



Estudio de propiedades químicas y térmicas de membranas compuestas de poli(alcohol vinílico) reticulado depositado sobre un soporte poroso de polietersulfona

Betina Villagra Di Carlo¹, Maria Toro², Elza Castro Vidaurre³ & Alberto Habert⁴

(1) *INIQUI-CONICET, CIUNSA, Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de Salta.*
betinadicarlo@yahoo.com.ar

(2) *Facultad de Ciencias Exactas, CIUNSA, Universidad Nacional de Salta.*
marie.anton@gmail.com

(3) *INIQUI-CONICET, CIUNSA, Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de Salta.*
elza@unsa.edu.ar

(4) *PEQ-COPPE, Universidad Federal de Río de Janeiro.*
habert@coppe.ufrj.br

RESUMEN: Se preparan membranas compuestas mediante recubrimientos con películas de un polímero hidrófilo sobre membrana de soporte poroso. El espesor de la película se reduce hasta que la superficie del soporte está completamente cubierta por el material de revestimiento. Las propiedades mecánicas se ajustan seleccionando una membrana porosa soporte con resistencia despreciable al transporte de masa. Las membranas de polietersulfona (PES) se sintetizaron con el proceso de inversión de fase. La piel densa hidrofílica se depositó mediante la técnica de casting. La solución de recubrimiento fue un polímero hidrofílico (PVA) y el agente reticulante ácido maléico. Para promover la reticulación del polímero depositado en las membranas compuestas se aplicó un tratamiento térmico. A partir de los espectros de infrarrojos con Reflectancia Total Atenuada (ATR) Horizontal fue analizada la composición química de la superficie de las membranas densas y membranas compuestas. Las propiedades térmicas de las membranas compuestas reticuladas PVA/PES fueron investigadas mediante análisis térmico gravimétrico (TGA) y calorimetría diferencial de barrido (DSC). Los espectros FTIR de las membranas de PVA muestran que la reticulación química inducida térmicamente se produjo a través de una reacción de esterificación. Las membranas compuestas reticuladas PVA/PES presentan buenas propiedades térmicas, y menor grado de cristalinidad relativa.

ABSTRACT: Composite membranes can be prepared by coating films with hydrophilic polymer materials on a porous support membrane. The film thickness can be reduced to the point where the support surface is completely covered by the coating material. Mechanical properties can be adjusted by suitable choice of the porous membrane carrier, which offers negligible resistance to mass transfer. The membranes of polyethersulfone (PES) were synthesized through a phase inversion process. The dense hydrophilic skin was deposited by casting technique. The coating solution was a hydrophilic polymer (PVA) and the crosslinking agent maleic acid. To promote crosslinking of the deposited polymer heat treatment was applied to the composite membranes. The chemical composition of the surface of the dense and composite membranes was analyzed from spectra obtained by Horizontal Attenuated Total Reflectance InfraRed Spectroscopy (HATR-FTIR). The thermal properties of the crosslinked composite membranes PVA / PES were investigated by thermal gravimetric analysis (TGA) and differential scanning calorimetry (DSC). FTIR spectra of the PVA membranes show that the thermally induced crosslinking between the maleic acid and the PVA was carried out by an esterification reaction. Reticulated composite membranes PVA / PES have good thermal properties, and a decreased relative degree of crystallinity.

Palabras claves: polímeros hidrofílicos, membranas compuestas.

Keywords: hydrophilic polymers, composite membranes



INTRODUCCION

La demanda industrial por procesos de separación más eficientes en los sectores productivos ha atribuido a la tecnología de separación por membranas una importancia cada vez mayor. Las ventajas de estos procesos por membranas sobre los procesos convencionales de separación son: bajo consumo energético, no necesitan el agregado de aditivos para producir la separación, pueden ser operados en forma continua, son simples desde el punto de vista operacional, siendo además una tecnología ambientalmente limpia (Smitha, 2004).

En pervaporación se utilizan membranas densas o compuestas debido al mecanismo involucrado en la separación (solución-difusión). Las membranas compuestas utilizan una membrana microporosa como soporte mecánico para una fina piel de un material polimérico para una fina piel de un material poroso aporta resistencia mecánica a la membrana con mínima resistencia al transporte (Villagra, 2010). La membrana polimérica actúa como barrera separativa para el proceso de separación de pervaporación. La estructura de la membrana compuesta define el mecanismo de transporte de las diferentes especies permeantes.

La membrana porosa substrato puede ser sintetizada por el proceso de inversión de fase, combinando la técnica in seco de evaporación del solvente con la técnica de precipitación por inmersión. La capa densa selectiva puede depositarse por la técnica de recubrimiento con solución polimérica y evaporación controlada del solvente (casting).

Para lograr una estabilidad química adecuada, una membrana constituida de PVA necesita ser entrecruzada antes de aplicarse a separaciones de mezclas por pervaporación (Hasimi, 2008). El agregado de un agente reticulante (ácido maleico) seguido de tratamiento térmico es adecuado para este propósito.

En este trabajo fueron sintetizadas membranas planas porosas asimétricas con morfología adecuada para la deposición de una fina membrana densa por la técnica de casting. Se evaluaron las propiedades químicas y térmicas de las membranas compuestas de PVA/PES.

METODOLOGIA EXPERIMENTAL

Materiales

La síntesis de las membranas porosas fue realizada con polietersulfona (PES, P.M. \approx 58.000 g/mol, Basf). El aditivo soluble formador de

poros fue polivinilpirrolidona (PVP, P.M. \approx 40.000 g/mol, Sigma) y el solvente fue dimetilformamida (DMF, Merck). Se utilizó agua destilada para el baño de no-solvente en la precipitación de la membrana porosa. El polímero seleccionado para depositar la capa densa fue poli(alcohol vinílico) [PVA, P.M. \approx 72.000 g/mol, 80% hidrolizado, Vetec].

Membranas Porosas Asimétricas Soporte

Se utilizó la técnica de inversión de fase por inmersión para sintetizar las membranas porosas soportes. La solución polimérica (15% PES, 7.5% PVP y 77.5% DMF en peso) fue esparcida sobre placas de vidrio rectangulares. El tiempo de evaporación parcial del solvente fue 20 segundos. El baño de no-solvente para la precipitación de la membrana fue agua destilada a temperatura ambiente. Las membranas fueron lavadas con agua destilada, luego con etanol y por último con n-hexano.

Membranas Compuestas

El recubrimiento con PVA fue realizado por la técnica de solución- evaporación (casting). La solución polimérica (5%p/p. de PVA) con agente reticulante (ácido maleico, 0.5%p/p.) fue esparcida sobre las membranas porosas. El solvente (agua destilada) fue evaporado lentamente a temperatura ambiente. Las membranas compuestas secas fueron sometidas a tratamiento térmico (150°C, 3 horas) con el fin de promover reacciones de reticulación.

Caracterizaciones

La composición química superficial fue analizada por espectroscopía de infrarrojo con reflectancia total atenuada horizontal (FTIR-HATR, Perkin-Elmer, Spectrum GX), los espectros fueron barridos 12 veces, entre 4000 y 630 cm^{-1} , con resolución de 4 cm^{-1} .

Las transiciones térmicas (temperatura de transición vítrea [T_g] y de fusión [T_m]) de las membranas de PVA 80% hidrolizado reticulado con ácido maleico y tratamiento térmico (150°C, 3 horas) fueron determinadas por DSC (Perkin-Elmer, modelo DSC-7).

Las etapas de degradación térmica (cantidad de etapas, temperatura de degradación) de las membranas de PVA 80% hidrolizado con ácido maleico, sin tratamiento térmico y las reticuladas con ácido maleico y tratamiento térmico (150°C, 3 horas) fueron determinadas por TGA (Perkin-Elmer, modelo TGA 7).

RESULTADOS Y DISCUSION

Reticulación-entrecruzamiento

Debido a la elevada solubilidad del PVA en agua, las membranas preparadas a partir de este polímero fueron sometidas a tratamientos térmicos y químicos, con el objetivo de promover ligazones cruzadas en la matriz polimérica hidrofílica. El tratamiento térmico fue efectuado a 150°C (temperatura entre la transición vítrea y la temperatura de fusión) durante 3 horas para completar las reacciones de reticulación. El agente reticulante utilizado fue el ácido maleico. Las reacciones que probablemente ocurren con estos tratamientos son esquematizadas en la figura (1) y figura (2).

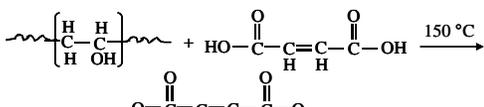


Figura 1. Mecanismo de reacción del PVA con el ácido maleico y el tratamiento térmico.

Los dos mecanismos de reticulación que consisten en la reacción del grupo carboxílico del agente reticulante con los grupos hidroxilos del PVA, y también entre las cadenas del PVA son activados por el tratamiento térmico.

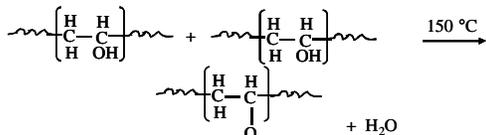


Figura 2. Mecanismo de reacción entre las cadenas de PVA con el tratamiento térmico.

El entrecruzamiento proporciona resistencia química en medios de solvatación fuertes (Ping, 1994). Las propiedades térmicas de las membranas de PES sintetizadas como soporte poroso, permiten el tratamiento térmico de la membrana compuesta preparada.

Naturaleza Química

La figura (3) presenta los espectros de IR-FT-HATR para las membranas densas del PVA 80% hidrolizado con ácido maleico antes y después del tratamiento térmico. Se pueden observar las bandas correspondientes a la vibración del estiramiento del O-H (3300 cm⁻¹), las vibraciones del estiramiento asimétrico del C-H (2936 cm⁻¹) y simétrico (2911 cm⁻¹), las vibraciones de la deformación del C-H₂ (1420 cm⁻¹) y (1328 cm⁻¹), las del estiramiento del C-O en (1241 cm⁻¹) y (1090 cm⁻¹) y del doblamiento del O-H a (917 cm⁻¹) (Wang, 2009), (Magalad,2010).

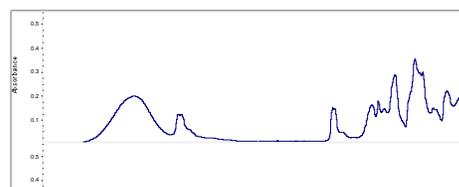


Figura .3. Espectros FT-IR/HATR de las membranas densas de PVA 80% hidrolizado con ácido maleico sin tratamiento térmico (arriba), PVA 80% hidrolizado reticulado con ácido maleico (abajo).

El PVA al ser parcialmente hidrolizado posee grupos acetatos en la cadena polimérica que corresponden a la banda de absorción localizada alrededor de 1730 cm⁻¹ relativa a los grupos carbonilos.

Se observa un ensanchamiento del pico alrededor de los 1250-1260 cm⁻¹ en las membranas entrecruzadas, lo cual indica la formación de uniones éter (C-O-C) entre las cadenas de PVA con el ácido maleico (Fig. 3) (Kang, 2002).

Los espectros de infrarrojo de la superficie formada muestran la aparición de bandas de absorción correspondientes al PVA sobre la membrana de PES, indicando la formación de la membrana compuesta (fig. 4).

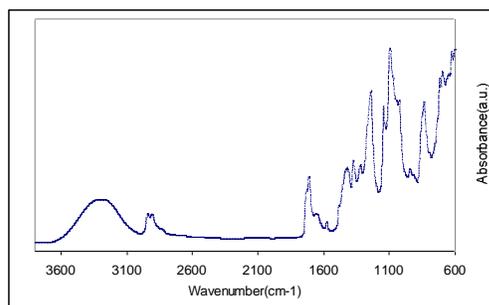


Figura .4. Espectro FT-IR/HATR de una membrana compuesta de PVA 80% hidrolizado reticulado con ácido maleico y tratamiento térmico.

Transiciones térmicas

La curva del flujo endotérmico de calor en función de la temperatura para una membrana densa de PVA 80% hidrolizado, reticulada con ácido maleico y tratamiento térmico, se presenta en la figura (5). La temperatura de transición vítrea muestra un valor de 69.4 °C, mientras que la temperatura de fusión corresponde a 175°C. Se puede observar la presencia de regiones cristalinas en el PVA después de la reticulación



($\Delta H=33.6$ J/g), lo que corresponde a un porcentaje de cristalinidad de 20.1 %.

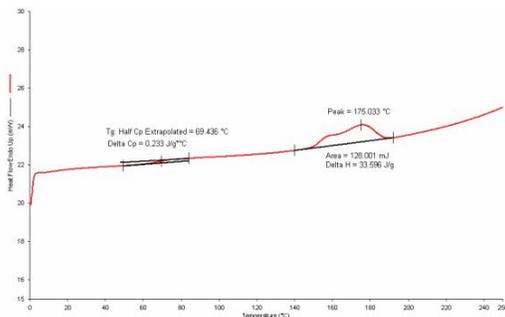


Figura .5. Curvas del análisis por DSC de una membrana densa de PVA 80% hidrolizado, reticulada con ácido maleico y tratamiento térmico.

La introducción del agente reticulante (ácido maleico) afecta el porcentaje de fase cristalina y los espacios entre los segmentos de la cadena polimérica en la región amorfa, lo cual modifica la temperatura de transición vítrea. Las reacciones de reticulación consumen grupos hidroxilos, lo que conduce a una disminución de la rigidez comparando con el polímero puro. Por otro lado, el entrecruzamiento reduce la movilidad segmental de las cadenas poliméricas lo que provoca aumento de la rigidez (Hasimi et al., 2008).

La membrana reticulada presenta Tg superior al polímero puro debido a que la reacción de entrecruzamiento efectivamente aumenta la rigidez del polímero, como también se comprobó en los experimentos de sorción como lo muestra Villagra (2010).

La disminución del porcentaje de fase cristalina en las membranas reticuladas comparadas con las membranas no reticuladas indica la efectividad de la reticulación del PVA.

Degradación Térmica

La curva de decrecimiento de la masa con la temperatura de una membrana densa de PVA 80% hidrolizado con ácido maleico, sin tratamiento térmico, se presenta en la figura (6). El PVA con ácido maleico se degrada en tres etapas. La primera ocurre antes de los 200°C, la segunda entre los 280°C y los 400°C, y la tercera entre los 400°C y los 477°C.

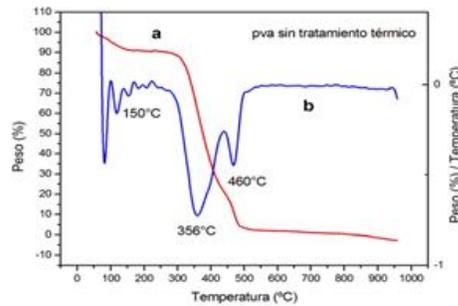


Figura .6. Curvas del análisis termogravimétrico de una membrana densa de PVA 80% hidrolizado con ácido maleico, sin tratamiento térmico, a) termograma por TGA, b) derivada del termograma.

La primera etapa de degradación probablemente se debe a la descomposición térmica del ácido maleico agregado, liberando monóxido y dióxido de carbono. La segunda etapa incluye la deshidratación del polímero acompañada por la formación de productos volátiles y polímeros insaturados principalmente (residuo). En la tercera etapa, este residuo polimérico es degradado formando carbono e hidrocarburos.

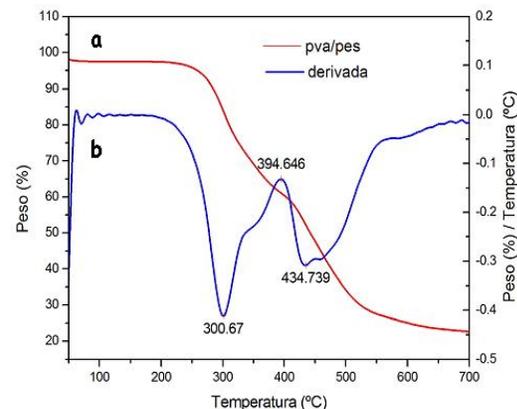


Figura .7. Curvas del análisis termogravimétrico de una membrana compuesta de PVA 80% hidrolizado reticulada con ácido maleico y tratamiento térmico, a) termograma por TGA, b) derivada del termograma.

En membranas compuestas con capas delgadas depositadas, no es posible detectar las transiciones térmicas de la piel hidrofílica debido a que el porcentaje de la masa correspondiente es baja con respecto a la masa total de la muestra. Para analizar las membranas compuestas se aumentó el número de recubrimientos a 10, lo que permitió obtener información que corresponde a



una membrana densa más gruesa soportada sobre una membrana porosa (PES).

Las curvas de termogravimetría para las membranas compuestas reticuladas es presentada en la figura (7), donde puede observarse que el polímero reticulado presenta dos etapas de degradación.

Se observa del termograma que el perfil de degradación fue alterado, por tratarse de una membrana compuesta y por el tratamiento térmico que promovió uniones entrecruzadas (Fig. 7). El agente reticulante al promover entrecruzamiento con el tratamiento térmico, redujo la pérdida de masa a temperaturas inferiores a 200°C. Se puede observar la desaparición de la etapa de degradación correspondiente al ácido maleico sin reaccionar, indicando el total consumo del ácido en la reacción de entrecruzamiento con el PVA. Estos resultados confirman los resultados obtenidos con anterioridad por sorción (Villagra, 2010), que indicaron la efectividad de la reticulación a una temperatura de 150°C durante 3 horas.

Debido al consumo de grupos OH del PVA y a la efectiva reacción con el ácido maleico, se produce una disminución de la masa degradada en la etapa referente a la liberación de agua del polímero (entre 95% y 70% del peso inicial) [Fig. 7]. Estos resultados también indican que, aún después de la reticulación existe la presencia de una gran cantidad de grupos hidroxilos libres, lo que está de acuerdo con lo que fue verificado en los análisis por IR.

Además en las membranas reticuladas ocurrió un aumento de la estabilidad térmica, como es evidenciado por el aumento de la cantidad de masa residual (60% del peso inicial) en que se inicia la segunda etapa de degradación de la membrana. Esto también se relaciona con la masa del sustrato de PES que posee mayor resistencia térmica que las capas depositadas (Villagra (2010)).

Estas membranas compuestas reticuladas no presentan degradación debajo de los 200°C y fueron aplicadas a pervaporación donde la máxima temperatura de operación fue de 60°C (Villagra (2010)).

CONCLUSIONES

El recubrimiento con PVA formó una membrana compuesta sobre el soporte poroso de polietersulfona. El análisis de la composición química superficial por espectroscopía de infrarrojo de las membranas compuestas

demuestra la aparición de bandas de absorción correspondientes al polímero utilizado (PVA) en el recubrimiento denso.

La fuerte presencia de bandas asignadas al O-H (3300 cm^{-1}) y C=O (1725 cm^{-1}) revelan el carácter hidrofílico de las membranas depositadas.

Después de la reticulación ($\Delta H=33.6$ J/g) se observa la presencia de regiones cristalinas en el PVA, que corresponde a un porcentaje de cristalinidad del 20.1 %.

Las propiedades térmicas de las membranas de PES sintetizadas como soporte poroso, permiten el tratamiento térmico de la membrana compuesta preparada.

En las membranas reticuladas ocurrió un incremento de la estabilidad térmica evidenciado por el aumento de la cantidad de masa residual en que se inicia la segunda etapa de degradación.

REFERENCIAS

- Hasimi A., A. Stavropoulou, K.G. Papadokostaki, M. Sanopoulou, Transport of water in polyvinyl alcohol films: Effect of thermal treatment and chemical crosslinking, *European Polymer Journal* 44 (2008) 4098–4107
- Kang Moon-Sung, Young-Jin Choi, Seung-Hyeon Moon, Water-swollen cation-exchange membranes prepared using poly(vinyl alcohol) (PVA)/poly(styrene sulfonic acid-co-maleic acid) (PSSA-MA), *Journal of Membrane Science* 207 (2002) 157–170.
- Magalad Veeresh T., Gavisiddappa S. Gokavi, K.V.S.N. Raju, Tejraj M. Aminabhavi, Mixed matrix blend membranes of poly(vinyl alcohol)–poly(vinyl pyrrolidone) loaded with phosphomolybdic acid used in pervaporation dehydration of ethanol, *Journal of Membrane Science* 354, 150–161, 2010.
- Ping Zhenghua, Quang-Trong Nguyen, Azouz Essamri, Jean Néel, High-performance membranes for pervaporation II. Crosslinked poly(vinyl alcohol)-poly(acrylic acid) blends, *Polymers for Advanced Technologies* 5, Issue 6, 320-326, 1994.
- Smitha B., D. Suhanya, S. Sridhar, M. Ramakrishna, Separation of organic–organic mixtures by pervaporation- review, *Journal of Membrane Science* 241 (2004) 1–21.
- Villagra Di Carlo Betina, Desarrollo de membranas compuestas utilizando la tecnología de Plasma, Tesis Doctoral, Universidad Nacional de Salta, Salta, 2010.
- Wang Luying, J. Li, Y. Lin, C. Chen, Crosslinked poly(vinyl alcohol) membranes for



separation of dimethyl carbonate/methanol mixtures by pervaporation, *Chemical Engineering Journal* 146, 71–78, 2009.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a CONICET, CIUNSA, ANPCyT, CAPES, SECyT, COPPE.