BENEMÉRITA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE PUEBLA

FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA

COLEGIO DE INGENIERÍA QUÍMICA

Tesis presentada para obtener el grado de:

Licenciado en Ingeniería Química

“Síntesis de membranas a base del copolímero HEMA-MMA y su evaluación en la remoción de fenol”

Presenta:

Roberto Anaya Ramírez

Director de Tesis:

Dr. José Alberto Galicia Aguilar

Asesor de Tesis:

Dr. Jenaro Leocadio Varela Caselis

Puebla, Pue Agosto del 2020

Quién hace tanta bulla y ni deja
Testar las islas que van quedando.

Un poco más de consideración
en cuanto será tarde, temprano,
y se aquilatará mejor
el guano, la simple calabrina tesórea
que brinda sin querer,
en el insular corazón,
salobre alcatraz, a cada hialóidea grupada.

Un poco más de consideración,
y el mantillo líquido, seis de la tarde
DE LOS MÁS SOBERBIOS BEMOLES.

Y la península párase
por la espalda, abozaleada, impertérrita
en la línea mortal del equilibrio.

Trilce I: César Vallejo

Agradecimientos (a modo de prólogo)

Cualquier trabajo científico propone una ardua tarea con el propósito de obtener resultados certeros, se requiere esfuerzo y sobre todo paciencia para dar la mayor veracidad a los datos que obtienen. Esto generalmente se logra a través del rigor y las disciplina aplicada a cada actividad desarrollada.

Por desgracia son habilidades que no podemos preciarnos de contar con ellas siempre, las aprendemos y peor aún, distan de ser un significado sencillo en que todos estemos de acuerdo. Por lo que muchos padecemos –sobre todo en esta profesión, y más aún los estudiantes en proceso de formación-, de la confusión metodológica que genera la lucha por tener certeza en los experimentos. De ahí que resultara valioso el apoyo del doctor Alberto Galicia, en el seguimiento del trabajo presentado.

A él no solo le agradezco su apoyo en el montaje de los experimentos y en la elaboración de esta tesis, sino también la formación social y moral que se me ofreció al participar con su equipo de trabajo en el Laboratorio de membranas y materiales poliméricos, en especial, a ellos les debo su enorme apoyo, no solamente en la elaboración de este trabajo sino también por la ayuda brindada en tiempos díficiles y ante todo la amistad que fueron capaces de brindarme.

Asimismo, agradezco a mi co asesor el doctor Jenaro Varela y a mis revisores, el maestro Jorge Ortega y doctor Nemesio Villa, el tiempo dedicado a la corrección de esta tesis además de la clarificación de ciertos términos, presentes en el escrito.

Cabe mencionar aquellos, a quiénes con su apoyo indirecto pude entregar este escrito, a la maestra Mayte Juárez Meneses, por su tiempo extra en las mediciones de mis pruebas de espectroscopia, al laboratorio de química general y orgánica por su ayuda brindada durante algunos experimentos. Incluyo también a Dania Cecilia Galaviz por su apoyo en la entrega final de la tesis.

Por último me resta agradecer a todos aquellos que confiaron en mí, y en mi capacidad de culminar este trabajo, a ellos espero corresponderles con las líneas de este texto.

Dedicatoria:

A mis padres, hermanos, abuelas y familiares que apoyaron esta empresa, a la maestra Angélica Romero Carbente por su confianza.

Contenido

Introducción 3
Resumen 5
Planteamiento del Problema 6
Justificación 7
Objetivo general 8
Objetivos específicos 8
Hipótesis 8
Capítulo I 9
Marco teórico 9
Proceso de separación por membrana 11
Tipos de separaciones por membrana 13
Mecanismo de Transporte 13
Membranas de transporte en fase líquida 15
Métodos de fabricación de membranas de transporte líquido 16
Caracterización de membranas 18
Factor de Hinchamiento 18
Espectroscopia de Infrarrojo mediante reflexión total atenuada por Transformada de Fourier 19
Calorimetría Diferencial de Barrido 19
Análisis Termo gravimétrico 20
Permeabilidad 21
Adsorción 21
Cinética de adsorción 21
El monómero de 2-hidroxietil metacrilato (HEMA) 22
Propiedades Térmicas 24
Antecedentes de su uso en membranas 25
Modificaciones realizadas al material 26
Método de síntesis 26
Fenol 27
Métodos de remoción del Fenol 29

Antecedentes 30
Capítulo II Metodología 34
Reactivos 35
Síntesis 36
Formación de membranas planas 37
Determinación del espesor 37
Análisis FTIR – ATR 38
Determinación del factor de hinchamiento 38
Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) 38
Adsorción 39
Permeación 39
Capítulo III Resultados 41
Análisis Termogravimétrico (TGA) 44
Análisis Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) 45
Análisis FTIR 47
Espectro FTIR membranas permeadas 49
Cinética de adsorción de las membranas sintetizadas 51
Permeabilidad en un sistema por lotes 54
Conclusiones 58
Bibliografía 59

Introducción

La capacidad de cambio en la materia existente dentro del universo, es una característica determinante de los objetos involucrados en él; llegando incluso a ser la única forma en que podemos conocer algo acerca del entorno que nos rodea; el éxito del ser humano ha sido explotar esta cualidad para sobrevivir a las adversidades que conlleva la complejidad de este principio rector de la existencia.

No obstante, en los últimos años su supervivencia se encuentra amenazada por el desfase que tienen sus procesos de transformación con los ciclos naturales de los que inexorablemente forma parte. Este desfase es causado sobre todo por un enfoque de producción basado en principios estáticos, lo que ha devenido en un proceso de deterioro y desgaste de los recursos naturales.

Uno de los signos de este problema, es el desequilibrio que existe en las interacciones entre los diversos elementos químicos de la naturaleza, cuando está ya afecta al ambiente en el que se desarrolla el ser humano, se le llama contaminación y su control es de vital importancia para la continuidad del desarrollo de la sociedad actual.

Por tal motivo, es necesario encontrar medios eficaces y económicos, que sean capaces de controlar este problema; como se abordará en la primera parte, los procesos de separación por membrana son la herramienta idónea para el tipo de contaminación más grave: la de residuos peligrosos y diluidos.

La ventaja que representa este proceso, es el enfoque de interacción soluto-barrera, que se logra a partir de materiales con características únicas que maximizan la remoción de especies químicas diluidas específicas. En esta tesis se aborda el caso

del fenol, un contaminante catalogado entre los más peligrosos para los seres vivos, con el objetivo de proponer una solución –mediante un material- que resuelva el problema de su retención.

Es importante señalar que la selección de un material afín al soluto que se desee remover solo es el primer paso para la caracterización del proceso en particular, es necesario evaluar las propiedades de la membrana para determinar el grado de remoción del contaminante; en la segunda parte de la tesis, se presentan las propiedades evaluadas y los métodos de determinación de las mismas.

El análisis de los resultados obtenidos, en función de las características del material y las interacciones con el medio acuoso del contaminante se realiza en la última parte del trabajo; las conclusiones que se desprendan, del uso del material polimérico compuesto de los monómeros 2-hidroximetil metacrilato y metil-metacrilato para la remoción de fenol, serán el resultado final del presente trabajo.

Resumen

En este trabajo, se realizó la copolimerización de los mónomeros 2-hidroxietil metacrilato (HEMA) y metil-metacrilato (MMA) en diferentes relaciones molares, manteniendo una proporción mayor del HEMA en todos los casos. El procedimiento de polimerización fue por radicales libres. Con el polímero sintetizado se formaron una serie de membranas planas por el método de evaporación del disolvente

El material obtenido fue caracterizado mediante el factor de hinchamiento, FTIR, DSC y TGA. Se realizaron pruebas de permeabilidad y adsorción con soluciones de concentración inicial de fenol de 500 ppm.

Del análisis de los resultados, se determinó la tendencia a mejorar la permeabilidad del material a base de HEMA, con la adición de pequeñas cantidades de MMA durante la etapa de polimerización, esto conlleva a reducir la adsorción del fenol en la superficie de la membrana y favorece el desempeño del material a largo plazo.

Planteamiento del Problema

Desde los albores de la civilización, la calidad del agua ha sido un factor determinante para el desarrollo de la vida humana y la conservación del ambiente, sin embargo a lo largo de los siglos y conforme la ciencia y la tecnología avanzaron, dicha calidad fue comprometida por la contaminación cada vez más intensiva de las fuentes de agua, al grado de poner en grave riesgo no solo al ser humano sino todas las formas de vida que dependen de su consumo.

Este problema motivó el desarrollo de disciplinas modernas que fueran capaces de encontrar la mejor forma de solucionar el problema cada vez más apremiante. Una de las áreas involucradas fueron los procesos de separación por membrana, debido a que su mecanismo facilita la retención de compuestos diluidos, siendo el caso de la mayoría de los contaminantes más peligrosos.

La retención de dichos compuestos, presenta diversos problemas, en el caso del fenol, uno de los 11 contaminantes más peligrosos, es su limitada afinidad con membranas hidrófilas. Siendo estas la alternativa más viable para el tratamiento del agua residual, es necesario superar las barreras que limitan su uso, en especial el desgaste del material y el cambio de sus propiedades por adsorción de otras especies orgánicas.

Esto podría mejorarse por medio de la modificación de la estructura del material. En el caso de materiales poliméricos, la copolimerización con un monómero hidrófobo es una alternativa para suplir estas características y mejorar el proceso de separación en otros aspectos como el grado de hinchamiento y la permeabilidad del material.

Justificación

Los procesos químicos requieren aprovechar al máximo los recursos con los que cuentan, siendo uno de los principales, el agua, dada la creciente carencia que se tiene de este recurso para el consumo humano y el resto de los seres vivos.

Por esta razón, es vital controlar las sustancias liberadas dentro de ella, para evitar catástrofes ambientales, en las que las no solo las vidas de los consumidores directos estarían en riesgo, sino todas las cadenas de consumo global existentes. Considerando que proporciones muy pequeñas de sustancias como el fenol, son suficientes para acabar con la vida de un ser vivo.

Bajo este preámbulo, los procesos que se ocupen de aminorar estos efectos, también deben minimizar su impacto en el ambiente en que se encuentran. Por esta razón, se requiere el uso de materiales afines a las condiciones imperantes, a su vez que su uso sea eficiente por largo tiempo, de tal forma que no sea necesario producir una cantidad de material, superior a lo que las condiciones ambientales puedan soportar.

En el proceso de separación por membranas, esta necesidad es aún más apremiante, siendo una de las alternativas potenciales para dar ese giro sustentable que requieren los procesos industriales. No obstante el desarrollo de los materiales de este proceso ha sido insuficiente para superar las limitaciones existentes, en especial aquellas relacionadas con el desgaste y la contaminación con otras sustancias, lo cual hace poco viable su uso intensivo.

En afán de lograr la remoción de compuestos peligrosos de fuentes acuosas por medio de materiales adecuados, es necesario el estudio de nuevos materiales capaces de conciliar las características fluctuantes de los efluentes a limpiar con la eficiencia y durabilidad de los mismos materiales.

Objetivo general

Determinar las condiciones experimentales de preparación de membranas a base de 2-hidroxietil metacrilato (HEMA) y metil metacrilato (MMA) a diferentes relaciones molares, y evaluar su desempeño en la remoción de fenol de medios acuosos.

Objetivos específicos

1. Establecer los criterios de síntesis del polímero a base de HEMA-MMA, en diferentes proporciones molares.
2. Formar membranas planas con el polímero sintetizado.
3. Identificar las características del polímero formado.
4. Determinar la permeabilidad de las membranas en un sistema por lotes de fenol en agua.
5. Determinar la composición química del polímero (HEMA-MMA) que logre la mayor separación del fenol en agua.

Hipótesis

La relación molar entre los monómeros que conforman la membrana HEMA-MMA, determina la capacidad de separación, debido a la modificación de la relación entre los componentes hidrófilo – hidrófobo en la membrana.

Capítulo I

Marco teórico

En términos del diccionario de la real academia española la palabra membrana tiene su origen en la derivación del latín -membrāna- que a su vez proviene de la raíz latina *membrum* (miembro, extremidad, parte del cuerpo, víscera), por tanto se refiere a la piel delgada que recubre un miembro o extremidad. Con lo que es posible remontar sus raíces en la edad antigua, cuando los seres humanos aprendieron a diferenciar la capacidad de ciertas pieles animales, incluida la suya para retener ciertos fluidos, principalmente alimentos.

Desde las primeras civilizaciones humanas se desarrollaron procesos de separación y purificación de líquidos, basados en los principios de filtración, y en algunos casos, se utilizaron vísceras e intestinos animales como medio de retención de ciertos fluidos como el vino. (Solís, et. al, 2016).

Se cree que alrededor del siglo XVIII, el descubrimiento del fenómeno de la osmosis por parte de Jean Antoine Nollet relacionado con la semipermeabilidad del tejido de la vejiga de cerdo fue el preámbulo de la historia moderna de las membranas (Böddeker, 2008) , que permanecieron como una técnica de laboratorio alrededor de siglo y medio, hasta que las necesidades de fuentes acuosas en la segunda guerra mundial y una mejor comprensión del comportamiento termodinámico de las soluciones (producto del trabajo de Gibbs) aceleraron la investigación. Es importante destacar su papel en el desarrollo de la moderna ciencia de la química, presente sobre todo en los modelos de transporte de Fick,- lo que llevo a la derivación de sus leyes de transferencia de masa-, y en el modelo de difusión de gases de Graham. (Solís, et. al, 2016).

El desarrollo industrial del proceso de separación por membrana es muy reciente. Hasta la década de los sesentas, era solo un área de estudio dentro de la ciencia de los materiales, dedicada exclusivamente al trabajo de laboratorio, y algunas aplicaciones industriales muy especializadas. Por lo tanto, no fue relevante como operación unitaria en los procesos de separación utilizados en los procesos químicos. Lo anterior debido a cuatro problemas fundamentales: era un proceso lento; demasiado variable y por lo tanto no era confiable; selectividad baja y bastante

costoso. A lo largo de los siguientes cincuenta años, estas limitaciones fueron superadas con el desarrollo de nuevos materiales, llegando a un modesto mercado valuado en 20 millones de dólares en el año 2012. (Baker, 2012)

A pesar de su diversificación, su mayor importancia reside en los procesos de tratamientos de flujos acuosos, en especial los efluentes residuales de empresas y fábricas. Sobre todo en la retención de componentes tóxicos y el proceso de desalinización del agua.

Proceso de separación por membrana

Los procesos de separación se basan en los principios de transferencia de masa, consistentes en la difusión de una sustancia por medio de un gradiente, este último se define como la diferencia física de propiedades como la temperatura, la presión o la concentración de una sustancia en un fluido entre dos espacios contiguos. (Audesirk, 2010)

Todo gradiente es un proceso de no-equilibrio, por tanto requiere energía o una barrera eficaz que mantenga la diferencia de propiedades; sin intervención externa, este fenómeno puede ocurrir por el potencial térmico de las sustancias involucradas, el cual se puede acelerar conforme la temperatura del sistema aumenta, no obstante, tiende a disolverse conforme este último se homogeniza. De ahí que buena parte de las operaciones unitarias de separación estén basadas en esta condición. Asimismo es posible entrever las limitaciones que esto representa, sobre todo en la actualidad cuando la necesidad de reducir el consumo de energía es apremiante.

La separación por membrana es un proceso que puede ser capaz de mantener de forma continua el gradiente de concentración de tal forma que permita la separación, esto es especialmente útil en el caso de sustancias diluidas. Es evidente que el éxito del proceso depende del proceso de difusión del soluto a través de los espacios

libres de la barrera interpuesta. La medición de esta propiedad es conocida como permeabilidad del material utilizado como barrera. (K. Purkhait y Singh, 2018)

Como todos los procesos de separación, este fenómeno puede lograrse por medio de la aplicación de una fuerza motriz apropiada, por tratarse de fluidos generalmente es una combinación de transferencia de momentum y masa. Al existir diversos mecanismos por los que esto puede realizarse, es posible clasificar las membranas en función de estos. De esta manera, se consideran porosas aquellas que separan la alimentación del permeado en función del tamaño de sus poros; los cuales se clasifican de acuerdo con la IUPAC en materiales con poros de 2 nm o menos son microporosos, de 2 a 50 nm mesoporosos y mayor a 50 nm se considera macroporosos. Durante su operación, el solvente pasa sin dificultades, excluyendo únicamente las partículas disueltas en un rango general de1-1300 kDa[1]. A pesar de que la transferencia de masa depende del tamaño de los poros, no es inherente a las características del material usado, ya que dependiendo del comportamiento que tenga con el soluto que se desee remover, será posible su retención. Como en la mayoría de los casos es un proceso de flujo continuo, es deseable que los solutos a remover puedan agruparse para evitar el posible paso de alguna de sus moléculas disueltas sobre la membrana. Algunos investigadores proponen el uso de polielectrolitos o poliquelatogenos en la corriente de alimentación (Huang y Feng, 2019). Pero dado que este medio aumenta los costos del proceso aunado al incremento de las resistencias hidráulicas (fenómeno conocido como polarización de la concentración), es necesario que el material utilizado sea capaz de regular las interacciones de la solución penetrante con los poros.

En el caso de las membranas no-porosas, -el segundo caso-, la separación se logra por medio de la sorción de la solución dentro de la membrana, en donde se espera el soluto quede retenido por la diferencia de difusividad con respecto al disolvente dentro de la membrana. Para el correcto funcionamiento del proceso es importante regular los sitios de sorción y el proceso de desorción del solvente, con el fin de

[1] Unidad (Kilo Dalton)

evitar una posible saturación de la membrana y por ende su desgaste. Uno de los parámetros que permite comprender este fenómeno es el factor de hinchamiento del que se hablará más adelante.

Tipos de separaciones por membrana

Como se mencionó anteriormente, en la tecnología de separación con membrana, las características de la membrana definen las condiciones de operación del proceso. En efecto, el tipo de membrana define tanto la fase en que se esté llevando la separación como el tipo de fuerza motriz. En el caso de los sistemas de permeación en fase líquida se distinguen los siguientes tipos: los procesos que utilizan la presión como fuerza motriz, basados en el tamaño del poro de la membrana, a esta clasificación pertenece la microfiltración, la ultrafiltración, nanofiltración y osmosis inversa. El otro tipo de fuerza motriz que se puede presentar es el gradiente de concentración, cuyo ejemplo más representativo es la diálisis. Los dos tipos de clasificación se basan en la diferencia del potencial químico de la membrana. Solamente varían, en caso del primero, en que la presión modifica el potencial químico de la fase de alimentación. Mientras que en la segunda, se mantiene constante el potencial químico en la alimentación, esperando que éste varíe en fase del permeado. (K. Purkait y Singh, 2018)

Mecanismo de Transporte

El modelo fundamental que describe el proceso de transporte de masa a través de la membrana, independientemente de la fuerza motriz que se utilice, desde el punto de vista termodinámico es el indicado en la Ecuación 1: (Baker, 2012)

$$J = -L\frac{d\mu_i}{dx} \qquad \text{Ecuación 1}$$

Donde *J* es el flux de la membrana, *L* una constante de proporcionalidad, y μ el potencial químico del soluto Este determina el tipo de transporte a través de la membrana, y puede ser de tres tipos: pasivo, activo y facilitado. El primero de ellos consiste en una dependencia total de la fuerza motriz, sin necesidad de energía; por lo tanto, va de una región de mayor potencial a una de menor potencial. Caso contrario del segundo, que requiere una fuente de energía para llevar a cabo el proceso, y lleva el proceso de una zona de menor potencial a una mayor, mientras que el último se lleva a cabo con ayuda de un mediador.

En el caso de un sistema por lotes, con una membrana densa, no porosa, el proceso de transporte se da en dos pasos: primero el soluto se adsorbe o disuelve en la membrana y migra a través de la misma mediante un proceso difusivo. Se espera que dicho proceso sea lo bastante lento para asegurar únicamente el paso del soluto deseado al otro lado de la membrana. Por otra parte, el componente de mayor tamaño cinético no logra atravesar la estructura de la membrana formando un retenido en la zona de alimentación. Asumiendo que el fenómeno descrito sigue la ley de Fick, el flux se puede describir tal como aparece en la Ecuación 2 (Baker, 2012):

$$J = \frac{DC}{h} \qquad \text{Ecuación 2}$$

Donde *D* es el coeficiente de difusión, *C* la fuerza motriz y *h* el espesor de la membrana. Al no contar con ninguna fuerza externa que obligue al fluido a atravesar la membrana, la fuerza motriz es la diferencia de concentraciones. Como se puede apreciar el espesor de la membrana es inversamente proporcional al flux. Esto indica que se requieren espesores especialmente pequeños para lograr valores altos de flux. No obstante la difusión dentro de la membrana es un proceso complejo, por lo que se recurre a un modelo que la relacione con otras variables

tales como la permeabilidad *P* y la solubilidad *S*, como queda indicado en la Ecuación 3. (Böddeker, 2008)

$$P = DS \qquad \text{Ecuación 3}$$

Estudios anteriores refrendan el modelo de transporte de Fick (Brazel & Peppas, 1998). No obstante, dadas las dificultades para determinar el coeficiente de difusión experimentalmente, es preferible utilizar el modelo de la Ecuación 4 para el cálculo del flux. (K. Purkait & Singh, 2018)

$$J = \frac{1}{A}\frac{dQ}{dt} \qquad \text{Ecuación 4}$$

Donde *J* es el flux (L m^{-2} h^{-1}), *Q* es el volumen del permeado, *t* el tiempo (h), y *A* el área (m^2).

Membranas de transporte en fase líquida

Se ha hecho mención que el criterio de eficiencia de una membrana es su selectividad. Ésta depende de diversos factores, siendo los principales la naturaleza química de la membrana, el tamaño molecular al interior de la misma, y la forma de la molécula del soluto penetrante, así como la composición de la alimentación y las características fisicoquímicas del material. (Vayyaprontavida Kaliyathan y Sabu, 2018)

En función de sus características materiales las membranas se pueden clasificar en dos grandes grupos: cerámicas y poliméricas. Si bien, en términos de eficiencia y durabilidad las primeras tienen mejor desempeño; los costos de construcción del módulo a base de este material pueden elevarse hasta 18 veces más sobre los materiales poliméricos.

En el caso de las membranas poliméricas, la modificación de su estructura se hace necesaria para superar las dificultades que tiene el transporte del fluido. El principal problema a resolver es su baja resistencia a sustancias abrasivas que reducen su periodo de vida útil.

El principio de separación de los solutos mediante una membrana es la diferencia de tamaño molecular. No obstante, en años recientes se ha mostrado un creciente interés por el mecanismo de adsorción en la superficie y difusión a través de la membrana, como un medio para mejorar la eficiencia del sistema de separación. Esto es, la composición de la membrana también es un factor importante en el proceso de separación. Así, con objeto de retener compuestos muy pequeños, o difíciles de manipular, como son los iones de algunos metales, sales y algunas sustancias orgánicas (Huang y Feng, 2019), se ha desarrollado membranas con diferentes grupos funcionales. Si bien, la comprensión de dicho proceso de separación aún es muy incipiente, los resultados obtenidos en investigaciones a nivel laboratorio sugieren que, el principio de separación tiene como partida los grupos funcionales del polímero, siendo estos sitios de atracción de dichas moléculas, mediante diversos mecanismos, los más conocidos son enlaces por puentes de hidrógeno y fuerzas electrostáticas.

Por tal motivo, en la selección del tipo de material de la membrana es crucial tener en cuenta las características del polímero que se esté usando, en este caso son los grupos funcionales de los monómeros los que van a determinar la interacción tanto del soluto que se desee retener como del disolvente a pasar. En la literatura este tipo de interacciones se le conoce como la parte responsiva del polímero (Sadegh, 2016).

Métodos de fabricación de membranas de transporte líquido

Todas las características nombradas con anterioridad son adquiridas durante el proceso de fabricación de las membranas. En esta etapa es donde se define la

porosidad y estructura deseada (simétrica, asimétrica, compuesta). En el proceso de síntesis de nuevas membranas, existen tres criterios fundamentales a tomarse en cuenta. (Uragami, 2017)

1. El desarrollo de una estructura que mejore las propiedades de separación.
2. La facilidad de las condiciones de síntesis.
3. Estabilidad del material en las condiciones de operación (Temperatura, pH y presión).

En la mayor parte de los casos, la estructura del material a utilizar define el proceso de fabricación. En el caso de las membranas simétricas los más importantes son el estiramiento de la película extruida, la solidificación o la evaporación de la solución polimérica, y el grabado del material. En el caso de las membranas asimétricas se tiene la inversión de fase y la sinterización (Vayyaprontavida Kaliyathan y Sabu, 2018). Un esquema de las estructuras más usadas se presenta en la Figura 1.

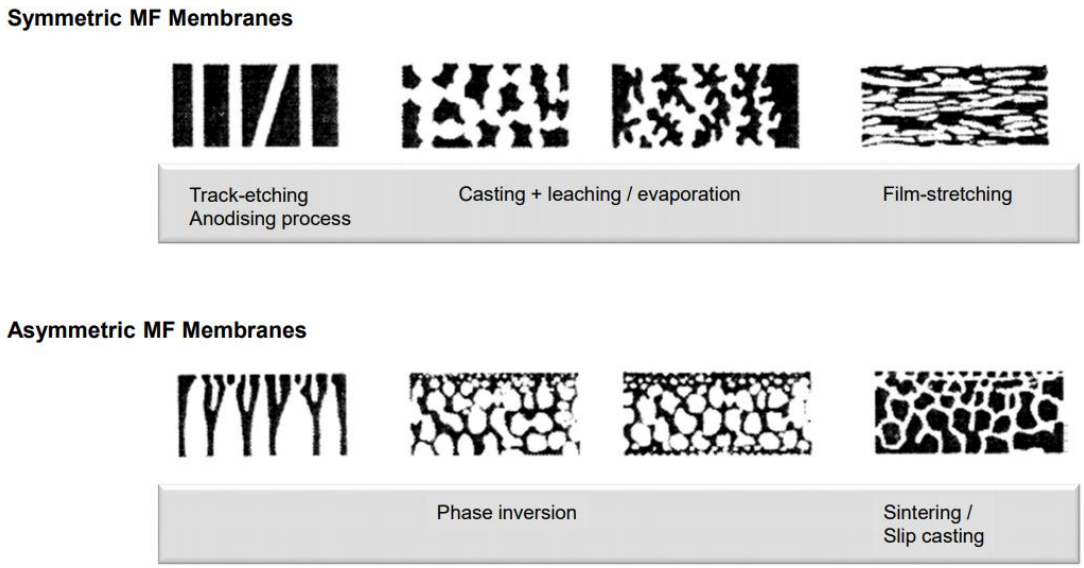


Figura 1.- K. Scott, (1999), Tipos de membranas en función de su estructura y proceso de síntesis.

La inversión de fase, es la más utilizada, por la relativa facilidad del procedimiento. Consiste en una transición controlada del estado líquido de la solución a la fase sólida. Una de las dos fases que se separan se solidifica siendo esta la matriz de la membrana. El método se puede llevar a cabo mediante precipitación de la fase vapor, precipitación térmica, precipitación por inversión, y la precipitación por evaporación del solvente. Este último es el más simple, ya que únicamente requiere la evaporación en una atmosfera controlada.

Caracterización de membranas

Con lo revisado hasta ahora, es posible resumir las características deseadas de las membranas, en una serie de propiedades medibles que faciliten el análisis del comportamiento del material en relación con las condiciones de operación, en las que se busca su utilidad. Para efectos del trabajo desarrollado, se presentan algunas de estas.

Factor de Hinchamiento

Cuando un polímero se pone en contacto con un agente penetrante, como lo son las soluciones acuosas, puede tener diversos efectos sobre este. En caso de ser un material sin reticular y rígido, la difusión resulta lenta, y puede disolver las estructuras poliméricas.

En caso de un material reticulado se espera que ocurra la retención de una fracción del fluido. Por tal razón, el factor de hinchamiento relaciona el grado de estiramiento de las cadenas poliméricas y la resistencia de las mismas, frente a un disolvente penetrante, comúnmente agua. El factor de hinchamiento se puede calcular mediante la Ecuación 5:

$$Hinchamiento = \frac{masa\ de\ agua\ absorbida}{masa\ de\ membrana\ seca} \qquad \text{Ecuación 5}$$

Espectroscopia de Infrarrojo mediante reflexión total atenuada por Transformada de Fourier

Es una técnica de caracterización de sustancias químicas con transiciones de energía bajas (características de los enlaces covalentes). A través de la absorción de la luz infrarroja por parte de la muestra, se pueden identificar los grupos funcionales de una muestra. Es importante resaltar que el espectro de absorción, es exclusivo de la misma. (Lampan et. al, 2012)

Dicho espectro puede analizarse través de las curvas de absorciones registradas, correspondientes a los movimientos de torsión, estiramiento, balanceo, tijereteo o aleteo de los enlaces que forman los grupos funcionales de la sustancia.

Diversos factores influyen en el grado de intensidad y longitud de las curvas emitidas. Los más generales son el espacio libre que tienen los enlaces para moverse, -condicionado por la electronegatividad de los átomos, como la fuerza de las transiciones electrónicas en la sustancia, -en el caso de los enlaces dobles pi, la intensidad aumenta y la longitud disminuye-. (Lampan et. al, 2012)

Calorimetría Diferencial de Barrido

La calorimetría diferencial del barrido (DSC), es una técnica de caracterización térmica de los materiales. Consiste en la medición de la diferencia de flujo de calor de una sustancia en relación a una muestra de referencia, cuando es sujeto de un programa de temperatura controlada.(Menczel, et. al, 2009) . En esta técnica se usan dos cápsulas donde se encuentran las muestras, las cuales se calientan simultáneamente, el sistema de control comprueba que ambas cápsulas estén a la misma temperatura y si detecta alguna diferencia los calefactores individuales corregirán esta desviación para igualar las temperaturas, con la finalidad de registrar la cantidad de calor involucrado en un evento térmico. Esto permite identificar

eventos térmicos como la Temperatura de transición vítrea (Tg), el punto de fusión o la cristalización (Flores Sánchez, 2018).

En el caso de las membranas poliméricas sirve para obtener la temperatura de transición vítrea (Tg). Esta última nos indica la temperatura a la que las cadenas poliméricas ceden ante el flujo de calor recibido, así como el comportamiento del material de un cristalino rígido a un amorfo elástico.

Análisis Termo gravimétrico

Es una técnica experimental, en la cual la masa de una muestra es medida como una función de la temperatura o como una función del tiempo en caso de experimentos isotérmicos (Wagner, 2017). Estos cambios ocurren por diversos fenómenos térmicos, lo que genera transiciones o picos dentro de la curva generada por el análisis. Los más comunes suelen ser la evaporación de componentes volátiles, la descomposición oxidativa de las sustancias orgánicas bajo una corriente de aire u oxígeno, la descomposición térmica en una atmósfera inerte, o reacciones químicas.

En el caso de polímeros, se presenta una pérdida de masa antes de su degradación; en un intervalo que va de temperatura ambiente a 300°C. Este se atribuye a la eliminación de componentes volátiles. Mientras que en el intervalo de 200 a 800 °C, las pérdidas de masa se atribuyen a los productos de degradación por el rompimiento de las cadenas poliméricas. En algunos casos aún es posible observar el punto de fusión de los mismos.

El análisis no puede indicar la naturaleza del material perdido, a menos que se acople un instrumento para el mismo como el FTIR. En términos generales, la degradación del polímero es un proceso de radicales libres iniciado por la disociación de los enlaces a la temperatura de la pirolisis. No obstante, las variaciones de cada polímero pueden advertirse por el camino específico de degradación de cada uno, determinado por la fuerza de los enlaces y la estructura

del mismo. Los mecanismos mencionados pueden agruparse en tres: escisión aleatoria, apertura del monómero y eliminación de los grupos laterales. (Prime, et. al, 2009)

Permeabilidad

En términos generales, es la capacidad de un material de poder ser atravesado por un fluido sin afectar su estructura interna. En el caso de membranas esta es proporcional a la porosidad del material, y está directamente relacionada con el flux. (K. Purkait y Singh, 2018) El procedimiento más simple de su medición es la diferencia de concentración con respecto al tiempo.

Adsorción

Se refiere al fenómeno de la concentración de las especies químicas denominadas adsorbatos, sobre la superficie de un material, denominada adsorbente (Thien, 2019). Es reconocida como una operación unitaria de separación, aunque esto no excluye su utilidad en el estudio del proceso de separación por membrana, al brindar información sobre el comportamiento del material utilizado en el mismo.

Por la intensidad de los enlaces, la adsorción se cataloga como fisisorción cuando la interacción entre adsorbato y adsorbente es de baja energía, o quimisorción en caso de las interacciones de alta energía. En el caso de solutos pequeños o tóxicos, la quimisorción es una forma de retención útil que disminuye el riesgo del paso del soluto indeseado a través de la membrana, pero puede llegar a excluir la regeneración del material.

Cinética de adsorción

Modelo Cinético de primer orden

La ecuación de pseudo-primer orden (PPO) de Lagergren se expresa por medio de la Ecuación 6:

$$ln(q_e - q) = ln\left(q_1^{calc}\right) - k_1 t \qquad \text{Ecuación 6}$$

Donde q_e y q son la cantidad de adsorbato sobre adsorbente en equilibrio y en el tiempo t, respectivamente, expresadas en (mg g^{-1}), k_1 es la constante de adsorción del modelo de PPO (L min^{-1}). La pendiente de la gráfica ln (q_e-q) en función del tiempo permite calcular los parámetros de la ecuación.

Modelo Cinético de pseudo segundo orden

La ecuación del modelo de pseudo-segundo orden (PSO) de McKay se expresa de acuerdo a la Ecuación 7:

$$\frac{t}{q} = \frac{1}{k_2 q_2^{calc}} + \frac{1}{q_2^{calc}} t \qquad \text{Ecuación 7}$$

Donde k_2 es la constante de adsorción del modelo de PSO (g mg^{-1} min^{-1}), q_2 es la capacidad de adsorción calculada con el modelo.

El monómero de 2-hidroxietil metacrilato (HEMA)

El poli 2-hidroxietil-metacrilato es un polímero caracterizado por su naturaleza hidrofílica y adhesiva, esto se debe a la presencia del grupo hidroxilo. Fue el primer hidrogel sintetizado y aún es el más utilizado dentro de este grupo. Los materiales formados con este material, son apreciados por su resistencia a altas temperaturas

e hidrólisis alcalina, y sobre todo por su baja reactividad conferida por el grupo carboxilo de éster que contiene. (Begum, et. al, 2017)

En la actualidad se utiliza mayormente en la producción de lentes de contacto y en el sector de la medicina, algunos de sus aplicaciones son la ingeniería de órganos biohíbridos artificiales, y como sistema regulador de fármacos. Es apreciado por su afinidad con tejidos biológicos, su alta permeabilidad al oxígeno y sobre todo por la facilidad de transporte de soluciones acuosas en manera controlada (Tufani y Gozde Ozaydin, 2015).

Por el tipo de comportamiento reportado, este material resulta útil en el área de investigación de las membranas para el diseño de sensores, membranas de tamaño y carga selectiva, y membranas de autolimpieza (Darvishmanesh, et. al, 2015).

Los hidrogeles como el pHEMA se caracterizan por absorber grandes cantidades de agua llegando a absorber entre un 40 y 60 % de su peso en seco, las características del agua sorbida en este proceso se pueden resumir en los siguientes puntos (Tighe y Mann, 2016).

1. Se convierte en un medio de transporte de los solutos disueltos.
2. Forma una barrera de energía en la superficie del polímero, limitando el contacto entre el material y el agente penetrante.

Los factores que determinan el grado de absorción de agua, son la naturaleza del monómero, la temperatura, el pH y las condiciones de flujo, principalmente. Es importante advertir que los equilibrios de sorción pueden no ser constantes debido a la formación de diversas microestructuras durante la polimerización (Brazel y Wu, 2008).

Es importante tomar en cuenta las condiciones de afinidad del agua con el hidrogel, ya que diversos estudios sugieren que una parte de esta queda enlazada por enlaces de puente de hidrógeno con el polímero, mientras otra parte capaz de transportarse en el polímero (Sadegh, et. al, 2015).

Del estudio sobre incremento o la reducción de la cantidad de agua sorbida en comparación con otros monómeros tales como el 2-hidroxietil acrilato (HEA), 2-hidroxipropil metacrilato (HPA), se desprende que la sorción del agua por enlaces tipo de puente de hidrógeno puede limitarse añadiendo grupos funcionales hidrófobos, o que actúen como impedimento estérico, como por ejemplo el grupo metileno (-CH_2-), que cumple con ambos roles. Este principio ha sido utilizado ampliamente en los sistemas de copolímeros de hidrogel. (Tighe y Mann, 2016)

En el área de investigación de membranas poliméricas, uno de los aspectos más relevantes con este tipo de materiales es la movilidad de las cadenas poliméricas en el proceso de permeación. Esta característica modifica la difusión de las moléculas del penetrante y mejora la retención del soluto deseado. Este tipo de comportamiento se le conoce como la capacidad responsiva del material. Los solutos que se difunden a través de los intersticios de las cadenas poliméricas, quedan retenidos en los sitios de sorción del material, por lo que la difusión de la solución disminuye progresivamente debido al bloqueo de la membrana.

De este modo, es posible entrever que el problema principal en la operación del sistema de membrana es la reducción de los sitios de sorción, que dificulta la difusión del solvente, por la competencia de dichos sitios con el soluto. Así, es importante incrementar la cantidad de sitios activos en la formulación de la membrana. (Liu, et. al, 2016).

Propiedades Térmicas

El polímero formado a partir de HEMA, es un polímero amorfo con una temperatura de transición vítrea (Tg) de 87°C. Dependiendo de las condiciones de síntesis, esta puede variar y lo podemos atribuir a los cambios de la miscibilidad de los comonómeros durante su síntesis y las interacciones que tienen los enlaces de hidrógeno en las cadenas. (Andrade, et. al, 2007)

En base a diversos estudios se han catalogado algunos monómeros en función del grado de flexibilidad que le brindan las cadenas poliméricas. El poli butil metacrilato (PBA), los amino metacrilatos y los hidroximetacrilatos han sido llamados flexibilizadores por su tendencia a reducir la Tg de HEMA, otorgándole mayor movilidad a las cadenas poliméricas (Fernández, et. al, 2000).

Otros, como es el caso de metil metacrilato (MMA), se conocen como monómeros reforzadores porque otorgan mayor rigidez al material formado. Las razones que se han atribuido a este comportamiento tienen que ver con el sustituyente alquil, $-CH_3$ presente en el monómero de MMA, que disminuye el espacio libre entre las cadenas. (Ray y Ray, 2006)

Por otra parte, el mayor grado de descomposición se presenta en dos fases, la primera a 311°C y la segunda a 426°C. La temperatura de descomposición (T_d) se reporta en 251°C, cuyos valores aumentan considerablemente cuando se añaden otros monómeros en la matriz de HEMA (Chang, et.al, 2012).

Antecedentes de su uso en membranas

Al ser un material afín a los tejidos biológicos, se han hecho pruebas de permeabilidad de compuestos como la glucosa y proteínas. De igual manera, se reportan aplicaciones para formar sensores de análisis ópticos.

Las aplicaciones de las membranas de HEMA se deben al tamaño de las redes poliméricas formadas que son capaces de realizar la retención de moléculas por su tamaño (Kermis, Rao, y Barbari, 2003), y el grado de hinchamiento. En el caso de compuestos hidrófilos como la glucosa, se ha reportado que su permeabilidad depende linealmente del grado de reticulación, debido a que sigue un mecanismo de difusión de poro del agua retenido en las fracciones vacías del material. Cabe mencionar que si bien el tamaño de las mallas poliméricas puede manipularse mediante la adición de un agente reticulante como el etilén glicol dimetacrilato (EDGMA), el monómero de HEMA por sí mismo es capaz de formar dichas

estructuras en un menor grado. Otros trabajos (Brazel y Peppas, 1999) han demostrado que el polímero de HEMA favorece el transporte de sustancias hidrófilas de bajo peso molecular, como la teofilina, el oxprenonol, y buflomedil. Mientras que en el caso de sustancias hidrófobas como la vitamina B12 y el FITC-dextran 4400 son retenidas.

Modificaciones realizadas al material

Algunas de las desventajas que tiene este polímero, al igual que el resto de los hidrogeles, es su baja resistencia mecánica y fácil contaminación con otras sustancias orgánicas, siendo la mayor limitante para su uso extensivo en el área de membranas (Tighe y Mann, 2016). Ante ello, se han desarrollado procedimientos que aminoran estas dificultades, como el uso de comonómeros, o de un agente reticulante, o introduciendo redes de polímero inter penetrante (IPN), o sintetizando nano-compositos de hidrogeles, principalmente.

Las modificaciones al monómero para mejorar el transporte de éstas fue la incorporación de comonómeros iónicos o hidrofóbicos; que suelen actuar como puntos de unión para moléculas protonizables o hidrofóbicas. En el caso de los comonomeros iónicos, se ha usado el cloruro de metaacrilamida propiltrimetil amonio (MAPTAC), y el fosfato de 2-metacriloxietil para el manejo del azuleno y nafozolina. El ácido acrílico se ha reportado para mejorar la afinidad del HEMA por las moléculas de insulina, oxprenonol o timomol. No obstante estos monómeros suelen ser inestables en agua.

Método de síntesis

Al contar con un enlace vinílico, es posible polimerizar el monómero de HEMA mediante polimerización por radicales libres. Esta consiste en la formación de radicales altamente reactivos mediante el uso de un iniciador de la polimerización. “Cuando se generan radicales libres en presencia de un monómero vinílico, el radical se adiciona al doble enlace con la producción de otro radical, […] la

regeneración del radical es característica de las reacciones en cadena" (Billmeyer, 1975). En la propagación de las cadenas poliméricas, los monómeros activos son capaces de adicionar más monómeros de forma sucesiva a la cadena. La terminación puede ser por combinación o por proporción.

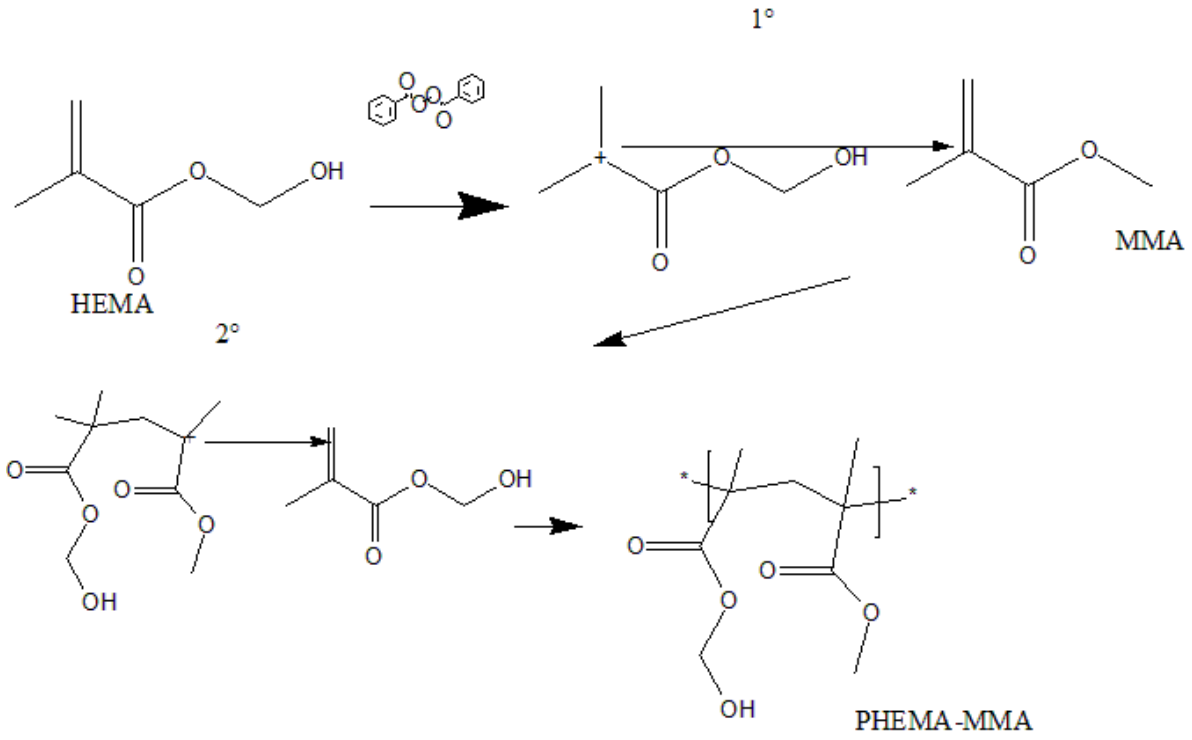


Figura 2.- Esquema del mecanismo de polimerización vía radicales libres de los monómeros HEMA-MMA.

Fenol

El fenol, conocido también cómo ácido carbólico, ácido fenólico, o ácido fénico, fue aislado por primera vez a partir de trazas de carbón, por el químico alemán Runge en 1834. El fenol se ha identificado por ser uno de los contaminantes más comunes y peligrosos en los efluentes acuosos. En condiciones normales se presenta como un sólido cristalino altamente higroscópico. Por su carácter aromático es altamente estable y potencialmente cancerígeno como los demás compuestos de este tipo. Al tener un grupo hidroxilo presenta un carácter polar que le permite generar enlaces

tipo puente de hidrógeno. Sin embargo, tiene una solubilidad limitada en el agua. (Aproximadamente 10-70% p/p[2] a condiciones normales). (Raza, et. al, 2018)

El fenol es usado como precursor en la síntesis de otros reactivos, tales como la caprolactama y el bisfenol A, los que a su vez, son utilizados en la producción de nylon y resinas epóxicas. Por otra parte, se producen resinas fenólicas utilizadas en la industria automotriz, maderera y de construcción. En menor grado, es utilizado como germicida y en productos medicinales (Usta, et. al, 2017).

Su producción en la actualidad tiene una tendencia ascendente, alrededor de seis millones de toneladas de fenol producidas al año (Busca, et. al, 2008), distribuidas entre las industrias de germicidas, plásticos, obtención de petroquímicos (8.70%), adhesivos y papel (11.40%), procesos de coquificación y refinación. (79.57%).

Los excedentes de fenol son lavados con agua y frecuentemente desechados a los efluentes sin un tratamiento específico. Dada la enorme toxicidad que representan, estos últimos son catalogados en el 11° lugar de los 100 componentes más peligrosos según la Agencia de protección al Ambiente de EUA. Su exposición continua causa fatiga, problemas respiratorios y cáncer además de ser potencialmente reactivo con el cloro y otras sustancias desechadas en las aguas residuales. Una concentración de 1 ppb[3] de fenol es suficiente para matar una persona. (Busca, et. al, 2008)

Es importante destacar que la mayoría de las empresas superan los límites permitidos de fenol en sus efluentes. Algunos ejemplos son las refinerías (6-500 mg/L), la industria del carbón (28-3900 mg/L), las industrias farmacéuticas y de plásticos (0.1-1600 mg/L). Estas concentraciones se encuentran bastante lejos de cumplir los estándares estipulados por la Agencia de Protección Ambiental de 1µg/L. Las principales razones de este incumplimiento, son las dificultades para el tratamiento que son las que se abordaran en la siguiente sección.

[2] (porcentaje peso/peso)
[3] Partes por billón (µg/L)

Métodos de remoción del Fenol

Los métodos de remoción existentes se clasifican en destructivos y de recuperación. Los primeros son procesos reactivos que transforman al fenol en compuestos menos peligrosos, por medio de diversos mecanismos; dada la reactividad del fenol, se supone que este es el mejor método de remoción; sin embargo, la complejidad de los mecanismos de reacción lo que implica un alto consumo de energía y el uso de catalizadores costosos, no lo hace un método práctico para la industria química.

En el caso de los segundos son procesos en el tratamiento de solventes, su clasificación general los engloba en cinco grupos: la destilación, extracción líquido-líquido, pervaporación, adsorción y separación por membrana. para la mayoría de estos métodos se han encontrado soluciones diversas para hacer viable la separación y remoción del fenol, pero únicamente en el caso de los procesos de adsorción y separación por membranas se han propuesto alternativas más cercanas para hacer la remoción del fenol, un proceso fácil de manipular y de bajo costo.

En relación a la adsorción, es un campo bastante desarrollado que ha pasado del uso convencional del carbón activado a otros materiales tales como Zeolitas, Nanotubos, arcillas y los materiales poliméricos así como la Amberlite XAD-4 (poliestireno-divinilbenceno), siendo hasta el momento uno de los mejores materiales en la remoción de fenol. A pesar de los avances logrados, el principio mismo del proceso, basado en lechos de adsorción, le confiere grandes limitantes puesto que no todo el adsorbente es utilizado para la remoción del material; sin mencionar los problemas de regeneración del material, así como la pobre resistencia mecánica que suele tener.

En cuanto al proceso de separación por membranas, ha sido estudiado tanto en sí mismo, como también formando parte de los procesos mencionados anteriormente. Los resultados obtenidos sugieren que la separación por membrana resulta mejor

en especial en los procesos de ultrafiltración, nanofiltración y ósmosis inversa. Ya que estos reportan una alta selectividad en relación al fenol.

Antecedentes

Los principales procesos de separación por membranas han sido utilizados en la remoción de fenol, tales como la pervaporación, la extracción de solventes a base de membrana, membranas de emulsión líquida, bioreactores de membranas, nano filtración, ultrafiltración y diálisis. (Raza, et. al, 2018). De su estudio se desprenden las principales variables que condicionan el proceso de permeación, estás son concentración de la alimentación, presión del permeado, temperatura de operación, velocidad de alimentación de la solución y el tipo de material usado. Para efectos de este trabajo, solo se revisarán las características de los materiales usados en la fabricación de membranas utilizadas en estos procesos.

Los materiales utilizados para la retención del fenol por membranas hasta el momento, han sido los materiales hidrofóbos, algunos de estos son el polidimetil siloxano (PDMS); poliéter amida (PEBA); polipropileno; poliuretano; polifluoruro de vinilideno (PVDF). El relativo éxito de estos materiales en la remoción de fenol, depende de la afinidad de estos con el disolvente usado, sin embargo, en buena parte requiere la adición de otro disolvente o un agente surfactante afín para mejorar la remoción. Esto limita su eficiencia debido a que los únicos materiales afines a un disolvente acuoso son los hidrogeles, no obstante presentan problemas serios de sobre hinchamiento lo que afecta la transferencia del masa, llegando a inhibir la difusión de las moléculas de agua.

No obstante los primeros estudios (Agenson, Urase, 2003) encontraron una relación del tamaño de solutos retenidos y los grupos funcionales del material lo cual modifica sus propiedades y afecta la retención. Bajo la misma línea otros estudios (Arsuaga, López-Muñoz, & Sotto, 2010). Demostraron una efectiva relación entre la adsorción de componentes en la superficie de la membrana y la retención del proceso, al cual puede verse afectado seriamente por la adsorción de otros componentes orgánicos, de tal forma que el flux del material disminuya (alrededor

de 10 kg h^{-1} m^{-2}). Se puede concluir entonces que en la remoción de fenol, la quimisorción representa un fenómeno relevante que no puede ignorarse, por lo que es conveniente describir el posible mecanismo por lo que esto ocurre.

Se considera la formación de un complejo donor-receptor comúnmente entre grupos carbonilos o Nitrógeno, y el grupo hidroxilo del fenol, actuando este último como receptor. Se ha demostrado que la capacidad de sorción mejora, en los materiales con este tipo de estructura (Usta, et.al, 2017), (Li, et. al, 2002). Sin embargo para el éxito del proceso es determinante facilitar el acceso al grupo funcional, y esto depende de la flexibilidad de las cadenas poliméricas.

No obstante debe advertirse que la adsorción del fenol, puede resultar contraproducente en la eficiencia y selectividad de la membrana. (Galankis, 2015). Debido al tamaño de la molécula y la interacción del anillo aromático con la superficie de la membrana, sobre esta última se ha encontrado que difiere de la interacción complejo-donor y está determinada por el arrastre de los electrones del anillo aromático por parte de grupos alquilos. (Liu, et. al, 2002)

Por otra debe tenerse presente la contaminación por la adsorción de otros componentes orgánicos, dada la diversidad de sustancias disueltas en los efluentes de tratamientos. A fin de aminorar este efecto se ha considerado que la adición de grupos básicos en la superficie de la membrana mejora el proceso de separación al evitar la contaminación en la superficie de la membrana. Sin embargo, a su vez esto también limita la capacidad de remoción del material, al dificultar la quimisorción. (Raza, et. al, 2018).

De esta forma los problemas fundamentales en la separación de fenol por membrana involucran la afinidad del disolvente, la capacidad de sorción y la resistencia a contaminantes orgánicos. Por lo que para el diseño de la membrana es un factor clave para encontrar el balance entre el factor de hinchamiento, el grado de flexibilidad del polímero y el carácter químico de la membrana. (Brahim, Narinesingh, & Guiseppi-Elie, 2003)

Bajo esas consideraciones, los monómeros acrilatos parecen acercarse a satisfacer esa opción; su afinidad con el agua es limitada, similar al perfil hidrofóbico de los otros materiales probados, pero mejorando notablemente la interacción entre el disolvente y el material. El oxígeno carbonilo con el que cuentan, les permite formar esa estructura donor-aceptor determinante en los procesos de adsorción, aunado al hecho de que su baja reactividad limita las interacciones con otros compuestos orgánicos.

Dentro del grupo de los acrilatos, se consideró que el metil metacrilato (MMA) es una propuesta viable en la remoción de fenol, ya que cuenta con las características mencionadas, entre las más relevantes un grupo carbonilo que facilita la interacción con moléculas polares y grupos metilos capaces de interactuar con el anillo aromático y su comportamiento asemeja mucho a un hidrogel como el HEMA, lo que lo hace afín a soluciones acuosas.

El material ha sido ya ampliamente reportado en el área de remoción de contaminantes sobre todo en lo referente a la retención de compuestos iónicos. Fue probado en experimentos de adsorción (Moradi,et. al, 2009). Se demostró un incremento en la retención de iones Cu^{+2} y Pb^{+2} en un 28%, agregando solo una composición del 3% de MMA, lo que sugiere que el MMA incrementa los sitios activos de retención.

Ha sido reportado en la formación de membranas para la permeación de componentes fenólicos (Al-Muhtaseb, et. al, 2011) se ha encontrado que el fenol se quimisorbe sobre el polímero de MMA por medio de un enlace tipo puente de hidrógeno que forma con el soluto. Así, el proceso de permeación va de una rápida saturación hasta el transporte lento del soluto que no logró adsorberse y termina en los poros de la membrana lo que afecta su funcionamiento. Por ello, su eficiencia es limitada y su aplicación es incipiente.

Se considera que su perfil hidrofóbico podría mejorarse con la adición de un hidrogel, más aún una co polimerización resulta posible dado que la miscibilidad de sus monómeros facilita el proceso, como ya ha sido probado con otros monómeros

acrilatos (Fernández, et. al, 2000) Por eso es necesario estudiar las características del co-polímero (HEMA-MMA) y explorar su posible utilidad en la remoción de fenol.

La copolimerización de los dos monómeros mencionados anteriormente ya se ha realizado con fines prácticos para su uso en la industria oftalmológica y en el transporte de fármacos. Su uso se ha concentrado sobre todo en la adsorción y retención de proteínas y otros compuestos biológicos. Partiendo de la base que proporciona la hidrofobicidad que le confiere el MMA, lo que aumenta el tiempo en lograr el equilibrio de sorción (Brazel y Peppas, 1999) y así posibilita controlar el mecanismo de transporte de la solución acuosa.

Algunas de las sustancias que han sido probadas son la Glucosa Oxidasa, La Catalasa, Lisozima y Albúmina de Suero Bovino, donde ha servido como soporte para la disminuir las resistencias difusivas del disolvente, y reteniendo dichos compuestos. (Yavuz, et. al, 2002)

Tomando en cuenta la información precedente, en este trabajo se realizó la síntesis de una serie de membranas a base de HEMA y MMA a diferentes relaciones molares, con objeto de determinar la mejor composición de la membrana para poder usarla en la separación de fenol en fase acuosa.

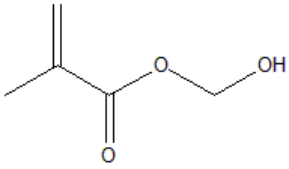
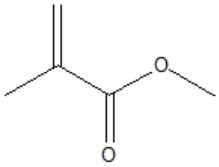
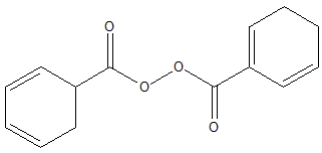
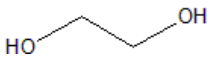
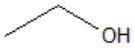
Capítulo II

Metodología

Reactivos

Los reactivos usados fueron: 2-hidroxietil metacrilato (HEMA, 97%), metil metacrilato (MMA, 99%) y peróxido de benzoilo (PB, 97%) de Sigma-Aldrich. Etilenglicol (99%, J.T Baker) y Etanol (99%, Meyer).

Tabla 1 Reactivos utilizados en la síntesis

Acrónimo	Estructura	Peso molecular g/mol	Pureza
HEMA		130	97%
MMA		72	98%
PB		242	97%
EG		62.07	99%
EtOH		46.07	99%

Síntesis

Los reactivos se pesaron para mantener las siguientes relaciones molares en la formulación de todas las membranas: 60 mmol de disolvente, 30 mmol de porógeno y 10 mmol de monómeros. Los moles de los monómeros se variaron según la formulación deseada para cada membrana de acuerdo a lo indicado en la Tabla 2. En un matraz de dos vías de 25 mL se introdujeron los reactivos y se homogenizaron en un baño de ultrasonidos por 10 minutos. Posteriormente el matraz se cerró y se sometió a un calentamiento en baño María a 60°C, con agitación magnética constante y atmósfera inerte durante dos horas, como se ilustra en la Figura 3.

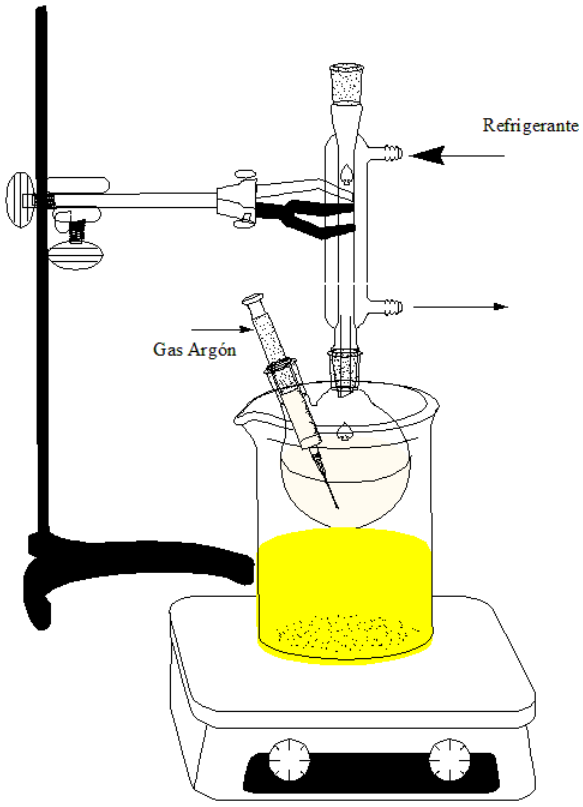


Figura 3.- Esquema experimental usado para la reacción de polimerización.

Formación de membranas planas

La solución polimerizada se colocó en un vidrio óptico y se desgasificó durante 20 minutos. La etapa final fue la evaporación controlada del disolvente en vacío durante cuatro horas a una temperatura de 60°C.

Las membranas formadas fueron sumergidas en un exceso de agua destilada por 24 horas, luego de las cuales, se almacenaron para su uso en el sistema de permeación. Las composiciones nominales de las membranas formadas se indican en la Tabla 2.

Tabla 2.- Composición nominal de las membranas formadas

Membrana	% HEMA	% MMA
H100	100	0
H90	90	10
H80	80	20
H70	70	30
H60	60	40
H50	50	50

Determinación del espesor

El espesor de las membranas se determinó con un micrómetro jingstone EM-9001N. Se tomaron medidas en cinco puntos diferentes de las membranas para verificar la homogeneidad de las medidas, y el resultado reportado corresponde al promedio de los datos.

Análisis FTIR – ATR

La identificación de los grupos funcionales del polímero que compone la membrana realizó mediante espectrofotometría de FTIR – ATR, en un equipo Perkin Elmer modelo Spectrum One, equipado con un accesorio de ATR, en un rango de 4000 a 650 cm^{-1}. Los experimentos se realizaron sobre muestras secas y pulverizadas.

Determinación del factor de hinchamiento

Una masa conocida de membrana se hundió en un exceso de agua durante tres días, luego de los cuales se determinó su peso húmedo. Posteriormente, se puso a secar y se determinó el peso seco. El factor de hinchamiento se calculó como la relación de masa de agua retenida en la membrana por gramo de polímero, de acuerdo a la Ecuación 8:

	$$Hinchamiento = \frac{masa\ de\ agua\ absorbida}{masa\ de\ membrana\ seca}$$	Ecuación 8

Los primeros estudios se realizaron por triplicado. Debido a la alta variabilidad que pueden presentar los datos debido al velocidad de evaporación del solvente, (Randova, 2018) se fijó un tiempo de 30 segundos de pesado de las muestras.

Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

Se pesaron muestras de 8 mg de cada composición del polímero, estos se sellaron en crisoles de aluminio. Posteriormente se colocó en un equipo DSC, marca METTLER TOLEDO, ubicado en el Laboratorio de Membranas y Materiales

Poliméricos de la FIQ-BUAP. Se hizo un primer calentamiento de 30 a 120 °C, para eliminar los compuestos volátiles. Posteriormente, se realizó un segundo calentamiento de 30 a 200°C, de donde se determinó la Tg de la muestra en cuestión. Los experimentos se llevaron a cabo con un flujo de N_2 de 60 L/min, y una tasa de calentamiento de 10 °C/min.

Adsorción

Se cortaron pedazos de membrana con las mismas dimensiones geométricas (0.5 cm de diámetro) por cada muestra de experimentación, estas se secaron y se pesaron para ser posteriormente sumergidas en 30 mL una solución de 500 ppm de fenol, bajo agitación y temperatura constante de 20°C.

Se tomaron muestras de 0.5 mL en los siguientes tiempos: 5,15, 30, 60, 120 y 240 minutos. Estas se aforaron a 10 mL y la concentración de fenol se determinó mediante espectroscopia UV-Vis a una longitud de onda de 270 nm en el laboratorio de análisis instrumental de la Facultad de Ingeniería Química.

Permeación

Se llevaron a cabo dos experimentos de permeación con las membranas. Se usó un permeador por lotes, el cual consta de dos cámaras de 30 mL unidas con una brida, en medio de las cuales se encuentra el soporte donde se deposita la membrana. La Figura 4 muestra la imagen del sistema de permeación utilizado. En una de las cámaras, se depositó una solución de fenol de 500 ppm y en la otra agua bidestilada.

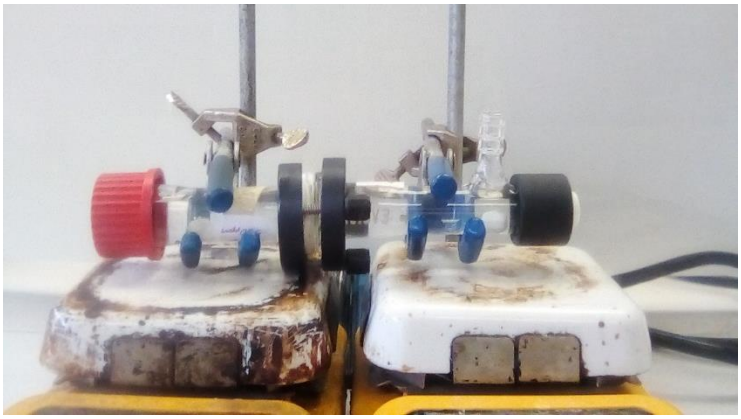


Figura 4.- Imagen del sistema de permeación usado.

Se tomaron muestras de 0.4 mL de cada una de las cámaras durante las primeras 5 horas y a las 24 horas. Las muestras fueron analizadas mediante un espectrofotómetro UV/vis a una longitud de onda de 270 nm [4], ubicado en el Laboratorio de Análisis Instrumental para determinar la concentración de fenol en solución.

[4] Nanómetros

Capítulo III

Resultados

Con las condiciones de polimerización usadas, se formaron membranas planas de color semitransparente a blanco, como se ilustra en la Figura 5. La transparencia de la membrana varió a blanco cuando se incrementó la concentración de MMA en la formulación.

Figura 5.- Aspecto de la membrana H100.

Los espesores de las membranas se reportan en la Tabla 3, donde el mayor corresponde a la muestra H80 y el menor a la muestra H50. Cabe mencionar, que las membranas se sintetizaron usando las mismas relaciones molares, por lo que la variación del contenido de MMA en la formulación, si presenta un efecto macroscópico, como lo es el espesor de la membrana.

Tabla 3 Espesores medidos de las membranas HEMA-MMA

Membrana	Espesor, µm
H100	707.6
H90	704.8
H80	732.4
H70	461.4
H60	319.0
H50	283.5

El espesor varía con la relación molar de monómeros en la formulación de la membrana e indican la facilidad de absorber el agua, es decir, el hinchamiento de la membrana (Brazel y Peppas, 1999). Por su parte, los resultados del hinchamiento en agua se muestran en la Figura 6, donde se observa una tendencia similar conforme se cambia la composición nominal. La membrana H100 que solo contiene HEMA se usa como referencia, al introducir una pequeña cantidad de MMA en la formulación (muestra H90), el hinchamiento se incrementa ligeramente. Es posible que el MMA juegue el papel de espaciador de las cadenas poliméricas permitiendo que el hinchamiento aumente. No obstante, en las membranas H80 y H70 la tendencia es a disminuir, indicando un papel diferente del MMA en la formulación, donde el carácter hidrófobo del monómero domina o los grupos hidrófilos del HEMA quedan ocluidos en la red polimérica, y el hinchamiento disminuye. Las muestras H60 y H50 presentan un cambio en la tendencia debido a que la composición de la membrana cambia fuertemente, por la mayor cantidad de MMA. Es importante notar que el valor de hinchamiento de la muestra H50 sufre un fuerte cambio en relación a las otras muestras y es el más alto de la serie. Para analizar este comportamiento, se realizaron otros estudios que a continuación se discuten.

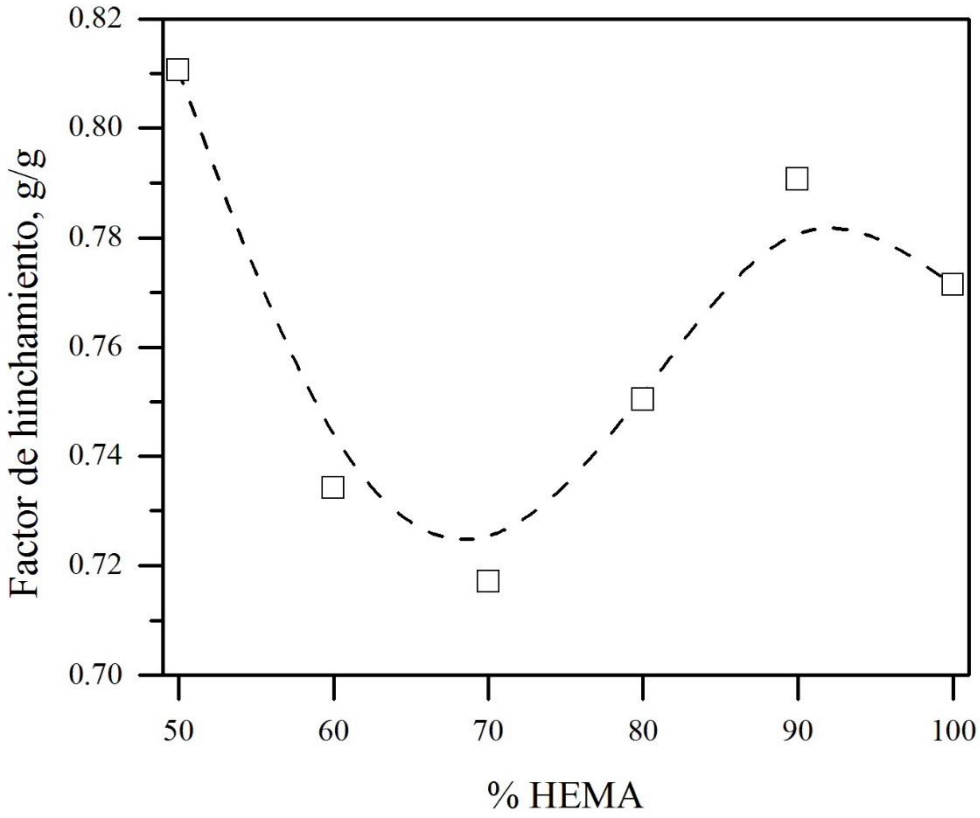


Figura 6.- Factor de hinchamiento en agua de las membranas sintetizadas.

Análisis Termogravimétrico (TGA)

En la Figura 7a se muestran los termogramas de pérdida de peso en función de la temperatura de las membranas, y en la Figura 7b la primera derivada de la variación de la temperatura con el tiempo. Se identifica una primera zona de pérdida de peso entre 150 y 300°C, que refleja la evaporación de disolventes ocluidos en la estructura de la membrana, la cual se hace más evidente con la primera derivada (Menzcel, 2009). Entre 300 y 450°C se observa una fuerte pérdida de peso, donde la masa remanente es menor al 20% de la inicial. En esta zona, se presenta la descomposición del polímero, indicando que la máxima temperatura que puede soportar es menor a 300°C. Es importante destacar que la tendencia no

corresponde a la composición nominal del polímero, indicando posibles irregularidades espaciales en la composición del copolímero. Este resultado podría reforzar lo observado con el factor de hinchamiento, donde la exposición de los grupos funcionales está condicionada a la concentración de MMA.

Análisis Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

Mediante calorimetría diferencial de barrido, fue posible identificar la temperatura de transición vítrea, Tg, de los copolímeros que conforman las membranas. Esta temperatura indica el punto en el cual las cadenas poliméricas cambian de un arreglo plástico a uno elástico, lo cual está asociado a las propiedades estructurales del polímero. En la figura 8 a) se muestra el termograma de las membranas, donde se observa marcadamente el cambio de pendiente en la línea de flujo de calor a una temperatura dada. Dicha temperatura se encuentra en el primer intervalo de pérdida de peso determinada mediante análisis termogravimétrico. En la parte b) de la misma figura, se graficaron las temperaturas, donde se observa una tendencia similar a la obtenida con los datos de hinchamiento. La Tg disminuye a partir de la muestra H100 hasta la muestra H80, y posteriormente se incrementa con la adición de MMA a la formulación de la membrana. Considerando a la muestra H100 como referencia, al introducir MMA en la formulación, las cadenas poliméricas cambian su configuración y reportan una menor Tg, indicando que ceden más rápido a la temperatura porque son más rígidas, o más pequeñas en cuanto a su tamaño molecular, por la disrupción del crecimiento de cadena con la incorporación del MMA. No obstante, las muestras H70, H60 y H50 aumentan su Tg, sin alcanzar la temperatura de la muestra de referencia, indicando que las cadenas poliméricas pueden resistir más a la temperatura que la muestra H80. Asimismo, el incremento en la Tg podría estar asociado a una menor movilidad intrasegmental entre las cadenas poliméricas.

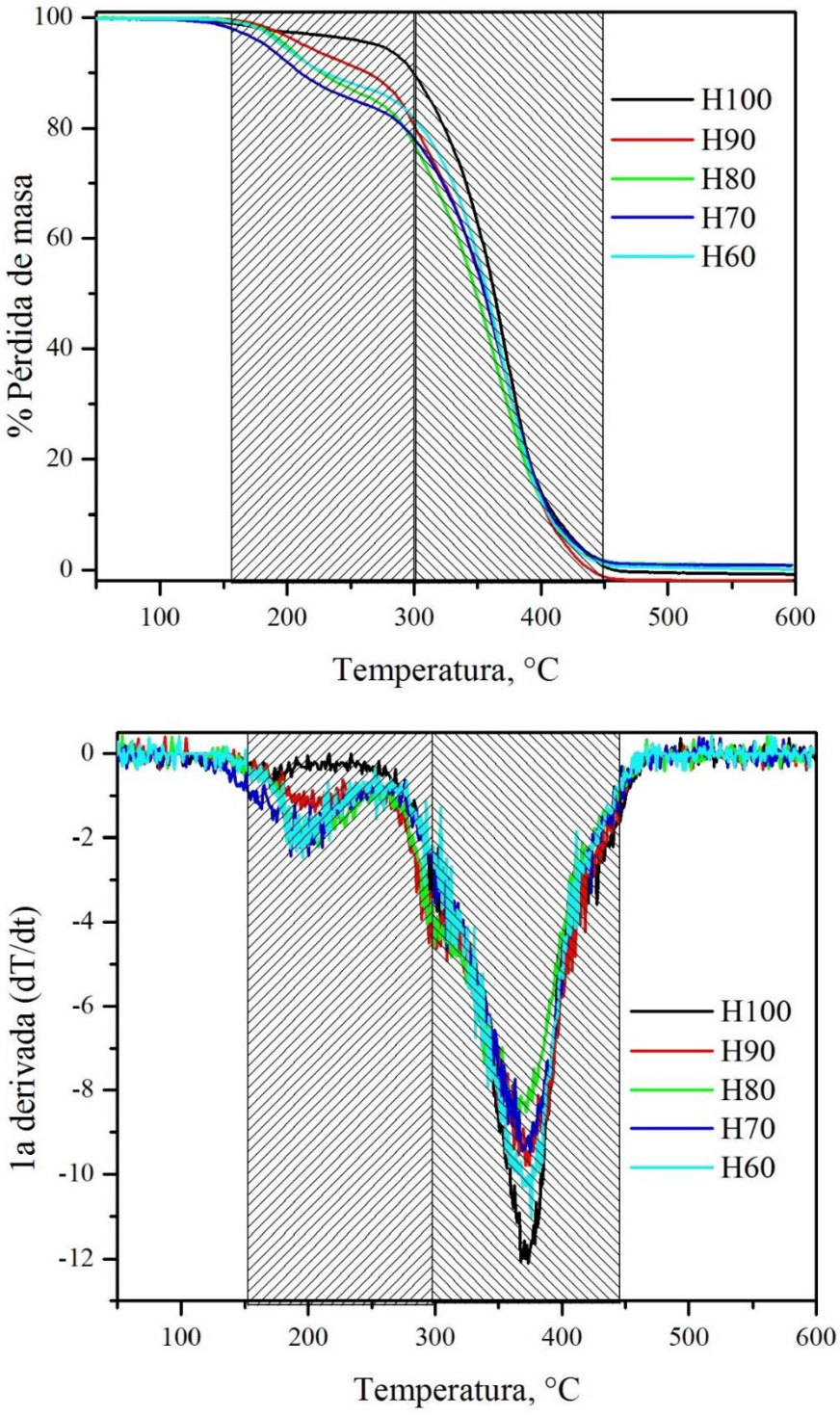


Figura 7.- Termogramas de pérdida de peso de las membranas sintetizadas.

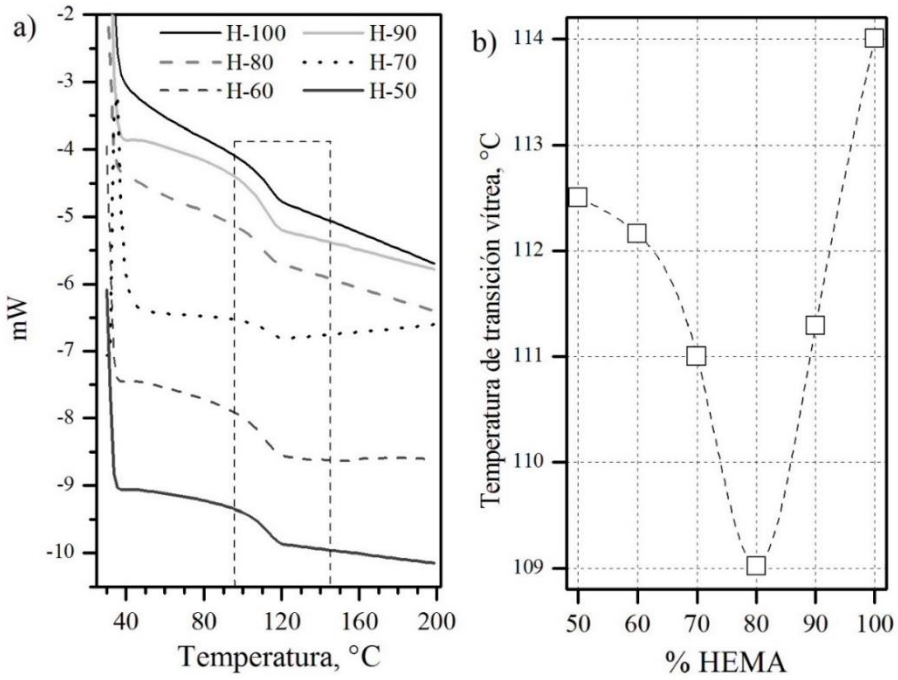


Figura 8.- Termograma de DSC de las membranas HEMA – MMA a diferentes relaciones molares.

Análisis FTIR

Los grupos funcionales que forman parte de la estructura química de las membranas se identificaron mediante FTIR – ATR. La estructura idealizada del copolímero HEMA – MMA sintetizado en se presenta en la Figura 9, la cual fue usada para identificar las vibraciones de los grupos funcionales que deben manifestarse en el espectro de FTIR – ATR, que se muestra en la Figura 10. El espectro se encuentra subdividido en zonas, las cuales representan una vibración característica de los grupos funcionales del polímero; la zona A corresponde al estiramiento del grupo hidroxilo (-OH) a 3330 cm^{-1}, la zona B, entre 2933 y 2811 cm^{-1} se identifica con las vibraciones correspondientes al enlace C–H; la zona C, entre 1750–1700 cm^{-1} se asocia al estiramiento asimétrico del grupo carbonilo del éster, en él se aprecia un incremento en la interacción de los enlaces puentes de hidrógeno, debido al desplazamiento de la señal de 1750 cm^{-1} en H100 a 1710 cm^{-1} en el resto de las

muestras que contienen MMA. Los signos de copolimerización aparecen en las zonas E y F, relacionadas con los movimientos de estiramiento y tijereteo de los hidrógenos de los grupos metilenos que aparecen a 1450-1400 cm^{-1}, a esto se le suma al estiramiento del enlace C-C-O a 1248 cm^{-1}, característico del MMA. En la zona G aparecen las vibraciones de estiramiento del enlace C-O a 1160- 1050 cm^{-1}, y por último aparece la rotación de los grupos metilos de la cadena polimérica a 750 cm^{-1}. Estos resultados demuestran que la polimerización de los dos monómeros se llevó a cabo, donde fue posible identificar los grupos funcionales del HEMA, principalmente.

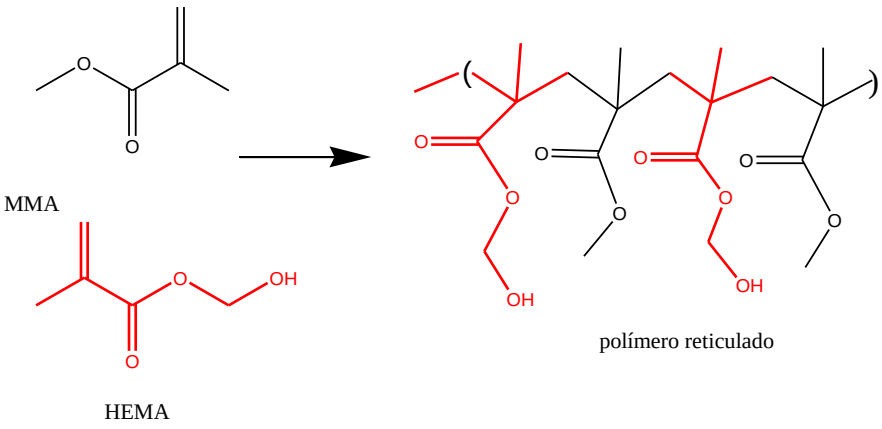


Figura 9.- Esquema de la estructura idealizada del copolímero HEMA – MMA resultante de la polimerización.

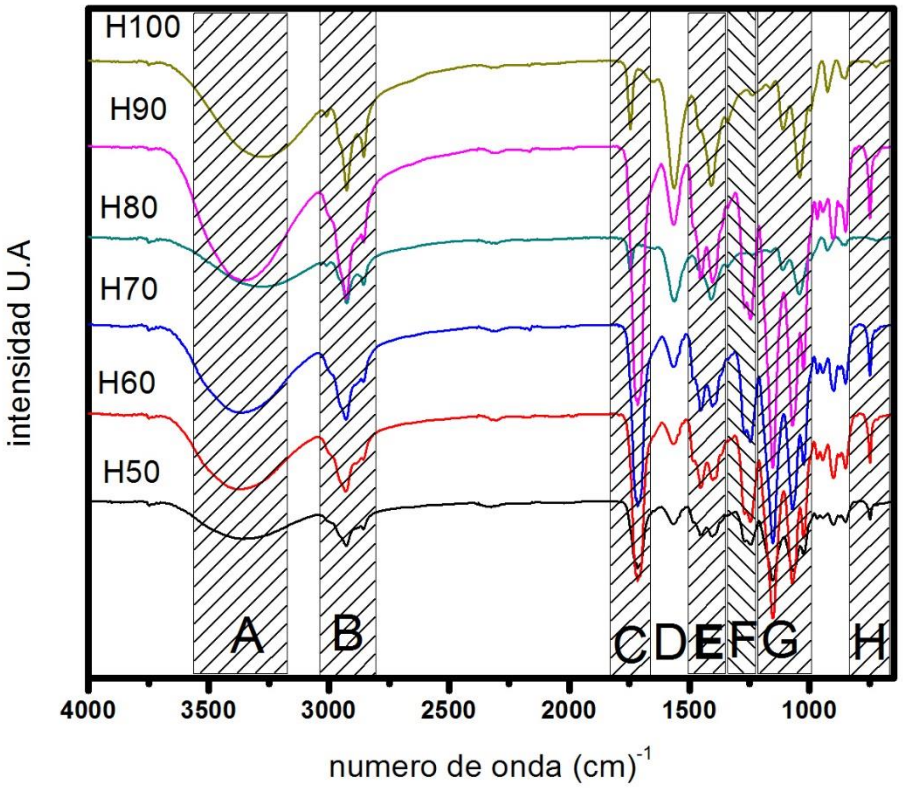


Figura 10.- Espectro de FTIR – ATR de las membranas HEMA – MMA a diferentes relaciones molares.

Espectro FTIR membranas permeadas

Con objeto de determinar el posible cambio en los grupos funcionales que componen la membrana al término de la permeación, se realizó un nuevo análisis de FTIR – ATR. En la Figura 11 se presenta el espectro, donde se identifica en la zona B los movimientos de estiramiento asociados a enlaces dobles y aromáticos a 1606 cm^{-1} presentes en todas las muestras. Esta vibración está acompañada de una notable amplitud del ancho de la vibración, lo que indica una fuerte interacción de los enlaces de puente de hidrógeno. Así, los movimientos de tijereteo de los grupos metileno disminuyen al igual que los de estiramiento simétrico del carbonilo.

Los espectros obtenidos muestran que la adsorción del fenol se realiza mediante enlaces tipo puente de hidrógeno, dado que éstos se pueden remover con un simple lavado.

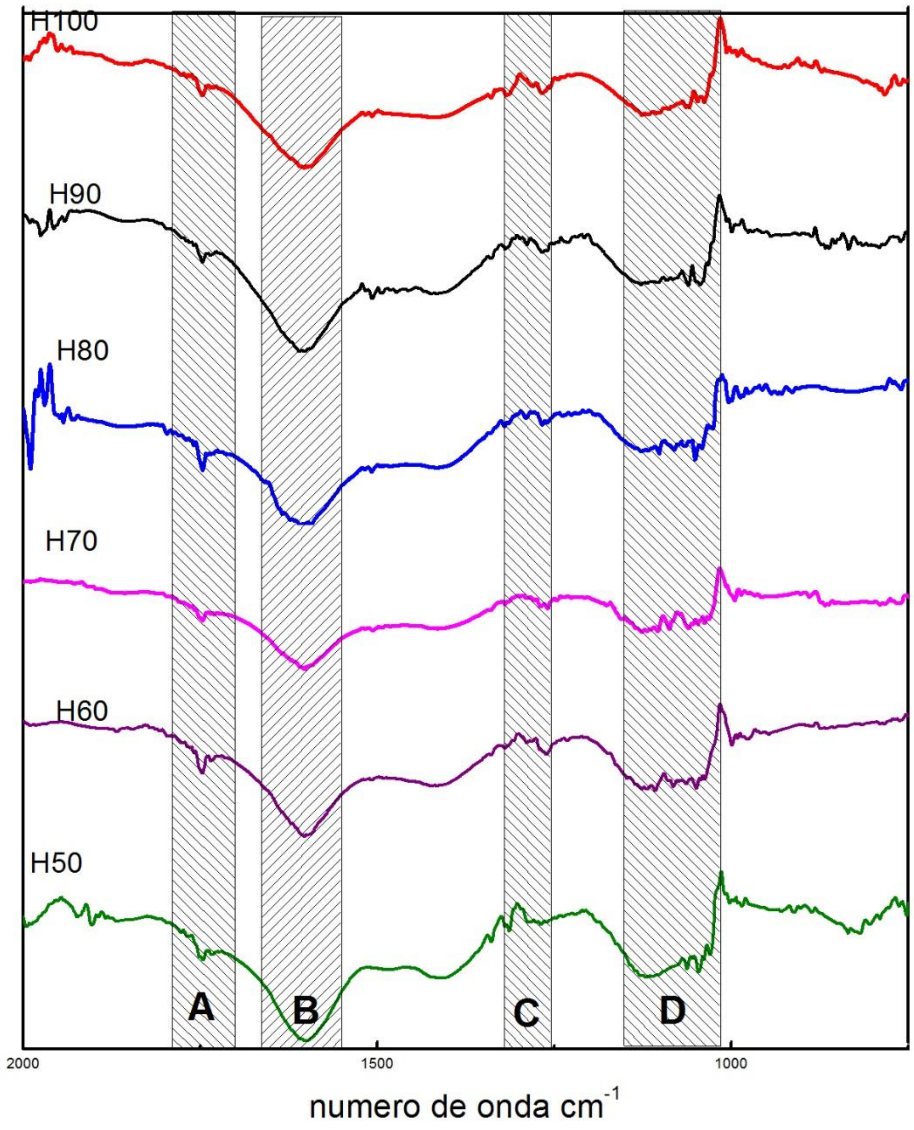


Figura 11.- Espectro de FTIR – ATR de las membranas permeadas.

Cinética de adsorción de las membranas sintetizadas

Para determinar la cinética de adsorción se colocó una muestra circular de 0.5 cm de diámetro de cada una de las membranas sintetizadas, dentro de una solución de fenol de 500 ppm con agitación magnética vigorosa y temperatura constante durante 4 horas. Posteriormente se cuantificó la concentración de fenol en solución, la Figura 12 muestra la concentración final en solución para cada una de las membranas sintetizadas. Los resultados presentan la misma tendencia que el factor de hinchamiento, indicando la capacidad de las membranas para retener el fenol en su superficie conforme varía la concentración nominal de MMA. Este fenómeno se aprecia claramente en la Figura 13, donde la masa de adsorbato sobre la membrana (*q*) oscila entre 4 y 12 mg/g, e indica la afinidad del adsorbato por la membrana en función de la composición. Se aprecia que las membranas que tienen MMA en su composición, presentan una mayor cantidad de fenol adsorbido que la muestra de referencia H100, a excepción de la membrana H90.

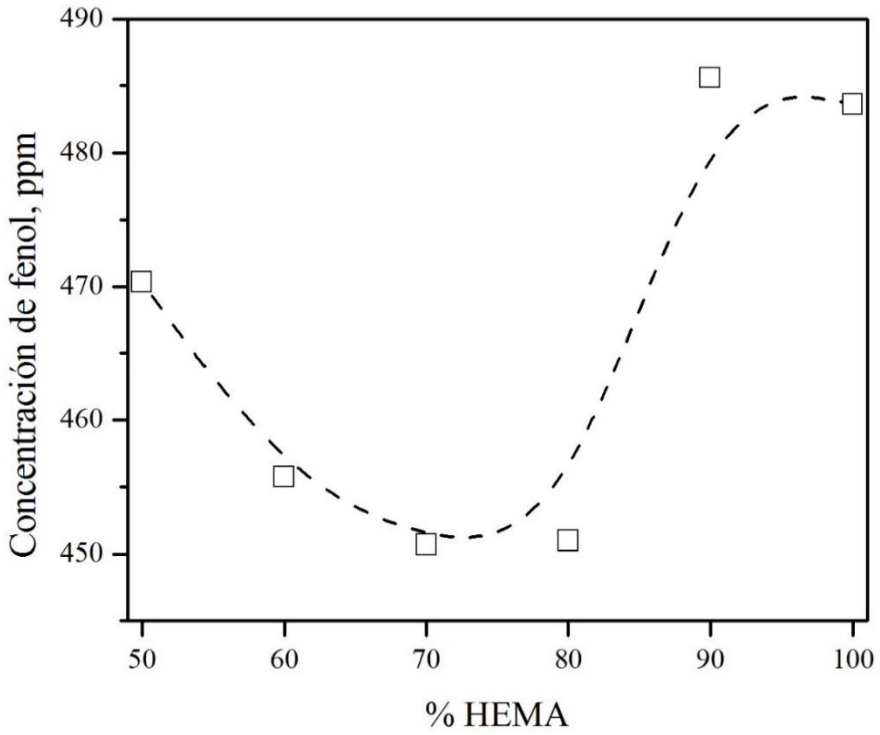


Figura 12.- Concentración final reportada en la cámara de adsorción.

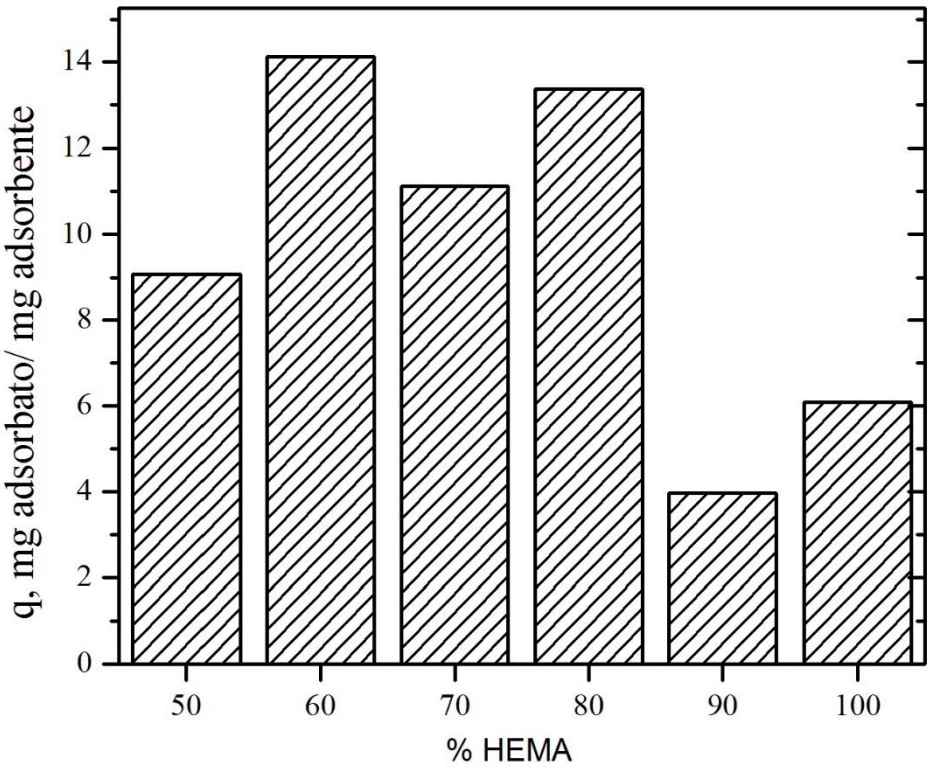


Figura 13 Cantidad adsorbida de fenol en función de la composición de la membrana usada.

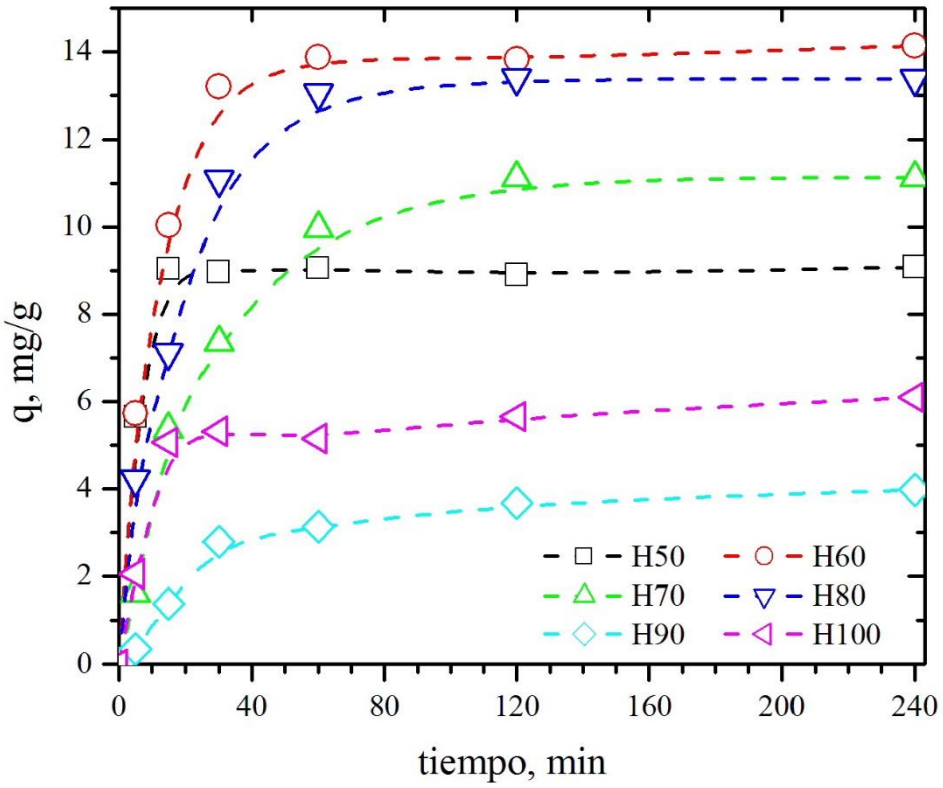


Figura 14 concentración adsorbida en la membrana con respecto al tiempo

Por otra parte, los datos de concentración en función del tiempo se usaron para determinar la cinética de adsorción, la cual se muestra en la Figura 14. Los datos experimentales fueron correlacionados con los modelos de primer y segundo orden, de acuerdo a las ecuaciones 6 y 7 del capítulo I. Los valores obtenidos con los modelos antes mencionados se muestran en la Tabla 4, los cuales se analizan en función al coeficiente de correlación, que indica su ajuste a una recta. De esta manera, el modelo de primer orden no ajusta los datos cinéticos, dado que su valor (R^2) es muy lejano a la unidad. Por su parte, el modelo de segundo orden reporta un coeficiente de correlación cercano a la unidad, por lo que se dice que la adsorción de fenol sobre la membrana es de segundo orden. Este resultado indica que el agua

compite por los por sitios de adsorción con el fenol, haciendo que el fenómeno requiera de una mayor energía para llevarse a cabo (Chen, 2019).

Tabla 4.- Coeficientes de las cinéticas de adsorción para los modelos de primer y segundo orden.

Primer orden				Segundo orden		
%HEMA	k_1	q_1^{calc}	R^2	k_2	${q_2}^{calc}$	R^2
100	-0.0135	1.978	0.586	0.107	1.661	0.998
90	-0.0207	3.184	0.942	1.695	0.126	0.975
80	-0.0562	12.348	0.996	0.409	1.595	0.998
70	-0.0374	10.980	0.995	0.139	0.580	0.993
60	-0.0275	4.304	0.684	0.017	4.163	0.999
50	-0.0108	4.069	0.069	0.011	9.662	1.000

Permeabilidad en un sistema por lotes

Las membranas sintetizadas se evaluaron en la permeación de fenol en un sistema por lotes. Para ello, se utilizó un módulo para membrana compuesto por dos cámaras unidas por una brida, en medio de la cual se coloca la membrana. La concentración de fenol en cada una de las cámaras se determinó a diferentes tiempos, pero los datos reportados corresponden a las 24h de iniciado el experimento, que fue considerado el tiempo de equilibrio.

En la Figura 15 se muestran los resultados de concentración de fenol en las cámaras 1 y 2. La concentración inicial de fenol en la cámara I fue de 500 mg/L en tanto que en la cámara II de cero. La concentración en la cámara I es cercana a las 500 mg/L, en tanto que la concentración en la cámara II se mantiene por debajo de las 40 mg/L, siendo el máximo de concentración en la membrana H60. Es importante notar, que la suma de las concentraciones de fenol en la cámara I y la cámara II, no corresponden a la concentración inicial de la solución de fenol, dado que hay una fracción adsorbida sobre la membrana. Esta fracción se cuantificó en la sección anterior, mediante la adsorción del fenol en la membrana. Al evaluar el desempeño global, la membrana H90 retiene más al fenol en la cámara I, permite el paso de una baja concentración a la cámara del agua, y presenta la menor adsorción del fenol en su superficie.

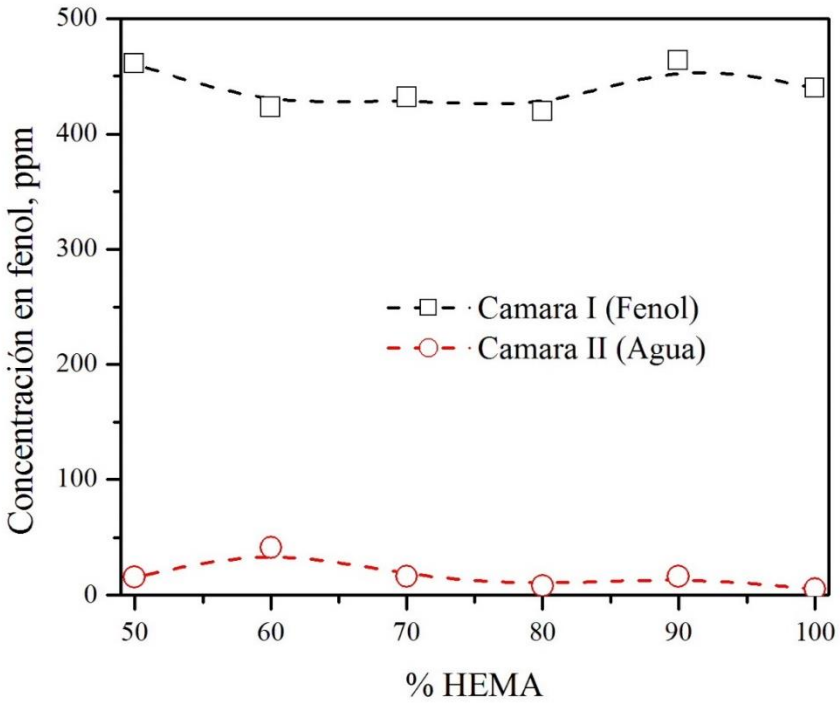


Figura 15. Concentración de fenol en las cámaras I y II en función de la composición de la membrana, a las 24 h de contacto.

Por otra parte, la permeabilidad se calculó a partir de la diferencia de concentración en ambas cámaras (ΔC, mg/cm^3), el volumen de permeado (V, cm^3), el espesor de la membrana (e, cm) y el área de permeado (A, cm^2), como se define en la Ecuación 9:

$$permeabilidad = \frac{\Delta C\ V\ e}{A} \qquad \text{Ecuación 9}$$

La Figura 16 muestra la permeabilidad a través de la membrana, la cual disminuye a partir de la cámara I conforme aumenta la concentración de MMA en la formulación, a excepción de la muestra H90, la cual presenta una fuerte disminución. Los datos de permeabilidad a partir de la cámara II reflejan el paso del fenol hacia esta cámara, donde el gradiente se define entre la concentración de fenol determinada experimentalmente, y el agua pura, es decir, concentración de fenol igual a cero.

La membrana H90 presenta la permeabilidad más baja, que puede atribuirse a la combinación de parámetros como el tamaño de los intersticios en la red polimérica, la conectividad de los mismos, el factor de hinchamiento, la composición química, principalmente. Lo anterior se basa en los resultados de la caracterización fisicoquímica presentada a lo largo del trabajo.

El factor de hinchamiento de la muestra H90 se incrementó con la adición de MMA por encima de la muestra de referencia (H100). La temperatura de transición vítrea es menor que la reportada para H100, e indica una reducida movilidad de las cadenas poliméricas. La cantidad de fenol adsorbido sobre la superficie de esta membrana está por debajo de la serie, indicando un posible bloqueo a los poros del material. El trabajo es acorde con otros trabajos previos (Kermis, Rao, & Barbari, 2003).

Así, a las condiciones de operación previamente descritas, la membrana H90 (90% HEMA, 10% MMA), presenta una mayor retención de fenol en la cámara de alta concentración, permitiendo la mayor separación de fenol del agua.

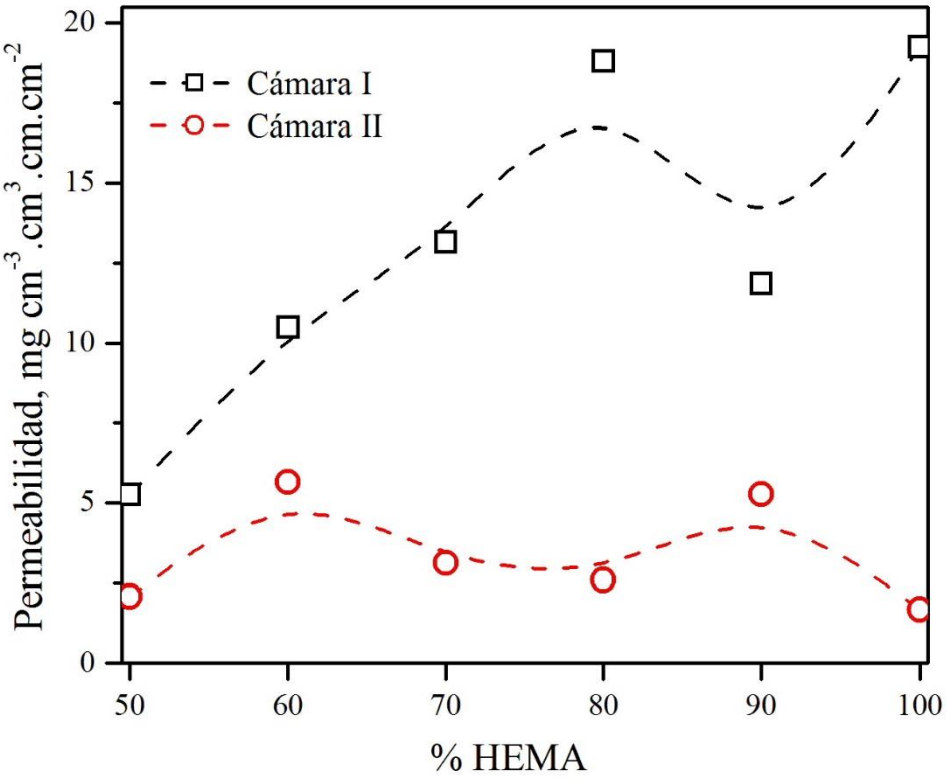


Figura 16. Permeabilidad a fenol en las cámaras I y II en función de la composición de la membrana, a las 24 h de contacto.

Conclusiones

Se realizó la síntesis de una serie de membranas por medio de evaporación de la solución. Se corroboró la polimerización de los reactivos mediante la identificación de los grupos funcionales por medio de FTIR-ATR. Los resultados de DSC y TGA mostraron que la adición de MMA a la composición de la membrana modifica la estabilidad térmica de las membranas. En las pruebas de adsorción se determinó que el fenol se adsorbe en la membrana y que el agua compite por los sitios de adsorción. Lo cual es debido a la polaridad de ambas moléculas y su afinidad por la superficie de la membrana.

Finalmente, las pruebas de permeación demostraron que las membranas retienen el fenol en la cámara de alta concentración, y que la capacidad de retención varía con la composición de la membrana, siendo la membrana H90, de composición 90% HEMA-10% MMA, la que favorece la retención del fenol.

Bibliografía

Al-Muhtaseb, A., Ibrahim, K., Albadarin, A., Ali-khashman, O., M. Walker, G., & N.M. Ahmad, M. (14 de enero de 2011). Remediation of phenol-contaminated water by adsorption using poly(methyl methacrylate) (PMMA). *Chemical Engineering Journal, 168*(1385), 691-699. doi:10.1016/j.cej.2011.01.057

Andrade Vivero, P., Fernández-Gabriel, E., Alvarez Lorenzo, C., & Concheiro , A. (abril de 2007). Improving the Loading and Release of NSAIDs from pHEMA Hydrogels by Copolymerization with Functionalized Monomers. *JOURNAL OF PHARMACEUTICAL SCIENCES, 96*(4), 802-813. doi:10.1002/jps

Arsuaga, J., López-Muñoz, M., & Sotto, A. (2010). Correlation between retention and adsorption of phenolic compounds in nanofiltration membranes. *Desalination*(250), 829-832. doi:10.1016/j.desal.2008.11.051

Begum, R., H. Farooqui, Z., Butt, Z., Wu, Q., Wu, W., & Irfan, A. (2017). Engineering of responsive polymer based nano-reactors for facile mass transport and enhanced catalytic degradation of 4-nitrophenol. *Journal of Enviromental Sciences*, 43-52. doi:10.1016/j.jes.2017.12.003

Böddeker, K. (2008). *Liquid separations with membranes: an introduction to barrier interference .* Amsterdam: Springer.

Bounabi, L., Bouslah Mokhnachi, N., Haddadine, N., Ouazib, F., & Barille, R. (2016). Development of poly(2-hydroxyethyl methacrylate)/clay composites as drug delivery systems of paracetamol. *Journal of Drug Delivery Science and Technology*(33), 58-65. doi:10.1016/j.jddst.2016.03.010

Brahim, S., Narinesingh, D., & Guiseppi-Elie, A. (3 de abril de 2003). Synthesis and Hydration Properties of pH-Sensitive p(HEMA)-Based Hydrogels Containing 3-(Trimethoxysilyl)propyl Methacrylate. *Biomacromolecules, 4*(3), 497-503. doi:10.1021/bm020080u

Brazel, C., & Peppas, N. (1999). Mechanisms of solute and drug transport in relaxing, swellable hydrophilic glassy polymers. *Polymer*(40), 3383-3398.

Brazel, C., & Wu, L. (2008). Surface crosslinking for delayed release of proxyphylline from PHEMA hydrogels. *International Journal of Pharmaceutics*(349), 1-10. doi:10.1016/j.ijpharm.2007.07.032

Busca, G., Berardinelli, S., Resini, C., & Arrighi , L. (marzo de 2008). Technologies for the removal of phenol from fluid streams: A short review of recent developments. *Journal of Hazardous Materials*(160), 265-288. doi:10.1016/j.jhazmat.2008.03.045

Chang, C.-C., Hwang, F.-H., Oyang , T.-Y., Chen, C.-C., & Cheng, L.-P. (2012). Preparation of polymer/silica hybrid hard coatings with enhanced hydrophobicity on plastic substrates. *Journal of Non-Crystalline Solids*(358), 72-76. doi:10.1016/j.jnoncrysol.2011.08.024

D.E., L., J., D. T., O., T. N., S.Y., C., T., B. D., & J., R. C. (2016). Diffusion of water-soluble sorptive drugs in HEMA/MAA hydrogels. *Journal of Controlled Release, 239*, 242-248. doi:10.1016/j.jconrel.2016.08.025

Darvishmanesh, S., Qian, X., & Ranil Wickramasinghe, S. (2015). Responsive membranes for advanced separations. *Current Opinion in Chemical Engineering, 2211*, 98-104. doi:10.1016/j.coche.2015.04.002

Fernández-García, M., Torrado, M., Martínez, G., Sánchez-Chaves, M., & Madruga, E. (2000). Free radical copolymerization of 2-hydroxyethyl methacrylate with butyl methacrylate: determination of monomer reactivity ratios and glass transition temperatures. *Polymer*(41), 8001-8008.

Flores Sánchez, H. (febrero de 2018). Efecto de la concentración de ADAB en las propiedades fisicoquímicas de membranas a base de poliimidas . H. Puebla de Zaragoza, Puebla, México: BUAP.

Huang, Y., & Feng, X. (mayo de 2019). Polymer-enhanced ultrafiltration: Fundamentals, applications and recent developments. *Journal of Membrane Science*(586), 53-83. doi:10.1016/j.memsci.2019.05.037

K. Purkait, M., & Singh, R. (2018). *Membrane Technology in Separation Science.* Londres: CRC Taylor & Francis.

K. Scott, Handbook of Industrial Membranes, 2. ed., Ed. 2, Elsevier Science & Technology Books, Oxon (UK) 1999, 118.

Kermis, H., Rao, G., & Barbari, T. (2003). Transport properties of pHEMA membranes for optical glucose affinity sensors. *Journal of Membrane Science*(212), 75-86.

Kumar, R., Kr. Sharma, R., & P. Singh, A. (2019). Sorption of Ni(II), Pb(II) and Cu(II) ions from aqueous solutions by cellulose grafted with poly(HEMA-co-AAc): Kinetic, isotherm and thermodynamic study. *Journal of Environmental Chemical Engineering, 103088*, 1-11. doi:10.1016/j.jece.2019.103088

M, Lampan, Gary:Pavía, L, Donald; S, Kris, George (2012). Introduction to spectroscopy. New York , E.U.A: Thompson Learning.

Li, A., Zhang, Q., Zhang, G., Chen, J., Fei, Z., & Liu, F. (2002). Adsorption of phenolic compounds from aqueous solutions by a water-compatible hypercrosslinked polymeric adsorbent. *Chemosphere*(47), 981-989.

Liu, F.-Q., Xia, M.-F., Yao, S.-L., Li, A.-M., Wu, H.-S., & Chen , J.-L. (2008). Adsorption equilibria and kinetics for phenol and cresol onto polymeric adsorbents: Effects of adsorbents/adsorbates structure and interface. *Journal of Hazardous Materials*(152), 715-720. doi:10.1016/j.jhazmat.2007.07.071

Menczel, J., Judovits, L., Prime, B., Bair, H., Reading, M., & Swier, S. (2009). Differential Scanning Calorimetry (DSC). En J. Menczel, & B. Prime, *Thermal Analysis of Polymers* (págs. 7-30). Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons.

Moradi, O., Aghaie, M., Zare, K., Monajjemi, M., & Aghaie, H. (2009). The study of adsorption characteristics Cu2+ and Pb2+ ions onto PHEMA and P(MMA-HEMA) surfaces from aqueous single solution. *Journal of Hazardous Materials*(170), 673-679. doi:10.1016/j.jhazmat.2009.05.012

Prime, B., Bair, H., Vyazovkin, S., Gallagher, P., & Riga, A. (2009). Thermogravimetric Analysis . En J. Menczel, & B. Prime, *Thermal Analysis of Polymers* (págs. 241-318). Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons.

Ray, S., & Ray, S. (2006). Effect of copolymer type and composition on separation characteristics of pervaporation membranes—A case study with separation of acetone–water mixtures. *Journal of Membrane Science*(270), 73-87. doi:10.1016/j.memsci.2005.06.055

Raza, W., Lee, J., Raza, N., Luo, Y., Kim, K.-H., & Jianhua, Y. (20 de Noviembre de 2018). Removal of phenolic compounds from industrial waste water based on membrane-based technologies. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 1-18. doi:10.1016/j.jiec.2018.11.024

Sadegh, H., Shahryari-ghoshekandi, R., Tyag, I., Agarwal, S., & Kumar Gupta, V. (5 de marzo de 2015). Kinetic and thermodynamic studies for alizarin removal from liquid phase using poly-2-hydroxyethyl methacrylate (PHEMA). *Journal of Molecular Liquids*, 21-27. doi:10.1016/j.molliq.2015.03.014

Thien, C. (2019). *Introduction to Adsorption, Basics, Analysis and Applications.* Amsterdam: ElSevier.

Tighe, B., & Mann, A. (2016). Physicochemical properties of hydrogels for use in ophthalmology. En T. Chirila, & D. Harkin, *Biomaterials and Regenerative Medicine in Ophthalmology* (págs. 75-90). Amsterdam: ElSevier.

Tufani, A., & Gozde Ozaydin, I. (2015). Permeability of small molecules through vapor deposited polymer. *Journal of applied polymer science*, 1-7.

Uragami, T. (2017). Selective Membranes for Purification and Separation of Organic Liquid Mixtures. En E. Drioli, L. Giono, & E. Fontananova, *Comprehensive Membrane Science and Engineering* (págs. 256-331). Amsterdam: Elsevier.

Usta, H., Bildik, F., Yavuz, E., Torunoglu, G., Filiz Senkal, T., & Filiz Senkal, B. (mayo de 2017). Preparation of Poly(acrylamide) grafted onto crosslinked poly (HEMA-MMA-EGDMA) beads for removal of phenol. *Separation Science and Technology*, 1-25. doi:10.1080/01496395.2017.1329841

Vayyaprontavida Kaliyathan, A., & Sabu, T. (2018). Fabrication Methods: Polymer Membranes for Liquid Transport. En T. Sabu, & R. Wilson, *Transport properties of polymeric membranes* (págs. 35-50). Amsterdam: Elsevier.

Wagner, M. (2017). Thermogravimetric Analysis. En M. Wagner, *Thermal Analysis in Practice* (págs. 162-186). Münich: Hanser.

Yavuz, H., Bayramo˘glu, G., Kaçar, Y., Denizli, A., & Yakup Arıca, M. (2002). Congo Red attached monosize poly(HEMA-co-MMA) microspheres for use in reversible enzyme immobilisation. *Biochemical Engineering Journal*(10), 1-8.