



ESPE

UNIVERSIDAD DE LAS FUERZAS ARMADAS
INNOVACIÓN PARA LA EXCELENCIA

**DEPARTAMENTO DE CIENCIAS DE LA ENERGÍA Y
MECÁNICA**

CARRERA DE INGENIERÍA PETROQUÍMICA

**TRABAJO DE TITULACIÓN, PREVIO A LA OBTENCIÓN DEL TÍTULO
DE INGENIERO PETROQUÍMICO**

**TEMA: ELABORACIÓN DE UNA MEMBRANA DE ACETATO DE
CELULOSA MODIFICADA CON ALMIDÓN DE MAÍZ Y
POLIVINILPIRROLIDONA PARA TRATAR AGUAS CONTAMINADAS
CON FENOLES**

AUTOR: VELASTEGUI REYES, PAUL ALFONSO

DIRECTOR: ING. DE LA TORRE OLVERA, GUIDO MANUEL

LATACUNGA

2020

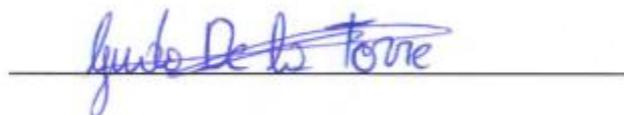


**DEPARTAMENTO DE CIENCIAS DE LA ENERGÍA Y MECÁNICA
CARRERA DE INGENIERÍA PETROQUÍMICA**

CERTIFICACIÓN

Certifico que el trabajo de titulación, ***“ELABORACIÓN DE UNA MEMBRANA DE ACETATO DE CELULOSA MODIFICADA CON ALMIDÓN DE MAÍZ Y POLIVINILPIRROLIDONA PARA TRATAR AGUAS CONTAMINADAS CON FENOLES.”***, fue realizado por el señor ***Velastegui Reyes, Paúl Alfonso***, el mismo que ha sido revisado en su totalidad y analizado por la herramienta de verificación de similitud de contenidos; por lo tanto cumple con los requisitos teóricos, científicos, técnicos, metodológicos y legales establecidos por la Universidad de las Fuerzas Armadas ESPE, razón por la cual me permito acreditar y autorizar para que lo sustente públicamente.

Latacunga, 15 enero de 2020



Ing. De la Torre Olivera, Guido Manuel MSc

C.C.: 1309653341



DEPARTAMENTO DE CIENCIAS DE LA ENERGÍA Y MECÁNICA

CARRERA DE INGENIERÍA PETROQUÍMICA

AUTORÍA DE RESPONSABILIDAD

Yo, **Velastegui Reyes, Paul Alfonso**, declaro que el contenido, ideas y criterios del trabajo de titulación: **“ELABORACIÓN DE UNA MEMBRANA DE ACETATO DE CELULOSA MODIFICADA CON ALMIDÓN DE MAÍZ Y POLIVINILPIRROLIDONA PARA TRATAR AGUAS CONTAMINADAS CON FENOLES.”** es de mi autoría y responsabilidad, cumpliendo con los requisitos teóricos, científicos, técnicos, metodológicos y legales establecidos por la Universidad de las Fuerzas Armadas ESPE, respetando los derechos intelectuales de terceros y referenciando las citas bibliográficas.

Consecuentemente el contenido de la investigación mencionada es veraz

Latacunga, 15 enero de 2020

Velastegui Reyes, Paul Alfonso

C.C.: 0502646243



DEPARTAMENTO DE CIENCIAS DE LA ENERGÍA Y MECÁNICA

CARRERA DE INGENIERÍA PETROQUÍMICA

AUTORIZACIÓN

Yo, *Velastegui Reyes, Paul Alfonso* autorizo a la Universidad de las Fuerzas Armadas ESPE publicar el presente trabajo de titulación “**ELABORACIÓN DE UNA MEMBRANA DE ACETATO DE CELULOSA MODIFICADA CON ALMIDÓN DE MAÍZ Y POLIVINILPIRROLIDONA PARA TRATAR AGUAS CONTAMINADAS CON FENOLES.**” en el Repositorio Institucional, cuyo contenido, ideas y criterios son de mi autoría y responsabilidad.

Latacunga, 15 enero de 2020

Velastegui Reyes, Paul Alfonso

C.C.: 0502646243

DEDICATORIA

A mi madre, quien me enseñó que la constancia y el trabajo duro siempre tienen sus frutos; por todo el amor y cariño que me has brindado, eres mi inspiración y mi fortaleza.

A mi padre, quien siempre confió en mí y por su apoyo en cada paso que daba hacia la culminación de mis estudios.

A mis hermanas, por nunca dejarme solo, por todos los consejos y todos los momentos felices. Sin su cariño incondicional y apoyo no hubiese podido terminar esta tesis.

A mis sobrinos por ser el mejor regalo que me ha dado la vida.

Y finalmente quiero dedicar este proyecto a mi gran amiga y persona muy especial en mi vida, Vane, quien seguramente desde el cielo me guía en todas las decisiones difíciles y me ha dado fortaleza cuando pensaba que no lo lograría.

AGRADECIMIENTOS

Quiero agradecer a mis padres Rosa y Gabriel por todo su sacrificio y apoyo durante todo este tiempo. Gracias por enseñarme a siempre ser positivo, a nunca darme por vencido, que los errores en la vida son únicamente experiencias de las cuales se aprende y gracias por exigirme a ser mejor.

A mis tíos Sole e Iván quienes siempre estuvieron pendientes de mi bienestar, gracias por toda su ayuda, sin su apoyo no lo hubiera logrado.

A mis hermanas, sobrinos y cuñados que llenan de felicidad mi vida, gracias por sus palabras de aliento y consejos.

Al Ingeniero Guido de la Torre y al Ingeniero David Luna, gracias por su paciencia, tiempo y consejo durante este proyecto.

A todos mis amigos y amigas gracias por las risas y buenos momentos, sin ustedes la vida universitaria no sería la misma.

ÍNDICE DE CONTENIDOS**CARÁTULA**

CERTIFICACIÓN	i
AUTORÍA DE RESPONSABILIDAD	ii
AUTORIZACIÓN	iii
DEDICATORIA	iv
AGRADECIMIENTOS	v
ÍNDICE DE CONTENIDOS	vi
ÍNDICE DE TABLAS	ix
ÍNDICE DE FIGURAS	x
ÍNDICE DE ECUACIONES	xii
RESUMEN	xiii
ABSTRACT	xiv

CAPÍTULO I**INTRODUCCIÓN**

1.1. Antecedentes	1
1.2. Planteamiento del Problema.....	3
1.3. Justificación e Importancia.....	4
1.4. Objetivos	6
1.4.1. Objetivo General	6
1.4.2. Objetivos Específicos.....	6

CAPÍTULO II**MARCO TEÓRICO**

2.1. Fibras Naturales.....	8
2.1.1. Celulosa	10
a) Estructura.....	10
b) Métodos de extracción de Celulosa	11
c) Usos y Aplicaciones de la Celulosa.....	12
2.1.2. Acetato de Celulosa.....	13
a) Estructura y Propiedades del Acetato de Celulosa.....	13
b) Aislamiento y Obtención del Acetato de Celulosa	15
c) Aplicaciones del Acetato de Celulosa	18

2.1.3.	Membranas de Filtración.	18
a)	Usos de las Membranas.	19
b)	Tipos de Membranas.	21
2.2.	Métodos de Elaboración de Membranas de Filtración.	23
2.2.1.	Métodos de Elaboración de Membranas de Filtración. Inversión de Fase.	25
a)	Inducción de separación por difusión de componente	26
b)	Inducción de separación por descenso de temperatura.	26
2.2.2.	Permeabilidad y Selectividad de Membranas para Filtración.	26
2.3.	Métodos de Caracterización.	28
2.3.1	Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR)	28
2.3.2.	Microscopio Electrónico de Barrido (SEM)	29
2.3.3.	Módulo 100% Elongación.	29
2.4.	Diseño Experimental.	30

CAPÍTULO III

METODOLOGÍA

3.1.	Materiales, reactivos y equipos utilizados.	31
3.1.1	Reactivos.	31
3.1.2.	Materiales.	32
3.1.3.	Equipos.	32
3.2.	Obtención, Pretratamiento de Materia Prima y Aislamiento de Celulosa.	33
a)	Hidrolisis ácida.	35
b)	Tratamiento básico.	37
3.2	Acetilación de la Celulosa Extraída del Pseudotallo de Banano.	39
3.3	Elaboración de Membranas de Acetato de Celulosa.	41
3.4	Procedimiento para la Caracterización de las Membranas Porosas.	43
3.4.1.	Determinación de la concentración de Fenoles por Espectrofotometría UV/Visible.	43
3.4.2	Solubilidad.	45
3.4.3	Selectividad y Microscopia Electrónica de Barrido.	47
3.4.4	Porosidad.	48
3.4.5	Módulo 100% elongación.	50

CAPÍTULO IV

RESULTADOS

4.1	Análisis de Espectrometría FTIR.	52
4.2	Ensayos de Filtración, Espectrofotometría UV/VIS y determinación de la	

	concentración de fenoles.....	56
4.3	Solubilidad.....	60
4.4	Selectividad y Microscopia Electrónica de Barrido	66
4.5	Porosidad de la Membrana de Acetato de Celulosa Modificada.....	71
4.6	Diseño Experimental.....	74
4.7	Módulo 100% Elongación.....	82

CAPÍTULO V

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

5.1	Conclusiones.....	81
5.2	Recomendaciones	84

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	88
--	-----------

ANEXOS.....	92
--------------------	-----------

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1	<i>Grado de sustitución de AC en diferentes solventes.</i>	14
Tabla 2	<i>Factores y Niveles para la producción de Membranas</i>	42
Tabla 3	<i>Matriz de Diseño Experimental de Taguchi</i>	42
Tabla 4	<i>Materiales y reactivos para la determinación de la concentración de fenoles</i>	43
Tabla 5	<i>Materiales y reactivos para determinar la solubilidad</i>	45
Tabla 6	<i>Materiales y reactivos para la selectividad y microscopía SEM</i>	47
Tabla 7	<i>Materiales y reactivos para determinar la porosidad</i>	48
Tabla 8	<i>Materiales y reactivos para determinar el módulo 100% elongación.</i>	50
Tabla 9	<i>Datos para la construcción de la curva de calibración</i>	58
Tabla 10	<i>Medición de la concentración</i>	59
Tabla 11	<i>Resultados Obtenidos de la Prueba de Solubilidad</i>	63
Tabla 12	<i>Resultados de la Temperatura de Cristalización en Acetona</i>	64
Tabla 13	<i>Transformación de Unidades con relación a 100 ml de solvente</i>	65
Tabla 14	<i>Resultados del cálculo del factor de retención</i>	70
Tabla 15	<i>Registro de la masa de las membranas</i>	71
Tabla 16	<i>Ranking de Medias</i>	75
Tabla 17	<i>Ranking de Medias</i>	76
Tabla 18	<i>Ranking de Medias</i>	77
Tabla 19	<i>Ranking de Medias</i>	79

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Estructura Primaria de la Celulosa	10
Figura 2. Estructura del Acetato de Celulosa.....	15
Figura 3. Pretratamiento y Acetilación de Celulosa	16
Figura 4. Etapa de Hidrólisis de Celulosa	17
Figura 5. Vista Microscópica de una Membrana Microporosa.....	21
Figura 6. Vista Microscópica de una Membrana densa	22
Figura 7. Esquema de una Membrana Densa Cargada Positivamente.....	22
Figura 8. Esquema de una Membrana Anisótropa.....	23
Figura 9. Espectro IR del Agua.....	29
Figura 10. a) Fibras de Pseudotallo de Banano limpias y cortadas, b) Fibras durante el proceso de Secado c) Fibras listas para el proceso de molienda	34
Figura 11. Proceso de molienda de las fibras de pseudotallo con un molino semi-industrial	34
Figura 12. Proceso de Filtración, una vez completada la reacción de hidrolisis ácida.....	37
Figura 13. Tratamiento Básico Pseudotallo de Banano	38
Figura 14. Celulosa obtenida al final de los procesos de hidrolisis acida y tratamiento básico.	39
Figura 15. a) Acetato de Celulosa en reposo durante 18 Horas; b) Torta de Acetato de Celulosa.....	40
Figura 16. Espectrofotómetro marca Genesys.....	45
Figura 17. Proceso para la medición porosidad de las membranas	50
Figura 18. Celulosa y Acetato de Celulosa	53
Figura 19. Espectro IR del Pseudotallo de Banano	53
Figura 20. Espectro IR de la Celulosa Extraída del Pseudotallo de Banano	54
Figura 21. Espectro IR del Acetato de Celulosa	55
Figura 22. Proceso de Inversión de fase	56
Figura 23. Membranas Producidas.....	57
Figura 24. Curva de Calibración UV/VIS.....	58
Figura 25. Pruebas de solubilidad en frío a) Metanol b) Cloroformo c) Acetona	61
Figura 26. Pruebas de solubilidad en caliente a) baño maría b) Polímero no disuelto en metanol c) Polímero parcialmente disuelto en	

Cloroformo d) Polímero no disuelto en Agua	63
Figura 27. Determinación de la Temperatura de Cristalización de la mezcla polimérica en Acetona	64
Figura 28. Gráfica de Solubilidad de la mezcla polimérica en Acetona	65
Figura 29. Imágenes de las Membranas, Obtenidas en el Microscopio Electrónico de Barrido	68
Figura 30. SEM de las membranas S2 y S3: corte transversal.	69
Figura 31. Análisis de Medias: Efecto de los parámetros, sobre la calidad de los Poros.....	75
Figura 32. Análisis de Medias: Efecto de los parámetros, el factor de rechazo.....	76
Figura 33. Análisis de Medias: Efecto de los parámetros, Concentración del permeado.	78
Figura 34. Análisis de Medias: Efecto de los parámetros en el %Porosidad	79

ÍNDICE DE ECUACIONES

<i>Ecuación 1:</i> Factor de rechazo	27
<i>Ecuación 2:</i> Factor de separación para una mezcla binaria	27
<i>Ecuación 3:</i> Porosidad	49
<i>Ecuación 4:</i> Elongación del polímero	51

RESUMEN

En el presente trabajo de titulación, se aprovechó los desperdicios agroindustriales de la hacienda bananera Ordoñez y Hnos. (HUBET), empresa ecuatoriana que se dedica a la siembra y producción de banano de exportación. Se elaboró un producto de alto valor agregado, obtenido de los desechos de la planta de banano *Musa Paradisiaca*, al aislar la celulosa presente en el pseudotallo y transformarla en un polímero mediante un proceso de acetilación. El resultado del procedimiento fue una membrana porosa soportada en una matriz de almidón de maíz y polivinilpirrolidona K90. Los factores más influyentes sobre el producto, fueron determinados mediante el diseño experimental de Taguchi, en el cual se modifican los factores controlables del experimento. La membrana se utilizó como un filtro, capaz de separar fenoles disueltos en aguas contaminadas, gracias a los poros presentes en la superficie de la misma. Para corroborar lo anterior, se realizó un escaneo de un área representativa del filtro, mediante microscopía de barrido electrónico (SEM), además las membranas se pusieron a prueba en ensayos de filtración, cuyos resultados se sometieron a un análisis de espectrofotometría UV/VIS, para determinar su concentración después de la filtración. Finalmente se caracterizó la membrana para determinar propiedades como: solubilidad, porosidad, el factor de rechazo y módulo 100% elongación. Todos los análisis que se realizaron, sirven de indicadores de calidad del producto y son una medida de la eficiencia de la membrana para separar los contaminantes del agua.

PALABRAS CLAVE:

- **CELULOSA**
- **FIBRAS NATURALES**
- **MEMBRANA POROSA**
- **TRATAMIENTO DE AGUAS**

ABSTRACT

The purpose of this work was to take advantage of the agro-industrial waste of Bananera Ordoñez y Hermanos (HUBET), an Ecuadorian company that is dedicated to the production of high-quality banana. It is sought to isolate cellulose that is present in the pseudostem of the *Musa Paradisiaca* banana plant and transforming it into a polymer through an acetylation process. The result of the procedure was a porous membrane supported by a matrix of corn starch and polyvinylpyrrolidone K90. The most influential factors were determined by the Taguchi experimental design, in which the controllable factors of the experiment were modified. The membrane served as a filter, capable of separating dissolved phenols in contaminated water, thanks to the pores that are present on the surface of the membrane. To visualize the porous surface, a scan was performed, by means of a scanning electron microscope (SEM), also the membranes were tested in filtration tests and the permeate was subjected to an analysis of UV / VIS spectrophotometry, to determine its concentration after the filtration. Finally, the membrane was characterized to determine properties such as: solubility, porosity, rejection factor and 100% elongation module. All the techniques that were used served as indicators of product quality and are a measure of the efficiency of the membrane to separate contaminants from water.

KEYWORDS:

- **CELLULOSE**
- **NATURAL FIBERS**
- **POROUS MEMBRANE**
- **WATER TREATMENT**

CAPÍTULO I

INTRODUCCIÓN

1.1. Antecedentes

La celulosa es uno de los polímeros más abundantes y versátiles que existen en la naturaleza, se caracteriza por ser fácil de producir y moldear, además es ligero y resistente. La celulosa se define como un polímero de cadena larga, que se compone de un único monómero carbohidratado y es clasificado como polisacárido (Arioli et al., 1998).

Con el descubrimiento de las fibras de celulosa, surgen varias investigaciones que buscan transformar las fibras en películas plásticas de alta resistencia y no es hasta mediados del siglo XIX que dos científicos alemanes (Schützenberger y Naudin) alcanzan a producir un nuevo polímero mediante un proceso conocido como acetilación, el cual se realiza mediante el uso de anhídrido acético y así obtener un éster muy relevante derivado de fibras naturales (Sivakumar et al., 1999)

El acetato de celulosa presenta características sobresalientes como su dureza, la resistencia a la tracción, es ligero y es altamente permeable hacia el agua, y es por esta última característica se convierte en un componente ideal para los trabajos de filtración, osmosis inversa, pervaporación, entre otros (McCabe, Smith, & Harriot, 2007).

En los primeros trabajos realizados por Reid y Breton, 29 membranas densas hechas de acetato de celulosa con un contenido de 40% de acetato de celulosa

lograron retener supresiones de sales en un porcentaje de hasta 80% a presiones de 50 a 90 atm y a partir de dicha investigación, surgen varios proyectos sobre las membranas de ultrafiltración con mezcla de acetato de celulosa que se han llevado a cabo, con el objetivo de lograr membranas de alto rendimiento con respecto a las características de flujo y rechazo (Mulder, 1997)

La utilización de membranas en procesos de filtración tiene un gran número de ventajas, especialmente en la mínima cantidad de energía requerida para llevar a cabo el proceso, disminución del impacto ambiental, es económico y eficaz.

Para preparar membranas con propiedades mejoradas, se ha intentado mezclar acetato de celulosa con diferentes sustancias adsorbentes para así preparar membranas de ultrafiltración a base de acetato con diferentes grados de sustitución (DS), mediante la técnica de inversión de fase (Kong, Zhang, Shao, Han, & Chen, 2013).

Otro estudio que ha producido resultados significativos es el realizado por Loeb y Sourirajan (2011) los cuales realizan una combinación del acetato de celulosa con polietilenglicol, para la elaboración de una membrana porosa de alta resistencia, utilizada para la filtración de aguas provenientes de industrias farmacéuticas y alimenticias con el fin de obtener agua ultra pura.

El estudio mencionado anteriormente sirvió de fundamento para la elaboración del trabajo de Saljoughi, Sadrzadeh, & Mohammadi (2000) para producir membranas asimétricas de acetato de celulosa con una capa superficial densa soportada por una matriz porosa inferior de polietilenglicol con bauxita para separación de gas industrial de diferentes contaminantes.

Finalmente, es importante destacar que las membranas son ampliamente usadas en diferentes campos, como la industria química, petroquímica, metalúrgica, alimenticia, farmacéutica, etc. en las cuales las membranas son utilizadas para la recuperación de materias primas, purificación de efluentes o para aumentar la productividad de procesos de separación y minimizar pérdidas económicas.

1.2. Planteamiento del Problema

El Ecuador es un país muy conocido por ser un miembro activo de la Organización de Países Exportadores de Petróleo, sin embargo, la industria petroquímica es incipiente y muy atrasada en el territorio ecuatoriano. Gran parte de la economía del país está enfocada en la producción y comercialización de productos agrícolas a gran escala, por lo cual, las industrias y el gobierno del país destinan grandes cantidades de recursos para la obtención de productos agrícolas de altísima calidad, dignos de ser exportados y vendidos en mercados internacionales (INIAP, 2015), el problema surge cuando, al aumentar la cantidad de cultivos, proporcionalmente aumenta la cantidad de residuos agroindustriales.

La Organización de Naciones Unidas para la Alimentación y Agricultura, (2015) indica que un 80% de los residuos agroindustriales del Ecuador, son desechados sin aprovechar ninguno de sus beneficios naturales, ya sea por la combustión de los mismos o su descarga en diferentes cuerpos acuíferos. La mayoría de las empresas agrícolas en el territorio ecuatoriano eliminan los desechos de los cultivos quemándolos regularmente, lo que contribuye con el calentamiento global, el efecto invernadero, entre otros problemas climáticos importantes.

Por otra parte, debido al atraso tecnológico de la industria petroquímica en el país, la materia prima y muchos de los productos poliméricos principales son importados,

por lo cual, es fundamental la búsqueda e investigación de materias primas poco convencionales para la obtención de productos de alto valor agregado, teniendo en cuenta la conservación del medio ambiente y la reducción de desperdicios de las industrias ecuatorianas.

El crecimiento de otras industrias en el país, generan un aumento en la contaminación de las aguas superficiales, por lo cual es necesario la implementación de nuevos métodos de remediación del recurso agua, buscando la minimización del daño que se hace al ecosistema de forma económica y eficaz.

Al mismo tiempo que se desarrolla la industria y la tecnología, exponencialmente lo hace la población y la principal demanda de una comunidad, pueblo, ciudad o país siempre es el suministro de agua con la calidad adecuada y cantidad suficiente. Al aumentar el número de habitantes, también se incrementa la contaminación excesiva de cuerpos acuíferos, siendo uno de los contaminantes más comunes los fenoles.

Los fenoles son compuestos aromáticos, que son solubles en agua y son encontrados tanto, en productos caseros como en efluentes industriales, además son extremadamente dañinos al medio ambiente, son capaces de alterar el metabolismo de peces y plantas; su capacidad para permanecer presentes en el agua por meses los convierte en un compuesto que debe ser altamente controlado por los entes gubernamentales, para asegurar su eliminación en el proceso de tratamiento de aguas residuales.

1.3. Justificación e Importancia

La producción de membranas porosas mezcladas con productos naturales y biodegradables como el almidón de maíz, permite obtener materiales de alto valor agregado que ayudan a remediar el daño que causa la población a los cuerpos

acuíferos, especialmente con aceites, sales y otros compuestos tanto de origen natural como elaborados industrialmente (I.T.C, 2018).

En el Ecuador la elaboración de polímeros es casi nula, por lo que es necesario aprovechar los recursos naturales que tienen todo el potencial para competir con los productos sintéticos y que la economía del país no dependa netamente de la producción de productos derivados del petróleo (Carreño & Murcia, 2005).

Durante las últimas décadas el gobierno ecuatoriano se ha enfocado en buscar nuevos e innovadores procesos para provocar un cambio significativo en la matriz productiva, generándose así un uso sustentable de los recursos naturales no renovables y a la vez abriendo plazas de empleo, fomentar el comercio y la evolución tecnológica (Papadokostaki & Petropoulos, 1998).

La clave para la elaboración de productos sostenibles es la reutilización de los desechos de otras industrias como materia prima, para promover la investigación y cuidar los recursos naturales no renovables (Goswami & Das, 2018).

Debido a su fácil obtención, estabilidad química, flexibilidad, dureza y resistencia a la tracción, el acetato de celulosa es uno de los ésteres más importantes de la celulosa y al no ser atacado por las bacterias o microorganismos lo convierte en una herramienta idónea para la purificación de agua.

La aplicación más útil del acetato de celulosa es la elaboración de membranas, generalmente usadas en los procesos de micro y nano filtración, así como también en la osmosis inversa para la purificación de aguas contaminadas.

De acuerdo a la Agencia de protección ambiental (EPA), se ha definido al fenol como un compuesto contaminante, muy común y además determinó un nivel

alarmante de fenoles, de aproximadamente $0,02 \mu\text{g. L}^{-1}$ en diferentes cuerpos acuíferos; al ser descargados, se genera un peligro inherente frente a organismos acuáticos y en concentraciones de 5 a 25mg. L^{-1} impide el crecimiento de cultivos y puede llegar a ser letal para el hombre.

Por esta razón es necesario la búsqueda e investigación de un método efectivo que permita remover a este contaminante del agua hasta alcanzar un nivel que se considere permisible y tolerable.

1.4. Objetivos

1.4.1. Objetivo General

Elaboración de una membrana de acetato de celulosa modificada con almidón de maíz y polivinilpirrolidona para la remoción de fenoles en aguas contaminadas.

1.4.2. Objetivos Específicos

- Extraer celulosa del pseudotallo de banano mediante extracción ácida y básica para la formación de acetato de celulosa.
- Elaborar una membrana porosa de acetato de celulosa, mediante el método de inversión de fase utilizando almidón de maíz y polivinilpirrolidona.
- Caracterizar las membranas porosas, mediante pruebas físicas y mecánicas.
- Analizar la influencia de la cantidad de solvente, concentraciones de adsorbente, plastificante y acetato de celulosa sobre las propiedades de las membranas porosas.
- Caracterizar la muestra permeada de fenoles, mediante espectrofotometría UV-VIS, para comprobar la capacidad filtrante de las membranas porosas.

- Analizar las propiedades de solubilidad, selectividad, porosidad y tiempo de uso efectivo de la membrana porosa de acetato de celulosa.

CAPÍTULO II

MARCO TEÓRICO

2.1 Fibras Naturales

Las fibras naturales con su larga historia de servicio a la humanidad son muy importantes en una amplia gama de aplicaciones, estas fibras conducen el calor, se pueden teñir adecuadamente, resisten el moho, tienen propiedades antibacterianas naturales, bloquean la radiación UV, además son un recurso renovable y tienen varias ventajas asociadas con ellas, tales como que imparten al compuesto una alta rigidez y resistencia específicas, tienen una relación de aspecto de fibra deseable, son biodegradables, están fácilmente disponibles de fuentes naturales (Sen & Rai, 2016).

Las fibras naturales se encuentran mayoritariamente en la vegetación, en los tallos y hojas de diferentes plantas, las cuales se dividen en, plantas primarias, aquellas que crecen por su contenido de fibra, mientras que las plantas secundarias son aquellas donde las fibras provienen como subproducto de alguna otra utilización preliminar. El yute, el sisal y el algodón son ejemplos de plantas primarias, mientras que la piña, los cereales, los tallos, el agave, la palma de aceite y el coco son ejemplos de plantas secundarias (Sen & Rai, 2016).

Las fibras naturales derivadas de plantas consisten principalmente en celulosa, hemicelulosa, lignina, pectina y otras sustancias cerosas. En diversas aplicaciones, las fibras naturales extraídas de plantas se utilizan como refuerzos tanto en compuestos termoplásticos como termoestables (Mohanty & Drzal, 2005). El PVC es un polímero termoplástico que se ha venido produciendo por más de 40 años,

expandiéndose de manera continua alrededor del mundo debido a sus innumerables aplicaciones. Hoy se considera el segundo polímero más consumido mundialmente. Los primeros estudios sobre el cloruro de vinilo se realizaron en 1835, durante esta investigación se obtuvo el monómero mediante la reacción de dicloruro de etileno con hidróxido de potasio alcohólico. Sin embargo, pasaron 50 años antes de obtener la patente de la reacción de acetileno con cloruro de hidrógeno. El objetivo más tarde sería obtener una resina lo suficientemente estable para reemplazar la celulosa, pero el desarrollo del proceso no fue sustentado de manera correcta abriendo paso a otras empresas productoras. (Nass & Heiberger, 1988)

Este compuesto es un polvo blanquecino, no posee olor ni sabor y además no arde espontáneamente. Entre sus características principales están su transparencia, flexibilidad, suavidad y tenacidad. El PVC plastificado puede ser utilizado en la fabricación de todo tipo de calzado. (Icaza, 2013)

Es un material termoplástico amorfo, es decir que está constituido por cadenas moleculares sin orden, además se solidifica a medida que se enfría por debajo de su temperatura de transición vítrea (-120°C a 80°C dependiendo del tipo y cantidad de plastificante) (Osswald & Giménez, 2008).

La necesidad de incorporar aditivos a su estructura molecular hace que las propiedades del PVC tengan un amplio espectro, por lo que su descripción depende directamente de la formulación, la cual a su vez está en función de la aplicación final (tuberías rígidas, recubrimiento flexible de cables, láminas finas, etc.). Esta versatilidad se debe a su fácil adaptación a diversos procesos de moldeo: por extrusión, inyección, calandrado, etc. (Rodolfo, Nunes, & Ormanji, 2006)

2.1.1. Celulosa

La celulosa es uno de los materiales orgánicos más abundantes en la tierra que se caracteriza por su gran disponibilidad y por ser una fuente de energía renovable, es el componente estructural de la pared celular de diferentes plantas. La celulosa se puede encontrar en porcentajes considerables en el algodón y en la madera con cantidades que van desde el 50 % al 90 % de celulosa, también puede encontrarse en plantas como el bagazo de caña, el pseudotallo de banano y café (Sun et al., 2004).

a) Estructura

La celulosa es un polímero lineal que está formado por una unidad de repetición molecular, compuesta por un par de anillos de D – anhidroglucosa, unidas por enlaces β -1,4-oxígeno glucosídico, esto proporciona a la molécula la capacidad de doblarse y torcerse con facilidad. Este tipo de enlace en particular hace que la molécula sea insoluble en agua, altamente resistente y flexibles (Negro, 2016).

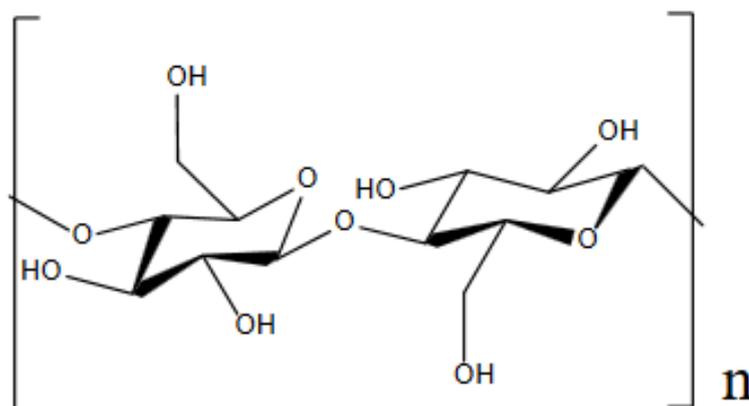


Figura 1. Estructura Primaria de la Celulosa

Fuente: (Rodolfo, Nunes, & Ormanji, 2006)

b) Métodos de extracción de Celulosa

Para poder aislar la celulosa y separarla de otros compuestos como la hemicelulosa y la lignina, es necesario llevar a cabo una serie de tratamientos físicos y químicos, además se debe tener en cuenta diferentes factores como la temperatura de reacción, el tiempo de reacción y el tamaño de partícula de la materia prima ya que, durante las reacciones de hidrólisis, las partículas de menor tamaño podrán entrar en contacto con los reactivos de mejor forma y mejorar el rendimiento del proceso. La molienda y el tamizado son operaciones unitarias muy usadas para el control del tamaño de partícula así como también para aumentar la cantidad de producto (Ruiz, 2018).

Los procesos químicos para la separación de celulosa de la hemicelulosa y lignina consisten en una serie de tratamientos ácidos-básicos que se describen a continuación.

Hidrólisis Ácida

La hidrólisis ácida es necesaria para la eliminación de la lignina y hemicelulosa de la materia prima o biomasa. Para llevar a cabo esta reacción es necesario sumergir a la materia prima en compuestos ácidos, tales como el ácido acético, clorhídrico, sulfúrico o nítrico y alcanzar una temperatura sobre los 100 °C.

Aprovechando la fortaleza que poseen los enlaces de la celulosa, se puede solubilizar y separar la hemicelulosa que tiene enlaces mucho más frágiles, para lo cual se requieren de condiciones de reacción menos intensas y se obtiene una fracción sólida compuesta por celulosa y lignina (Carreño & Murcia, 2005).

Hidrólisis Básica

Este procedimiento es altamente eficiente y relativamente rápido cuando se compara con otros tratamientos como la ozonólisis o tratamientos biológicos. El procedimiento alcalino consiste en llevar a cabo reacciones químicas en donde se pueda introducir en la estructura de la lignina grupos funcionales que sean polares y que estabilicen a las disoluciones de lignina. La hidrólisis alcalina se encarga de agregar dichos grupos funcionales a la estructura de la muestra, pero también se forman diferentes tipos de sales que no se pueden volver a recuperar y se incorporan en la biomasa (Carreño & Murcia, 2005).

c) Usos y Aplicaciones de la Celulosa

La celulosa es ampliamente utilizada en la industria papelera y textil debido a que cierto tipo de celulosa brindan características como resistencia y flexibilidad, que es el caso de la celulosa de fibra larga como la que se encuentra en la madera y se utiliza en la fabricación de cartones, papeles y cartulinas, mientras que la celulosa de fibra corta añade suavidad y textura, que puede ser usada como relleno o en prendas de vestir (Cruz, 2014).

Se utiliza en la fabricación de explosivos el más común es la pólvora para armas, también se utiliza sedas, en barnices, en aislamientos térmicos y acústicos (Cruz, 2014).

En la industria alimenticia se utiliza la celulosa como un anticoagulante o antiaglomerante, ayuda con la estabilización de espumas y proporciona texturas a diferentes alimentos. En la actualidad, es muy usada como fuente de fibra y suplente de harinas y azúcar como un alimento bajo en calorías (Cruz, 2014).

En el ámbito industrial se encuentra varios tipos de celulosa:

- **Nitrato de celulosa:** La nitrocelulosa puede ser disuelta en solventes orgánicos y se mezcla con grafito para dar forma a municiones y proyectiles que son usados en armas como fusiles y escopetas. Además, se pueden utilizar se puede utilizar junto con silicón para formar un compuesto que mantiene los pedazos de vidrio de seguridad unido en el caso de rupturas o explosiones (Armas, 2018).
- **Rayón:** También como rayón nos podemos referir como xantato de celulosa. Es utilizado como fibra para hacer las textiles de rayón (Armas, 2018).
- **Metilcelulosa (MC):** La metilcelulosa se usa como un espesante en diferentes áreas de industrias como la alimenticia y farmacéutica, gracias a su facilidad de formar soluciones coloidales. Específicamente se usan en la industria farmacéutica como laxantes. En la petroquímica la MC se usa como coagulantes y emulsificantes, por ejemplo en etapas postratamiento de polímeros (Armas, 2018).

2.1.2. Acetato de Celulosa

El acetato de celulosa (AC) se obtiene al someter a la celulosa o cualquier material con alto contenido lignocelulósico a un tratamiento con una mezcla de ácido y anhídrido acético con la ayuda de una sustancia catalítica como el ácido sulfúrico, clorhídrico, etc., es decir sustancias que provean compuestos de adición a la celulosa o a la biomasa pretratada.

a) Estructura y Propiedades del Acetato de Celulosa

Cuando la celulosa sufre un proceso de esterificación completa, es decir cuando todos los grupos hidroxilos presentes en las unidades repetitivas de la celulosa han

reaccionado, se obtiene un producto altamente cristalino. Esto mejora la solubilidad, ya que el triacetato de celulosa es soluble en algunos solventes específicos como el triclorometano, mientras que la celulosa con la que se inicia el proceso, es completamente insoluble en todos los solventes (Carreño & Murcia, 2005).

El acetato de celulosa es un buen impermeabilizante, es resistente a la radiación de la luz y corrosión. Es muy duro y poco flexible pero tiene un brillo especial y cuando tiene una pureza elevada es altamente transparente (Kong et al., 2013).

Tabla 1.
Grado de sustitución de AC en diferentes solventes.

Grado de sustitución	Solventes
0,6-0,9	Agua
1,2-1,8	2-metoxi etanol
2,2-2,7	Acetona
2,8-3,0	Cloroformo

Fuente: (Carreño & Murcia, 2005).

El triacetato presenta una buena termoplasticidad, esto se debe a la disminución de la fuerza que existe entre las cadenas que conforman el polímero, por lo tanto se puede formar y moldear al incrementar la temperatura y/o presión (Carreño & Murcia, 2005).

Sin embargo, el triacetato de celulosa no presenta una solubilidad en compuestos polares como la acetona, esto se soluciona al detener la reacción de esterificación antes de que todos los grupos hidroxilo hayan sido reemplazado por grupos carbonilo, rompiéndose así la cristalinidad y mejorando la solubilidad, además se baja el punto de fusión, lo que permite procesos de termoformado más rápidos y fáciles (Carreño & Murcia, 2005).

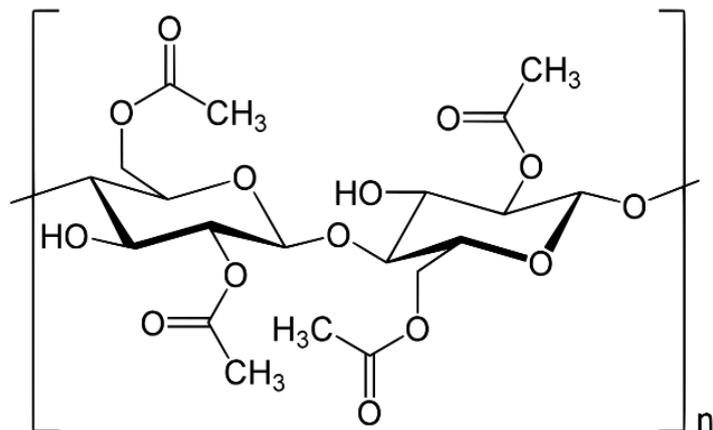


Figura 2. Estructura del Acetato de Celulosa.

Fuente: (Mohanty & Drzal, 2005)

b) Aislamiento y Obtención del Acetato de Celulosa

El Acetato de Celulosa, se obtiene cuando se llevan a cabo la reacción de esterificación de la celulosa en presencia de ácido acético y anhídrido acético. En la actualidad, el acetato de celulosa puede obtenerse de varias fuentes, siendo la más común la madera, aunque se puede aislar de otros materiales como el algodón, papel y diferentes biomásas como el bagazo de caña, trigo o el cacao. (Candido, Godoy, & Gonçalves, 2017).

La acetilación de la celulosa puede darse de dos formas, las cuales se describen a continuación:

Acetilación Homogénea:

El acetato de celulosa se puede obtener mediante una hidrólisis incompleta del triacetato de celulosa, al añadir ácido acético a la muestra junto con un volumen de agua. El agua provee grupos hidroxilos, los cuales van a sustituir a uno o más de los grupos carbonilos, existentes en la estructura cristalina del triacetato.

Este procedimiento depende de la posición del grupo celulósico en la fibra, por lo cual, es necesario llevar a cabo una acetilación completa del material, para luego poder realizar la hidrólisis parcial que se describe anteriormente. El resultado será un compuesto soluble en solventes orgánicos como la acetona. (Bao, 2015).

La preparación del acetato mediante la acetilación homogénea consta de tres etapas:

- **Pretratamiento de la celulosa:** El objetivo es abrir la celulosa para conseguir una mayor substitución y acelerar la reacción principal de acetilación, lo cual se consigue con el ácido acético (Manrique, 2017).
- **Acetilación:** Normalmente contiene tres componentes y se suele llevar a cabo en recipientes mezcladores de bronce. Estos componentes son Agente acetilante (anhídrido acético), catalizador (ácido sulfúrico) y diluyente, normalmente un disolvente para el acetato, como es el ácido acético facilita la reacción mediante el control de la temperatura (Manrique, 2017).

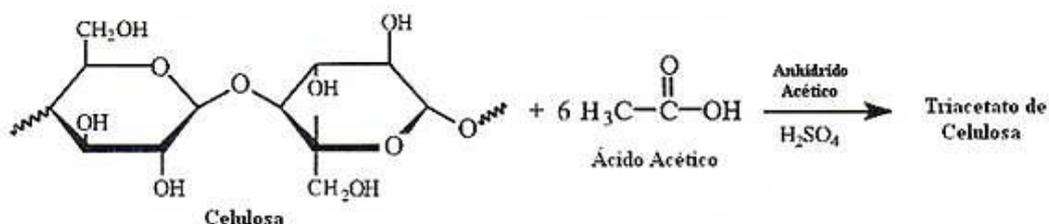


Figura 3. Pretratamiento y Acetilación de Celulosa

Fuente: (Manrique, 2017).

- **Hidrólisis:** Se produce la hidrólisis parcial del triacetato con agua, al añadir un gran exceso de agua en la etapa apropiada, se detiene la hidrólisis y se

precipita el acetato (con un promedio de dos grupos acetilo por unidad de glucosa) en forma de copos (Manrique, 2017).

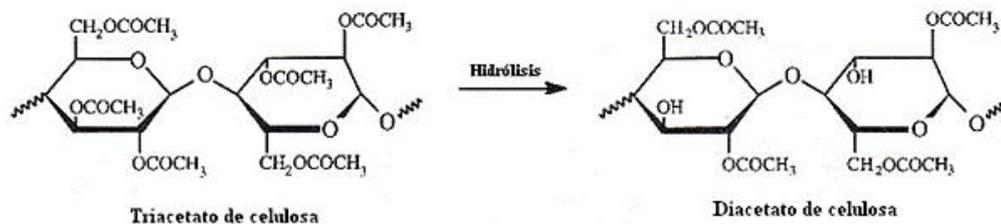


Figura 4. Etapa de Hidrólisis de Celulosa

Fuente: (Manrique, 2017).

Acetilación Heterogénea:

Los acetatos, para que se utilicen como fibras, deben hilarse. Existen dos procesos para la formación de fibras: hilatura por fusión, e hilatura con disolventes. Dado que el AC y los triacetatos no tienen estabilidad térmica, seguirán el segundo proceso. Se extruye una solución de polímero a través de unas hileras, de modo que el disolvente se elimina por evaporación con una corriente de aire caliente (hilatura en seco) (Bao, 2015).

Las fibras así obtenidas presentan propiedades mecánicas superiores a las de las fibras comunes y pueden competir con las de algodón e incluso con la de poliéster en distintas áreas de aplicación.

El tamaño medio y la distribución de partículas influye en propiedades de mezcla o procesamiento, así como la densidad aparente y características de flujo. Si las partículas son muy pequeñas habrá problemas de mezclados llegando a provocar la pre-plastificación del material o descomposición parcial. Un diámetro medio mayor

favorece el procesamiento con una plastificación uniforme. (Rodolfo, Nunes, & Ormanji, 2006).

c) Aplicaciones del Acetato de Celulosa

Entre los esteres de celulosa, el AC es el menos costoso, aunque el uso de este polímero presenta ciertos compromisos, tales como la baja estabilidad dimensional y mayor densidad, su producción a gran escala es barata. Es por su costo, la dureza, transparencia y la facilidad de aceptación de colorantes y pigmentos, hacen razonable la utilización del acetato de celulosa en las siguientes aplicaciones (Candido et al., 2017).

Se utiliza en planchas muy delgadas, para la elaboración de de pantallas o vitrinas de alta resistencia y calidad, y como láminas gruesas, se puede encontrar en los marcos de anteojos, gafas y lentes. También para la fabricación de mangos y empuñaduras de herramientas, artículos para dibujo y pinceles. (Candido & Gonc, 2016).

También el AC es usado en la fabricación de artículos personales donde se requiere dureza, flexibilidad y alto brillo, como es el caso de implementos musicales, piezas de instrumentos y empaques para perfumería y joyas. (Manrique, 2017).

2.1.3. Membranas de Filtración.

Las membranas porosas de acetato de celulosa, son utilizadas industrialmente para la filtración y ultrafiltración, clarificación de vinos, cervezas y jugos; separación de componentes biológicos, tales como proteínas, carbohidratos y grasas o también se usan en la industria alimenticia para la pasteurización de algunos productos o la industria petrolera para el tratamiento de aguas contaminadas.

El funcionamiento de estas membranas, se basan en la separación en función del tamaño de partícula de los componentes de la solución de alimentación. La membrana funciona como una pared selectiva, por la cual ciertas sustancias pueden atravesar la membrana (permeado o filtrado), mientras que otras quedan atrapadas en ella (retenido o concentrado) (Mutwil, Debolt, & Persson, 2008).

a) Usos de las Membranas.

La oxidación de los plásticos provoca una serie de reacciones en cadena que generan una escisión de la cadena polimérica, debilitando el material y desintegrándose en forma de polvo; Por lo que los antioxidantes se añaden para evitar estos daños. Estas sustancias contienen un antioxidante primario que sirve para dar fin a las reacciones oxidantes y los secundarios que neutralizan los materiales reactivos que puedan provocar otro ciclo oxidativo. La filtración por membrana es el nombre que se da al proceso de separación, que aprovecha el tamaño de partículas de un soluto que pasa a través de una membrana semipermeable para ser aislado del solvente. Generalmente una fuerza impulsadora se utiliza para realizar la separación, como la presión o la gravedad. Sin embargo, existen tres grupos principales en los que se pueden dividir los usos de las membranas porosas: Micro y Ultra Filtración, Osmosis Inversa, Nano Filtración.

- **Micro y Ultra Filtración:** El principio de la micro y ultra filtración hace referencia a la separación física de sólidos en suspensión, disueltos o microorganismos presentes en una solución, que son retenidos o pasan por los poros de tamaño microscópicos, también es posible que, especies más pequeñas que los poros sean retenidas, pero esto depende de la selectividad y afinidad que tengan la solución de alimentación con la membrana.

Las membranas utilizadas en este procesos deben cumplir dos requisitos: primero deben ser porosas, es decir que la superficie de la membrana debe presentar poros uniformes y segundo que la membrana sea elaborada de materiales hidrofílicos, es decir de aquellos que no poseen afinidad por el agua, como el PVP o poliuretano (Colina, 2015).

- **Osmosis Inversa:** La ósmosis inversa retiene prácticamente todas las partículas y sales disueltas o dispersas en la solución de alimentación, dejando el paso de únicamente agua. Es principalmente utilizado en los procesos de desalinización de aguas de industrias como la Alimentaria, producción de explosivos, minera y petrolera y metalúrgica.
- **Nano Filtración:** La nano filtración es aquella que separa de sustancias orgánicas, por ejemplo, biomoléculas tales como: proteínas, azúcares o inclusive ciertos microorganismos, de un solvente. La nano filtración es un proceso muy común dentro de la industria de vinos, donde en el proceso de fermentación, ciertos vestigios de sustancias orgánicas se encuentran disueltos en la bebida, afectando su calidad. La desventaja de este tipo de separación, es el uso de altas presiones como fuerza impulsora para llevar a cabo el proceso, esto se debe a que las membranas usadas no poseen poros, lo cual dificulta que se dé la separación, únicamente con la gravedad o con la ayuda de presiones moderadas; en este caso la separación ocurre cuando el solvente se difunde a través de la membrana.

Dichas membranas son conocidas como asimétricas, las cuales poseen una estructura más cerrada y sin poros, normalmente elaboradas con acetato de celulosa, nitrocelulosa, nylon y poliamida (Colina, 2015).

b) Tipos de Membranas.

Las membranas pueden ser producidas a gran escala utilizando materiales sintéticos como es el caso de los polímeros, o con materiales naturales como las arcillas y cerámicas, por lo tanto, las membranas pueden clasificarse según su composición física como:

- **Membranas microporosas:** Estructuras porosas con una estrecha distribución de tamaño de poros. Las membranas que se encuadran en este grupo tienen una distribución de diámetros de poro de 0.001mm – 10mm. Los filtros poseen poros muy profundos y estrechos, que capturan en su interior al soluto o sustancia contaminante, son ampliamente usadas en la purificación de agua y en procesos para la producción de fármacos (Romero, 2010).

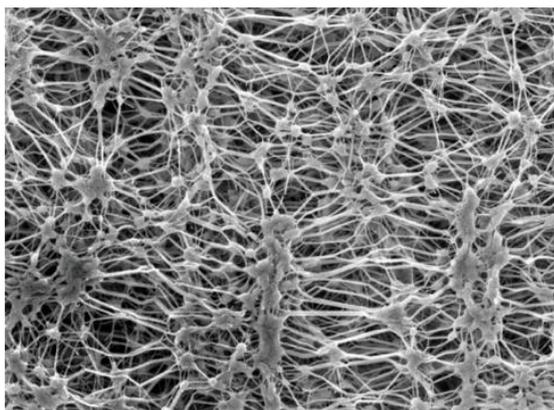


Figura 5. Vista Microscópica de una Membrana Microporosa

Fuente: (Romero, 2010)

- **Membranas densas:** Las membranas densas son conocidas por no poseer poros en su superficie, sin embargo, son capaces de llevar a cabo la separación mediante la disolución del contaminante en la membrana y su posterior difusión a través de la misma. (Romero, 2010).

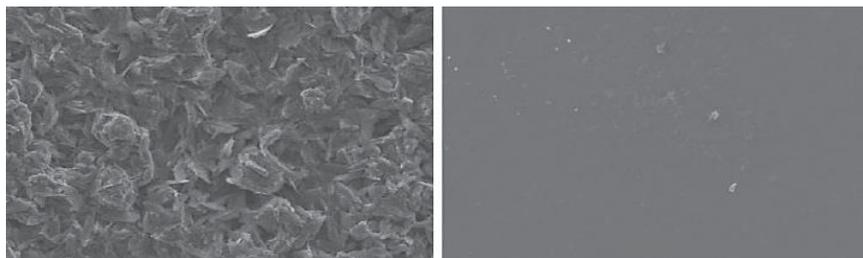


Figura 6. Vista Microscópica de una Membrana densa

Fuente: (Romero, 2010)

- **Membranas cargadas eléctricamente:** Pueden ser porosas o densas, pero deben poseer alguna carga en su superficie, esto puede darse por la presencia de aniones o cationes que se han quedado fijos en la superficie de la membrana. Cuando una sustancia con carga opuesta a la que posee la membrana se acerca, estos son retenidos en la superficie, mientras que aquellos con la misma carga que la membrana son excluidos y pasan a través del filtro. (Santos, 2017).

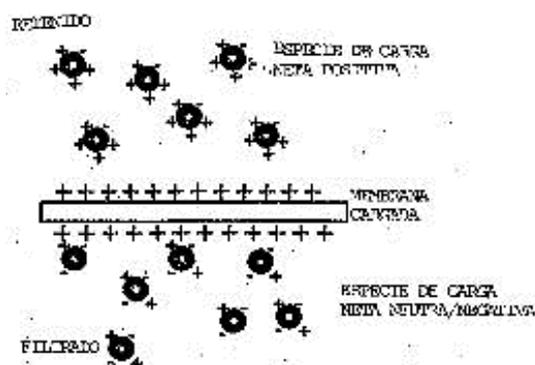


Figura 7. Esquema de una Membrana Densa Cargada Positivamente

Fuente: (Santos, 2017)

- **Membranas anisótropas:** Las membranas anisótropas, son aquellas en las cuales los poros (ya sean redondos o tubulares) varían su diámetro, tamaño y profundidad a medida que aumenta el espesor de la membrana. La separación se da en la primera capa, la cual retiene a los contaminantes

más grandes, a medida que el fluido arrastra las moléculas a través de la membrana, los poros se achican, generándose la retención de las moléculas más pequeñas, hasta obtener un solvente puro. Las capas subsecuentes proporcionan una estabilidad mecánica muy alta, por esta razón son usadas en procesos de separación de varios contaminantes con caudales altos. (Santos, 2017).

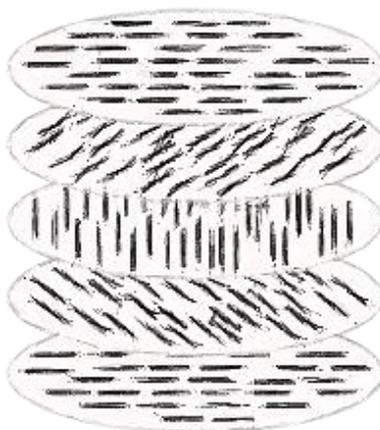


Figura 8. Esquema de una Membrana Anisótropa

Fuente: (Santos, 2017)

2.2. Métodos de Elaboración de Membranas de Filtración.

La elección del material es muy importante ya que condiciona en la mayoría de los casos las propiedades de transporte de la membrana. En algunos casos esta influencia será menor, en otros será drástica.

Por ejemplo, la influencia de la afinidad del material hacia los diferentes solutos y el disolvente en el mecanismo de disolución-difusión de las membranas de ósmosis inversa. No solo eso, la elección del material también condiciona las técnicas preparativas que se pueden emplear y las morfologías que es posible alcanzar.

Posteriormente, morfología, material y método de fabricación influirán también en las propiedades mecánicas, termo y químico resistentes del material (Gonzales, 1998).

A continuación, se describe el conjunto de técnicas empleadas normalmente en la fabricación de membranas:

- **Sinterización:** En este proceso se realiza la compresión de partículas de tamaño lo más homogéneo posible, calentándose posteriormente hasta una temperatura donde se produzca una fusión parcial que las aglutine. Es aplicable a la fabricación de membranas de micro filtración, tanto inorgánicas como orgánicas (normalmente con PET) (Lenntech, 2018).
- **Proceso sol-gel:** Para la fabricación de membranas inorgánicas se realiza una mezcla homogénea de materiales inorgánicos a alta temperatura para posteriormente enfriar con lo que se separan las dos fases. La fase más soluble es lixiviada mediante un ácido. Para fabricar membranas orgánicas se dispersa un agente formador de poros constituyendo un film polimérico y luego se lixivia (Gonzales, 1998).
- **Estiramiento:** Una hoja de material polimérico cristalino que ha sido producida por extrusión se somete a un esfuerzo perpendicular a la dirección de extrusión. El esfuerzo produce rupturas obteniéndose una estructura porosa (Lenntech, 2018).
- **Ataque químico de trazas de ionización:** En este proceso, una hoja de material polimérico de superficie lisa es sometida a un bombardeo de partículas de alta energía, produciéndose trazas de ionización. Una

inmersión en un baño mordiente, ácido o alcalino, produce el desarrollo en las trazas de poros cilíndricos rectos (Gonzales, 1998).

- **Inversión de fase:** En un proceso de inversión de fase, una disolución de polímero en un disolvente orgánico (colodión), que ha sido depositada sobre un soporte, sufre una precipitación para dar lugar a dos fases, una fase sólida y una líquida. La fase sólida constituye la membrana con sus poros rellenos por la fase líquida.

Es el proceso más empleado en la fabricación de membranas y también el más versátil, permitiendo la obtención de membranas de diferentes morfologías aplicables a diversos usos (Gonzales, 1998).

- **Introducción de grupos y de puntos activos de polimerización:** Se pueden introducir grupos químicos (generalmente iónicos) mediante ataque directo por reactivos. Otra variante es irradiar la superficie de membrana para generar puntos activos donde iniciar una polimerización cuando ésta se sumerja en un baño de monómero (Gonzales, 1998).

2.2.1. Métodos de Elaboración de Membranas de Filtración. Inversión de Fase.

El trabajo realizado por Mancilla, (2009), describe que los distintos procesos de inversión de fase tienen en común que en ellos, una disolución de dos o más componentes se separa en dos fases. Esta disolución llamada colodión, tiene generalmente como componentes principales uno o varios polímeros y uno o varios disolventes. La separación de fases se produce al hacerse termodinámicamente inestable la composición del colodión mediante uno de los dos siguientes mecanismos:

a) Inducción de separación por difusión de componente

En este mecanismo produce una variación de la composición del colodión producida por la difusión de un componente desde otra fase ajena al colodión, por pérdida de un componente del colodión, o bien por una combinación de ambos mecanismos.

b) Inducción de separación por descenso de temperatura

La disolución inicialmente estable a una temperatura alta, se desestabiliza al disminuir la temperatura de forma gradual o drástica. Dependiendo del método utilizado para disminuir la temperatura, diferentes variaciones del producto pueden ser obtenidas, por ejemplo, si se utiliza un baño de hielo, la separación puede formar paquetes asimétricos de aire, en donde se ha separado el componente del colodión (Mancilla, 2009).

2.2.2. Permeabilidad y Selectividad de Membranas para Filtración

La eficiencia de una membrana, se determina por dos factores importantes, la selectividad y el flujo a través de la membrana. Este último factor, también es conocido como flux o permeabilidad y está definido como el volumen de fluido que atraviesa la membrana por unidad de área y tiempo, generalmente se expresa en unidades del sistema internacional pero varias bibliografías representan a la permeabilidad con diferentes unidades como, por ejemplo: $L \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}$, $gal \cdot ft^{-2} \cdot día^{-1}$, $cm^3 \cdot cm^{-2} \cdot h^{-1}$, etc. (McCabe et al., 2007).

La selectividad de una membrana hacia una mezcla se expresa por uno de dos parámetros: la retención (R) o el factor de separación (α). Para mezclas acuosas, es decir que consisten mayoritariamente de un solvente (casi siempre agua) y un soluto, es conveniente expresar la selectividad en términos de la retención del soluto. Es

decir, el soluto queda atrapado en la membrana parcial o totalmente, mientras que las moléculas de solvente pasan libremente a través de la membrana. La retención está dada por la siguiente ecuación:

$$R = \frac{(C_f - C_p)}{C_f} = 1 - \frac{C_p}{C_f}$$

Ecuación 1: Factor de rechazo

Donde:

- R es el factor de retención o rechazo de la membrana.
- C_f es la concentración de soluto en la alimentación [mg/L].
- C_p es la concentración del soluto en el permeado [mg/L].

Debido a que R es un factor adimensional, no depende de las unidades en las que se exprese la concentración. Los valores de R varían entre 100% (cuando la retención del soluto es total), y 0% (cuando el soluto y el solvente pasan libremente por la membrana).

Cuando se habla de selectividad de mezclas gaseosas y mezclas de líquidos orgánicos se utiliza el factor de separación (α). Para una mezcla binaria compuesta por A y B el factor de separación está dado por:

$$\alpha = \frac{(y_A/y_B)}{x_A/x_B}$$

Ecuación 2. Factor de separación para una mezcla binaria

Donde:

- α es el factor de separación para una mezcla binaria.
- x_A y x_B son las concentraciones de los componentes A y B en la alimentación

- y_A y y_B son las concentraciones de los componentes A y B en el permeado.

Las unidades del Sistema Internacional son las preferidas para expresar la concentración ($\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$) sin embargo se pueden utilizar fracciones molares y fracciones volumétricas. Cuando el valor de α es mayor a 1 la separación se lleva a cabo, pero si α es igual a uno significa que las concentraciones en la alimentación y en el permeado son iguales y la separación no se da (Mulder, 1997).

2.3. Métodos de Caracterización

2.3.1. Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR)

Este método de caracterización, se basa en el comportamiento de la materia al ser sometida a radiación, la cual es localizada, a cierta longitud de onda del rango infrarrojo sobre la materia, las moléculas absorben la radiación y cambian súbitamente su patrón de vibración basal, generándose un estado excitado que puede ser detectado por equipos especializados. La molécula puede ser afectada de diferente forma, generándose diferentes intensidades del estado vibracional (Mondragón, 2017).

La radiación infrarroja está registrada dentro del intervalo de 13000 y 10 cm^{-1} . El equipo donde se lleva a cabo el análisis es conocido como un espectrómetro infrarrojo ya que se trabaja en ese rango del espectro de la radiación. El resultado del proceso es un gráfico, conocido como espectro infrarrojo, donde se muestran las variaciones de la energía absorbida por la materia en forma de picos o bandas en función del número de onda y transmitancia o absorbancia. (Mondragón, 2017).

En la Figura 9 se puede observar el espectro infrarrojo del agua.

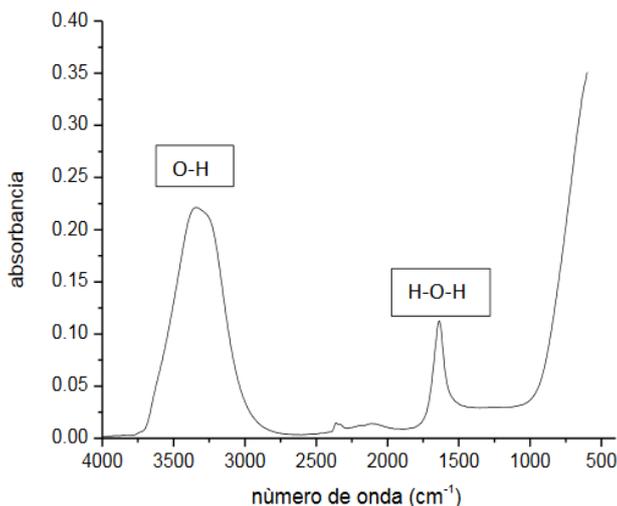


Figura 9. Espectro IR del Agua

Fuente: (Mondragón, 2017).

2.3.2. Microscopio Electrónico de Barrido (SEM)

El microscopio electrónico de barrido (MEB o SEM, por Scanning Electron Microscope) es una técnica de microscopía electrónica capaz de producir imágenes de alta resolución de la superficie de una muestra utilizando las interacciones electrón-materia. Utiliza un haz de electrones en lugar de un haz de luz para formar una imagen (Técnicas de Caracterización, 2010).

Es un instrumento moderno en el que se puede observar la superficie de varios tipos de muestras, ya sean de origen orgánico o sintético. El microscopio es capaz de alcanzar un aumento de hasta 300000 veces el tamaño original (Ipohorski & Bozzano, 2013).

2.3.3. Módulo 100% Elongación

Esta propiedad indica la resistencia de una probeta estandarizada a su elongación a una velocidad constante hasta su rompimiento. Se utiliza un equipo de ensayo de tensión, siguiendo el proceso indicado en la normativa ISO 37. La elongación o

deformación, se expresa como porcentaje de la longitud original en función de una tensión aplicada sobre un espécimen estándar. (International Organization for Standardization, 1992).

2.4. Diseño Experimental

El diseño experimental para el presente estudio es el Diseño Ortogonal de Taguchi. Un diseño de Taguchi es un experimento que permite elegir un producto o proceso que funciona con mayor consistencia en el entorno operativo.

Taguchi funciona al identificar factores que pueden ser controlados en el proceso para que, gracias a su modificación, los factores de ruido sean minimizados o a su vez para que el producto final resista a las variaciones incontrolables inherentes del procedimiento. Un experimento llevado a cabo con este método, obtendrá resultados más consistentes, independientemente del entorno en el que vaya a ser aplicado (Montgomery, 2004).

CAPÍTULO III

METODOLOGÍA

El siguiente capítulo, está conformado por 4 partes principales, en las que se explica: la obtención de la materia prima y el aislamiento de celulosa; la acetilación de la celulosa; la elaboración de las membranas porosas (en este apartado se detalla las condiciones óptimas para obtener el producto final y el diseño experimental) y finalmente se describen los distintos métodos y ensayos que se usaron para determinar características físicas y químicas de las membranas porosas modificadas.

Antes del desarrollo de lo antes mencionado, se enlistan los reactivos, materiales y equipos usados en la elaboración del presente proyecto. Cabe resaltar que los reactivos utilizados fueron importados por la empresa ecuatoriana NOVACHEM y suministrados por SIGMA-ALDRICH a menos que se indique lo contrario.

3.1. Materiales, reactivos y equipos utilizados

3.1.1 Reactivos

- Ácido Sulfúrico 97%
- Hipoclorito de Sodio
- Ácido Acético 99%
- Ácido Nítrico
- Tolueno
- Etanol Absoluto
- Agua destilada

- Hidróxido de sodio
- Anhídrido Acético
- Acetona
- Cloroformo
- Metanol
- Fenol cristalizado Ph. EUR. Marca Fisher.

3.1.2. Materiales

- Espátulas
- Vidrios Reloj
- Tubos de ensayo
- Casting Knife
- Tijeras
- Pinzas
- Termómetro
- Material de vidrio
- Regla
- Etiquetas
- Papel tornasol
- Molino marca Corona.

3.1.3. Equipos

- Balanza analítica digital marca Denver Instrument Company Mod. AAA 250LE
- Equipo de extracción Soxhlet
- Estufa marca Boeco Mod. Isotherm OFA
- Calentador y agitador magnético marca Boeco

- Manta de Calentamiento marca Boeco Mod. KM-M
- Espectrómetro infrarrojo FT-IR marca PerkinElmer Mod Spectrumtwo
- Espectrofotómetro UV/Visible marca Genesys Mod 10S

3.2. Obtención, Pretratamiento de Materia Prima y Aislamiento de Celulosa

Los Pseudotallos de Banano, fueron recolectados de la finca Bananera Ordoñez y Hermanos, empresa ecuatoriana, que se encuentra en Quevedo, provincia de Los Rios. Dicha empresa se dedica a cultivar y empacar banano digno de exportación y entregarlo a empresas de mayor escala para que los productos sean enviados a mercados internacionales tales como EE. UU y España.

La cosecha de los frutos de la planta de banano se da cada 10 meses aproximadamente, al finalizar la época de cosecha la planta se corta y se deja a un lado para su descomposición y uso como fertilizante, sin embargo, debido a las grandes extensiones de cultivo, la mayoría de los pseudotallos y hojas de la planta se queman, por lo cual surge la idea de reutilizar los desechos agroindustriales de esta empresa ecuatoriana para obtener un producto refinado, que se haya elaborado con consciencia ambiental y con el interés de impulsar la investigación en el país.

Se tomaron 6 Pseudotallos de Banano, específicamente de la especie *Musa Paradisiaca*, se cortó el tallo en pedazos de aproximadamente 30 cm de largo. La materia prima se transporta hacia las instalaciones del complejo de Laboratorios de Petroquímica, en donde se lavan cuidadosamente con agua destilada caliente e hipoclorito de sodio para eliminar microorganismos y suciedad de la superficie de los tallos.

Los pseudotallos fueron cortados en tiras pequeñas de aproximadamente 5 cm de largo por 1 cm de ancho y se colocaron de forma ordenada en bandejas de aluminio

para luego ser sometidas a un proceso de secado en la estufa a una temperatura estable de 55 ° C, se deja que toda la humedad sea eliminada y su peso se mantenga constante. Posteriormente las fibras se someten a un proceso de molienda para obtener un tamaño de partícula uniforme y aumentar el área superficial.



a)

b)

c)

Figura 10. a) Fibras de Pseudotallo de Banano limpias y cortadas, b) Fibras durante el proceso de Secado c) Fibras listas para el proceso de molienda

Se utilizó un molino semi-industrial para facilitar el proceso de molienda, en el cual se introdujeron las fibras secas y libres de contaminantes para obtener un polvo fino, el cual se tamiza para garantizar que el tamaño de partícula sea lo más uniforme posible.



Figura 11. Molienda del pseudotallo seco con un molino semi-industrial

Para esta investigación se tomó 13 gramos de materia prima pretratada y se colocó en un cartucho de celulosa el mismo que se somete a una extracción sólido – líquido con ayuda de un equipo de extracción Soxhlet. Este proceso pretende eliminar las pectinas y lípidos presentes en la materia prima al utilizar una mezcla de solventes orgánicos (se utilizó una mezcla 2:1 de Tolueno-Etanol) que arrastren los contaminantes mientras fluyen a través de cartucho de celulosa relleno de materia prima.



Figura 12. Equipo de extracción Soxhlet.

a) Hidrolisis ácida

La materia prima libre de lípidos y pectinas se somete a un proceso de hidrolisis ácida, la cual consiste en sumergir toda la materia prima tratada por el método Soxhlet en una mezcla de ácido acético / ácido nítrico con una relación 10:1. Se somete el vaso de precipitación que contiene la mezcla en parafina líquida para aumentar la temperatura, con ayuda del plato calentador del rotavapor marca Boeco se mantiene una temperatura estable de reacción de 110 °C, la reacción requiere una agitación

constante de 300 rpm, por lo cual se utilizó un agitador eléctrico para homogeneizar las partículas y se mantuvo estas condiciones por 20 minutos aproximadamente. En la siguiente figura se muestra la configuración del equipo utilizado.



Figura 13. Equipo para hidrólisis ácida.

Una vez que se ha completado el tiempo de reacción, se añade un volumen de agua destilada considerable, para sofocar la reacción. El contenido del vaso se transfiere a un embudo Buchner acoplado a una bomba de vacío, para separar los sólidos del líquido, en esta etapa es donde se retira toda la hemicelulosa amorfa. A continuación, se llevan a cabo lavados sucesivos con agua destilada y etanol, hasta llegar al pH neutro o ligeramente ácido.

Una vez que se alcanza el pH neutro la torta se lleva al horno y se seca a una temperatura de 55 °C durante 12 horas, la siguiente imagen indica el proceso de filtración y la torta resultante una vez que se alcanza el pH requerido.

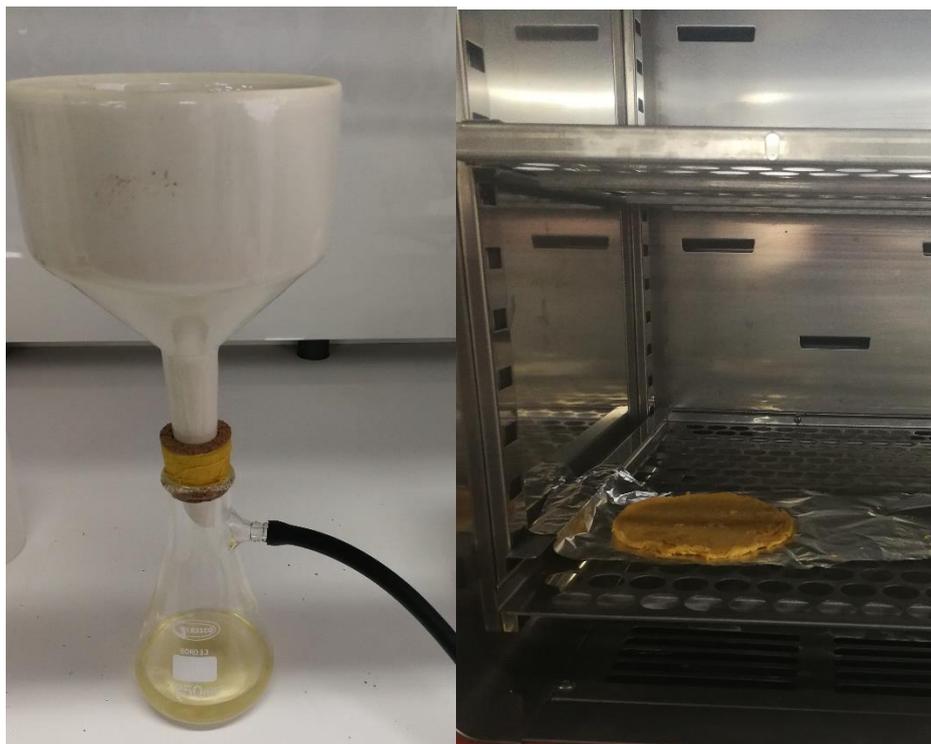


Figura 14. Proceso de Filtración, una vez completada la reacción de hidrólisis ácida

b) Tratamiento básico

Una vez que se ha obtenido la torta seca, la misma debe poseer una consistencia dura y poco flexible, a continuación, se somete a una nueva etapa de molienda en la cual, se aumenta la superficie de contacto de las partículas que se pondrán en contacto con la solución alcalina.

El producto molido y seco se tratan con un volumen de 200 ml de hidróxido de sodio al 10 % m/m durante un tiempo de reacción de 7 horas, con agitación constante de 300 rpm y a temperatura ambiente. A continuación, en la figura 15, se indica cómo se llevó a cabo este procedimiento.

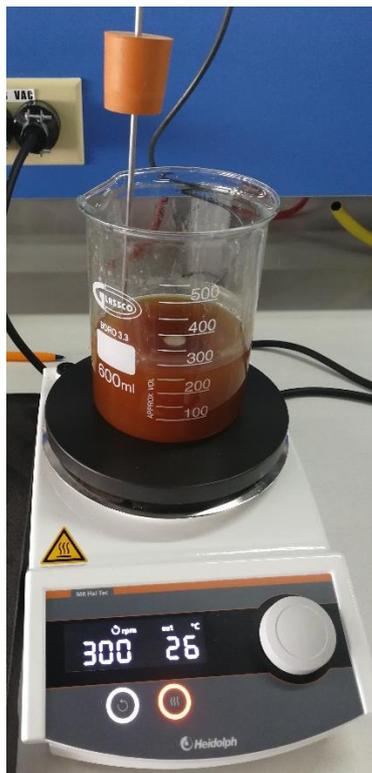


Figura 15. Tratamiento Básico Pseudotallo de Banano

Cuando ya han transcurrido las 7 horas de tratamiento, se separan las partículas sólidas mediante filtración al vacío, y se debe realizar lavados sucesivos con agua destilada y etanol Hasta obtener un pH neutro o ligeramente alcalino. La torta resultante se transfiere a la estufa donde se debe secar a una temperatura de 55 °C durante 16 horas.

Pasado el tiempo de secado, la celulosa está lista, el polvo blanquecino/amarillento resultante se muele en un mortero y se realizan pruebas de espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR), para lo cual se retira 1 gramo de muestra y se almacena para su posterior análisis.



Figura 16. Celulosa obtenida al final de los procesos de hidrólisis ácida y tratamiento básico.

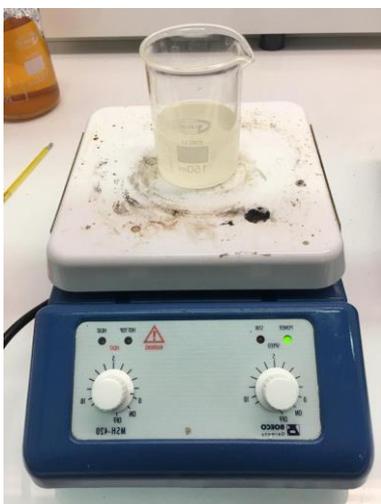
3.2 Acetilación de la Celulosa Extraída del Pseudotallo de Banano

Para la obtención de acetato de celulosa, 2 gramos de la celulosa extraída del pseudotallo de banano, se pone en contacto con 40 ml de ácido acético glacial con agitación constante a temperatura ambiente durante 30 minutos, en este paso las fibras compactas de la celulosa se abren lentamente para poder llevar a cabo el proceso del reemplazo de los grupos funcionales. Posteriormente se agregará una mezcla ácida para llevar a cabo la reacción, en este caso se utilizará 0,3 ml de ácido sulfúrico que hará la función de catalizador y ácido acético glacial, nuevamente se agita durante 15 minutos hasta tener una mezcla homogénea y se deja reposar.

La mezcla obtenida, se filtra y se añade 40 ml anhídrido acético al filtrado, mientras que la torta se debe regresar al vaso de precipitación donde se realizó el primer paso del proceso junto con el anhídrido acético. Se vuelve a poner en agitación a temperatura ambiente, pero esta vez por 30 minutos. Una vez cumplido el tiempo

de activación se deja reposar 18 horas y 28 °C para que la reacción de acetilación se lleve a cabo.

Pasado el tiempo de reposo, se añade agua destilada para formar acetato de celulosa (AC) como precipitado y se filtra al vacío; para eliminar el ácido remanente se realizan lavados sucesivos con agua destilada hasta alcanzar pH neutro o ligeramente ácido. El AC producido se seca en un horno durante 3 horas a 90 °C, para eliminar toda la humedad e impurezas (Rodrigues et al., 2008).



a)



b)

Figura 17. a) Acetato de Celulosa en reposo durante 18 Horas; b) Torta de Acetato de Celulosa.

Una vez obtenida el acetato de celulosa (AC) seco y libre de ácido, se utiliza 1 gramo de AC junto con 1 gramo de celulosa extraída del pseudotallo y 1 gr de celulosa micro cristalina que servirá como patrón, en el estudio de Espectrometría FTIR.

Debido a que la muestra es sólida y en forma de polvo, es necesario utilizar KBr para generar una pastilla que se introduce en un espectrómetro marca PekinElmer

modelo Spectrum Two. El análisis inicia cuando se coloca el emisor de radiación sobre la muestra y termina cuando se ha completado el espectro dentro del rango de número de onda 4000-700 cm^{-1} .

3.3 Elaboración de Membranas de Acetato de Celulosa

Manteniendo la temperatura constante en 50 °C y agitación constante, se disolverá el AC sintetizado anteriormente en el solvente orgánico, que en este caso se usará acetona, para formar una solución concentrada y espesa. Se añadirá almidón de maíz y carbonato de calcio a la mezcla, se mantendrá las condiciones de temperatura y agitación hasta que la mezcla gelatinice. La mezcla se deja enfriar, sin retirar la agitación hasta alcanzar temperatura ambiente. Una vez fría, se añade el plastificante (Polivinilpirolidona K 90) y se espera hasta que se forme una solución espesa y menos turbia.

La solución se transfiere a una placa de vidrio y con ayuda de una barra de aluminio se esparce la mezcla a lo largo del vidrio, se deja reposar por unos 10 minutos y se somete a un baño de una solución 0.5 M de ácido sulfúrico diluido, la efervescencia que se forma es señal de la reacción del carbonato con el ácido sulfúrico. Pasado 5 minutos en el ácido, la placa de vidrio se retira y se somete a un baño de agua destilada, el cual es necesario para llevar a cabo la separación de fase por completo e inducir el intercambio entre el solvente orgánico y el agua para que la mezcla reticule y la membrana se levante del vidrio.

Cabe resaltar que la cantidad de AC, almidón de maíz, solvente orgánico y plastificante, serán modificados, según lo indicado por el arreglo del diseño experimental de Taguchi, el cual se muestra en la Tabla 2.

Las diferentes membranas producidas, serán sometidas al análisis de microscopía electrónica de barrido, para poder determinar la forma de los poros y como los factores del diseño experimental, influyen sobre la calidad y funcionalidad de la membrana.

Una vez que se obtienen las membranas, se va a llevar a cabo ensayos de filtración, para los cual se utilizará agua contaminada con fenol para llevar a cabo los ensayos y poder probar el poder filtrante de cada membrana.

Tabla 2.
Factores y Niveles para la producción de Membranas

	Factores	Niveles		
		(Bajo)	(Medio)	(Alto)
X ₁	C de solvente	3	6	13
X ₂	C _{AC} [gr]	0,5	1	2
X ₃	C _{Almidón} [gr]	1	2	4,1
X ₄	C _{PVP} [gr]	0	1,4	2,7

Tabla 3.
Matriz de Diseño Experimental de Taguchi

Corrida	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄
1	3,3ml	0,5gr	1gr	0ml
2	3,3ml	1gr	2gr	1,4ml
3	3,3ml	2gr	4gr	2,7ml
4	6,7ml	0,5gr	2gr	2,7ml
5	6,7ml	1gr	4gr	0ml
6	6,7ml	2gr	1gr	1,4ml

CONTINÚA



7	13,5ml	0,5gr	4gr	1,4ml
8	13,5ml	1gr	1gr	2,7ml
9	13,5ml	2gr	2gr	0ml

3.4 Procedimiento para la Caracterización de las Membranas Porosas

Una vez obtenidas las muestras según lo estipulado por el diseño experimental, es necesario llevar a cabo diferentes estudios, los cuales proporcionan información sobre las características propias del polímero fabricado. En los siguientes ítems, se detallan las diferentes pruebas que se realizaron a las membranas, estos son: Determinación de la concentración de las soluciones filtradas de fenoles, prueba de solubilidad del polímero, selectividad y microscopia electrónica de barrido, porosidad y prueba de 100% elongación.

3.4.1. Determinación de la concentración de Fenoles por Espectrofotometría

UV/Visible

Tabla 4.

Materiales y reactivos para la determinación de la concentración de fenoles

MATERIALES	REACTIVOS
Material de vidrio	Fenol cristalizado
Balanza	Solución buffer pH10 (Hardness)
Espátulas	Sachet de Fenol 1 y fenol 2
Embudo de separación	Agua destilada
Espectrofotómetro UV/VIS marca Genesys	Ácido fosfórico
	Cloroformo
	Naranja de metilo

Para la determinación de la concentración de fenoles, es necesario utilizar la técnica de colorimetría establecida por (Flores,2018). En la cual se toman 100 ml de una muestra de fenoles y se ajusta el pH hasta alcanzar un valor de 4, utilizando ácido fosfórico diluido y naranja de metilo como indicador y se coloca en un embudo de separación. A parte se colocan 100 ml de agua destilada en una probeta que servirá de blanco y se transfiere a un embudo de separación.

En ambos embudos se agregan aproximadamente 8 ml de una solución buffer de pH 10 (Hardness Buffer) y se agita vigorosamente, a continuación, se añade un sachet de fenol 1 y fenol 2 y se agita nuevamente los embudos hasta que todo se encuentre homogeneizado. A continuación, se añaden 40 ml de cloroformo en cada embudo de separación y se agita nuevamente, se deja en reposo hasta que las dos fases se separen y se recoge la fase que contiene cloroformo (la fase inferior de color ambar) y se procede a leer la absorbancia de 400 a 700 nm

Para determinar la curva de calibración se toma una solución stock de fenol cristalizado Ph. EU de marca Fischer de 1 mg/L, y se forman 6 soluciones diluidas de diferentes concentraciones (0.05 mg/L, 0.1 mg/L, 0.15 mg/L, 0.3 mg/L, 0.25 mg/L, 0.5 mg/L, 0.75 mg/L, 1 mg/L) y 1 blanco, se añade el naranja de metilo y se ajusta el pH hasta un valor de 4, acto seguido se destilan usando un equipo de destilación simple hasta obtener una solución transparente y las muestras son introducidas en introducidas en el espectrofotómetro en cubetas de vidrio para medir su absorbancia de una en una.



Figura 18. Espectrofotómetro Genesys Mod. 10S

3.4.2 Solubilidad

Tabla 5.

Materiales y reactivos para determinar la solubilidad

MATERIALES	REACTIVOS
Tubos de ensayo	Cloroformo
Varilla de Agitación	Metanol
Balanza Digital	Agua destilada
Soporte Universal	Acetona
Pinza doble nuez	
Termómetro	
Plancha de calentamiento	

Se colocan 0,1 gramos de la mezcla de AC con plastificante y almidón de maíz en 4 tubos de ensayo a temperatura ambiente junto con 1 ml de solvente, se agita vigorosamente y se observa; si las mezclas se han disuelto por completo, se consideran como solubles en frío; se separa de los demás tubos y se almacenan. De no ser el caso, agregar 1 ml de solvente y repetir el procedimiento anterior hasta alcanzar la solución de la mezcla o hasta alcanzar el volumen de 4 ml de solvente.

Si la muestra no se disuelve, es considerada como insoluble en frío, por lo cual se requiere calentar la mezcla a baño maría y con ayuda de una varilla de agitación

se mueve la solución, observar si la mezcla se disuelve después de alcanzar la ebullición, si la hay, la mezcla es insoluble en frío, pero soluble en caliente y es completamente insoluble si al aumentar la temperatura todavía no se obtiene una mezcla homogénea.

Para la creación de la curva de solubilidad, se marcan 3 tubos de ensayo con números del 1 al 3, a continuación, se toma la mezcla polimérica que se mencionó en el anterior ensayo y se utiliza como solvente aquel que presente mayor capacidad de disolver la mezcla en frío, a continuación, se preparan las siguientes soluciones:

- 0,5 gr Mezcla de / 10 ml
- 1,0 gr Mezcla de / 10 ml
- 2,5 gr Mezcla de / 10 ml

En un vaso de precipitación, se calientan 400 ml de agua, con ayuda de una plancha de calentamiento, hasta alcanzar una temperatura de 90 ° C. Se introduce el primer tubo de ensayo que contiene la primera solución y se agita hasta obtener una mezcla homogénea. Inmediatamente se retira el tubo del calor y con ayuda de un termómetro se mide la temperatura a la cual se formen cristales o un precipitado. En el caso de que al alcanzar temperatura ambiente no se haya formado el precipitado, se sumerge el tubo dentro de un vaso con agua fría y nuevamente se repite el procedimiento con el termómetro.

Se repite el procedimiento con los demás tubos de ensayo y se debe registrar los resultados, los datos del segundo ensayo de solubilidad se realizará por triplicado y los valores de las soluciones masa / 10 ml de solvente se transforman en unidades de masa / 100 ml de solvente. A continuación, se grafican los datos, en el eje X la

temperatura de cristalización y en el eje Y los valores de masa / 100 ml de solvente para obtener una gráfica de solubilidad en función de la temperatura.

3.4.3 Selectividad y Microscopia Electrónica de Barrido

Tabla 6.

Materiales y reactivos para selectividad y SEM

MATERIALES/ EQUIPOS	REACTIVOS
Agua destilada	Oro
Cinta de Carbono doble faz	
Porta muestras SEM	
Microscopio Electrónico de Barrido marca TESCAN	
Evaporizador de Oro - Sputter Coating marca Quorum	

Para realizar esta prueba se toman muestras de 5cm X 5cm de cada una de las membranas producidas más representativas, con el fin de observar cómo se han generado los poros en la superficie del polímero.

Primero se cortan cuadrados más pequeños de las muestras, se desinfectan y colocan en el porta muestras; se cubren con un pequeño pedazo de cinta de carbono doble faz y se deja reposar al ambiente por unos minutos.

Debido a que las muestras son de origen orgánico, para que el material sea conductivo, es necesario un recubrimiento de oro, el cual se realiza utilizando un evaporizador de oro bajo las siguientes condiciones: 15 mA y 80mTorr por un tiempo de 90 segundos, produciendo un recubrimiento de un espesor aproximado de 20 nm.

Las amuestras preparadas, se colocan dentro del microscopio electrónico de barrido (SEM) marca TESCAN, el cual utiliza un detector de electrones secundarios a 10 Kv se obtuvieron las imágenes más representativas de las muestras de las

membranas porosas y se registran los tamaños de poro de las muestras que registraron mayor capacidad filtrante.

Para la determinación de la selectividad, es necesario tener en cuenta los valores obtenidos de los ensayos de filtración de las soluciones fenólicas y aplicar la ecuación 1 de retención para determinar cuantitativamente la afinidad que tiene la membrana hacia las moléculas del fenol.

$$R = \frac{(C_f - C_p)}{C_f} = 1 - \frac{C_p}{C_f} \quad \text{Ecuación 1}$$

Donde:

- C_f = concentración de la solución fenólica en la alimentación [mg/L]
- C_p = concentración de la solución fenólica en el permeado [mg/L]

3.4.4 Porosidad

Tabla 7.

Materiales y reactivos para determinar la porosidad

MATERIALES/EQUIPOS	REACTIVOS
6 muestras de Membranas Porosas de Acetato de Celulosa	Agua destilada
Estufa	
Tijeras	
Regla	
Desecador	
Balanza	

Esta prueba nos ayuda a determinar el porcentaje de poros existentes en la membrana. Para la determinación de la porosidad (ϵ) de las membranas, se seguirá el procedimiento establecido por (Maldonado, 2017), en el cual una membrana se

corta en muestras de 2.54 cm x 2.54 cm se medirá el espesor de cada una y se sumergirán en alcohol antiséptico, durante 30 min para eliminar cualquier impureza que pueda existir.

Subsecuentemente las muestras se dejan secando a 100 °C en un horno por 2 horas y se sumergirán en agua destilada apenas acabe el proceso de secado. Se dejará en reposo por dos días. Se procede a pesar cada muestra en una balanza analítica, secando las muestras con un papel para eliminar solamente la humedad superficial.

Posteriormente se secarán nuevamente a 100 °C por 1 hora y luego se dejan en un desecador hasta que se alcance una temperatura de 25 °C. A continuación, se pesarán de nuevo las muestras y con ayuda de la ecuación 3 se determina la porosidad.

$$\epsilon = \frac{\text{Peso Humedo} - \text{Peso seco}}{\text{Volumen}_{\text{muestra}} * \text{Densidad}_{\text{H}_2\text{O}}} * 100\%$$

Ecuación 3: Porosidad

Donde:

- Peso húmedo es el peso de la membrana después de ser sumergida en agua [gr]
- Peso seco es el peso de la membrana después de salir de desecador [gr]
- Volumen muestra, es el volumen calculado de la membrana usada para este ensayo [cm^3 .]
- Densidad de H₂O, es la densidad del agua destilada en [gr/cm^3]



Figura 19. Proceso para la medición porosidad de las membranas

3.4.5 Módulo 100% elongación

Tabla 8.

Materiales y reactivos para determinar el módulo 100% elongación.

MATERIALES	REACTIVOS
5 probetas estandarizadas para ensayo de tensión	N/A
Maquinaria para ensayo de tensión Servopeak Mod.600001A1K-1000	
Troqueladora Mod. N/A	
Calibrador de espesores KORDT Mod. Cordix 3002a	
Galga	
Regla	

Esta prueba se realiza de acuerdo con la norma ISO 37 a 23°C. Las muestras de las membranas se moldean con forma de dumbbell, del tamaño y espesor requerido por la norma ISO 37. La prueba consiste en colocar cada probeta en mordazas de la maquinaria de tensión, se determina la velocidad de descenso que es equivalente a 5 kN /min y se encera los valores de carga y elongación, se inicia la prueba, los valores obtenidos indican las cargas que se generan al alcanzar el 100% del material. El

proceso termina cuando la probeta sufre la ruptura total. Los valores obtenidos permiten calcular la elongación a la ruptura:

$$E_b = \frac{100(L_b - L_0)}{L_0}$$

Ecuación 4: Elongación del polímero

Donde:

- L_b = Longitud de la probeta a la ruptura [mm]
- L_0 = Longitud inicial de la probeta [mm]

A continuación, se muestra a la maquinaria de tensión con la membrana troquelada en las mordazas, este proceso se va a llevar a cabo el ensayo 5 veces, como se indica en la normativa.



Figura 20. Módulo 100% elongación

CAPÍTULO IV

RESULTADOS

4.1 Análisis de Espectrometría FTIR

Se realizó un análisis de espectrofotometría de infrarrojo con transformada de Fourier, el cual es un estudio que aprovecha la capacidad, de los grupos funcionales presentes en las sustancias químicas, de absorber cierta radiación a números de onda específicos, dando como resultado un espectro que muestran diferentes bandas que representan a los diferentes grupos funcionales que se encuentran presentes en la molécula. Es una técnica cualitativa muy útil que proporciona información valiosa de forma rápida y eficiente.

Después que se realizó los tratamientos físicos y químicos a la materia prima, se obtiene celulosa, un polvo blanquecino que es muy útil y versátil. La celulosa está conformada por unidades glucosídicas repetitivas, las cuales poseen grupos representativos como el grupo O-H, C-H y C-O-C que se muestran como bandas claramente visibles en el espectro cuando la muestra de celulosa se somete a la radiación infrarroja.

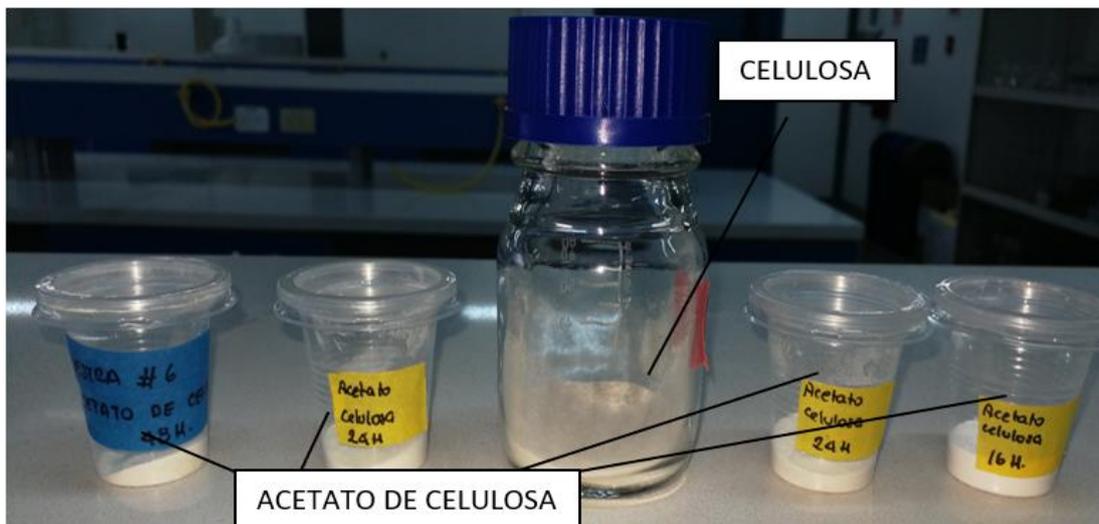


Figura 21. Celulosa y Acetato de Celulosa

La Figura 21 muestra el espectro IR de la materia prima de la cual se eliminan la pectina y los lípidos presentes.

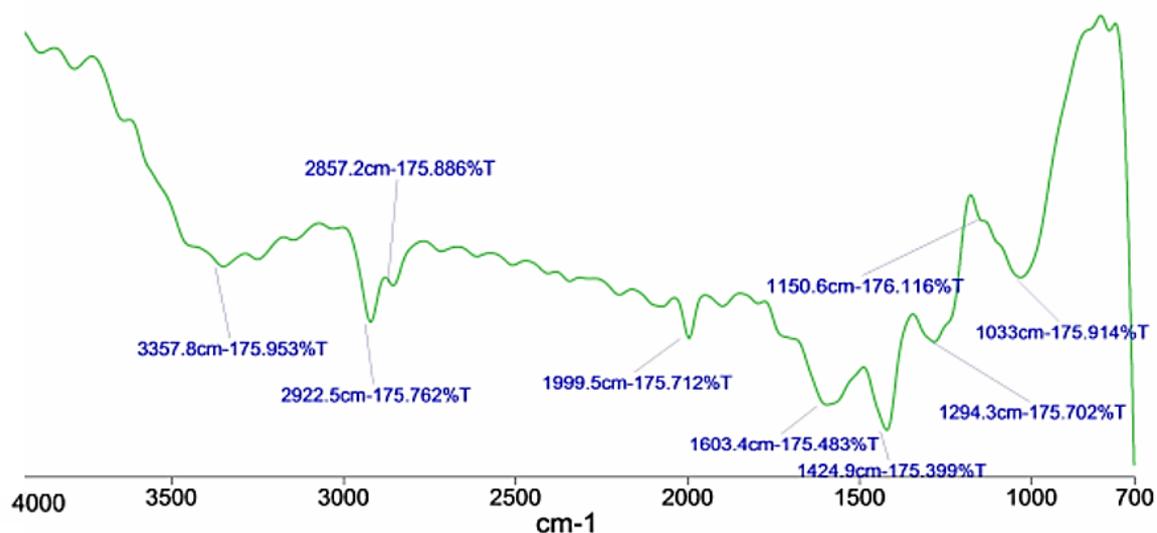


Figura 22. Espectro IR del Pseudotallo de Banano

El espectro presenta bandas muy fuertes que indican la presencia de grupos funcionales como el grupo O-H (hidroxilo) cuya banda se encuentra a un numero de onda de 3357 cm^{-1} , este grupo funcional es muy representativos en los compuestos como los polisacáridos y fenólicos donde el grupo alcohólico está siempre presente.

También existe la presencia de una banda prominente en el número de onda de 2922 cm^{-1} correspondiente a un enlace C-H con una intensidad media/fuerte, grupo representativo en la materia lignocelulósica. También es notable que el número de onda 1603 cm^{-1} donde existe una banda con intensidad muy débil que corresponde al grupo carbonilo C=O, presente en la hemicelulosa.

A continuación, se muestra el espectro IR correspondiente a la celulosa obtenida una vez que se ha finalizado la hidrólisis ácida y el tratamiento básico, los cuales se encargan de eliminar la lignina y la hemicelulosa presente en la materia prima.

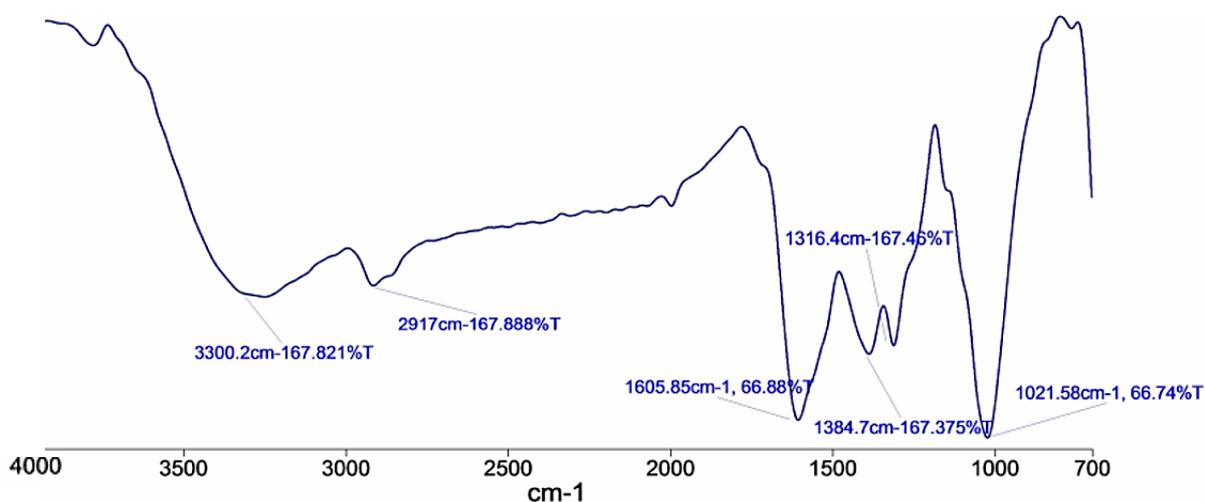


Figura 23. Espectro IR de la Celulosa Extraída del Pseudotallo de Banano

Claramente se puede observar el aumento en la intensidad de la banda de número de onda correspondiente al grupo O-H con un valor de 3300 cm^{-1} , que corresponde al estiramiento existente entre el oxígeno y el hidrógeno presentes en las unidades glucosídicas que componen el polímero, a 2917 cm^{-1} pertenece a la vibración del grupo C-H que disminuye en intensidad en comparación al espectro de la materia prima, esto se debe a la pérdida de la lignina en los procesos físico-químicos.

La banda de 1605 cm^{-1} representa el movimiento lateral de la molécula de agua que es absorbida durante el tratamiento de la materia prima. La banda en 1384 cm^{-1} , corresponde a la flexión fuera de plano del grupo C-H mientras que el pico que corresponde a la vibración asimétrica del C-O-C se encuentra en 1021 cm^{-1} con una señal muy fuerte.

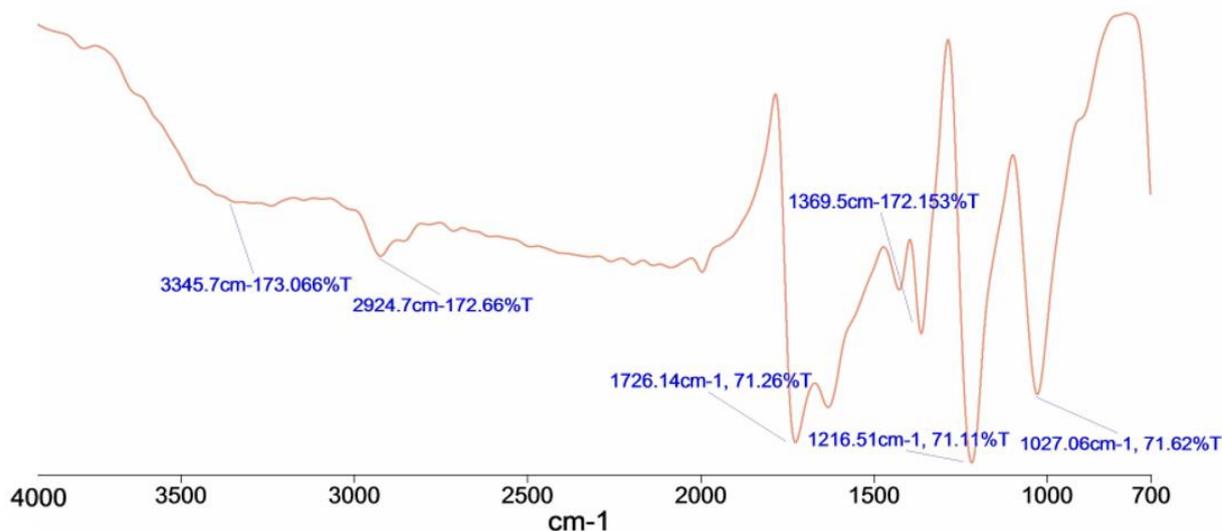


Figura 24. Espectro IR del Acetato de Celulosa

Una vez que se lleva a cabo la acetilación de la celulosa, se realiza el análisis FTIR al acetato de celulosa producido, en la figura 23 se puede ver como la banda correspondiente al grupo funcional O-H en 3345 cm^{-1} disminuye en intensidad considerablemente, esto se debe a que la reacción de acetilación reemplaza a los grupos O-H por grupos carbonilos que son aportados por el anhídrido acético, la vibración del grupo C-H se mantiene estable y corresponde a un grupo representativo de los materiales lignocelulósicos. En la banda de 1726 cm^{-1} se nota un crecimiento muy fuerte del pico que corresponde al de los grupos carbonilos, C=O, lo cual confirma que el compuesto ha sido acetilado y que la molécula corresponde al acetato de celulosa. La banda que se observa en 1216 cm^{-1} , corresponde a la flexión que

presentan los grupos O-H restantes en la molécula. En 1027 cm^{-1} se observa una banda bastante intensa, la cual es característica del grupo C-O-C el cual está presente en la molécula de AC.

4.2 Elaboración de las membranas porosas

Una vez que se ha concluido con los análisis de caracterización del acetato de celulosa, éste disuelve en acetona, para luego ser mezclado con almidón de maíz, y PVP K90 para formar la mezcla polimérica que dará forma a las membranas. La mezcla se esparce sobre una placa de vidrio diseñada para distribuir la mezcla manteniendo un espesor uniforme. Posteriormente la placa de vidrio se introduce en un baño ácido clorhídrico diluido, el cual es el encargado de iniciar la inversión de fase, inmediatamente se traslada a otra bandeja con agua donde el proceso de inversión de fase se completa y los poros son generados. En la siguiente figura se puede observar la mezcla polimérica siendo introducida en el baño de inversión y la membrana resultante.



Figura 25. Proceso de Inversión de fase

Las membranas se elaboran según lo estipulado por el diseño experimental, y los resultados obtenidos se muestran a continuación:



a) S1

b) S2

c) S3



d) S4

e) S5

f) S6



g) S7

h) S8

i) S9

Figura 26. Membranas Producidas

4.3 Ensayos de Filtración, Espectrofotetría UV/VIS y determinación de la Concentración de fenoles

Para el análisis espectrofotométrico UV/VIS, se utilizó la técnica colorimétrica con 4 – aminoantipiridina conjuntamente con arrastre de la muestra con cloroformo, ya que es una técnica estandarizada y muy sensible para todos los isómeros de los compuestos fenólico. La curva de calibración se grafica utilizando los siguientes datos:

Tabla 9.
Datos para la construcción de la curva de calibración

Concentración en mg/L	ABSORBANCIA MEDIDA		
	R1	R2	R3
0	0	0	0
0,05	0,037	0,033	0,041
0,10	0,083	0,081	0,087
0,15	0,128	0,125	0,131
0,3	0,224	0,238	0,258
0,5	0,442	0,425	0,461
0,75	0,668	0,658	0,686
1	0,892	0,879	0,916

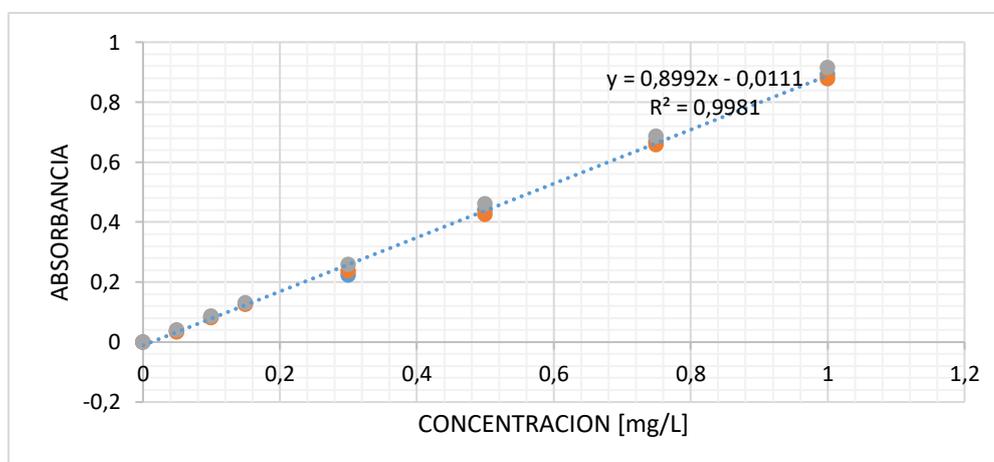


Figura 27. Curva de Calibración UV/VIS

Una vez que se ha determinado la curva de calibración, se analizan las muestras problema para poder obtener la concentración desconocida del permeado obtenido de los ensayos de filtración. El espectrofotómetro nos proporciona los datos de absorbancia de la muestra, que junto con la curva de calibración nos permite determinar la concentración de la muestra. A continuación, se indica los datos de absorbancia generados y la concentración que se ha obtenido:

Tabla 10.
Medición de la concentración

Membrana	CONCENTRACION [mg/L]	ABSORBANCIA
S1	-	-
S2	0,19	0,174
S3	0,41	0,354
S4	0,78	0,713
S5	0,95	0,847
S6	0,89	0,791
S7	0,82	0,721
S8	0,86	0,769
S9	0,90	0,812

Como se puede ver, la concentración de fenoles más baja, se encuentra cuando se ha realizado las pruebas de filtración con la membrana S2 y S3, lo que indica que la mayoría de las moléculas de fenol se quedaron retenidas en los poros de la membrana. La presencia de fenol en el permeado es normal, debido a que no todos los poros se generan de un tamaño específico, por ende, se permite el paso de mayor cantidad fenol corriente abajo de la membrana, como es el caso de las membranas S4, S5 y S6. En el caso de las membranas restantes (S7, S8, S9), no existen poros en la superficie, como se indica en el apartado 4.4. Sin embargo, al

momento de aplicar una presión negativa cuando se realiza la filtración al vacío, el líquido atraviesa la membrana, pero no se retiene una cantidad significativa del soluto.

4.4 Solubilidad

El Proceso para la determinación de la solubilidad de la mezcla polimérica que conforma las membranas porosas antes de la reticulación, se basa en el procedimiento establecido en la Norma ASTM D 3132 – 84, diferentes cantidades de la mezcla se pusieron en contacto con un cierto volumen de solvente, para poder generar una curva de solubilidad, sin embargo es necesario primero determinar qué solventes son idóneos para llevar a cabo este proceso, por lo cual, se toma como referencia el procedimiento establecido por (Needham,2017) en el que se determina si una sustancia orgánica es soluble o insoluble dependiendo de la temperatura del sistema.

Para la determinación del solvente que mejor disuelve a la mezcla polimérica, se utilizó al cloroformo, acetona, agua destilada y metanol como los principales diluyentes. A continuación, se muestra en la tabla 4 los resultados de los ensayos de solubilidad en frío y caliente, así también las siguientes figuras muestran los resultados obtenidos cuando se solubiliza el polímero en frío:

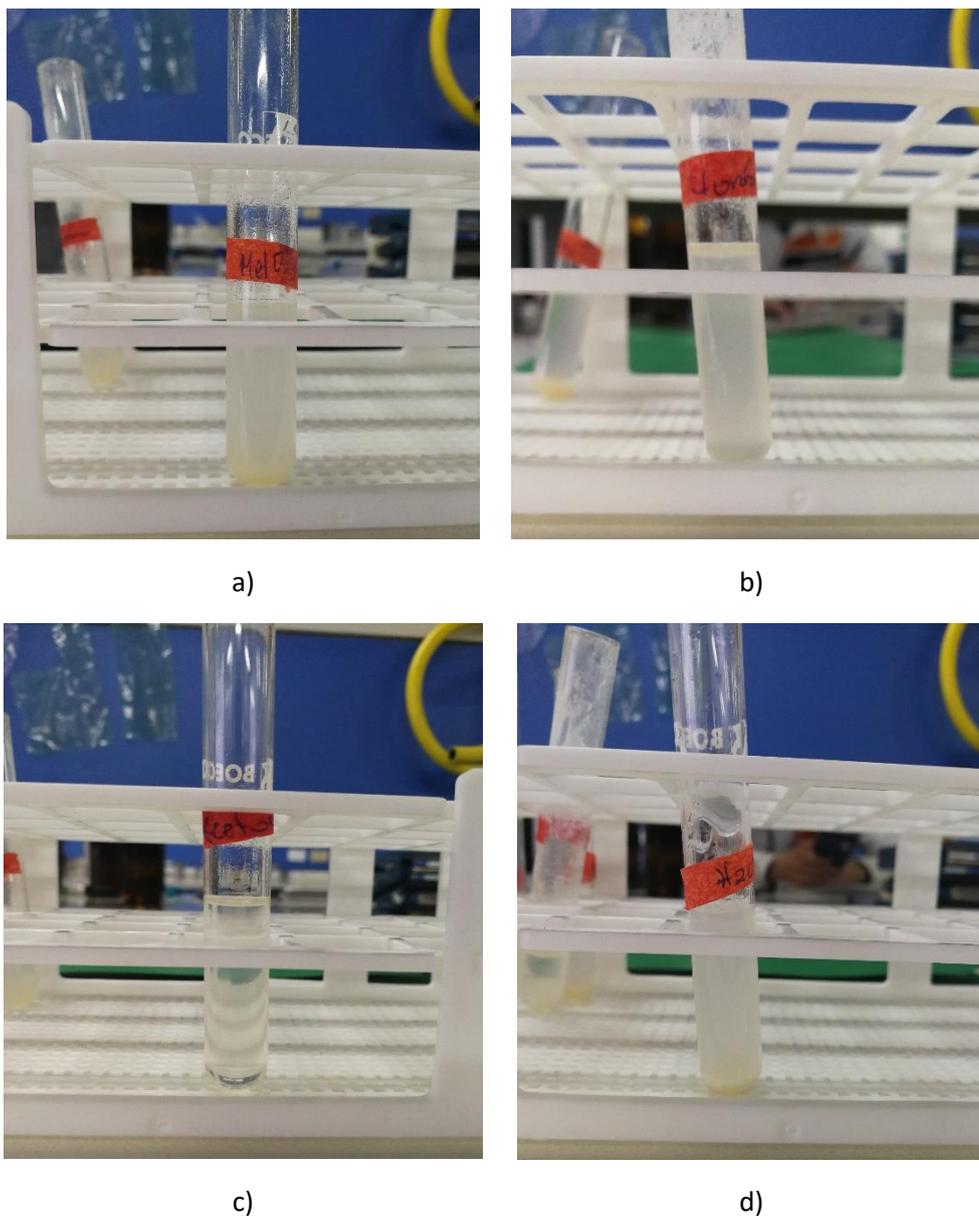
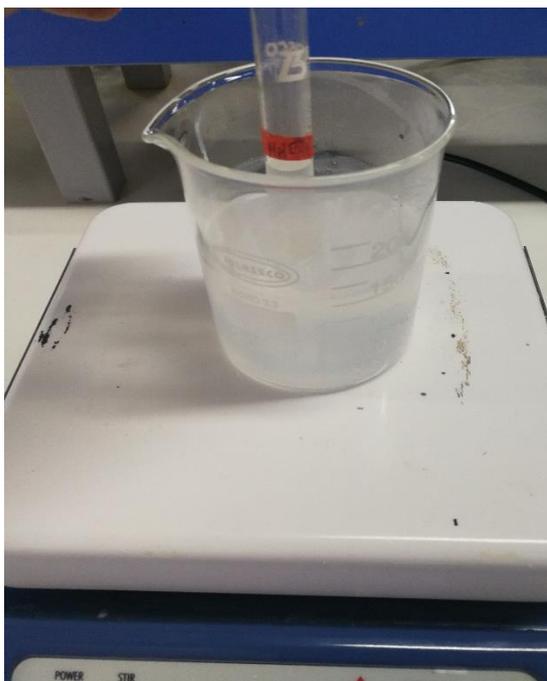


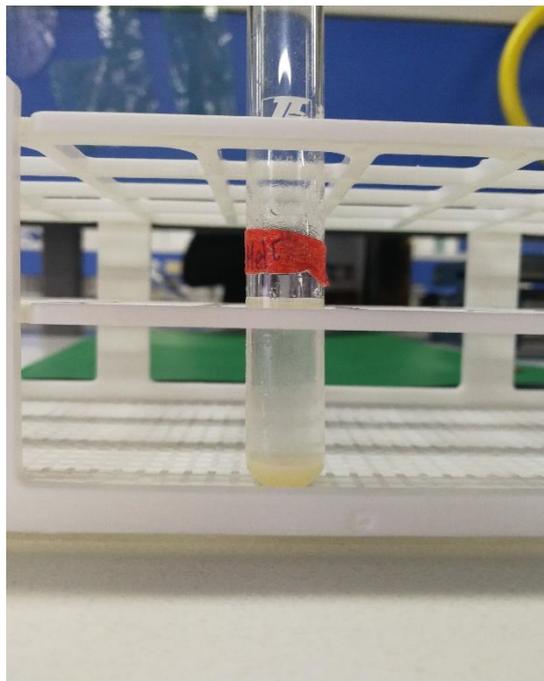
Figura 28. Pruebas de solubilidad en frío a) Metanol b) Cloroformo c) Acetona
d) Agua

Una vez determinado que la acetona disuelve por completo al polímero a temperatura ambiente, se procede con el aumento de temperatura de las muestras que no se pudieron disolver, aquí podemos observar que los tubos de ensayo que contienen solventes como el metanol y agua continúan siendo insolubles a pesar de haber sido sometidos a un aumento de temperatura, por lo que se asegura que la sustancia polimérica es completamente insoluble en estos solventes, sin embargo en

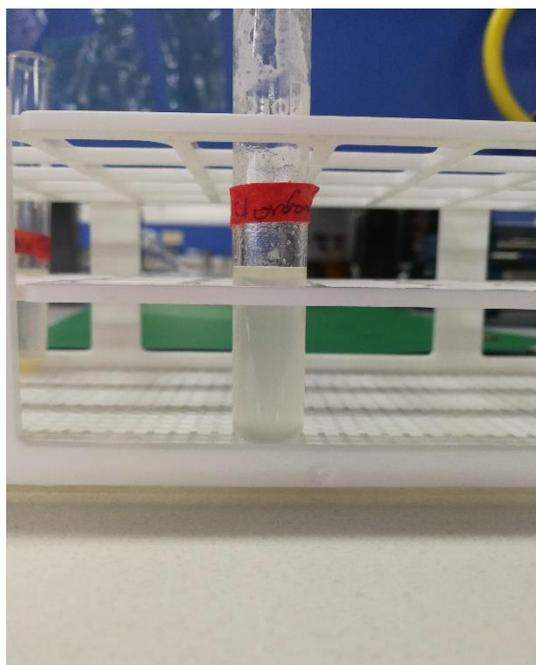
el caso del cloroformo, existe un aumento en la dilución del polímero, por lo cual se asume que es parcialmente soluble en cloroformo. La figura 28 indica, el proceso de calentamiento de la mezcla polímero/solvente y los resultados de la solubilidad del polímero obtenidos después de alcanzar la temperatura de ebullición del sistema.



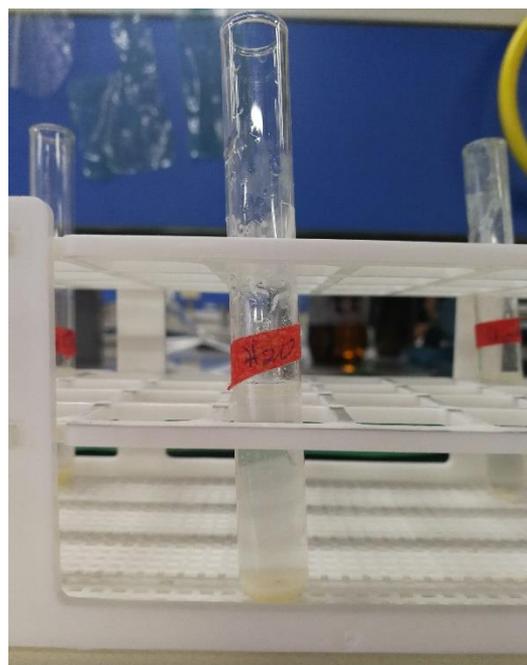
a)



b)



c)



d)

Figura 29. Pruebas de solubilidad en caliente a) baño maría b) Polímero no disuelto en metanol c) Polímero parcialmente disuelto en Cloroformo d) Polímero no disuelto en Agua

Tabla 11.
Resultados Obtenidos de la Prueba de Solubilidad

Disolvente	metanol	agua	cloroformo	Acetona
Solubilidad en frío	NO	NO	NO	SI
Solubilidad en caliente	NO	NO	PARCIAL	-
Formación de cristales	SI	SI/GEL	PARCIAL	SI

Se puede determinar que el mejor solvente para disolver la mezcla polimérica, corresponde a la Acetona, una vez identificado el mejor solvente, se procede a determinar la cantidad de polímero que se puede disolver por cada 100 ml de solvente, para lo cual se realiza el segundo ensayo de solubilidad, en el cual diferentes masas

de polímero se solubilizan 10 ml de acetona, se eleva la temperatura para solubilizar por completo la mezcla y se enfría rápidamente para determinar la temperatura de cristalización, estos datos se registran en la tabla 5, una configuración del proceso se indica en la siguiente figura:

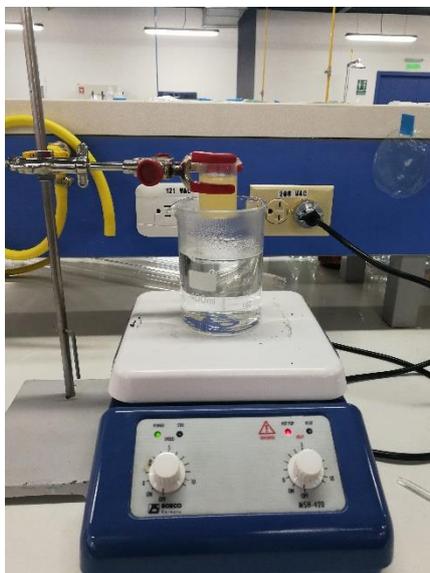


Figura 30. Determinación de la Temperatura de Cristalización de la mezcla polimérica en Acetona

Tabla 12.

Resultados de la Temperatura de Cristalización en Acetona

Gramos de polímero / ml de solvente	Temperatura de Cristalización
0,5 gr/10 ml Acetona	25 °C
1,0 gr/10 ml Acetona	35 °C
2,5 gr/10 ml Acetona	38 °C

Los datos son extrapolados para que se establezca una relación de masa / 100 ml de solvente y se grafican, la temperatura en el eje X y las relaciones masa /100 ml

Gramos de polímero /10 ml de solvente	Gramos de polímero /100 ml de solvente
0,5 gr/10 ml Acetona	5 gr/100 ml Acetona
1,0 gr/10 ml Acetona	10 gr/100 ml Acetona
2,5 gr/10 ml Acetona	25 gr/100 ml Acetona

solvente en el eje de las ordenadas.

Tabla 13.

Transformación de Unidades con relación a 100 ml de solvente

El grafico que se obtiene es muy útil, debido a que proporciona la información necesaria para determinar el volumen necesario de solvente para que una cierta cantidad de soluto se disuelva por completo.

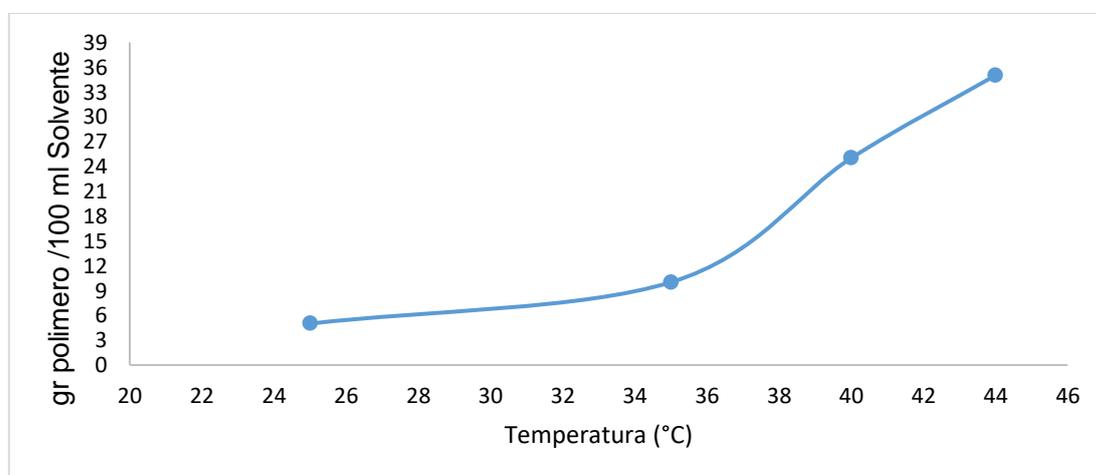
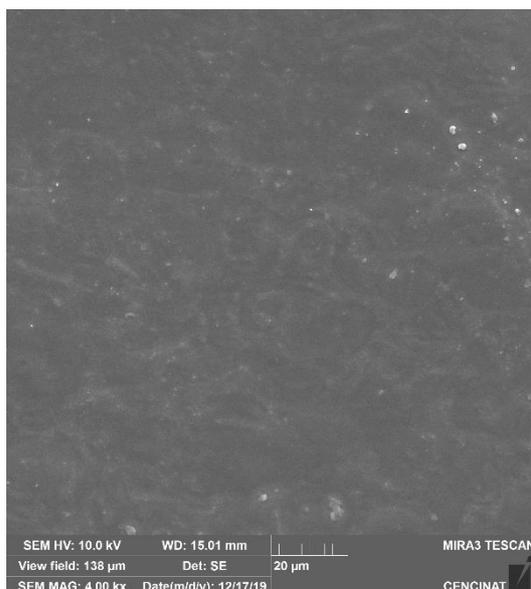


Figura 31. Gráfica de Solubilidad de la mezcla polimérica en Acetona

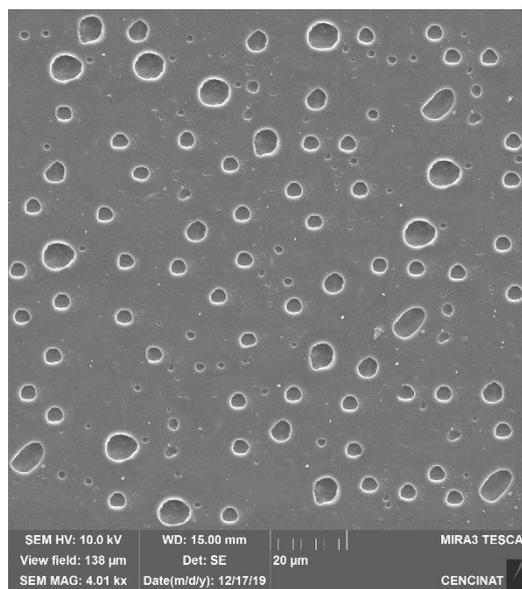
4.5 Selectividad y Microscopia Electrónica de Barrido

Las membranas producidas, según lo indicado por el diseño experimental, fueron sometidas a un análisis de microscopia electrónica de barrido, el cual ayuda a determinar, qué variables tienen mayor impacto en la formación de los poros. Aquí surgen tres tipos de resultados, el primer caso es cuando las membranas se forman sin poros, esto se debe al volumen excesivo de solvente o a la falta de plastificante; el segundo caso es cuando los poros se forman, pero no poseen una buena definición, es decir, son asimétricos y de tamaño es muy variable; y por último tenemos a las membranas que se forman con poros simétricos y de tamaños uniformes en toda la superficie de la muestra.

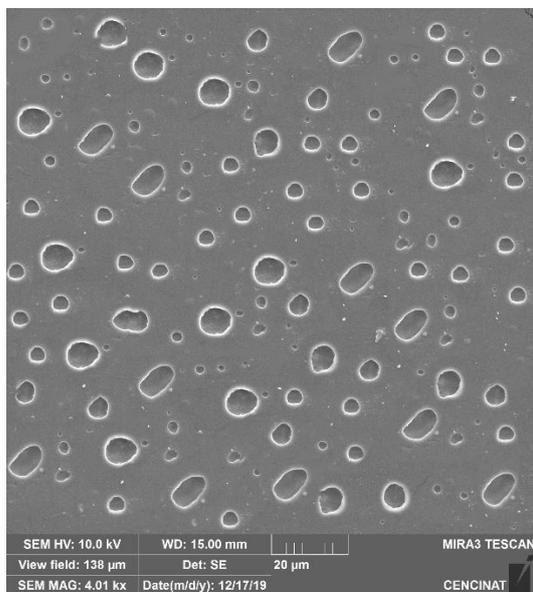
En las siguientes imágenes se muestran los resultados de las membranas al ser sometidas al análisis SEM:



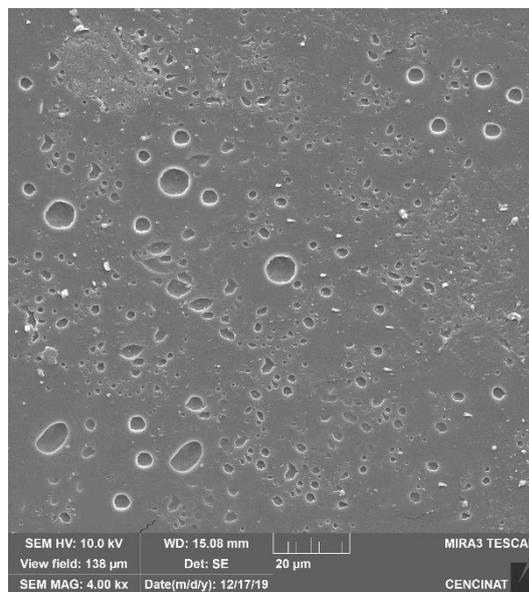
a) S1



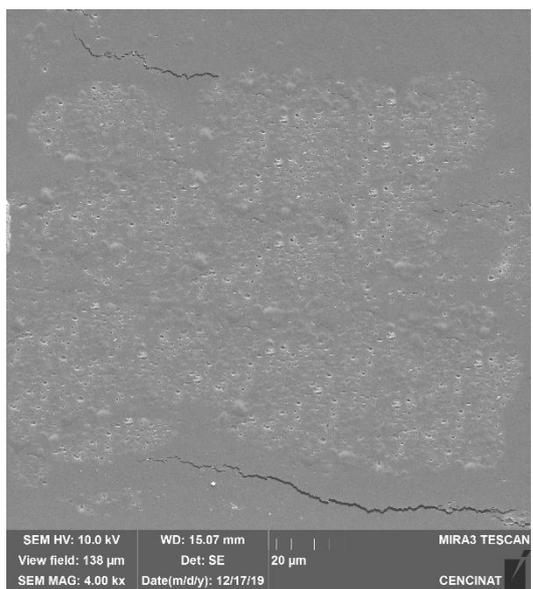
b) S2



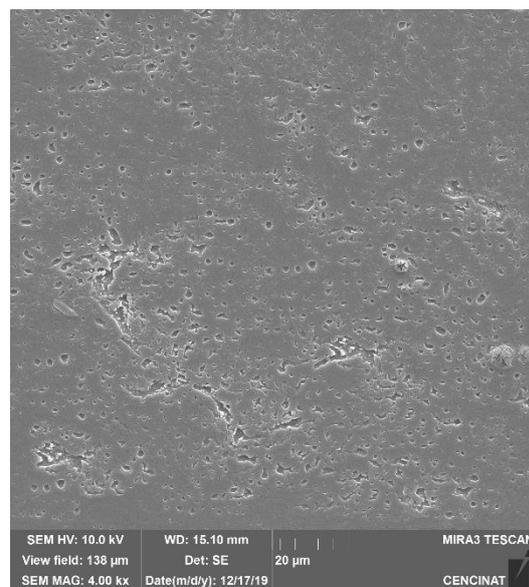
c) S3



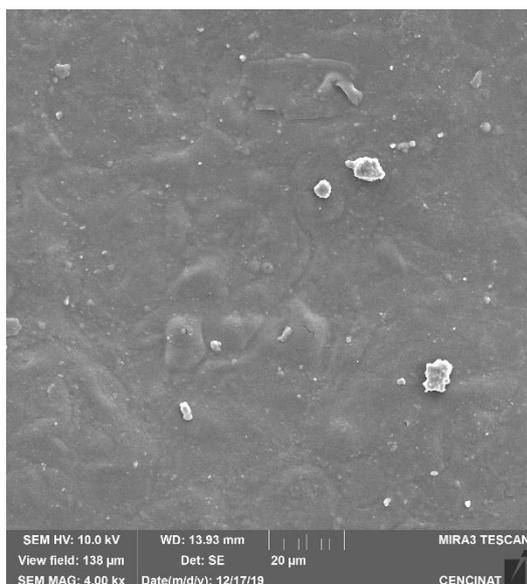
d) S4



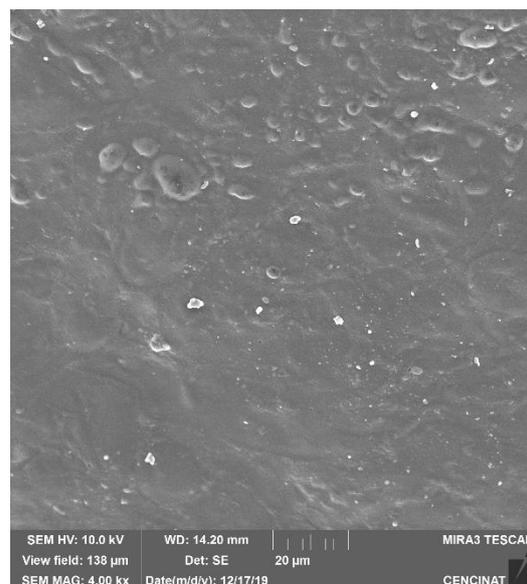
e) S5



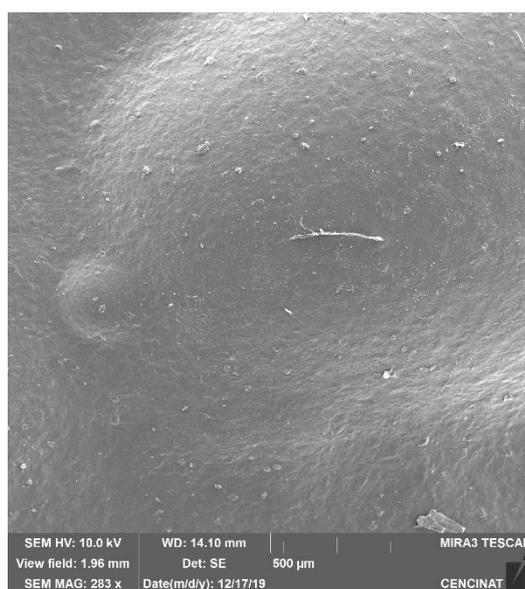
f) S6



g) S7



h) S8



i) S9

Figura 32. Imágenes de las Membranas, Obtenidas en el Microscopio Electrónico de Barrido

Las membranas S2 y S3 presentan los poros idóneos para capturar fenoles, debido a que presentan uniformidad en el tamaño y una forma constante a través de la superficie, por esta razón, se realizó un último análisis SEM a estas dos muestras, pero utilizando un corte transversal para poder observar la geometría de los poros en el interior de la membrana. La figura indica el corte transversal de las membranas S2 y S3 respectivamente.

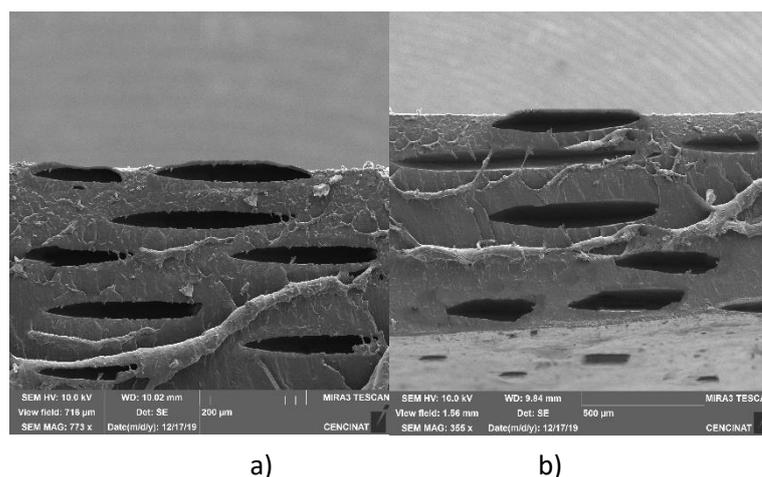


Figura 33. SEM de las membranas S2 y S3: corte transversal.

- **Selectividad**

Para determinar la selectividad de las membranas hacia las partículas de fenol, nuevamente se hace referencia a los ensayos de filtración que se realizaron en la etapa de la determinación de la concentración de fenoles (apartado 4.3), con ello, se puede observar que la membrana S2 es la que mayor capacidad filtrante posee, ya que cuando fue usada se obtuvo una disminución considerable en la concentración de fenol en el agua, además los poros que se visualizan en el SEM también muestran un tamaño de poro adecuado y uniforme para llevar a cabo la separación que se menciona.

Sin embargo, es necesario determinar el porcentaje de retención de la membrana, el cual está íntimamente ligado con la selectividad de la membrana hacia las moléculas de fenol. Haciendo uso de la ecuación de rechazo (ecuación 1):

$$R = \frac{(C_f - C_p)}{C_f} = 1 - \frac{C_p}{C_f}$$

Se requiere conocer la concentración inicial con la que se realizó el ensayo de filtración y la concentración determinada por medio de la espectrofotometría UV/VIS, cuando se usó la membrana S2 como filtro. A continuación, se muestran los datos mencionados:

$$C_p = 0,19 \text{ mg/L}$$

$$C_f = 0,41 \text{ mg/L}$$

Por lo tanto, el factor de retención es:

$$R = \frac{(C_f - C_p)}{C_f} = \frac{(1 - 0,19)}{1}$$

$$R = 1 - \frac{0,19}{1}$$

$$R = 0.86$$

Tabla 14.
Resultados del cálculo del factor de retención

MEMBRANA	FACTOR DE RETENCIÓN
S1	-
S2	0,86
S3	0,59
S4	0,22

CONTINÚA



S5	0,05
S6	0,11
S7	0,18
S8	0,14
S9	0,1

El factor de rechazo, es un indicativo de la afinidad que tiene la membrana hacia el soluto en la solución de alimentación. Cuánto más cercano a 1 sea el factor de rechazo o retención, mayor será la cantidad de soluto retenido en la membrana. Es decir que la membrana es altamente selectiva cuando la concentración del permeado (C_p) tiende a ser mucho menor que la concentración en la alimentación (C_f).

4.6 Porosidad de la Membrana de Acetato de Celulosa Modificada.

Se ha identificado que las membranas S2 y S3 presentan mejores poros y capacidad filtrante, por lo cual se toman muestras de 1 pulgada x 1 pulgada para realizar la determinación del porcentaje de porosidad, las mismas que se someten al procedimiento que se detalla en el ítem de metodología (apartado 3.4.4), produciéndose los siguientes resultados

Tabla 15.
Registro de la masa de las membranas

#	S2		S3	
	Peso húmedo	Peso seco	Peso húmedo	Peso seco
1	0,520 gr	0,201 gr	0,320 gr	0,201 gr
2	0,510 gr	0,203 gr	0,310 gr	0,202 gr

CONTINÚA



3	0,520 gr	0,200 gr	0,305 gr	0,200 gr
Peso Promedio	0,516 gr	0,201 gr	0,317 gr	0,201 gr
S4		S5		
#	Peso húmedo	Peso seco	Peso húmedo	Peso seco
1	0,450 gr	0,190 gr	0,220 gr	0,202 gr
2	0,410 gr	0,200 gr	0,210 gr	0,200 gr
3	0,402 gr	0,202 gr	0,209 gr	0,198 gr
Peso Promedio	0,420 gr	0,197 gr	0,213 gr	0,200 gr
S6		S7		
#	Peso húmedo	Peso seco	Peso húmedo	Peso seco
1	0,510 gr	0,200 gr	0,202 gr	0,200gr
2	0,515 gr	0,200 gr	0,203 gr	0,202 gr
3	0,502 gr	0,200 gr	0,208 gr	0,203 gr
Peso Promedio	0,509 gr	0,200 gr	0,204 gr	0,201 gr
S8		S9		
#	Peso húmedo	Peso seco	Peso húmedo	Peso seco
1	0,205 gr	0,201 gr	0,206 gr	0,202 gr
2	0,204 gr	0,203 gr	0,204 gr	0,202 gr
3	0,205 gr	0,200 gr	0,205 gr	0,200 gr
Peso Promedio	0,204 gr	0,201 gr	0,205 gr	0,201 gr

Para la determinación de la porosidad de las membranas, es necesario utilizar la ecuación número 3, en la cual se requiere determinar el volumen de la muestra y también la densidad del agua en gr/cc. Al momento de generar las membranas, el espesor es uniforme para todas las membranas elaboradas, es decir aproximadamente 1 mm de espesor, por lo cual se sabe que:

$$\text{Volumen} = \text{Largo} \times \text{Ancho} \times \text{Espesor}$$

$$\text{Volumen} = 2,54 \text{ cm} \times 2,54 \text{ cm} \times 0,1 \text{ cm}$$

$$\text{Volumen} = 0,64 \text{ cm}^3$$

Ahora se puede aplicar la fórmula para determinar el porcentaje de porosidad

- **S2**

$$\epsilon = \frac{0,5166 \text{ gr} - 0,201 \text{ gr}}{0,64 \text{ cm}^3 * 1 \frac{\text{gr}}{\text{cm}^3}} * 100\%$$

$$\epsilon = 0,493125 * 100\%$$

$$\epsilon = 49,31 \%$$

Tabla 8.

Registro de Resultados del Porcentaje de Porosidad

MEMBRANA	POROSIDAD %
S2	49,31
S3	17,30
S4	34,84
S5	2,031
S6	48,28
S7	0,462
S8	0,468
S9	0,625

Por lo cual se dice que existe mayor cantidad de poros por pulgada cuadrada en la membrana S2.

4.7 Diseño Experimental.

El diseño experimental planteado, es el arreglo ortogonal de Taguchi, el cual utiliza el menor número de experimentos para determinar qué factores controlables afectan con mayor intensidad al producto final. Es una técnica muy útil ya que Taguchi busca minimizar los factores ruido y optimizar los resultados al modificar los factores controlables, además, reduce costos y permite analizar muchas variables simultáneamente. Una vez que se han obtenido los resultados de los análisis de caracterización de las membranas porosas, utilizando del programa estadístico Minitab®19, se realizó un análisis de medias, el cual indica qué factores poseen mayor influencia sobre el resultado de un análisis específico, es decir, si un punto se encuentra fuera de los límites de decisión, existe evidencia de que la media de los niveles del factor representada por ese punto es significativamente diferente de la media general.

Los resultados se representan por gráficas, que indican el factor más influyente en forma lineal. A medida que la línea posee mayor inclinación, significa que el factor es más influyente sobre el resultado final. A continuación, se muestran los gráficos obtenidos para los análisis de SEM, Porosidad, (Factor de Retención) y concentración del permeado de los ensayos de filtración.

- **Análisis Taguchi: SEM versus Csolv; Ctot; Calmidón; CPVP**

Tabla 16.

Ranking de Medias

Level	Csolv	Ctot	Calmidón	CPVP
1	3,333	1,667	1,333	1,333
2	2,333	2,667	3,000	2,667
3	1,000	2,333	2,333	2,667
Delta	2,333	1,000	1,667	1,333
Rank	1	4	2	3

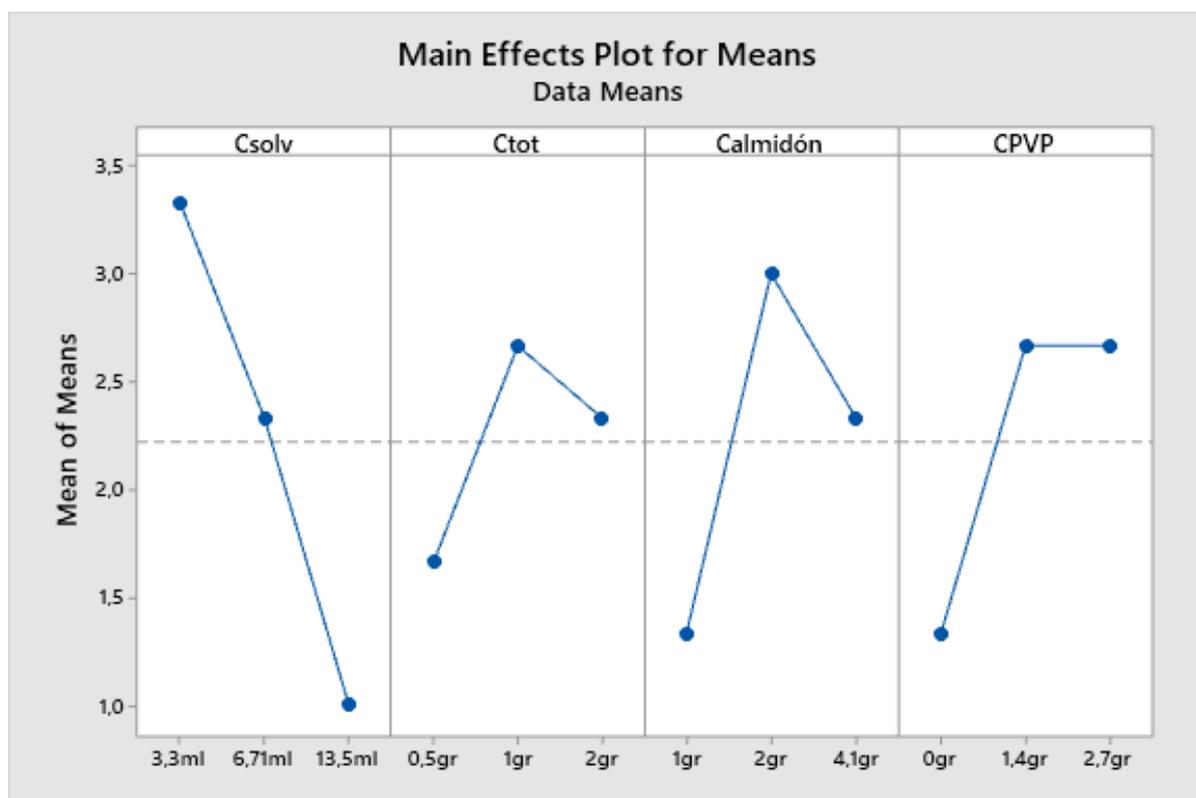


Figura 34. Análisis de Medias: Efecto de los parámetros, sobre la calidad de los

Poros

Como se puede observar, el factor que mayor influencia tiene sobre la uniformidad, tamaño y forma del poro sobre la superficie de la membrana, es específicamente la cantidad de solvente que se utiliza para disolver el AC producido y los demás aditivos sólidos, en segundo lugar, se tiene la cantidad de almidón de maíz, a esta sustancia se le atribuye el soporte de la membrana y durante la etapa de reticulación la falta o exceso de esta sustancia influye en la morfología de los poros.

- **Análisis Taguchi: FACTOR R versus Csolv; Ctot; Calmidón; CPVP**

Tabla 17.
Ranking de Medias

Level	Csolv	Ctot	Calmidón	CPVP
1	0,48367	0,13367	0,08367	0,05033
2	0,12667	0,35000	0,39333	0,38333
3	0,14000	0,26667	0,27333	0,31667
Delta	0,35700	0,21633	0,30967	0,33300
Rank	1	4	3	2

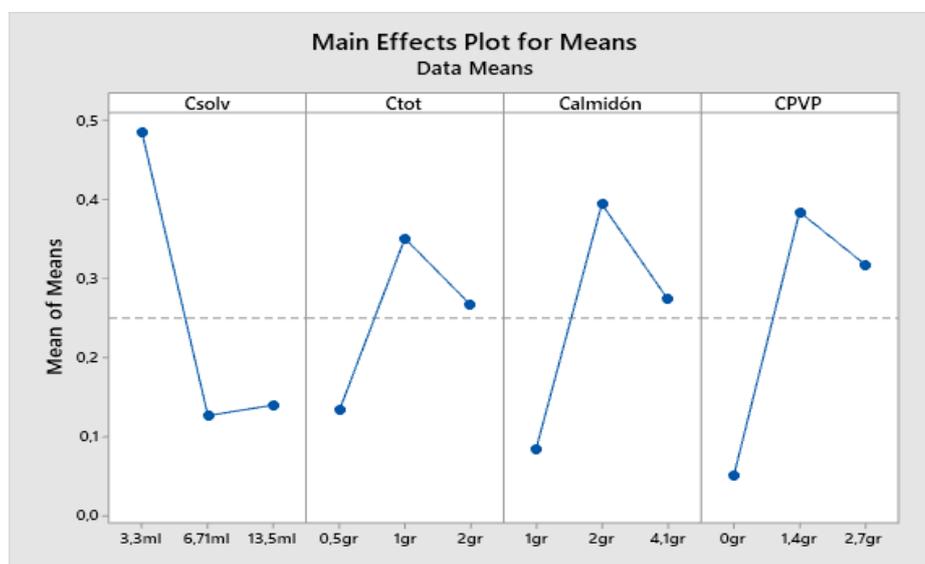


Figura 35. Análisis de Medias: Efecto de los parámetros, el factor de rechazo.

El factor que tiene mayor impacto sobre la selectividad de la membrana hacia el fenol, es nuevamente la cantidad de solvente (Acetona) que se utiliza en la mezcla, siendo la tendencia de la gráfica, a menor cantidad solvente, más alto será el valor del factor de rechazo de la membrana. Otro factor que interfiere significativamente en la selectividad, es la cantidad de plastificante, lo cual es algo natural debido a que, durante la reacción de polimerización, que se lleva a cabo al mezclar los compuestos a una temperatura específica y con agitación constante, la molécula del plastificante se introduce entre las capas del polímero, dando mayor flexibilidad y generando espacios que posteriormente se transformarán en poros, los cuales son los encargados de retener las moléculas de fenol.

- **Análisis Taguchi: PERMEADO versus Csolv; Ctot; Calmidón; CPVP**

Tabla 18.
Ranking de Medias

Level	Csolv	Ctot	Calmidón	CPVP
1	0,6400	0,2633	0,3367	0,2633
2	0,4100	0,5900	0,5167	0,5167
3	0,2633	0,4600	0,4600	0,5333
Delta	0,3767	0,3267	0,1800	0,2700
Rank	1	2	4	3

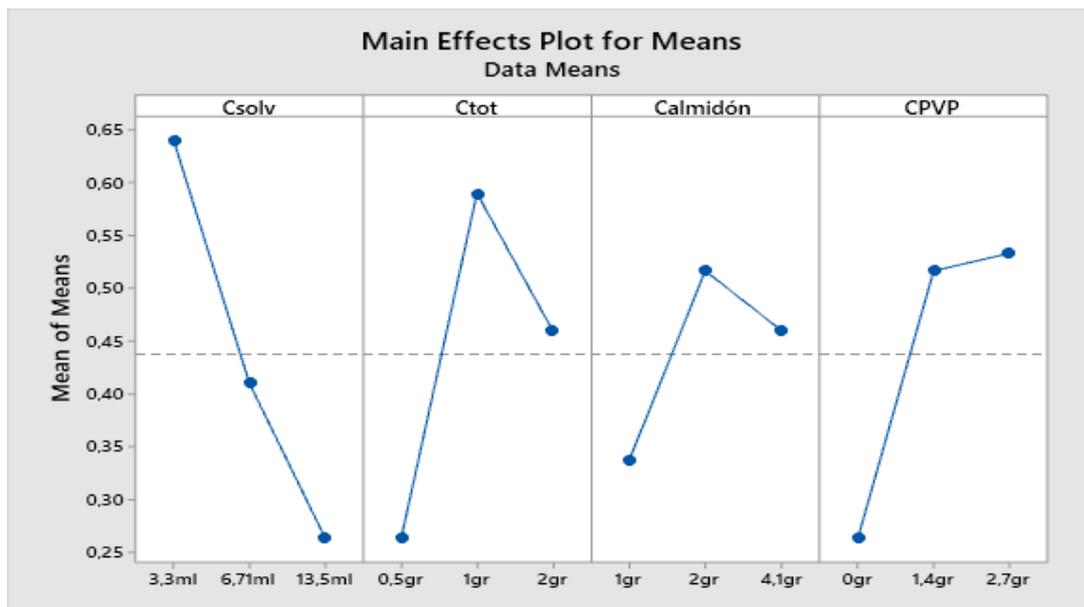


Figura 36. Análisis de Medias: Efecto de los parámetros, Concentración del permeado.

Una vez que se llevan a cabo las filtraciones de la solución de fenol con una concentración de alimentación conocida, se obtuvieron las concentraciones después de la filtración, es decir del permeado. Obteniéndose como factor más influyente sobre la concentración del filtrado y por lo tanto sobre la capacidad filtrante de la membrana, a la cantidad de acetona que ha sido agregada. Seguido de la cantidad de polímero que se utiliza en la formación de la membrana, mientras mayor es la cantidad de polímero, más difícil es la formación de una membrana flexible y porosa; un exceso de AC genera membranas extremadamente frágiles y poco resistentes.

- **Análisis Tacguchi: %POROSIDAD versus Csolv; Ctot; Calmidón; CPVP**

Tabla 19.
Ranking de Medias

Level	Csolv	Ctot	Calmidón	CPVP
1	22,5367	12,1007	16,5827	1,2187
2	28,3837	17,2697	28,2583	32,6840
3	0,5183	22,0683	6,5977	17,5360
Delta	27,8653	9,9677	21,6607	31,4653
Rank	2	4	3	1

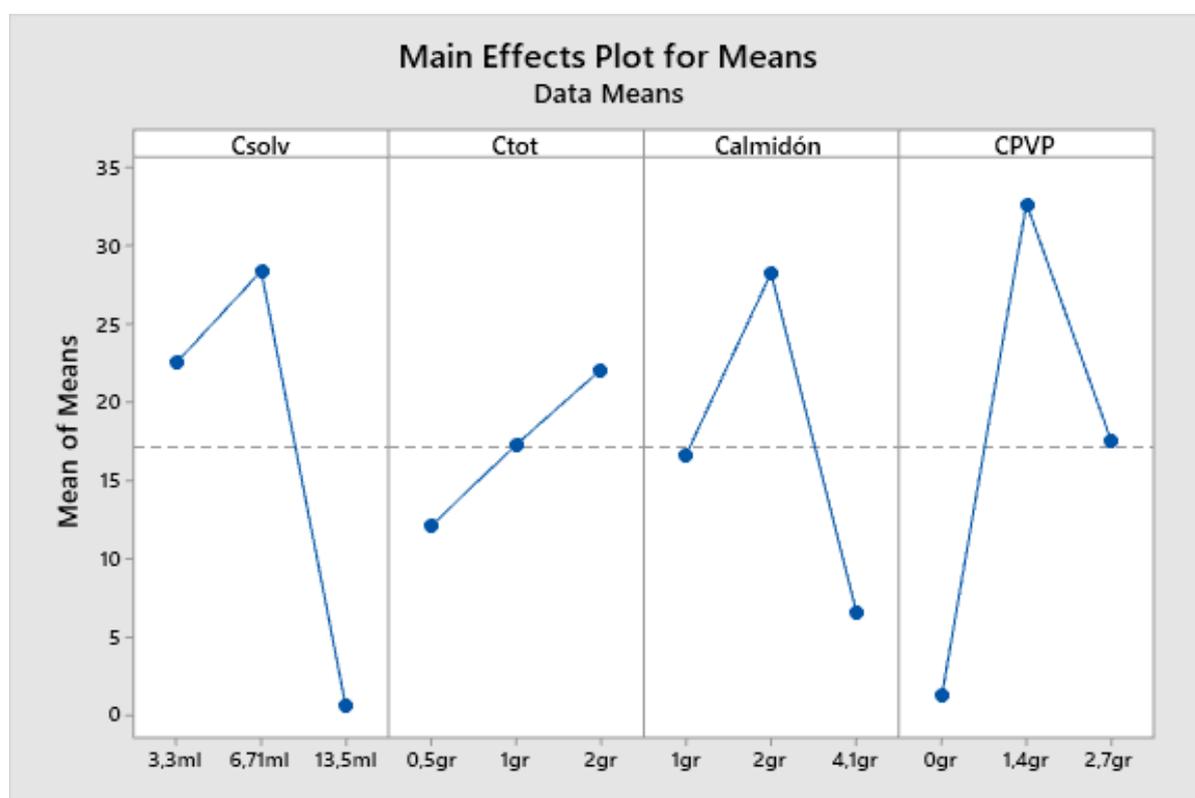


Figura 37. Análisis de Medias: Efecto de los parámetros en el %Porosidad

El porcentaje de poros por pulgada cuadrada que se tienen en la superficie de la membrana, se ve afectado significativamente por la cantidad de Polivinilpirrolidona K90; que actúa no solo como plastificante, sino también ayuda a la generación de espacios vacíos en la matriz de la membrana, lo cual aporta con la cantidad de líquido que se puede retener en el seno del filtro. La cantidad de almidón es un factor que puede no ser muy significativo, pero ayuda con la adsorción de líquido, debido a la naturaleza propia de capturar humedad.

4.8 Módulo 100% Elongación

Una vez que se ha realizado las pruebas de elongación de la membrana S2, se obtuvieron los siguientes resultados, el cual indica que la fuerza máxima que resiste la membrana es de 1,23 MPa, cuando se aplica una tensión de 35 mm/min.

Tabla 20.
Resultados obtenidos del módulo 100% elongación

Ancho estándar de la probeta =		0,65 cm		
Ensayo	M100	Espesor (cm)	Área (cm ²)	
1	1,10	0,10	0,08	
2	1,12	0,15		
3	1,10	0,20		
4	0,90	0,10		
5	1,10	0,10		
Media	1,06	0,13		
kg/cm ²	12,59			
MPa	1,23			

CAPÍTULO V

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

5.1 Conclusiones

- Según la metodología propuesta es posible la obtención de membranas porosas de acetato de celulosa modificadas con almidón de maíz y polivinilpirrolidona, capaces de filtrar fenoles presentes en el agua, por lo tanto, sí es posible obtener un producto de alto valor agregado utilizando desechos agroindustriales, como es el pseudotallo de banano.
- El pseudotallo que se ha utilizado en este proyecto como materia prima y fuente principal de celulosa, posee una cantidad muy alta de agua y relativamente poco material lignocelulósico, el cual es extraído mediante tratamientos ácidos y básicos; sin embargo, al momento que se realiza la reacción de acetilación la cantidad de agua excesiva que inicialmente se presentó como un inconveniente, es la razón principal por la cual la acetilación de la celulosa alcanza un grado de sustitución entre 2,2-2,7, dato que corresponde al Diacetato de Celulosa, comercialmente conocido como Acetato de Celulosa.
- La sustitución completa en la reacción de acetilación provoca que se obtenga Triacetato de Celulosa, es decir, todos los grupos O-H de las unidades repetitivas de la celulosa, son reemplazadas por grupos carbonilo, convirtiéndose en un compuesto mucho más cristalino pero insoluble en la mayoría de solventes orgánicos y mucho menos en el agua.

- Al analizar los espectros FTIR de la celulosa y compararlos con los de la materia prima, se puede ver claramente la disminución de las bandas de los grupos parafínicos en el rango 2800 a 2100 cm^{-1} , por lo cual se puede concluir que el tiempo del tratamiento de extracción sólido-líquido debe extenderse, para eliminar todas las impurezas que puedan causar ruido en el análisis FTIR.
- Sin haber determinado el DS (grado de sustitución) del acetato de celulosa, por medio de titulación, es difícil asegurar que el producto obtenido es Diacetato de Celulosa, que es la sustancia principal que se requiere para la formación de las membranas porosas. Pero al momento de realizar el análisis del espectro infrarrojo del acetato de celulosa, se puede observar claramente que los grupos hidroxilos están presentes en la muestra y a pesar que no existe la adición de sustancias diluidas que aporten con grupos O-H a la reacción de acetilación, la banda que se encuentra en el rango de 3500 a 3300 cm^{-1} indica que la acetilación no se ha completado al 100 por ciento.
- Otro factor que nos indica que el producto sintetizado de la celulosa es Diacetato, es el solvente con el cual se construye la curva de solubilidad. Claramente se puede observar que la acetona es el único solvente que pudo alcanzar la solución completa del soluto a temperatura ambiente, esto es muy importante ya que de haberse sintetizado Triacetato de Celulosa, dicho producto sería completamente insoluble en toda sustancia que no sea Triclorometano y en el caso de que se hubiera obtenido Monoacetato de Celulosa la solución se hubiera llevado a cabo únicamente con agua.
- Al momento de llevar a cabo la filtración de las soluciones fenólicas, se observó que inclusive las membranas que no poseen poros visibles en las imágenes SEM, retienen una cierta cantidad de fenoles. Los poros que no se formaron

correctamente en la etapa de inversión de fase, se producen de forma irregular y violenta al momento que se aplica una presión negativa para llevar a cabo el ensayo de filtrado (Filtración al Vacío).

- Según el análisis de medias, el factor que más afecta sobre elaboración de membranas porosas a partir de acetato de celulosa, es la cantidad de solvente con el cual se producen. Esto se debe a que el volumen de solvente afecta directamente a la viscosidad y densidad de la solución con la que se elaboran las membranas. Al tener una solución muy viscosa, es difícil extender la mezcla sobre la placa de vidrio y se generan poros amorfos e incluso rasgaduras en la estructura de la membrana. Por otro lado, si la solución es demasiado líquida, no existe soporte ni tensión entre las capas que conforman el polímero, causando que se taponen los poros antes de que se pueda completar el proceso de inversión de fase; además son demasiado débiles y delgadas.
- Con respecto a la elaboración de membranas porosas utilizando el diseño experimental de Taguchi, se pudo determinar que la membrana S2, es aquella que presenta mayor uniformidad en la morfología y tamaño de los poros para que se pueda llevar a cabo la filtración de fenoles, a su vez presenta una buena flexibilidad y resistencia a la elongación. Por lo tanto, la membrana más eficiente, se genera al utilizar 1 gr de Acetato de Celulosa disueltos con 3,3 ml de acetona y añadiendo 2 gr de almidón de maíz junto con 1,4 gr de plastificante PVP K90.

5.2 Recomendaciones

- Se recomienda realizar la determinación del grado de sustitución del acetato de celulosa, mediante titulación con ácido sulfúrico y carbonato de calcio, para tener más datos comparativos que puedan ser usados en futuras investigaciones
- La membrana S3, aunque presenta una selectividad moderada hacia las moléculas de fenol, la falta de uniformidad en los poros, provoca que una cantidad considerable de fenol se encuentre en el permeado, lo que queda evidenciado con la determinación de la concentración mediante espectrofotometría UV/VIS, sin embargo, se recomienda modificar el pH y el espesor de las membranas para poder determinar si se pueden generar poros más uniformes utilizando condiciones similares.
- Se plantea realizar un estudio en el cual las membranas porosas se pongan en contacto con diferentes solutos, para determinar la afinidad que poseen las membranas al realizar ensayos de filtrado.
- Se recomienda implementar un módulo de filtración de placa horizontal, con fines didácticos en las instalaciones de los laboratorios de Petroquímica, los cuales pueden ser utilizados en diversas prácticas de Operaciones Unitarias, Química Analítica, etc.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Arioli, T., Peng, L., Betzner, A. S., Burn, J., Wittke, W., Herth, W., ... Williamson, R. E. (1998). Molecular Analysis of Cellulose Biosynthesis in Arabidopsis. *SCIENCE*, 279, 717–720. Recuperado de: <https://science.sciencemag.org/content/279/5351/717>
- Armas, C. (2018). *Aislamiento de celulosa a partir de Totorá, para formar compuestos semisintéticos* (Universidad Central del Ecuador). Recuperado el 20 de marzo del 2019 de <http://www.dspace.uce.edu.ec/bitstream/25000/16933/1/T-UCE-0008-CQU-061.pdf>
- Bao, C. Y. (2015). *Cellulose acetate / plasticizer systems : Structure , Morphology and Dynamics* (University de Lyon). Recuperado de <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01186696/document>
- Candido, R., Godoy, G., & Gonçalves, A. (2017). Characterization and application of cellulose acetate synthesized from sugarcane bagasse. *Carbohydrate Polymers*, 57(1–32). <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2017.03.057>
- Candido, R., & Gonc, A. (2016). Synthesis of cellulose acetate and carboxymethylcellulose from sugarcane straw. *Carbohydrate Polymers*, 152, 679–686. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2016.07.071>
- Carreño, S. M., & Murcia, L. D. (2005). *Obtención de acetato de celulosa a partir de residuos celulósicos postconsumo* (Universidad Industrial de Santander). Recuperado de <https://vdocuments.mx/acetato-de-celulosa-de-residuos-celulosicos-post-consumo.html>
- Colina, L. (2015). Filtración por membrana. *Chemfile*, 20. Recuperado de

http://sgpwe.izt.uam.mx/files/users/uami/mlci/filtracion_por_membrana.pdf

Cruz, C. (2014). Celulosa. Recuperado de July 12, 2019, de http://depa.fquim.unam.mx/amyd/archivero/Seminario-Celulosa_27101.pdf

Gonzales, J. (1998). *Elaboración de Membranas Aptas Para Ósmosis Inversa Y Nanofiltración* (Universidad Politecnica de Valencia). Recuperado de <https://m.riunet.upv.es/bitstream/handle/10251/4281/tesisUPV876.pdf?sequence=1&isAllowed=y>

Goswami, M., & Das, A. M. (2018). Synthesis and Characterization of a Biodegradable Cellulose Acetate-Montmorillonite Composite for Effective Adsorption of Eosin Y. *Carbohydrate Polymers*, 40, 1–32. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2018.11.040>

I.T.C. (2018). Membranas de acetato de celulosa. Recuperado el 5 de Julio del 2019, de: <http://www.ictsl.net/printable/productos/021b0796c20bcc817/0000009c4e107d715.html>

INIAP. (2015). *INIAP -Estación Experimental Santa Catalina*. Recuperado de <http://181.112.143.123/bitstream/41000/2827/1/iniapsc322est.pdf>

Iphorski, M., & Bozzano, P. B. (2013). Microscopía electrónica de barrido en la caracterización de materiales. *Ciencia e Investigación*. Recuperado de <http://aargentinapciencias.org/wp-content/uploads/2018/01/RevistasCel/tomo63-3/cei63-3-2013.pdf>

Kong, L., Zhang, D., Shao, Z., Han, B., & Chen, Y. (2013). Synthesis and Characterization of Cellulose Acetate Blend Ultrafiltration Membranes : the Effect of Degrees of Substitution. *Advanced Materials Research*, 638, 2072–2076. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.634-638.2072>

Lenntech. (2018). Tecnología de la Membrana. Recuperado el 7 de mayo del 2019, de <https://www.lenntech.es/tecnologia-de-membrana.htm>

Maldonado, L. E. (2017). *Obtención y caracterización de membranas de agua*. (Instituto de Investigación Científica y Tecnológica A.C). Recuperado el 7 de mayo del 2019 de <https://ipicyt.repositorioinstitucional.mx/jspui/bitstream/1010/1608/1/TMIPICYTM3032017.pdf>

Mancilla, L. (2009). *Determinación del Número de etapas y módulos óptimos para un sistema de ultrafiltración* (Universidad Autónoma de Mexico). Recuperado el 9 abril del 2019 de <http://www.ptolomeo.unam.mx:8080/xmlui/bitstream/handle/132.248.52.100/2978/apartadomancilla.pdf?sequence=1>

Manrique, D. (2017). Acetato de Celulosa. Recuperado el 12 de julio del 2019 de https://www.academia.edu/9254168/ACETATO_DE_CELULOSA

McCabe, W., Smith, J., & Harriot, P. (2007). *Operaciones Unitarias en Ingeniería Química* (Séptima;). México, D.F, McGRAW-HILL, Ed.

Mohanty, A., & Drzal, L. (2005). *Natural Fibers, Biopolimers and Biocomposites*. Recuperado el 12 de julio del 2019 de <https://www.crcpress.com/Natural-Fibers-Biopolymers-and-Biocomposites/Mohanty-Misra-Drzal/p/book/9780849317415>

Mondragón, P. (2017). Espectroscopía de infrarrojo para todos. In *Neural Regeneration Research*. Recuperado de https://ciatej.mx/files/divulgacion/divulgacion_5a43b7c09fdc1.pdf

Montgomery, D. C. (2004). Diseños experimentales para ajustar superficies de

- respuesta. In *Diseño y Análisis de Experimentos* (Segunda ed, pp. 455–498). Arizona, EE.UU: Limusa Wiley.
- Mulder, M. (1997). *Basic Principles of Membrane Technology*. Kluwer Academic Publishers, p. 564. Recuperado el 20 de junio del 2019 de <https://www.springer.com/gp/book/9780792342472>
- Mutwil, M., Debolt, S., & Persson, S. (2008). Cellulose synthesis : a complex complex. *El Sevier*, 8000, 252–257. <https://doi.org/10.1016/j.pbi.2008.03.007>
- Negro, C. (2016). *Celulosa nanofibrilada y su aplicación en la industria papelera para la mejora de productos reciclados* (Universidad Complutense de Madrid). Recuperado de <https://eprints.ucm.es/51702/1/T40982.pdf>
- Organización de Naciones Unidas para la Alimentación y Agricultura. (2015). Residuos agrícolas y residuos ganaderos. Recuperado el 15 de junio del 2019, de <http://www.fao.org/3/a-bp843s.pdf>
- Papadokostaki, K. G., & Petropoulos, J. H. (1998). Kinetics of release of a model disperse dye from supersaturated cellulose acetate matrices. *Controlled Release*, 54, 251–264. Recuperado el 5 de julio del 2019, de <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/9766245>
- Rodrigues, G., Santos, D., Meireles, S., Nascimento, R., Alves, D., Silva, H., ... Messadeq, Y. (2008). *Synthesis and characterization of cellulose acetate produced from recycled newspaper*. 73, 74–82. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2007.11.010>
- Romero, V. (2010). *Estudio y modificación de membranas artificiales* (Universidad de Málaga). Recuperado el 1 de agosto del 2019, de

https://www.researchgate.net/figure/Figura-21-Diagrama-esquemático-dos-principais-tipos-de-membranas-adaptado-de-Baker_fig1_318582591

Saljoughi, E., Sadrzadeh, M., & Mohammadi, T. (2009). Effect of preparation variables on morphology and pure water permeation flux through asymmetric cellulose acetate membranes. *Journal of Membrane Science*, 326(2), 627–634. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2008.10.044>

Santos, D. (2017). Tratamiento de aguas residuales: Membranas de Filtración. *Science Direct*. Recuperado el 2 de abril del 2019, de <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0144861707005619>

Sen, T., & Rai, R. N. (2016). Damage and Degradability Study of Pretreated Natural Fiber-Reinforced Polymers Composites and Its Comparative Analysis with Artificial Fiber-Reinforced Polymers Composites. In *Reference Module in Materials Science and Materials Engineering*. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-803581-8.04106-0>

Sivakumar, M., Malaisamy, R., Sajitha, C. J., Mohan, D., Mohan, V., & Rangarajan, R. (1999). Ultrafiltration application of cellulose acetate-polyurethane blend membranes. *European Polymer Journal*, 35(9), 1647–1651. [https://doi.org/10.1016/S0014-3057\(98\)00262-6](https://doi.org/10.1016/S0014-3057(98)00262-6)

Técnicas de Caracterización. (2010). Técnicas de Caracterización. Conceptos Generales. Recuperado el 8 de mayo del 2019, de <https://es.slideshare.net/raecabrera/capitulo-6-caracterizacin-de-materiales>

Thuan, B. D., Yonghui, W., Jon, C. K., & Choon, N. K. (2015). Evaluating water vapor permeance measurement techniques for highly permeable membranes.

Computers, Materials and Continua, 47(2), 89–105. Recuperado el 15 de junio del 2019, de <http://www.techscience.com/doi/10.3970/cmc.2015.047.089.pdf>

ANEXOS

**DEPARTAMENTO DE CIENCIAS DE LA ENERGÍA Y MECÁNICA CARRERA DE
INGENIERÍA PETROQUÍMICA CERTIFICACIÓN**

CERTIFICACIÓN

Se certifica que el presente trabajo de titulación fue desarrollado por el señor: **PAUL ALFONSO VELASTEGUI REYES**

En la ciudad de Latacunga, a los 15 días del mes de enero del 2020

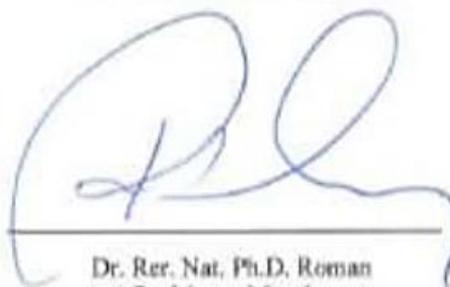


Ing. Guido M. De la Torre O.

DIRECTOR DEL PROYECTO



Aprobado por:



Dr. Rer. Nat. Ph.D. Roman
Rodríguez Maecker

DIRECTOR DE CARRERA





Dr. Darwin Albán
SECRETARIO ACADÉMICO