-PHEMA sintetizados vía ATRP usando catalizadores de rutenio y entrecruzados con SSA, serán capaces de catalizar la reacción de transesterificación de aceites vegetales para la obtención de biodiesel.

OBJETIVOS

Objetivo general

Sintetizar copolímeros de poli (2-acrilamida-2-metilpropano ácido sulfónico)-*b*-poli (metacrilato de 2-hidroxietilo) con diferentes tamaños de bloques vía ATRP catalizado por complejos de rutenio(II) para su aplicación como membranas catalíticas para la producción de biodiesel.

Objetivos específicos

- 1) Sintetizar el complejo ciclotmetalado $[\text{Ru}(\text{Phpy})(\text{Phen})(\text{NCMe})_2]\text{PF}_6$.
- 2) Sintetizar los copolímeros en bloque de PAMPS-*b*-PHEMA con diferentes tamaños de bloques.
- 3) Elaborar membranas catalíticas a partir de los copolímeros de PAMPS-*b*-PHEMA entrecruzados con 15% p/v de ácido sulfosuccínico.
- 4) Caracterizar los polímeros sintetizados por resonancia magnética nuclear (RMN) y cromatografía de permeación en gel (GPC) y las membranas por espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR), absorción de metanol (Q), pérdida de masa (WL) y capacidad de intercambio iónico (IEC).
- 5) Evaluar el desempeño catalítico de la membrana que presente mejores propiedades de IEC e hinchamiento.

CAPÍTULO 2 METODOLOGÍA

2.1 Materiales y reactivos

2-acrilamida-2-metilpropano ácido sulfónico (AMPS), metacrilato de 2-hidroxietilo (HEMA), ácido sulfosuccínico (SSA), dimetilformamida (DMF), ciclohexadieno, tricloruro de rutenio (III), hidróxido de sodio (NaOH), hexafluorofosfato de potasio (KPF_6), acetonitrilo anhidro (CH_3CN), 1,10 fenantrolina ($C_{12}H_8N_2$), diclorometano (CH_2Cl_2), éter etílico ($C_4H_{10}O$), agua HPLC, 2-fenilpiridina ($C_{11}H_9N$), acetato de etilo ($C_4H_8O_2$), ácido (II) succínico (SA) glutaraldehído ($C_5H_8O_2$), acetona (C_3H_6O), óxido de silicio (IV) (SiO_2), metanol (MeOH), fosfato monopotásico (KH_2PO_4), fenolftaleína ($C_{20}H_{14}O_4$), alúmina neutra (Al_2O_3) y etil 2- bromoisobutirato (EBiB) fueron adquiridos de Sigma Aldrich Co. El monómero HEMA fue purificado a través de una columna removedora de inhibidor previo a su uso.

2.2 Metodología experimental

La metodología experimental aplicada para el desarrollo de este trabajo se dividió en tres etapas principales. La primera etapa consistió en la síntesis del catalizador de rutenio(II) y la obtención de los copolímeros en bloque de PAMPS-*b*-PHEMA con diferentes tamaños de bloques, en la segunda etapa se realizó la elaboración y caracterizaron de las membranas entrecruzadas y finalmente, en la tercera etapa la producción de biodiésel con las membranas que presentaron mejores propiedades de IEC.

2.2.1 Etapa 1: Síntesis del complejo $[Ru(Phy)(Phen)(NCMe)_2]PF_6$ y de los copolímeros PMAPS-*b*-PHEMA

Síntesis del catalizador: La síntesis del dímero de rutenio $[Ru(\eta^6-C_6H_6)Cl_2]_2$ se realizó a partir de la reacción entre el tricloruro de rutenio(III) y 1, 4-ciclohexadieno usando etanol como disolvente, de acuerdo con lo descrito en la literatura [73]. Posteriormente, a partir del dímero de rutenio se sintetizó el complejo $[Ru(o-C_6H_4-2-py)(CH_3CN)_4]PF_6$ siguiendo la metodología reportado en la

literatura [74]. Finalmente, se sintetizó el catalizador $[Ru(Phpy)(Phen)(NCMe)_2]PF_6$ (Figura 2.1) de la siguiente manera: en un matraz Schlenk previamente desgasificado por triplicado con ciclos de vacío-nitrógeno, se colocaron en orden los sólidos (0.4 g del complejo previamente sintetizado $[Ru(o-C_6H_4-2-py)(CH_3CN)_4]PF_6$ y 0.128 g de 1,10-fenantrolina) y posteriormente se añadieron 30 mL de acetonitrilo anhidro. La mezcla se dejó reaccionar durante 19 h a temperatura ambiente con agitación. Al término de la reacción, se evaporó el disolvente a presión reducida y se purificó en una columna empacada con alúmina, usando diclorometano/acetonitrilo (95/5 %v/v) como eluyente. Se colectó la fracción café oscura, y se evaporó a sequedad. El concentrado sólido se lavó con éter etílico y fue secado a presión reducida [75].

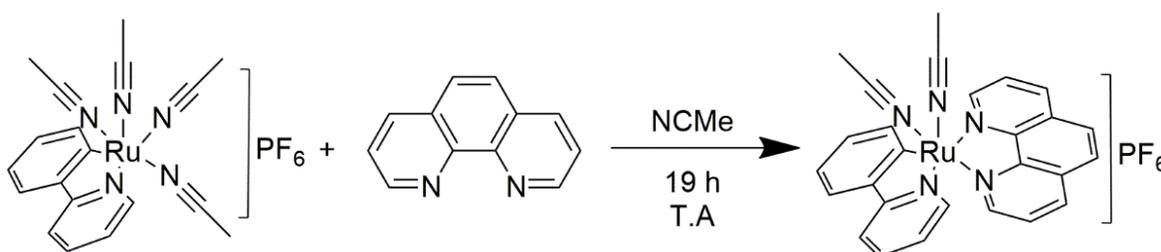


Figura 2.1 Síntesis de $[Ru(Phpy)(Phen)(NCMe)_2]PF_6$.

Síntesis de los copolímeros: La síntesis de los copolímeros en bloque PAMPS-*b*-PHEMA se llevó a cabo en DMF. Inicialmente, se sintetizó el macroiniciador PAMPS agregando en orden: catalizador, monómero (AMPS) y el disolvente en un matraz Schlenk de 25 mL para después desgasificarlo con ayuda de una línea Schlenk mediante 3 ciclos de congelamiento-vacío-nitrógeno. Se dejó en agitación hasta que se obtuvo una disolución homogénea y finalmente se agregó el iniciador (EBiB). La polimerización del macroiniciador se llevó a cabo a 80°C durante 14 y 16 h, con una relación molar de monómero/catalizador/iniciador 200:1:1. Consecuentemente, se disminuyó la temperatura a 70 °C y se adicionó el comonómero HEMA previamente desgasificado durante 20 min, a diferentes concentraciones molares con respecto a 1 mmol de macroiniciador y se dejó reaccionar por 1 o 3 h más. En la **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.** y Tabla 2-2, se presentan las cantidades utilizadas en la síntesis de los copolímeros con diferentes concentraciones de HEMA.

Tabla 2-1 Cantidades de reactivo utilizadas para la síntesis de los copolímeros con 15 h de reacción (14 h de reacción del macroiniciador y 1 h para la copolimerización del segundo bloque).

	Reactivo	Relación molar (mmol)	Cantidad (mg o mL)
Macroiniciador	Catalizador	1	12.5 mg
	AMPS	200	791 mg
	EBiB	1	2.78 μ L
	DMF		1 mL
Adición secuencial del comonómero	HEMA	1.25	0.57 mL
		2.0	0.91 mL
		2.5	1.14 mL

Tabla 2-2 Cantidades de reactivo utilizadas para la síntesis de los copolímeros con 19 h de reacción (16 h de reacción del macroiniciador y 3 h para la copolimerización del segundo bloque).

	Reactivo	Relación molar (mmol)	Cantidad (mg o mL)
Macroiniciador	Catalizador	1	25 mg
	AMPS	200	1580 mg
	EBiB	1	5.53 μ L
	DMF		2 mL
Adición secuencial del comonómero	HEMA	1.0	0.9 mL
		1.5	1.37 mL
		2.0	1.83 mL

En la Figura 2.2, se muestra la ruta sintética de obtención del copolímero PAMPS-*b*-PHEMA. Los copolímeros sintetizados se disolvieron en metanol y se precipitaron en acetato de etilo, posteriormente se purificaron a través de una columna de sílica utilizando metanol como eluyente. Posteriormente, se caracterizaron por resonancia magnética nuclear (RMN) y cromatografía de permeación en gel (GPC).

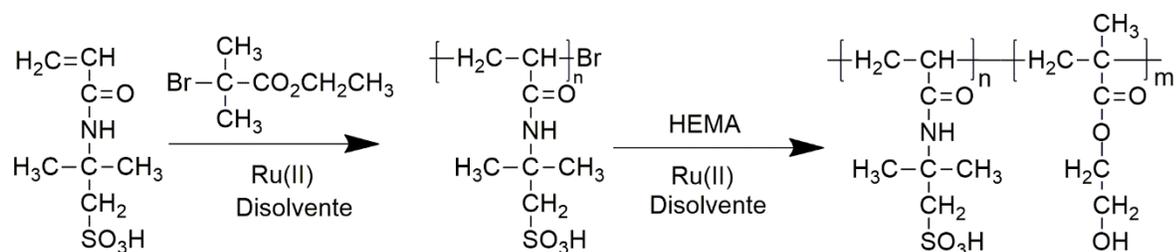


Figura 2.2 Síntesis del copolímero en bloque PAMPS-*b*-PHEMA usando $[\text{Ru}(\text{Phpy})(\text{Phen})(\text{NCMe})_2]\text{PF}_6$ como catalizador.

2.2.2 Etapa 2: Elaboración de las membranas PAMPS-*b*-PHEMA entrecruzadas

Las membranas se elaboraron por el método de evaporación lenta de disolvente usando una solución polimérica al 6 % (peso/volumen) en agua HPLC. Para efectuar el entrecruzamiento de las membranas en un matraz de 25 mL se disolvió 300 mg de PAMPS-*b*-PHEMA en agua HPLC a 60 °C por 24 h con agitación hasta su disolución. Se dejó enfriar la solución para agregar el 15% en peso de SSA y se disolvió por 12 h con agitación mecánica y 2 h en un sonicador para asegurar la completa disolución de la mezcla polimérica con el agente entrecruzante. La solución polimérica se vertió en un molde de teflón y el disolvente se evaporó lentamente a 50 °C por 24 h. Para asegurar la eliminación del disolvente, la membrana se secó a 60 °C a presión reducida durante 24 h. Finalmente, las películas obtenidas se entrecruzaron a 120°C durante 1 h [76].

2.2.3 Etapa 3: Producción de biodiésel

Para llevar a cabo la reacción de transesterificación por lotes se emplearon viales de 12 mL con tapón de rosca como reactores individuales, en donde el número de viales fue igual al número de muestreos y puntos en la cinética de reacción. Se emplearon los siguientes materiales: agitadores magnéticos, termómetro y un baño de aceite para controlar la temperatura de reacción. Previo al experimento se fijó la cantidad de membrana catalítica (0.068 mmol de sitios activos/ g de aceite vegetal [77]), posteriormente se cortaron membranas de 1.5 mm × 1.5 mm para lograr un mejor contacto con los reactivos.

En los viales se introdujo la membrana catalítica seca y el metanol, posteriormente se dejó reposar a 60°C durante 24 h para promover el hinchamiento de la membrana. La reacción inicio al agregar el aceite de soya al vial a 60°C con agitación magnética [32]. Se fijaron las condiciones de reacción usando una relación 5:60 v/v aceite/metanol, a una temperatura de 60 ± 1 °C y 216 h de reacción a presión atmosférica. Se tomaron muestras periódicamente y se siguió la conversión de la reacción de transesterificación por ^1H RMN. Para determinar la conversión de ésteres metílicos se retiraron muestras cada 24 h, posteriormente las muestras se enfriaron a 4°C durante 30 min para detener la reacción y promover la separación de las fases. A través de una decantación se separó el exceso de metanol y la mezcla de aceites con biodiesel y el subproducto glicerol. Se recuperó la fase densa para ser lavada con agua destilada a 50°C [78] y se centrifugó a 10,000 rpm por 10 min para efectuar la separación del agua y biodiésel. Finalmente, las muestras se almacenaron en refrigeración hasta su análisis por ^1H RMN.

2.3 Métodos de caracterización

2.3.1 Caracterización de catalizador y copolímeros

- a) **Resonancia Magnética Nuclear de protón (^1H RMN).** Esta técnica se empleó para corroborar la obtención del catalizador, el copolímero PAMPS-*b*-PHEMA, determinar la composición molar de los bloques poliméricos, el porcentaje de conversión del macroiniciador y el porcentaje de conversión de biodiésel. Las caracterizaciones se realizaron en un espectrómetro Varian/Agilent Premium compact de 600 MHz, disolviendo el catalizador en metanol deuterado (CD_3OD), las muestras poliméricas en agua deuterada (D_2O) y las muestras de biodiésel en cloroformo deuterado (CDCl_3) usando tetrametil silano (TMS) como patrón interno.
- b) **Cromatografía de Permeación en Gel (GPC).** Los pesos moleculares promedio en número (M_n) y la dispersión (Đ) de los copolímeros obtenidos se obtuvieron de los cromatogramas de GPC. El análisis se realizó en un equipo HPLC Agilent 1100 equipado con dos columnas Zorbax PSM 60-S y PSM 1000-S y un detector de índice de refracción (IR), ubicado en la Facultad de Química de la UADY. Se utilizó DMF con 0.05 % de LiBr

como fase móvil, con una velocidad de flujo de 0.7 mL/min a 30 °C, usando una curva de calibración obtenida con estándares de poli (metacrilato de metilo).

2.3.2 Caracterización de membranas

- a) **Espectroscopia de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR).** Esta técnica permitió identificar los principales grupos funcionales presentes en las membranas y verificar que el entrecruzamiento se estuviera llevando a cabo. Se empleó el espectrómetro Nicolet 8700 en modo de Reflectancia Total Atenuada (ATR) en un intervalo de longitud de onda de 4000-650 cm^{-1} .
- b) **Absorción de metanol (Q).** Las pruebas de absorción se realizaron por duplicado siguiendo el método de Rhim *et. al* [79]. Cada membrana de 1×1 cm se secó a 60°C por 24 h con la finalidad de eliminar la humedad, inmediatamente después se pesó y registro como la masa seca inicial (m_o). La muestra seca se sumergió en metanol a 60°C y se dejó hasta alcanzar el equilibrio. Ya alcanzado el equilibrio, se eliminó el exceso de disolvente de la superficie de la membrana con ayuda de papel filtro y se procedió a medir el aumento de peso (m_h). Posteriormente la membrana previamente hinchada se secó a 60°C 24 h a presión reducida y se registró su peso como la masa seca después del hinchamiento (m_{sh}). Finalmente, Q y WL, se calcularon a partir de las siguientes ecuaciones:

$$Q = \frac{m_h - m_o}{m_o} \quad (100) \quad (2)$$

$$WL = \frac{m_o - m_{sh}}{m_o} \quad (100) \quad (3)$$

- c) **Capacidad de intercambio iónico (IEC).** Se determinó el número de milimoles de (H^+) disponibles por gramos de membrana, mediante una titulación acido-base usando fenolftaleína como indicador. Las membranas con una masa de 0.1 g se analizaron por duplicado. Cada membrana fue secada a 60°C y presión reducida durante 24 h,

posteriormente fue pesada y sumergida en 5 mL de solución NaOH 0.1 M a temperatura ambiente durante 24 h, para así efectuar el intercambio de los protones por los iones sodio. Posteriormente se retiraron las muestras y la solución restante se tituló con una solución HCl 0.02 M y tomando lecturas de pH con un potenciómetro hasta alcanzar el equilibrio. La capacidad de intercambio iónico (IEC), se calculó a partir de la siguiente ecuación:

$$IEC = \frac{(V_{NaOH})(C_{NaOH}) - (V_{HCl})(C_{HCl})}{M_{sec}} \quad (100) \quad (4)$$

Dónde: V_{NaOH} es el volumen de la solución de NaOH, C_{NaOH} es la concentración de la solución de NaOH, V_{HCl} es el volumen de la solución de HCl, C_{HCl} es la concentración de la solución de HCl y M_{sec} es la masa seca de la muestra.

Mientras que a capacidad de intercambio iónico teórica (IEC teórico), se calculó a partir de la siguiente ecuación [80]:

$$IEC \text{ teórico} = \frac{(\% \text{ Conversión}_{PAMPS})}{PM_{AMPS}} (1,000) \quad (5)$$

Dónde: $\% \text{ Conversión}_{PAMPS}$ es el porcentaje de conversión del bloque PAMPS obtenido por 1H RMN y PM_{PAMPS} es el peso molecular del monómero AMPS (g/mol).

CAPÍTULO 3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Síntesis del complejo [Ru(Phy)(Phen)(NCMe)₂]PF₆ y obtención de copolímeros en bloque

El éxito del método ATRP se fundamenta en la activación-desactivación reversible de las especies activas y durmientes, el cual es inducido por el complejo metálico de transición, por lo tanto, es necesario la selección apropiada del catalizador. También se requiere de un iniciador con la estructura adecuada y ajustar las condiciones de reacción de tal manera que la polimerización presente un comportamiento controlado y viviente.

3.1.1 Complejo [Ru(Phy)(Phen)(NCMe)₂]PF₆

Para el estudio realizado es necesario usar un catalizador completamente puro y verificar su estructura química. Por lo tanto, se corroboró la obtención del complejo [Ru(Phy)(Phen)(NCMe)₂]PF₆ por ¹H-RMN, para posteriormente ser empleado como catalizador durante la polimerización ATRP de HEMA y AMPS. En la Figura 3.1, se presenta el espectro de ¹H-RMN correspondiente al catalizador [Ru(Phy)(Phen)(NCMe)₂]PF₆, donde se observan las señales correspondientes a los protones presentes en el acetonitrilo coordinado al rutenio a 2.20 ppm y 2.37 ppm. Las señales correspondientes a los protones de 1,10-fenantrolina están etiquetados con números (1-8), mientras que los protones correspondientes a la fenilpiridina se presentan con letras (a-h). La identificación de las señales en el espectro concuerdan con lo reportado en la literatura lo cual indica que se obtuvo el catalizador con la estructura deseada [81].

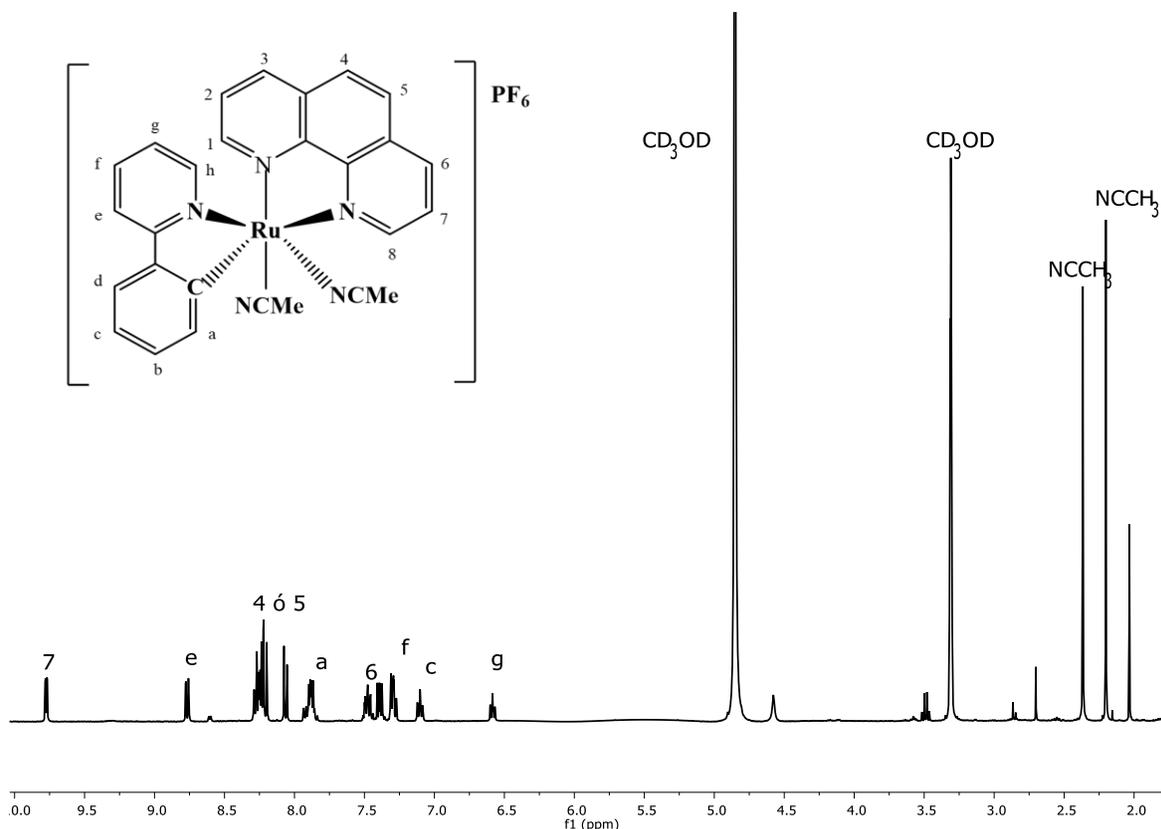


Figura 3.1 Espectro ^1H -RMN del complejo $\text{Ru}(\text{Phpy})(\text{Phen})(\text{NCMe})_2]\text{PF}_6$ en CD_3OD .

3.1.2 Obtención de macroiniciador PAMPS y copolímeros PAMPS-*b*-PHEMA

Las condiciones de síntesis de los copolímeros se llevó a cabo considerando estudios previos para la obtención del polímero PAMPS y de sus copolímeros con PHEMA y PMMA [82] realizados en el CICY. En este proyecto se consideró las condiciones de reacción que mejores resultados aportaron en la cinética de polimerización y se varió el tiempo de reacción tomando como base lo reportado.

En la Tabla 3-1, se presenta los datos de conversión, M_n y \bar{D} del macroiniciador PAMPS obtenido, manteniendo una relación molar de monómero/catalizador/iniciador 200:1:1. Se obtuvo una conversión del 73% a 14 h de reacción, lo que se puede atribuir a la baja reactividad de AMPS., El M_n experimental presentó un valor más alto al teórico (considerando el 73% conversión de APMS);, lo cual es atribuido a la diferencia en el volumen hidrodinámico entre el PAMPS de

naturaleza hidrofílica y el estándar de calibración hidrofóbico PMMA [71, 83]. Además, presentó una dispersidad alta lo cual indica una pérdida de control en el proceso de polimerización radicalica controlada, es decir, las cadenas poliméricas en crecimiento experimentaban reacciones de terminación.

Tabla 3-1 Condiciones de reacción y pesos moleculares del macroiniciador PAMPS usando catalizador de rutenio.

	Tiempo de reacción (h)	% Conversión	Mn teórico x 10⁴ (g/mol)	Mn experimental x 10⁴ (g/mol)	Đ
Macroiniciador PAMPS	14	73	3.02	3.74	2.16

En la Tabla 3-2, se muestran las condiciones de reacción y los pesos moleculares de los copolímeros sintetizado en forma secuencial. Donde la síntesis PAMPS-*b*-PHEMA se llevó a cabo durante 15 h totales de reacción (14 h de reacción del macroiniciador PAMPS y 1 h para la polimerización del segundo bloque de PHEMA).

*Tabla 3-2 Condiciones de reacción y pesos moleculares del copolímero PAMPS-*b*-PHEMA sintetizado usando un macroiniciador de PAMPS obtenido a 80 °C y 14 horas de reacción.*

Relación molar PAMPS/PHEMA	Composición molar PAMPS/PHEMA	Mn x 10⁴ (g/mol)	Mw x 10⁵ (g/mol)	Đ
1/1.25	37.5/62.5	8.24	3.526	4.27
1/2	60/40	9.18	2.406	2.62
1/2.5	65/35	9.5	2.752	2.78

Se puede observar que se obtuvo un crecimiento de M_n del copolímero con respecto al macroiniciador PAMPS de 37,400 g/mol a un rango de 82,400-95,000, dependiendo de la cantidad de HEMA adicionado en la obtención del copolímero, indicando que el monómero HEMA se adiciona al macroiniciador de PAMPS (copolímero PAMPS-*b*-HEMA). Sin embargo, los copolímeros presentaron una distribución de peso molecular bimodal (Figura 3.2), así como una mayor dispersión, lo cual indica pérdida de control durante la polimerización radicalica, es decir que una gran cantidad de cadenas poliméricas del macroiniciador experimentaron terminación durante su formación y no pudieron reaccionar con el HEMA (ver Tabla 3-2). Además, se puede atribuir al monómero AMPS residual de la etapa de polimerización del macroiniciador, ya que como se ha indicado antes, se obtuvo una conversión del 73% a las 14 h de reacción, por lo que al agregar el comonómero HEMA, el monómero AMPS residual puede reaccionar con el comonómero obteniéndose también un bloque de copolímeros al azar (copolímeros PAMPS-*b*-(PAMPS-*co*-PHEMA). Se observa que los copolímeros no presentan un aumento de su masa molecular conforme aumenta la relación del comonómero HEMA en el medio, esto se debe a que conforme aumenta la cantidad de HEMA, el copolímero tiende a entrecruzarse. Además, el peso molecular del copolímero sintetizado a una relación molar 1/1.25 de AMPS/HEMA presenta un menor peso molecular, lo cual se le puede atribuir a una lenta iniciación de la polimerización del HEMA por macroiniciador PAMPS-Br, quedando una gran cantidad de cadenas de PAMPS sin reaccionar con el HEMA. Cabe mencionar que, debido a que el disolvente (DMF) empleado en la síntesis del copolímero posee un alto punto de ebullición no fue posible determinar el % conversión del copolímero por gravimetría, tampoco fue posible determinarlo por $^1\text{H-RMN}$ ya que las señales correspondientes no se encuentran aisladas para realizar su cuantificación. Sin embargo, en todos los casos se obtuvieron rendimientos entre 78 y 82 %.

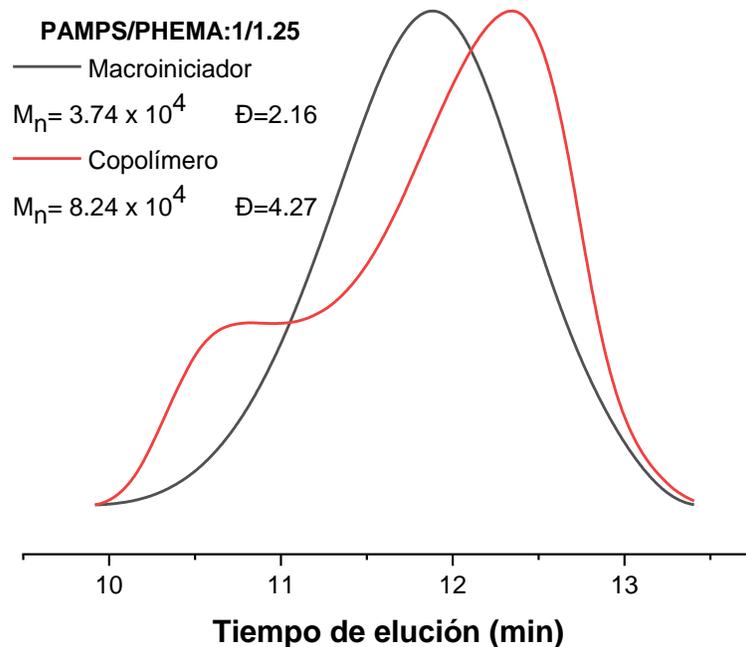


Figura 3.2 Cromatograma de GPC del copolímero PAMPS/PHEMA con relación molar 1/1.25 y macroiniciador PAMPS obtenido a 80 °C y 14 horas de reacción.

En la Figura 3.3, se muestra el espectro de ^1H -RMN correspondiente al copolímero PAMPS/PHEMA con relación molar 1/1.25 en D_2O , donde se observan los protones característicos a cada uno de los bloques que forman el copolímero. En el espectro fueron identificadas todas las señales características de ambos polímeros (PAMPS y PHEMA) en su estructura. Las señales correspondientes a los protones del bloque PAMPS se encuentra señalado con las letras *a-d*, mientras que las *e-h* corresponden al PHEMA. A 4.22 ppm (*g*) se encuentran los protones correspondientes al $-\text{OCH}_2$, seguido a 3.95 ppm (*h*) los protones $-\text{CH}_2$ cercanos al grupo $-\text{OH}$ de la cadena terminal del PHEMA y a 3.51 ppm (*d*) se observan los protones del $-\text{CH}_2$ de la cadena terminal de PAMPS unida al grupo sulfónico ácido. En 2.17 ppm (*a, e*) se encuentran traslapadas las señales $-\text{CH}_2$ de la cadena principal de ambos bloques poliméricos, a 1.85 ppm y a 1.65 ppm (*b, c*) se encuentran los protones del $-\text{CH}$ y $-\text{CH}_3$ del PAMPS y a 1.03 ppm (*f*) la señal correspondiente a $-\text{CH}_3$ de la cadena principal del PHEMA.

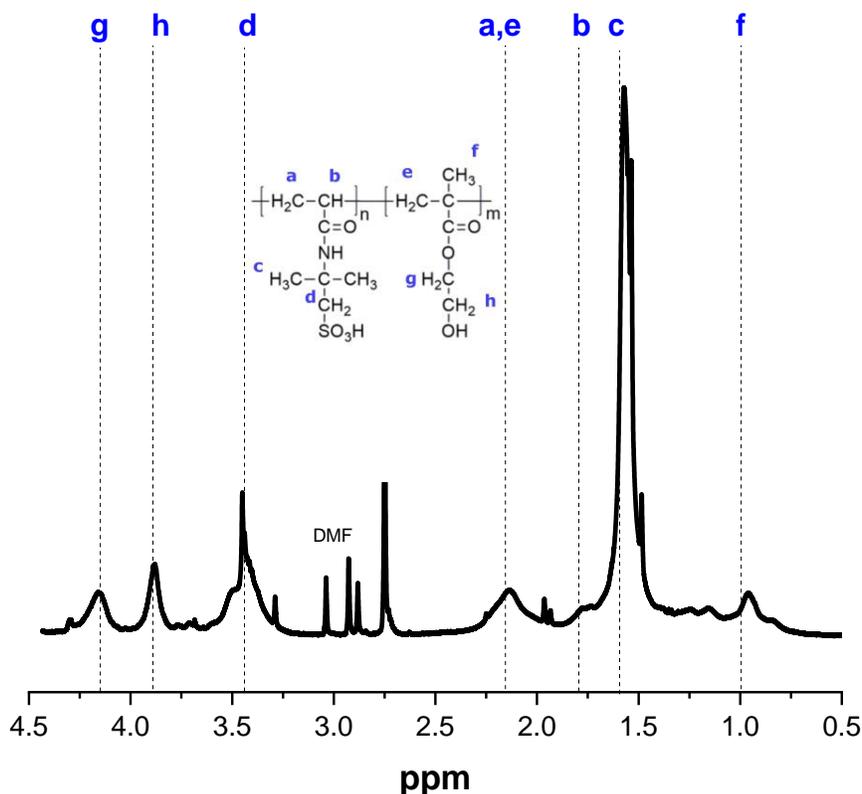


Figura 3.3 Espectro de ^1H -RMN correspondiente al PAMPS/PHEMA:1/1.25.

Se observó que a concentraciones de HEMA mayores a 2 mmoles, el copolímero tiende a entrecruzarse, se observó que el copolímero no fue soluble en ninguno de los disolventes en los que comúnmente se disuelve incluyendo los próticos. El entrecruzamiento, posiblemente se lleve a cabo por interacción tipo puente de hidrógeno con los diversos grupos funcionales presentes en el copolímero (SO_3H , $-\text{OH}$, $-\text{NH}$) [84].

3.1.3 Obtención de copolímeros de PAMPS-*b*-PHEMA a mayor tiempo de reacción

Considerando los resultados anteriores se incrementó el tiempo de reacción del macroiniciador de 14 a 16 h para que el macroiniciador alcanzara una mayor conversión (83%) así como el tiempo de reacción para la obtención del copolímero.

En la Figura 3.4, se muestran los cromatogramas de GPC correspondientes a los copolímeros sintetizados y en la Tabla 3-3, el valor de los pesos moleculares obtenidos y la \bar{D} para

macroiniciadores y copolímeros. Se observa que los cromatogramas de GPC fueron curvas monomodales, típicas de una polimerización ATRP, con un desplazamiento a pesos moleculares más altos, lo que indica que monómero HEMA se incorpora a los macroiniciadores de PAMPS con un incremento del tamaño de cadena y por lo tanto del peso molecular. Como se comentó con anterioridad, la técnica de polimerización ATRP permite obtener copolímeros en bloque con control en la longitud de la cadena polimérica, masa molecular (M_n) así como en la dispersión de los pesos moleculares (\mathcal{D}). Todos los copolímeros sintetizados, mostraron un crecimiento de su masa molecular con respecto al macroiniciador. Se observó, además una dispersión mayor a la de sus macroiniciadores lo cual indica que al agregar el monómero de HEMA, las cadenas del macroiniciador crecen con variaciones de longitud afectando así la dispersión, sin embargo, es un comportamiento típico de los copolímeros sintetizados por PCR. De los copolímeros obtenidos destaca visiblemente el obtenido con una relación molar 1/2, ya que presenta una mayor masa molecular y una dispersión más estrecha, lo cual indica que el crecimiento de las cadenas poliméricas se llevó a cabo de forma más controlada al aumentar la relación molar de HEMA con respecto a AMPS

Tabla 3-3 Valores de M_n y \mathcal{D} para los macroiniciadores y copolímeros obtenidos experimentalmente por GPC.

Relación molar PAMPS/HEMA	Macroiniciador PAMPS			Copolímero PAMPS-b- PHEMA		
	$M_n \times 10^4$ (g/mol)	$M_w \times 10^5$ (g/mol)	\mathcal{D}	$M_n \times 10^4$ (g/mol)	$M_w \times 10^5$ (g/mol)	\mathcal{D}
1/1	3.42	0.58	1.71	8.42	2.36	2.8
1/1.5	4.84	0.64	1.79	11	2.12	2.37
1/2	2.62	0.39	1.79	12	2.89	1.92

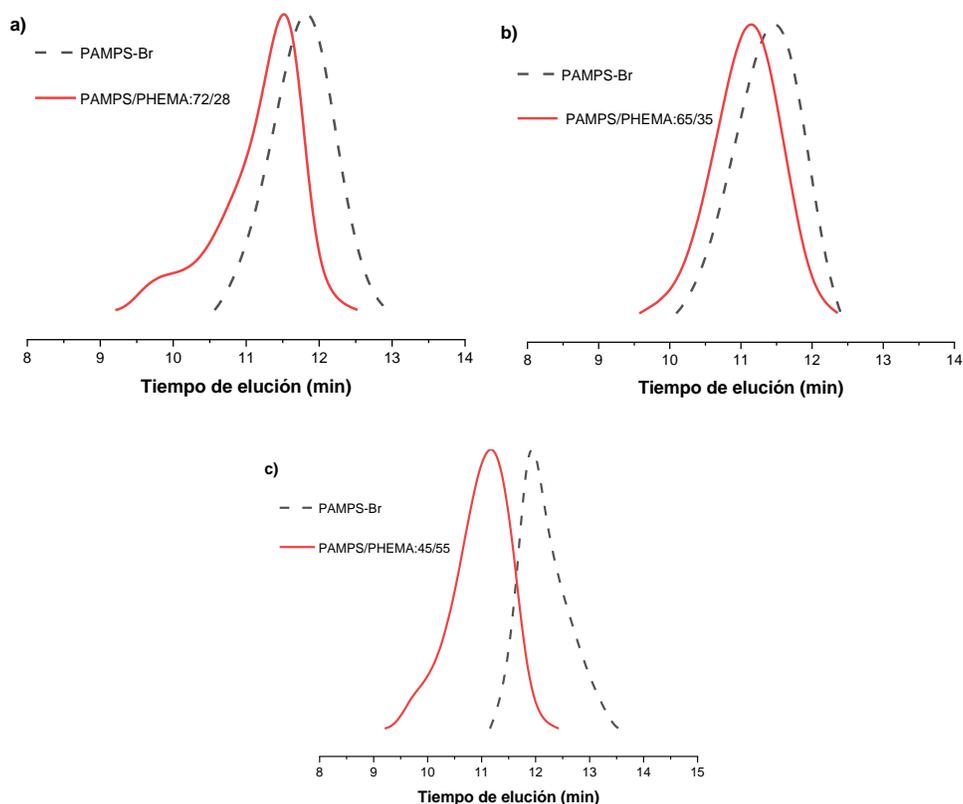


Figura 3.4 Cromatograma de GPC de los copolímeros PAMPS-*b*-PHEMA obtenidos usando PAMPS como macroiniciador (80 °C y 16 horas de reacción) y 19 h totales de reacción.

En la Figura 3.5, se muestra el espectro de ^1H -RMN correspondiente a los copolímeros sintetizados a 19 h totales de reacción (16 h de reacción del macroiniciador y 3 h para la polimerización del segundo monómero en presencia del macroiniciador PAMPS). Se observan los protones característicos a cada uno de los polímeros que conforman el copolímero de PAMPS (macroiniciador) y PHEMA. A 4.22 ppm (*g*) se pueden encontrar los protones correspondientes al $-\text{OCH}_2$, seguido a 3.95 ppm (*h*) los protones $-\text{CH}_2$ cercanos al grupo $-\text{OH}$ de la cadena terminal del PHEMA y a 3.51 ppm (*d*) se observan los protones del $-\text{CH}_2$ de la cadena terminal de PAMPS unida al grupo sulfónico ácido. En 2.17 ppm (*a*, *e*) se encuentran traslapadas las señales $-\text{CH}_2$ de la cadena principal de ambos bloques poliméricos, a 1.85 ppm y a 1.65 ppm (*b*, *c*) se encuentran los protones del $-\text{CH}$ y $-\text{CH}_3$ del PAMPS y a 1.03 ppm (*f*) la señal correspondiente a $-\text{CH}_3$ de la cadena principal del PHEMA.

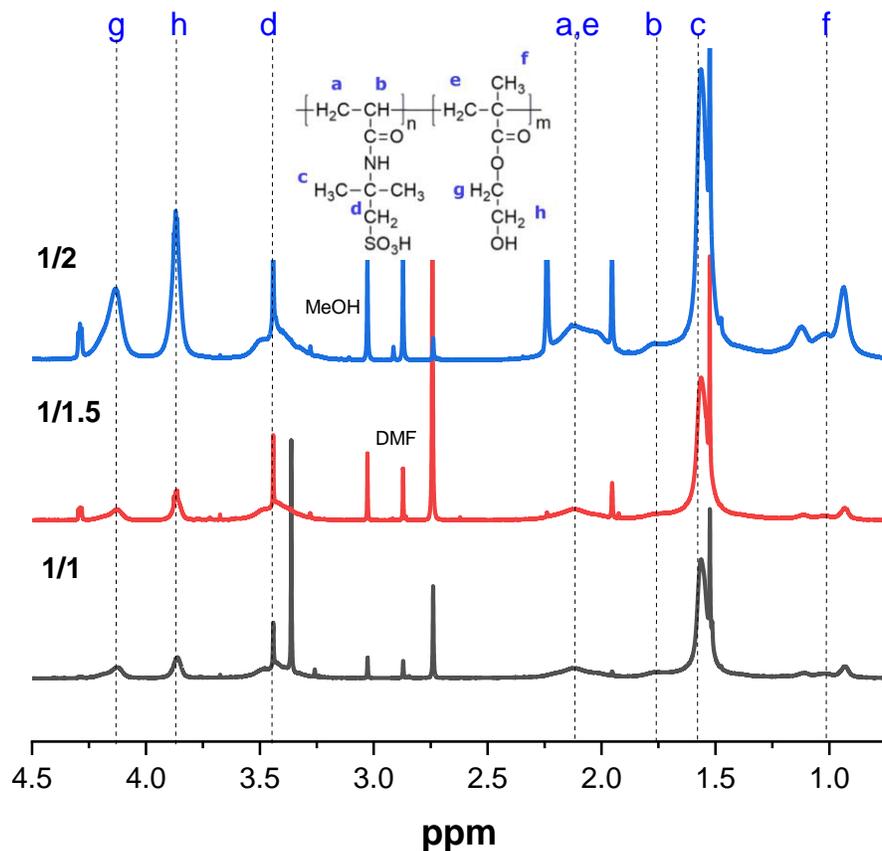


Figura 3.5 Espectro de ¹H-RMN de los copolímeros en D₂O. Tiempo de reacción; 16 horas macroiniciador PAMPS, 3 h polimerización PHEMA.

El porcentaje de copolimerización de cada bloque polimérico (% en peso del bloque polimérico) se calculó a partir del espectro ¹H-RMN con la siguiente ecuación:

$$\% \text{ Copolimerización}_{\text{PAMPS}} = \frac{2 \int d}{2(\int d + \int g)} \quad (6)$$

Dónde: $\int d$ corresponde a la integración de la señal a 3.50 ppm de los protones del grupo metileno (-CH₂) del bloque de PAMPS y $\int g$ a la señal a 4.22 ppm correspondiente a los protones del -OCH₂ del bloque de PHEMA, multiplicado cada uno por el correspondiente número de protones presentes en cada bloque.

En la Tabla 3-4, se presenta la composición molecular teórica y experimental, con respecto a PAMPS, de cada uno de los copolímeros sintetizados. A medida que va aumentando la relación molar del HEMA con respecto al AMPS también aumenta el tamaño del bloque de PHEMA en el copolímero y su composición en el mismo; sin embargo, se obtuvieron valores de composición ligeramente menores al porcentaje esperado (teórico con base a la cantidad de monómeros de AMPS y HEMA), lo cual se le puede atribuir a una menor conversión de HEMA o a que no todas las cadenas poliméricas del PAMPS experimentan crecimiento o permanecen vivientes durante el proceso de polimerización, obteniendo copolímeros más ricos en PAMPS.

Tabla 3-4 Composición de los copolímeros determinado por RMN de los copolímeros a diferentes relaciones molares.

Relación molar PAMPS/PHEMA	Composición teórica PAMPS/PHEMA	% en peso de PAMPS en copolímero
1/1	62/38	72
1/1.5	52/48	65
1/2	45/55	45

3.2 Elaboración de membranas y entrecruzamiento

A partir de copolímeros PAMPS-*b*-PHEMA con la composición indicada en la Tabla 3-3, se elaboraron membranas y se evaluó el efecto de tres agentes entrecruzantes: ácido succínico (SA), glutaraldehído y ácido sulfosuccinico (SSA) sobre las propiedades de las mismas. Se efectuó el entrecruzamiento de las membranas con la finalidad de controlar el equilibrio hidrofílico/hidrofóbico, de tal manera que, al entrar en contacto con los reactivos en las reacciones de esterificación o transesterificación de aceites vegetales, estas se hinchen favoreciendo el transporte de los reactivos a través de ella, pero sin llegar a solubilizarse en el medio.

Sin embargo, la reacción de entrecruzamiento del SA con los grupos –OH del bloque de PHEMA no se llevó a cabo, ya que después de 1 h de reacción a 100 °C, las membranas de PAMPS-*b*-PHEMA se solubilizaron completamente en metanol y agua. También se probó el glutaraldehído como agente entrecruzante, sumergiendo pequeñas membranas en una solución de acetona al 5,10 y 15% (volumen/volumen) de glutaraldehído y tampoco se logró el entrecruzamiento químico, una posible explicación a esto es que el enlace hemiacetal formado es reversible en medio ácido, en este caso en presencia del monómero ácido AMPS. Sin embargo, el copolímero fue exitosamente entrecruzado con SSA al 15% (peso/volumen), el entrecruzamiento se lleva a cabo a través de la reacción de esterificación entre los grupos -OH presentes en el bloque PHEMA y los grupos -COOH del SSA. El SSA contiene grupos ácidos, por lo tanto, al usarlo se obtiene un doble beneficio, por un lado, sirve como agente entrecruzante y por otro, aporta sitios activos (grupos sulfónicos).

3.2.1 Caracterización de las membranas por FTIR

En la Figura 3.6, se muestran los espectros FTIR de las membranas entrecruzadas con 15% de ácido sulfosuccínico (SSA) y sin entrecruzar con diferente composición del copolímero PAMPS-*b*-PHEMA. Se observa que el espectro de la membrana sin entrecruzar (1) muestra bandas a 1034 y 1149 cm^{-1} correspondientes al estiramiento simétrico y asimétrico del enlace sulfonilo (S=O), respectivamente; una banda a 1456 cm^{-1} correspondiente a amida secundaria (NH), que son grupos característicos del PAMPS. El pico a 1721 cm^{-1} correspondientes a carbonilo (C=O) y la banda a 2934 cm^{-1} característica de enlaces carbono-hidrogeno (C-H) se atribuyen a la estructura del PHEMA.

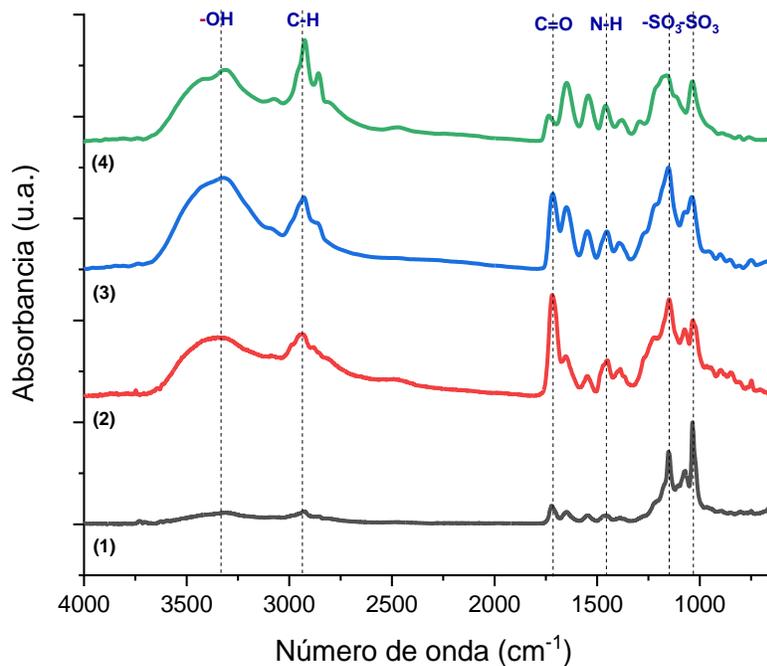


Figura 3.6 Espectro FTIR de las membranas sin entrecruzar (1) y entrecruzadas con 15% de SSA. Contenido de PAMPS en el copolímero: (2) 37.5, (3) 60 y (4) 65.

En los espectros de los copolímeros entrecruzados [(2), (3) y (4)] se observa una banda ancha en el intervalo de 3700-3100 cm^{-1} correspondiente al estiramiento de los grupos -OH del PHEMA y a la formación de puentes de hidrogeno debido a la presencia de humedad, además se aprecia un incremento en la señal del grupo S=O debido a la aportación de grupos ácidos del SSA. También se observa un aumento de intensidad de la banda característica al C=O, lo cual se podría deber a la generación de grupos éster ($-\text{C}=\text{O}$) como resultado del entrecruzamiento entre los grupos -OH de PHEMA y los $-\text{COOH}$ de SSA además del aumento de la composición del bloque PHEMA en los copolímeros.

En general los espectros FTIR revelaron que el bloque de PHEMA fue entrecruzado, con SSA al 15% (peso/volumen), a través de la reacción de esterificación entre los grupos -OH de PHEMA y $-\text{COOH}$ del SSA. Además, al sumergir las membranas previamente entrecruzadas con SSA en metanol y agua, estas no se disolvieron, únicamente presentaron hinchamientos en los disolventes, indicando que el entrecruzamiento con SSA fue exitoso.

3.2.1 Absorción de metanol en las membranas PAMPS-*b*-PHEMA entrecruzadas

Las propiedades hidrofóbicas/hidrófilicas son importantes para sistemas a base de membranas que involucran reacción y separación de productos en una sola etapa. Debido a que es necesario evitar un proceso de desactivación del sistema, ya que las membranas son usadas en medios acuosos es necesario que la membrana debe ser insoluble en el medio, pero que tenga la capacidad de hincharse [85]. Debido a lo anterior, se estudió la absorción de metanol en las membranas entrecruzadas previamente elaboradas. La máxima absorción se alcanzó a las 24 h, posterior a ello la absorción disminuyó o se mantuvo constante. En las membranas con mayor cantidad de PAMPS fue difícil realizar la cuantificación después de alcanzar la mayor absorción de metanol debido a la formación de material en forma de gel. La membrana 65/35 PAMPS/PHEMA presenta la mayor absorción de metanol al cabo de 24 h, mientras que el resto de las membranas presenta una absorción similar del orden de 36-45%. En la Tabla 3-5, podemos observar que la absorción de metanol se encuentra en función del aumento de la concentración de PAMPS en el copolímero, es decir, a mayor porcentaje de PAMPS mayor es la absorción de metanol, esto puede estar relacionado con el grado de entrecruzamiento de los copolímeros, ya que la membrana con mayor porcentaje de PHEMA es la que presenta el valor más bajo de hinchamiento. Al incrementar el tamaño de bloque de PHEMA se tienen más sitios para que se pueda entrecruzar el copolímero. Cabe mencionar que la pérdida de masa fue difícil de cuantificar debido a la formación de gel, sobre todo en las membranas que presentaron alta absorción de metanol. Las pérdidas de masa (WL) registradas se encuentran entre un 36 y 45%, lo cual indica que cierta cantidad de copolímero se solubilizó en el medio y que se requiere un mayor grado o un mayor tiempo de entrecruzamiento.

*Tabla 3-5 Absorción de metanol al equilibrio y pérdida de masa en membranas PAMPS-*b*-PHEMA entrecruzadas con SSA.*

Muestra	Q	WL
PAMPS/PHEMA:72/28	91	45
PAMPS/PHEMA:65/35	66	41
PAMPS/PHEMA:45/55	49	36

3.2.2 Capacidad de Intercambio Iónico (IEC) de las membranas PAMPS-b-PHEMA entrecruzadas

Como ya se mencionó con anterioridad el IEC de una membrana indica la cantidad de grupos ácidos disponibles para efectuar la reacción de transesterificación. En la Tabla 3-6, se muestran los valores de IEC experimental, IEC teórico y espesor de las membranas entrecruzadas con diferentes contenidos de PAMPS. Las muestras se analizaron por triplicado y se reporta el promedio de los datos obtenidos.

Tabla 3-6 Valores de IEC experimental promedio, IEC teórico y espesor de las membranas entrecruzadas con respecto a la composición de PAMPS en el copolímero.

Composición Copolímero PAMPS/PHEMA	IEC exp. (mmol H⁺/g membrana)	IEC teórico (mmol H⁺/g membrana)	Espesor (mm)
72/28	3.45	3.23	0.109
65/35	2.88	3.03	0.133
45/55	2.11	2.17	0.131

De acuerdo con lo esperado, los valores de IEC experimental incrementan conforme aumenta el porcentaje de PAMPS en el copolímero, debido a que el PAMPS es el portador de los grupos ácidos sulfónicos. Los valores de IEC experimental y teórico son muy cercanos, excepto en la membrana PAMPS/PHEMA con una relación molar 1/1, la cual presenta un IEC experimental ligeramente mayor al IEC teórico, lo cual se atribuye a la contribución de los grupos ácidos del agente entrecruzante SSA.

Los valores de IEC reportados en este estudio son mayores a los reportados anteriormente, por ejemplo, Corzo *et. al* [35] reportaron valores de IEC entre 0.5 y 1.47 mmol H⁺/g membrana en membranas elaboradas a partir de mezclas PVA/PAMPS entrecruzadas al 10% de SA. Otro estudio publicado por Aca *et. al* [34] reportaron valores de IEC de 0.62-0.72 mmol H⁺/g en membranas de poli (alcohol vinílico) parcialmente hidrolizado (PVA-88% y PVA-99%) entrecruzados con

SSA (5, 10, 20%). En general, de acuerdo con la literatura reportada la concentración de sitios activos en membranas catalíticamente activas se encuentran entre 1.26-3.80 mmol H⁺/g membrana [6, 32].

En membranas para la producción de biodiesel, la IEC está directamente relacionada con su actividad catalítica, a mayor IEC mayor conversión. Sin embargo, en este caso particular, se observó que a medida que incrementa los valores de IEC, también aumenta considerablemente el grado de hidrofiliidad del material. Además, la cantidad de grupos -OH disponibles para ser entrecruzados también disminuye. Por lo tanto, es importante encontrar el equilibrio adecuado en los valores de IEC y grado de hinchamiento o absorción en metanol.

Cabe mencionar que, los espesores promedio de las membranas se mantuvieron entre 0.109-0.133 mm, los cuales son adecuados para su aplicación como membranas catalíticas [6, 34].

3.2.3 Pruebas catalíticas con membranas PAMPS-b-PHEMA entrecruzadas

Se seleccionaron las membranas obtenidas con los copolímeros con 65 y 45 % PAMPS, los cuales presentaron mayor equilibrio entre IEC, Q y WL para las pruebas catalíticas de transesterificación de aceite vegetal. El copolímero con 72% de PAMPS se descartó debido a que, aunque presenta muy alta absorción de metanol e IEC, también presenta la formación de gel, lo cual dificultaría su reusó como catalizador.

Se llevaron a cabo pruebas preliminares de la reacción de transesterificación por lotes durante 216 h a 60 °C usando las membranas elaboradas a partir de los copolímeros con 65 y 45 % PAMPS, empleando aceite de soya como fuente de triglicéridos y MeOH como alcohol de cadena corta. La cinética de la reacción de transesterificación se siguió mediante ¹H-RMN y la conversión (C) de triglicéridos a ésteres metílicos se determinaron por medio de la siguiente ecuación:

$$C = \frac{2I_{CH_3}}{3I_{CH_2}} (100) \quad (6)$$

Donde: CH_3 corresponde al singulete que representa al grupo metoxi en los ésteres (OCH_3 , a 3.6 ppm) y CH_2 al triplete del grupo metileno adyacente al grupo éster en triglicéridos ($\alpha-CH_2$, a 2.3 ppm), Los factores 2 y 3 provienen del par de protones unidos al carbono del metileno y el alcohol (derivado del metanol) tiene tres protones unidos.

En la Figura 3.7, se muestra las curvas de conversión contra tiempo de la reacción de transesterificación del aceite de soya cuando se usaron las membranas PAMPS/PHEMA:65/35 y PAMPS/PHEMA:45/55. En ambos casos la obtención de biodiesel se llevó a cabo de forma constante con respecto al tiempo de reacción. También se aprecia que la reacción de transesterificación se llevó a cabo con mayor rapidez en la membrana con contenidos de 65% PAMPS, que es a que presenta los valores mayores de IEC y Q de las membranas evaluadas. Sin embargo,

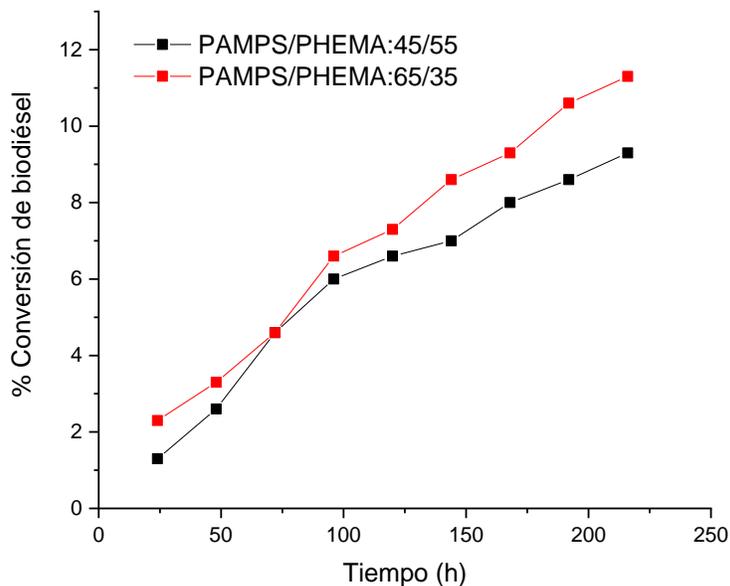


Figura 3.7 Cinéticas de reacción de las membranas PAMPS/PHEMA:65/35 y PAMPS/PHEMA:45/55.

Los porcentajes de conversión obtenidos (Tabla 3-7) hasta 216 horas de reacción fueron menores que los valores esperados tomando en cuenta el desempeño de las membranas en la prueba de IEC con valores de 2.11 y 2.88 mmol $^+H/g$. Sin embargo, de acuerdo con lo reportado por Corzo [86]

con membranas de PVA/PAMPS entrecruzadas, obtuvieron valores de IEC entre 0.9 y 1.45 mmol⁺H/g y conversiones de biodiésel menores al 10% a partir de aceite de soya con metanol en un periodo de 360 h.

Tabla 3-7 Conversión a esteres metílicos después de 216 h de reacción a 60° C.

Muestra	% Conversión de biodiésel
PAMPS/PHEMA:65/35	11.3
PAMPS/PHEMA:45/55	9.3

Una posible explicación a la baja actividad catalítica de las membranas podría ser que la red polimérica se encuentra muy cerrada, lo que reduce la difusión de triglicéridos y ésteres metílicos a través de la membrana, como producto del entrecruzamiento efectuado con SSA, lo que reduce el acceso a los sitios catalíticos (grupos ácidos) presentes en el interior de la membrana. Esto se corrobora con la menor actividad catalítica de la membrana obtenida con el mayor contenido de PHEMA en el copolímero. Corzo [86], indicaron que obtuvieron bajas conversiones a biodiesel (<10%) cuando usaron las membranas de PVA/PAMPS con altos grados de entrecruzamiento, a pesar del alto valor de IEC que presentaban. En este trabajo, se usaron las mismas condiciones de entrecruzamiento, pero no se tiene evidencia para confirmar este efecto. Debido a lo anterior, se sugiere estudiar con más detalle el entrecruzamiento a diferentes porcentajes de SSA y diferentes tiempos y temperaturas de entrecruzamiento. La formación de puentes de hidrogeno entre los -OH del PHEMA y los -SO₃ del PAMPS también puede inactivar los sitios catalíticos, como ha sido entre grupos -OH del PVA y los -SO₃ del PAMPS de membranas PVA-PAMPS [87], debido al entrecruzamiento físico que dificulta la disociación de los grupos ácidos en metanol.

CONCLUSIONES

El complejo $[\text{Ru}(\text{Phpy})(\text{Phen})(\text{NCMe})_2]\text{PF}_6$ fue capaz de catalizar la homopolimerización del AMPS vía ATRP sin la previa protección del grupo ácido sulfónico, obteniendo macroiniciadores PAMPS, que mantuvieron un carácter controlado y viviente a altas conversiones. La obtención de curvas GPC monomodales y pesos moleculares mayores que los macroiniciadores, corroboró la obtención de copolímeros en bloque PAMPS-b-PHEMA.

Se elaboraron membranas a partir de los copolímeros con las siguientes composiciones: 45/55, 65/35 y 72/28 de PAMPS/PHEMA y se entrecruzaron con SSA al 15% (peso/volumen), las cuales presentaron valores de IEC adecuados (2.11-3.45 mmol H^+ /g membrana) para uso como membranas catalíticamente activas. Además, se observó que los valores de IEC incrementaron con el aumento del porcentaje del bloque de PAMPS, esto debido a que el PAMPS es el portador de los grupos ácidos sulfónicos.

La absorción de metanol en las membranas entrecruzadas incrementó significativamente con el aumento del contenido de PAMPS en los copolímeros, presentando hinchamientos mayores al 50%.

Al realizar pruebas catalíticas por lotes con las membranas PAMPS/PHEMA:65/35 y PAMPS/PHEMA:45/55 se presentaron bajos % conversión (9.3-11.3%) después de 216 h de reacción a 60°C , esto posiblemente debido a un alto grado de entrecruzamiento de las mismas que impide el acceso de los reactivos a los sitios activos presentes en las membranas.

RECOMENDACIONES

Con la finalidad de mejorar los resultados previamente obtenido, se sugiere realizar la síntesis secuencial de copolímeros en bloque PAMPS-*b*-PHEMA siguiendo una relación molar de monómero/catalizador/iniciador 200:1:0.5, para obtener copolímeros con mayor peso molecular y por consiguiente mayor resistencia mecánica.

Tomando en cuenta la importancia del entrecruzamiento en el desempeño catalítico de las membranas sería recomendable realizar un estudio a diferentes % SSA, temperaturas y horas de entrecruzamiento para posteriormente realizar pruebas de absorción de metanol y pruebas catalíticas.

Realizar pruebas de IEC a las membranas elaboradas a partir de copolímeros PAMPS-*b*-PHEMA sin entrecruzar y después de su entrecruzamiento para determinar la aportación de los grupos ácidos por parte del agente entrecruzante.

Estudiar las posibles condiciones óptimas para llevar a cabo el proceso de transesterificación de aceites vegetales y así poder proponer diferentes parámetros de reacción como: tipo de alcohol, relación molar alcohol/aceite, gramos de membranas catalítica y temperatura de reacción.

REFERENCIAS

- [1] I. A. o. Energy, "Estadísticas clave de energía mundial 2019," International Agency of Energy, <https://www.iea.org/reports/key-world-energy-statistics-2019>.
- [2] J. Hill, E. Nelson, D. Tilman, S. Polasky, and D. Tiffany, "Environmental, economic, and energetic costs and benefits of biodiesel and ethanol biofuels," *Proceedings of the National Academy of sciences*, vol. 103, pp. 11206-11210, 2006.
- [3] A. S. Chouhan and A. Sarma, "Modern heterogeneous catalysts for biodiesel production: A comprehensive review," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 15, pp. 4378-4399, 2011.
- [4] S. Semwal, A. K. Arora, R. P. Badoni, and D. K. Tuli, "Biodiesel production using heterogeneous catalysts," *Bioresource technology*, vol. 102, pp. 2151-2161, 2011.
- [5] I. Atadashi, M. Aroua, and A. A. Aziz, "High quality biodiesel and its diesel engine application: a review," *Renewable and sustainable energy reviews*, vol. 14, pp. 1999-2008, 2010.
- [6] M. Zhu, B. He, W. Shi, Y. Feng, J. Ding, J. Li, *et al.*, "Preparation and characterization of PSSA/PVA catalytic membrane for biodiesel production," *Fuel*, vol. 89, pp. 2299-2304, 2010.
- [7] S. Dumitriu and S. Dumitriu, *Polymeric biomaterials*: Marcel Dekker New York, 1994.
- [8] J. Kopecek, "Hydrogels: From soft contact lenses and implants to self-assembled nanomaterials," *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, vol. 47, pp. 5929-5946, 2009.
- [9] E. M. Shahid and Y. Jamal, "Production of biodiesel: a technical review," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 15, pp. 4732-4745, 2011.
- [10] A. Silitonga, A. Atabani, T. Mahlia, H. Masjuki, I. A. Badruddin, and S. Mekhilef, "A review on prospect of *Jatropha curcas* for biodiesel in Indonesia," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 15, pp. 3733-3756, 2011.
- [11] A. Abbaszaadeh, B. Ghobadian, M. R. Omidkhah, and G. Najafi, "Current biodiesel production technologies: A comparative review," *Energy Conversion and Management*, vol. 63, pp. 138-148, 2012.

- [12] J. M. Cerveró, J. Coca, and S. Luque, "Production of biodiesel from vegetable oils," *Grasas y aceites*, vol. 59, pp. 76-83, 2008.
- [13] S. Saka and D. Kusdiana, "Biodiesel fuel from rapeseed oil as prepared in supercritical methanol," *Fuel*, vol. 80, pp. 225-231, 2001.
- [14] Y. Sharma, B. Singh, and S. Upadhyay, "Advancements in development and characterization of biodiesel: a review," *Fuel*, vol. 87, pp. 2355-2373, 2008.
- [15] Z. Helwani, M. Othman, N. Aziz, J. Kim, and W. Fernando, "Solid heterogeneous catalysts for transesterification of triglycerides with methanol: a review," *Applied Catalysis A: General*, vol. 363, pp. 1-10, 2009.
- [16] M. Canakci and H. Sanli, "Biodiesel production from various feedstocks and their effects on the fuel properties," *Journal of industrial microbiology & biotechnology*, vol. 35, pp. 431-441, 2008.
- [17] J. Marchetti, V. Miguel, and A. Errazu, "Possible methods for biodiesel production," *Renewable and sustainable energy reviews*, vol. 11, pp. 1300-1311, 2007.
- [18] L. Wang and J. Yang, "Transesterification of soybean oil with nano-MgO or not in supercritical and subcritical methanol," *Fuel*, vol. 86, pp. 328-333, 2007.
- [19] A. K. Singh and S. D. Fernando, "Reaction kinetics of soybean oil transesterification using heterogeneous metal oxide catalysts," *Chemical Engineering & Technology: Industrial Chemistry-Plant Equipment-Process Engineering-Biotechnology*, vol. 30, pp. 1716-1720, 2007.
- [20] Y. C. Brito, V. M. Mello, C. C. S. Macedo, M. R. Meneghetti, P. A. Suarez, and S. M. Meneghetti, "Fatty acid methyl esters preparation in the presence of maltolate and n-butoxide Ti (IV) and Zr (IV) complexes," *Applied Catalysis A: General*, vol. 351, pp. 24-28, 2008.
- [21] S. Miao and B. H. Shanks, "Esterification of biomass pyrolysis model acids over sulfonic acid-functionalized mesoporous silicas," *Applied Catalysis A: General*, vol. 359, pp. 113-120, 2009.
- [22] R. Huang and Y. Xu, "Pervaporation separation of acetic acid-water mixtures using modified membranes. Part II. Gamma-ray-induced grafted polyacrylic acid (PAA)-nylon 6 membranes," *Journal of membrane science*, vol. 43, pp. 143-148, 1989.

- [23] M. Raventós Santamaria, "Industria alimentaria, tecnologías emergentes," ed: Edicions UPC, 2005.
- [24] P. Cao, M. A. Dubé, and A. Y. Tremblay, "High-purity fatty acid methyl ester production from canola, soybean, palm, and yellow grease lipids by means of a membrane reactor," *Biomass and Bioenergy*, vol. 32, pp. 1028-1036, 2008.
- [25] W. J. Lee, Y. Bao, X. Hu, and T.-T. Lim, "Hybrid catalytic ozonation-membrane filtration process with CeO_x and MnO_x impregnated catalytic ceramic membranes for micropollutants degradation," *Chemical Engineering Journal*, vol. 378, p. 121670, 2019.
- [26] J. Castanheiro, A. Ramos, I. Fonseca, and J. Vital, "Esterification of acetic acid by isoamylic alcohol over catalytic membranes of poly (vinyl alcohol) containing sulfonic acid groups," *Applied Catalysis A: General*, vol. 311, pp. 17-23, 2006.
- [27] M. Buonomenna, S. Choi, and E. Drioli, "Catalysis in polymeric membrane reactors: the membrane role," *Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering*, vol. 5, pp. 26-34, 2010.
- [28] W. Qing, X. Li, S. Shao, X. Shi, J. Wang, Y. Feng, *et al.*, "Polymeric catalytically active membranes for reaction-separation coupling: A review," *Journal of Membrane Science*, vol. 591, p. 117317, 2019.
- [29] W. Qing, J. Wu, N. Chen, L. Liu, Y. Deng, and W. Zhang, "A genuine in-situ water removal at a molecular level by an enhanced esterification-pervaporation coupling in a catalytically active membrane reactor," *Chemical Engineering Journal*, vol. 323, pp. 434-443, 2017.
- [30] C. Ong, W. Lau, P. Goh, B. Ng, and A. Ismail, "Investigation of submerged membrane photocatalytic reactor (sMPR) operating parameters during oily wastewater treatment process," *Desalination*, vol. 353, pp. 48-56, 2014.
- [31] V. Konovalova, K. Guzikevich, A. Burban, W. Kujawski, K. Jarzynka, and J. Kujawa, "Enhanced starch hydrolysis using α -amylase immobilized on cellulose ultrafiltration affinity membrane," *Carbohydrate polymers*, vol. 152, pp. 710-717, 2016.
- [32] L. Guerreiro, J. Castanheiro, I. Fonseca, R. Martin-Aranda, A. Ramos, and J. Vital, "Transesterification of soybean oil over sulfonic acid functionalised polymeric membranes," *Catalysis Today*, vol. 118, pp. 166-171, 2006.
- [33] J. Saleh, A. Y. Tremblay, and M. A. Dubé, "Glycerol removal from biodiesel using membrane separation technology," *Fuel*, vol. 89, pp. 2260-2266, 2010.

- [34] G. Aca-Aca, M. I. Loría-Bastarrachea, F. A. Ruiz-Treviño, and M. Aguilar-Vega, "Transesterification of soybean oil by PAAc catalytic membrane: Sorption properties and reactive performance for biodiesel production," *Renewable Energy*, vol. 116, pp. 250-257, 2018/02/01/ 2018.
- [35] Z. Corzo-González, M. I. Loria-Bastarrachea, E. Hernández-Nuñez, M. Aguilar-Vega, and M. O. González-Díaz, "Preparation and characterization of crosslinked PVA/PAMPS blends catalytic membranes for biodiesel production," *Polymer Bulletin*, vol. 74, pp. 2741-2754, 2017.
- [36] J. Zhang, X. Li, B. He, Y. Song, Y. Ji, Z. Cui, *et al.*, "Biodiesel Production through Heterogeneous Catalysis Using a Novel Poly (phenylene sulfide) Catalytic Membrane," *Energy & Fuels*, vol. 34, pp. 7422-7429, 2020.
- [37] A. S. Abdulkareem, C. Idibie, H. V. Piennar, L. Van Dyk, and S. Iyuke, "Synthesis and characterization of proton exchange membrane using polystyrene-butadiene rubber," *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, vol. 32, pp. 591-606, 2010.
- [38] G. Odian, *Principles of polymerization*. College of Staten Island. City University of New York. Staten Island, New York: John Wiley & Sons, 2004.
- [39] K. Matyjaszewski and T. P. Davis, *Handbook of radical polymerization* vol. 922: Wiley Online Library, 2002.
- [40] H. Gao and K. Matyjaszewski, "Synthesis of functional polymers with controlled architecture by CRP of monomers in the presence of cross-linkers: From stars to gels," *Progress in Polymer Science*, vol. 34, pp. 317-350, 2009.
- [41] W. A. Braunecker and K. Matyjaszewski, "Controlled/living radical polymerization: Features, developments, and perspectives," *Progress in polymer science*, vol. 32, pp. 93-146, 2007.
- [42] M. Kamigaito, T. Ando, and M. Sawamoto, "Metal-catalyzed living radical polymerization," *Chemical Reviews*, vol. 101, pp. 3689-3746, 2001.
- [43] M. Kato, M. Kamigaito, M. Sawamoto, and 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, pp. 1721-1723, 1995.

- [44] J.-S. Wang and K. Matyjaszewski, "Controlled/" living" radical polymerization. atom transfer radical polymerization in the presence of transition-metal complexes," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 117, pp. 5614-5615, 1995.
- [45] H. Tang, Y. Shen, B. G. Li, and M. Radosz, "Tertiary amine—enhanced activity of ATRP catalysts CuBr/TPMA and CuBr/Me6TREN," *Macromolecular Rapid Communications*, vol. 29, pp. 1834-1838, 2008.
- [46] A. J. Magenau, Y. Kwak, K. Schröder, and K. Matyjaszewski, "Highly active bipyridine-based ligands for atom transfer radical polymerization," *ACS Macro Letters*, vol. 1, pp. 508-512, 2012.
- [47] K. Matyjaszewski and A. Kajiwar, "EPR study of atom transfer radical polymerization (ATRP) of styrene," *Macromolecules*, vol. 31, pp. 548-550, 1998.
- [48] J. M. G. Cowie and V. Arrighi, *Polymers: chemistry and physics of modern materials* vol. Third Edition. Heriot-Watt University Scotland, UK: CRC press, 2007.
- [49] S. Hori, M. Haury, J. J. Lafaille, J. Demengeot, and A. Coutinho, "Peripheral expansion of thymus-derived regulatory cells in anti-myelin basic protein T cell receptor transgenic mice," *European journal of immunology*, vol. 32, pp. 3729-3735, 2002.
- [50] D. C. Lee, T. A. Speckhard, A. D. Sorensen, and S. L. Cooper, "Methods for determining the molecular weight and solution properties of polyurethane block copolymers," *Macromolecules*, vol. 19, pp. 2383-2390, 1986.
- [51] K. Matyjaszewski, *Controlled/Living radical polymerization: From synthesis to materials*: ACS Publications, 2006.
- [52] J. P. Randin, "Ion-Containing Polymers as Semisolid Electrolytes in WO₃-Based Electrochromic Devices," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 129, pp. 1215-1220, 1982.
- [53] K. C. Ho, T. G. Rukavina, and C. B. Greenberg, "Tungsten Oxide-Prussian Blue Electrochromic System Based on a Proton-Conducting Polymer Electrolyte," *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 141, pp. 2061-2067, 1994.
- [54] L. E. Karlsson, B. Wesslén, and P. Jannasch, "Water absorption and proton conductivity of sulfonated acrylamide copolymers," *Electrochimica acta*, vol. 47, pp. 3269-3275, 2002.

- [55] G. Masci, L. Giacomelli, and V. Crescenzi, "Atom transfer radical polymerization of sodium 2-acrylamido-2-methylpropanesulfonate," *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, vol. 43, pp. 4446-4454, 2005.
- [56] L. A. McCullough, B. Dufour, and K. J. J. o. P. S. P. A. P. C. Matyjaszewski, "Incorporation of poly (2-acrylamido-2-methyl-N-propanesulfonic acid) segments into block and brush copolymers by ATRP," vol. 47, pp. 5386-5396, 2009.
- [57] R. Mincheva, D. Paneva, L. Mespouille, N. Manolova, I. Rashkov, and P. Dubois, "Optimized water-based ATRP of an anionic monomer: Comprehension and properties characterization," *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, vol. 47, pp. 1108-1119, 2009.
- [58] A. Tolstov, D. Gromadzki, M. Netopilík, and R. J. e.-P. Makuška, "Aqueous AGET ATRP of sodium 2-acrylamido-2-methyl-N-propane sulfonate yielding strong anionic comb polyelectrolytes," vol. 12, 2012.
- [59] D. Paneva, L. Mespouille, N. Manolova, P. Degée, I. Rashkov, and P. J. M. r. c. Dubois, "Preparation of Well-Defined Poly [(ethylene oxide)-block-(sodium 2-acrylamido-2-methyl-1-propane sulfonate)] Diblock Copolymers by Water-Based Atom Transfer Radical Polymerization," vol. 27, pp. 1489-1494, 2006.
- [60] O. Wichterle and D. Lim, "Hydrophilic gels for biological use," *Nature*, vol. 185, p. 117, 1960.
- [61] J. Weaver, I. Bannister, K. Robinson, X. Bories-Azeau, S. Armes, M. Smallridge, *et al.*, "Stimulus-responsive water-soluble polymers based on 2-hydroxyethyl methacrylate," *Macromolecules*, vol. 37, pp. 2395-2403, 2004.
- [62] C. W. Walker Jr, "Proton-conducting polymer membrane comprised of a copolymer of 2-acrylamido-2-methylpropanesulfonic acid and 2-hydroxyethyl methacrylate," *Journal of power sources*, vol. 110, pp. 144-151, 2002.
- [63] R. Q. Fu, L. Hong, and J. Y. Lee, "Membrane Design for Direct Ethanol Fuel Cells: A Hybrid Proton-Conducting Interpenetrating Polymer Network," *Fuel Cells*, vol. 8, pp. 52-61, 2008.
- [64] G. d. C. Pizarro, O. G. Marambio, M. Jeria-Orell, M. E. Flores, and B. L. J. J. o. A. P. S. Rivas, "Amphiphilic diblock copolymers poly (2-hydroxyethylmethacrylate)-b-(N-phenylmaleimide) and poly (2-hydroxyethylmethacrylate)-b-(styrene) using the

- macroinitiator poly (HEMA)-Cl by ATRP: Preparation, characterization, and thermal properties," vol. 118, pp. 3649-3657, 2010.
- [65] K. Matyjaszewski and J. J. C. r. Xia, "Atom transfer radical polymerization," vol. 101, pp. 2921-2990, 2001.
- [66] N. V. Tsarevsky, T. Pintauer, and K. J. M. Matyjaszewski, "Deactivation efficiency and degree of control over polymerization in ATRP in protic solvents," vol. 37, pp. 9768-9778, 2004.
- [67] S. Bekhradnia, J. S. Diget, T. Zinn, K. Zhu, S. A. Sande, B. Nyström, *et al.*, "Charged star diblock copolymers in dilute solutions: synthesis, structure, and chain conformations," *Macromolecules*, vol. 48, pp. 2637-2646, 2015.
- [68] E. Seddon and K. Seddon, "Topics in Inorganic and General Chemistry," in *The Chemistry of Ruthenium*. vol. 19, ed: Elsevier Amsterdam, 1984.
- [69] M. Kamigaito, Y. Watanabe, T. Ando, and M. J. J. o. t. A. C. S. Sawamoto, "A new ruthenium complex with an electron-donating aminoindenyl ligand for fast metal-mediated living radical polymerizations," vol. 124, pp. 9994-9995, 2002.
- [70] Y. Fuji, K. Watanabe, K. Y. Baek, T. Ando, M. Kamigaito, and M. J. J. o. P. S. P. A. P. C. Sawamoto, "Controlled radical polymerization of 2-hydroxyethyl methacrylate with a hydrophilic ruthenium complex and the synthesis of amphiphilic random and block copolymers with methyl methacrylate," vol. 40, pp. 2055-2065, 2002.
- [71] M. O. G. Diaz, S. L. Morales, R. L. Lagadec, and L. J. J. o. p. s. p. A. P. C. Alexandrova, "Homogeneous radical polymerization of 2-hydroxyethyl methacrylate mediated by cyclometalated cationic Ruthenium (II) complexes with PF₆⁻ and Cl⁻ in protic media," vol. 49, pp. 4562-4577, 2011.
- [72] M. O. G. Díaz, "Polimerización radicalica de metacrilato de 2-hidroxietilo (HEMA) catalizada por complejos iónicos de rutenio(II). Mecanismo e influencia del contraión," Dcotorado, Universidad Nacional Autonoma de México, 2011.
- [73] R. Zelonka and M. C. Baird, "Benzene complexes of ruthenium (II)," *Canadian Journal of Chemistry*, vol. 50, pp. 3063-3072, 1972.
- [74] S. Fernandez, M. Pfeffer, V. Ritleng, and C. Sirlin, "An effective route to cycloruthenated N-ligands under mild conditions," *Organometallics*, vol. 18, pp. 2390-2394, 1999.

- [75] A. D. Ryabov, V. S. Sukharev, L. Alexandrova, R. Le Lagadec, and M. Pfeffer, "New synthesis and new bio-application of cyclometalated ruthenium (II) complexes for fast mediated electron transfer with peroxidase and glucose oxidase," *Inorganic chemistry*, vol. 40, pp. 6529-6532, 2001.
- [76] D. K. Lee, Y. W. Kim, J. K. Choi, B. R. Min, and J. H. Kim, "Preparation and characterization of proton-conducting crosslinked diblock copolymer membranes," *Journal of applied polymer science*, vol. 107, pp. 819-824, 2008.
- [77] W. Shi, B. He, and J. Li, "Esterification of acidified oil with methanol by SPES/PES catalytic membrane," *Bioresource technology*, vol. 102, pp. 5389-5393, 2011.
- [78] F. Karaosmanoğlu, K. B. Cıgızoğlu, M. Tüter, and S. Ertekin, "Investigation of the refining step of biodiesel production," *Energy & Fuels*, vol. 10, pp. 890-895, 1996.
- [79] J.-W. Rhim, H. B. Park, C.-S. Lee, J.-H. Jun, D. S. Kim, and Y. M. Lee, "Crosslinked poly (vinyl alcohol) membranes containing sulfonic acid group: proton and methanol transport through membranes," *Journal of Membrane Science*, vol. 238, pp. 143-151, 2004.
- [80] O. Thomas, "Polybenzimidazoles as Ion Exchange Membranes," Master of Science, Chemistry, Simon Fraser University 2007.
- [81] A. D. Ryabov, R. Le Lagadec, H. Estevez, R. A. Toscano, S. Hernandez, L. Alexandrova, *et al.*, "Synthesis, characterization, and electrochemistry of biorelevant photosensitive low-potential orthometalated ruthenium complexes," *Inorganic chemistry*, vol. 44, pp. 1626-1634, 2005.
- [82] V. Martínez-Cornejo, J. Velázquez-Roblero, V. Rosiles-González, M. Correa-Duran, A. Avila-Ortega, E. Hernández-Núñez, *et al.*, "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," vol. 12, p. 1663, 2020.
- [83] K. Robinson, M. Khan, M. de Paz Banez, X. Wang, and S. J. M. Armes, "Controlled polymerization of 2-hydroxyethyl methacrylate by ATRP at ambient temperature," vol. 34, pp. 3155-3158, 2001.
- [84] S. Guha, B. Ray, and B. M. Mandal, "Anomalous solubility of polyacrylamide prepared by dispersion (precipitation) polymerization in aqueous tert-butyl alcohol," *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, vol. 39, pp. 3434-3442, 2001.

- [85] G. Bengtson, H. Scheel, J. Theis, and D. Fritsch, "Catalytic membrane reactor to simultaneously concentrate and react organics," *Chemical Engineering Journal*, vol. 85, pp. 303-311, 2002.
- [86] Z. C. González, ""Estudio de mezclas poliméricas con base en Poli (ácido 2-acrilamido-2metilpropanosulfónico) (PAMPS) y su aplicación como membrnas catalíticas para la producción de biodiesel", " Maestría, Universidad Politécnica de Chiapas, 2016.
- [87] C.-A. Dai, C.-J. Chang, A.-C. Kao, W.-B. Tsai, W.-S. Chen, W.-M. Liu, *et al.*, "Polymer actuator based on PVA/PAMPS ionic membrane: Optimization of ionic transport properties," *Sensors and Actuators A: Physical*, vol. 155, pp. 152-162, 2009/10/01/ 2009.