



CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN MATERIALES AVANZADOS S.C
POSGRADO

SÍNTESIS DE MEMBRANAS NANOCOMPUESTAS A PARTIR DE DERIVADOS ESTERIFICADOS DE LIGNINA EN TRIACETATO DE CELULOSA

Tesis que como Requisito para obtener el Grado de Doctor en Ciencias
en Materiales presenta:

M.C. Laura Alicia Manjarrez Nevárez

DIRECTORES:

Dr. Guillermo González Sánchez (CIMAV)

Dra. Ma. Lourdes Ballinas Casarrubias (UACH)

Dr. Alain Celzard (UHP, Nancy-Francia)

Dra. Vanessa Fierro Pastor (UHP, Nancy-Francia)

AGRADECIMIENTOS

ÍNDICE

I.INTRODUCCIÓN	11
II. MARCO TEÓRICO	14
2.1 Lignina	14
2.1.1 Propiedades Generales de la Lignina	14
2.1.2 Composición y Estructura de las Ligninas	15
2.1.3 Propiedades Físicas	15
2.1.4 Tipos de Ligninas	16
2.1.4.1 Lignina Kraft	16
2.1.4.2 Lignina Hidrolítica	17
2.1.4.3 Lignina Organosolv	18
2.1.5 Modificación de la lignina	20
2.2 Caracterización de Ligninas	20
2.2.1 Espectroscopia Ultravioleta	20
2.2.2 Espectroscopia de Infrarrojo	21
2.2.3 Resonancia Magnética Nuclear (RMN)	23
2.2.4 Distribución de Peso Molecular	24
2.2.4.1 Cromatografía de Permeación en Gel	24
2.3 Membranas	25
2.3.1 Materiales	30
2.3.1.1 Esteres de Celulosa	30
2.3.1.2 Materiales Compuestos	32
2.3.1.2.1 Interacción del Material de Relleno con la Matriz Polimérica	35
2.3.2 Ensuciamiento de Membranas Poliméricas	
2.4 Caracterización de membranas compuestas	36
2.4.1 Microscopía Electrónica	36
2.4.2 Microscopía de Sonda	38
2.4.2.1 Microscopía de fuerza atómica (AFM)	38
2.4.3 Ángulo de Contacto	43
2.4.4 Prueba de Esfuerzo-Deformación	45
2.4.4.1 Creep Recovery	47
2.4.6 Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)	47
III. JUSTIFICACIÓN	50

IV. OBJETIVOS	51
4.1 Objetivo General	51
4.2 Objetivos Particulares	51
V. METODOLOGÍA	52
5.1 Esterificación de la Lignina y purificación	52
5.2 Caracterización de la Lignina Comercial y Esterificada	52
5.2.1 Determinación de Grupos Hidroxilos Fenólicos	52
5.2.1.1 Análisis del espectro neutral de la Lignina	52
5.2.1.2 Análisis del espectro de Ionización de la Lignina	53
5.2.2. Resonancia Magnética Nuclear (RMN)	53
5.2.3 Espectroscopía de Infrarrojo de Transformada de Fourier (FTIR)	54
5.2.4 Determinación de Distribución de Peso Molecular	55
5.2.5 Microscopía Electrónica de Trasmisión (TEM)	55
5.3 Síntesis de Membranas compuestas con Lignina comercial y esterificadas.	56
5.4 Caracterización de las membranas compuestas con 1% de lignina comercial y esterificada	56
5.4.1 Microscopia Electrónica de Barrido (SEM)	56
5.4.2 Microscopía de Barrido de Alta Resolución (FESEM)	56
5.4.3 Microscopía de Fuerza Atómica (AFM)	57
5.4.4 SKPM	57
5.4.5 Análisis de Esfuerzo-Deformación	57
5.4.6 Ángulo de Contacto	58
5.4.7 Análisis Termogravimétrico (TGA)	58
5.5 Prueba de Permeabilidad	58
VI. RESULTADOS	61
6.1 Estructura Química	61
6.1.1 Espectroscopía UV/Vis	61
6.1.2 Resonancia Magnética Nuclear	65
6.1.3 Espectroscopía FTIR	67
6.1.4 Cromatografía de permeación en gel (GPC)	71
6.1.5 Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)	72
6.1.6 Pruebas de solubilidad de las diferentes ligninas comerciales y acetiladas	75
.2 Síntesis y Caracterización de membranas nanocompuestas	76

6.2.1 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)	76
6.2.2 Microscopía de Electrónica de Barrido de Emisión de Campo (FESEM)	80
6.2.3 Análisis Mecánico	82
6.2.3.1 Esfuerzo-Deformación	82
6.2.4 Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)	85
6.2.5 Microscopía de Fuerza Atómica	88
6.2.6 Ángulo de Contacto y TGA	89
6.2.7 Prueba de permeabilidad	91
6.2.8 SKPM	95
VII. CONCLUSIONES	99
VIII. BIBLIOGRAFÍA	100

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Procesos para el aislamiento de lignina (Lin y Dencer 1992).	16
Tabla 2. Propiedades químicas de las ligninas Organosolv provenientes de maderas duras (Lora y Glasser 2007).	19
Tabla 3. Solventes empleados en la caracterización de lignina, mediante espectroscopía ultravioleta (Lin y Dencer 1992).	21
Tabla 4. Bandas de absorción mostradas por FTIR para ligninas (Bykov 2008).	22
Tabla 5. Rango de los desplazamientos químicos de las principales señales de ^1H RMN para lignina esterificada (Mohammad Azadfallah et al 2008).	54
Tabla 6. Contenido de OH fenólico de ligninas comerciales y esterificadas deducidas a partir de espectroscopia UV/Vis y corresponde al porcentaje de sustitución del grupo Ester (SE).	64
Tabla 7. Valores de la integración de las señales de protón ($\text{O-CH}_3, \alpha\text{-CH}_2$) y su relación para cada tipo de lignina comercial y esterificada.	67
Tabla 8. Peso molecular número promedio (Mn), Peso molecular promedio (Mw) e índice de polidispersidad (PDI) de ligninas comerciales y esterificadas.	71
Tabla 9. Tamaño de partícula de ligninas comerciales y esterificadas	75
Tabla 10. Solubilidad de las ligninas comerciales y acetiladas en diferentes solventes.	76
Tabla 11. Modulo de Young de membranas sintetizadas con TAC o de nanocompuestos de TAC y ligninas comerciales KL, OL o HL: (MKL, MOL, y MHL, respectivamente) y acetiladas AKL, AOL o AHL: (MAKL, MAOL, y MAHL, respectivamente).	83
Tabla 12. Modulo de Young, elongación y esfuerzo a la ruptura para membranas de TAC y nanocompuestos de TAC y ligninas comerciales (MKL, MOL y MHL), acetiladas (MAKL, MAOL y MAHL) y propiladas (MPKL, MPOL y MPHL), preparadas a 35°C y	85

70% RH.

Tabla 13. Resultados de DSC de membranas sintetizadas con TAC y TAC/lignina (comercial o esterificada)	87
Tabla 14. Rugosidad R_{rms} , calculada en el software WSxM.	88
Tabla 15. Ángulo de contacto y contenido de humedad de membranas de TAC y nanocompuestos de TAC y 1% (p/p) de lignina comercial o esterificada.	90
Tabla 16 Presión a la cual se alcanza un flujo constante y el proceso de membrana que se desarrolla.	91
Tabla 17. Composición del agua subterránea	92
Tabla 18. Porcentaje de remoción de cationes y aniones por membranas de TAC y nanocompuestos de TAC y 1% (p/p) de lignina comercial (MKL, MOL, MHL), acetilada (MAKL, MAHL, MAOL) y propilada (MPKL, MAOL, MAHL).	94

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Monómeros precursores de la lignina.	14
Figura 2. Unidad estructural de la lignina Kraft propuesta por Sigma Aldrich.	17
Figura 3. Unidad estructural de la lignina Hidrolítica propuesta por Sigma Aldrich.	18
Figura 4. Unidad estructural de la lignina Organosolv propuesta por Sigma Aldrich obtenida de madera dura por etanolisis .	18
Figura 5. Propiedades químicas de tres tipos de ligninas (Nour 2007).	19
Figura 6. Peso molecular y la distribución de la masa molecular (Mw/Mn) son los factores que mayor afectan la movilidad de las moléculas de un polímero en el estado sólido.	24
Figura 7. Esquema general de los procesos de membranas.	25
Figura 8. Procesos de filtración a través de Membranas.	29
Figura 9. Estructura Molecular de la Celulosa.	30
Figura 10. Esquema del dispositivo del AFM.	39
Figura 11. Modo de actuación del AFM, en función de la distancia punta-muestra, y por tanto de la fuerza de interacción.	40
Figura 12. Ángulo de contacto entre la fase sólido-líquido-gas.	43
Figura 13. Ángulo de contacto para una gota de líquido sobre una superficie plana (método de la gota depositada).	44
Figura 14. Relaciones en DMA. DMA utiliza la medición del ángulo de fase y la amplitud de la señal para calcular la constante de caída, D, y la constante de recuperación, K. De estos valores se calculan los módulos de Almacenamiento (E') y disipación (E''). Al aumentar la elasticidad del material, el ángulo de fase δ , disminuye, y E* se acerca a E'.	46

Figura 15. Análisis de creep recovery de celulosa regenerada explicado mediante la combinación de elementos viscosos y elásticos (Wellisch et al. 1961).	47
Figura 16. Termograma de DSC típico de polímeros	49
Figura 17. Funcionamiento de la celda de flujo continuo GE-Osmonic.	59
Figura 18. Espectro diferencial de UV de lignina (a) Kraft, (b) Organosolv, (c) Hidrolítica comercial y esterificada.	62
Figura 19. Estructuras fenólicas de las ligninas.	63
Figura 20. Mecanismo de esterificación de alcoholes mediante anhídrido acético y 4-DMAP como catalizador.	65
Figura 21. Los espectros de ¹ H RMN de ligninas comerciales y acetiladas: (a) KL and AKL; (b) OL and AOL; (c) HL and AHL.	66
Figura 22. Espectros de Infrarrojo de Ligninas comerciales (Sigma Aldrich): Hidrolítica, Organosolv y Kraft.	68
Figura 23. Espectros de Infrarrojo de ligninas comerciales (Sigma Aldrich) Acetiladas: Kraft, Organosolv e Hidrolítica.	69
Figura 24. Espectros de Infrarrojo de Ligninas comerciales (Sigma Aldrich) Propiladas: Hidrolítica, Organosolv y Kraft.	70
Figura 25. Micrografías TEM de las partículas de lignina comerciales y acetiladas: a)Kraft, b) Hidrolítica y c) Organosolv (KL y AKL, HL y AHL, OL y AOL, respectivamente).	73
Figura 26. Distribución de tamaño de partícula de las ligninas: (a) KL, (b) AKL, (c) PKL, (d) OL, (d) AOL, (e) POL, (f) HL, (g) AHL, (h) PHL.	74
Figure 27. Micrografías SEM de los nanocompuestos seleccionados de TAC y 1% p/p de ligninas comerciales y acetiladas. Comparación de (a) comerciales y (b) acetiladas a iguales condiciones de preparación; Ejemplo del efecto de (c) %HR a temperatura constante, y (d) Temperatura a %HR constante. (e) Sección transversal de membranas a las mismas condiciones de síntesis con ligninas comerciales y acetiladas.	78

Figura 28. Micrografías SEM de membranas de TAC y 1% (p/p) de lignina propilada.	79
Figura 29. Micrografías FESEM de membranas nanocompuestas de TAC y 1% (p/p) de lignin sintetizadas a 35°C y 70% de humedad relativa.	81
Figura 30. Gráfico de esfuerzo- deformación de membranas TAC y nanocompuestos de TAC y ligninas comerciales o propiladas.	84
Figura 31. Termográmra DSC de membranas de TAC y nanocompuestas TAC/lignina (comercial o esterificada).	86
Figura 32. Micrografías de AFM de la topografía (3x3 micrones) de membranas de TAC y nanocompuestas de TAC y 1% (p/p) de ligninas acetiladas. Comparación de las películas de: (a) TAC; (b) MKL, (c) MAKL, (d) MOL, (e) MAOL, (f) MHL y (g) MAHL.	89
Figuras 33. Imágenes topográficas obtenidas por AFM de membranas nanocompuestas.	97
Figuras 34. Micrografías SKPM de membranas de TAC y nanocompuestas de microfiltración (MOL, MKL, MAKL, MPKL). La topografía y potencial superficial se muestran a la izquierda y a la derecha respectivamente.	98

ABSTRACT

Nanocomposite films were synthesized, based on lignin as filler and cellulose triacetate (CTA) as polymer matrix for water purification. Three kinds of lignin (L) were tested: Organosolv (O), Hydrolytic (H) and Kraft (K), either as such or after acetylation. Chemical lignin modification was analyzed by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), UV-Vis spectrophotometry and nuclear magnetic resonance (NMR). Molecular weight distribution was determined by gel permeation chromatography (GPC). Particle size distribution was obtained by transmission electronic microscope (TEM).

Lignins were in the form of nanoparticles incorporated at 1wt. % in CTA. A number of self-supported films were prepared by the vapor-induced phase separation technique under controlled conditions of both temperature (35-55 °C) and relative humidity (10-70 %). Membrane morphology (SEM, FE-SEM and AFM), mechanical properties (DMA), and surface potential (SPKM), hydrophilic (TGA, contact angle) and thermal (DSC) properties were investigated for all membranes obtained.

For determining membrane performance, groundwater from Chihuahua (Mexico) containing high concentrations of fluoride, arsenic, calcium, sodium and magnesium, was filtrated. Membrane rejection was 15-35% for anions present, 12-42% monovalent cations, and 27-54% for divalent ones. Arsenic and fluoride removal by membranes was found to be affected by ionic and organic matter present in groundwater.

Esterification improves lignin incorporation in CTA, which increases the film mechanical and permeability properties.

RESUMEN

Se realizó la síntesis de membranas nanocompuestas a partir de nanopartículas de Ligninas (L) como reforzante y Triacetato de Celulosa (TAC) como matriz polimérica para la purificación de agua de pozo. Se emplearon tres tipos de (L) provenientes de sigma Aldrich: Kraft (K), Orgnosolv (O) e Hidrolítica (H), las cuales fueron modificadas químicamente mediante el proceso de esterificación a fin de mejorar sus propiedades de solubilidad en la matriz polimérica. La modificación química de las ligninas fue caracterizada mediante espectroscopia de infrarrojo de transformada de Fourier (*FTIR*) y ultravioleta-Visible (*UV-Vis*), así como resonancia magnética nuclear (*RMN*) para determinar sus grupos funcionales y eficiencia de la reacción de esterificación. La distribución de peso molecular y tamaño de partícula se obtuvo mediante cromatografía de permeación en gel (*GPC*) y microscopía electrónica de transmisión (*TEM*)

Las membranas fueron sintetizadas mediante el proceso de inversión de fase a condiciones controladas de temperatura (35-55°C) y humedad relativa (10-70%). Todas las ligninas se adicionaron en 1% (p/p) al TAC para obtener las membranas nanocompuestas. Estos materiales fueron caracterizados en cuanto su desempeño mecánico (*DMA*), morfología (*SEM* y *AFM*), propiedades eléctricas (*AFM-SKPM*), hidrofílicas (*TGA*, *Angulo de contacto*) y térmicas (*DSC*).

El desempeño de material como membrana se evaluó mediante la permeación de agua de pozo con altas concentraciones de Calcio, Sodio, Magnesio, Arsénico y Flúor a través del material, en una celda de flujo continuo con recirculación. Los porcentajes de remoción de las membranas fue del 15-35% para los aniones, 12-42% para los cationes monovalentes y 27-54% para los divalentes. Las remociones de Arsénico y Flúor fueron afectadas por los compuestos iónicos y materia orgánica presente en el agua

La modificación química de las ligninas mejoró la incorporación de las mismas en el TAC, mejorando sus propiedades mecánicas y desempeño en los procesos de remoción

I. INTRODUCCIÓN

Las membranas se encuentran en la vanguardia de la tecnología de separación debido a su eficiencia. Los parámetros más importantes a considerar son el material de fabricación de las membranas, así como la resistencia mecánica e hidráulica que ofrecen. Los materiales compuestos representan una alternativa para alcanzar tales expectativas, ya que sus constituyentes actúan sinérgicamente para modificar las propiedades del material. Los materiales reforzantes en la síntesis de materiales termofijos y termoplásticos compuestos generalmente usados por las industrias son los inorgánicos, tales como: carbonato de calcio, arcillas, sulfato de bario, finos polvos de algunos metales; sin embargo presentan algunas limitaciones debido a su alta densidad específica y baja compatibilidad con los polímeros (Zurale y Behide 1998; Paralikar et al. 2008).

La introducción de nanopartículas en una matriz polimérica ha probado ser un método efectivo para mejorar el desempeño mecánico de matrices poliméricas. La ventaja del uso de nanopartículas como carga radica en su gran relación área/volumen. Dicha relación está íntimamente asociada con las mejoras en las propiedades, debido a la gran relación en la interfase polímero/partículas (González Reyes 2005). El efecto que presenta el relleno polimérico sobre las propiedades de la matriz polimérica, está influenciado por la efectiva dispersión de las partículas anisotrópicas. La dispersión depende de la técnica de procesamiento. Otro factor es la nanoestructura representada por la forma del relleno, tamaño, concentración y la distribución homogénea de las partículas (Jin Chen-Lin 2007).

Recientemente, se han tenido resultados prometedores en la formación de membranas a partir de triacetato de celulosa (TAC) incorporando nanopartículas de carbón activado (CA) en la matriz polimérica; se demostró que la resistencia mecánica del material nanocompuesto es superior a la del obtenido sin la incorporación del CA (Ballinas et al. 2006).

Actualmente la incorporación de lignina en diferentes materiales poliméricos ha tomado importancia, debido a sus propiedades tal como su estructura entrecruzada con puntos tetrafuncionales, interacciones intramoleculares fuertes, efecto de estabilización y refuerzo (Gregorová et al. 2006).

Se han reportado trabajos en donde la lignina es empleada en materiales compuestos, debido a su baja densidad, costo y carácter abrasivo. Estas características presentan ventaja sobre las partículas inorgánicas usadas como reforzantes. Debido a su naturaleza fenólica, es posible estudiar varias

modificaciones químicas; como por ejemplo la lignina se ha utilizado como cadena principal a la cual se le agregan otras cadenas poliméricas sintetizadas. Por otra parte se espera que la presencia de grupos fenólicos pueda incrementar la estabilidad térmica de los materiales poliméricos, además de actuar como antioxidante o modificador de las propiedades mecánicas de los plásticos (Pucciariello et al. 2004, Alexy et al. 2000).

La estabilidad del material compuesto va a depender de la naturaleza del polímero y su interacción con la lignina. Por ejemplo la incorporación de lignina entre el 25 - 40% en peso en algunos materiales como el polipropileno y el polietileno muestra tendencias a disminuir sus propiedades mecánicas (Alexy et al. 2000). Lin y colaboradores (2008) realizaron una serie de mezclas homogéneas con lignina Kraft, poli (acetato de vinilo) y dos plastificantes, obteniendo como resultado que las mezclas homogéneas que contenían 85% (p / p), presentaron materiales termoplásticos con buenas propiedades mecánicas. El comportamiento de la resistencia a la tensión de estos nuevos materiales poliméricos depende directamente del grado de asociación entre los componentes intrínsecos de lignina Kraft (Li et al. 2008).

González y colaboradores (1999) usaron la lignina como reforzante entre 10 al 55% en peso en matrices de polipropileno, encontrando que el aumento en el contenido de lignina en la matriz polimérica incrementa el modulo tensil. Graupner (2008) realizó estudios de la influencia de la lignina para generar una mejora en las propiedades mecánicas de un material compuesto formado por algodón/ácido poliláctico adicionando 40% en peso de lignina; las características tensiles como lo es el esfuerzo normal y el modulo de Young mejoraron, mientras que las propiedades de impacto fueron disminuidas. Por otra parte se demostró que la adición de lignina mejora la adhesión del algodón/ácido poliláctico.

Un factor importante a considerar en los procesos de membrana es el ensuciamiento que se presenta, el cual es la mayor limitación en la eficiencia de operación, debido a la formación de una capa delgada de residuos sobre la superficie de la membrana, acompañado de una obstrucción de poros. Esta capa está constituida de sales solubles, sustancias orgánicas disueltas y partículas coloidales, principalmente microorganismos.

La adición de nanopartículas a materiales poliméricos es una de las alternativas que ha presentado un fenómeno de anti-ensuciamiento, debido a que mejora la hidrofiliidad del polímero, lo cual mejora los flujos de proceso y disminuye la probabilidad de interacción entre la membrana y los solutos. En las membranas compuestas de polisulfona/TiO₂, se observa que el contenido de TiO₂ entre 1-2% incrementa la porosidad del material y por consecuencia la hidrofiliidad y el flujo, favoreciendo las propiedades de anti-ensuciamiento (Yang et al. 2007).

Uno de los materiales más utilizados para la síntesis de membranas de ultrafiltración son los acetatos de celulosa, resultando materiales que presentan baja resistencia química, mecánica y térmica; así como bajos flujos y son susceptibles a ataques bacterianos. Algunas de estas limitantes han sido contrarrestadas por el uso de aditivos. Tal es el caso de la mezcla de acetato de celulosa y Polietilenglicol de peso molecular 600, en donde la presencia de este aditivo hidrofílico y su concentración en la matriz polimérica genera cambios en la porosidad, resistencia térmica y flujos de perneado (Arthanareeswaran et al. 2004).

Los materiales lignocelulósicos en años recientes se ha utilizado como materia prima para la síntesis de materiales poliméricos (Maya y Sabu 2008), así como materiales de relleno para reforzar matrices de polímeros termoplásticos (Acha et al. 2007). La lignina, debido a su naturaleza antioxidante proporcionada por los grupos fenólicos que contiene, se utiliza para estabilizar matrices de polímeros compuestos contra la foto-termo oxidación (Canetti y Bertini 2007). Por otra parte se ha encontrado que las partículas de lignina constituyen un agente de nucleación para el polipropileno y el poli(3-hidroxi-butirato). En materiales compuestos de PET/Lignina se evidencio que la lignina se dispersa adecuadamente en el polímero, proporcionando un aumento en la cristalinidad del PET (Canetti y Bertini 2007).

II. MARCO TEÓRICO

2.1 Lignina

2.1.1 Propiedades Generales de la Lignina

La lignina es creada por la polimerización enzimática de tres monómeros: alcohol coniferílico, sinapílico y p-coumarílico (ver Figura 1), los cuales permiten la formación de unidades de guayacil, siringil y p-hidroxifenil propano. El resultado de la estructura es una macromolécula compleja con una gran variedad de grupos funcionales con diferentes tipos de enlace. La lignina es separada de la madera durante el proceso de pulpeo y operaciones para la fabricación de papel, en donde su principal uso es como combustible (Tejado et al. 2007).

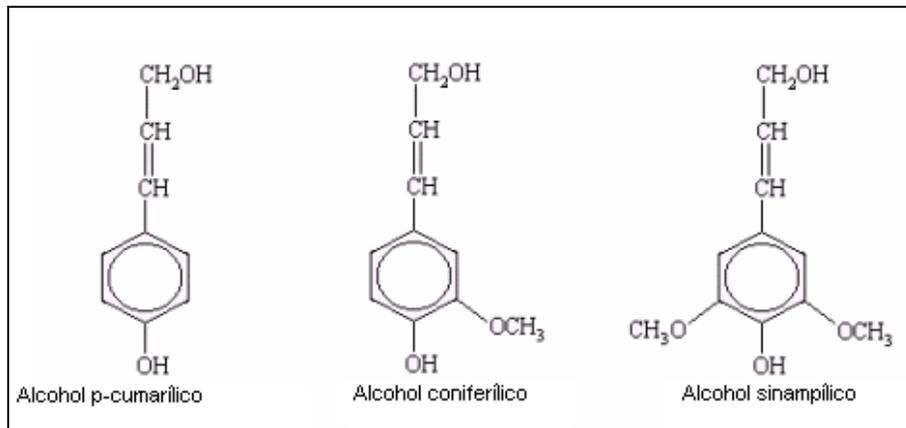


Figura 1. Monómeros precursores de la lignina

Las ligninas aisladas experimentalmente o que se encuentran en el comercio son sólidos, por lo general polvos, sin forma cristalina visible. Según su origen, tienen densidades de 1.3 a 1.4, y un índice de refracción de 1.6. Su color suele ser pardo, aunque experimentalmente se han logrado ligninas muy claras. Las ligninas son insolubles en agua, en ácidos minerales fuertes y en hidrocarburos. Su insolubilidad en ácido sulfúrico al 72% es la base de una prueba cuantitativa para distinguirlas de la celulosa y otros carbohidratos en maderas y pulpas de madera. Las ligninas comerciales son solubles en soluciones alcalinas acuosas, y algunas son también solubles en muchos

compuestos orgánicos oxigenados y en aminas. Con el calor, las ligninas no se funden; sino que se reblandecen y después se carbonizan.

2.1.2 Composición y Estructura de las Ligninas

La composición elemental de las ligninas varía entre el 61-65% de carbono; 5-6.2% de hidrógeno, y el resto oxígeno. El calor de combustión se ha cifrado en 6278 kcal/kg. La unidad molecular es, por lo menos parcialmente, de estructura aromática y se caracteriza por un hidroxilo fenólico y tres o más hidroxilos alifáticos secundarios o terciarios. También hay un número variable de metoxilos. El número de metoxilos depende del origen de la lignina y del procedimiento utilizado para su separación de otros componentes de la madera. Así, las maderas duras dan ligninas que contienen más grupos metoxilos que las maderas blandas. El 20-21% de metoxilo en las ligninas de maderas duras corresponde a 6 grupos metoxilos por monómero: el 14-15% de metoxilo en las ligninas de maderas blandas sugiere 4 grupos metoxilos por monómero (Rodríguez, 2005).

El estudio de los espectros de absorción ultravioleta de las ligninas indica un anillo bencénico con un átomo de oxígeno y la presencia de grupos cromóforos, como carbonilos o enlaces dobles conjugados con el anillo bencénico. El espectro infrarrojo sugiere también un núcleo aromático y muestra una razón elevada de grupos alifáticos saturados C-H. También aparecen hidroxilos y carbonilos de aldehído o cetona. El estudio con rayos X muestra imágenes típicas de red cristalina de las sustancias orgánicas de peso molecular alto. La baja viscosidad específica de las soluciones de ligninas indica que el grado de polimerización es mucho menor que el de la celulosa y que los polímeros no están formados por cadenas largas (Rodríguez, 2005).

La lignina presenta una diversidad en su estructura dependiendo del método de aislamiento y el tipo de fuente de la que es obtenida. Las maderas duras desarrollan una lignina muy diferente a la de maderas suaves. Sin embargo se presentan diferencias más destacadas entre las ligninas obtenidas de diferentes procesos de pulpeo: El tradicional proceso de sulfito genera polímeros solubles en agua en mezclas con carbohidratos degradados. Las ligninas Kraft o Tio son generadas durante el proceso de pulpeo Kraft en un medio alcalino. Ellas contienen un pequeño número de grupos de grupos tioles alifáticos, los cuales son los responsables de su olor característico, especialmente durante los tratamientos térmicos (Lin y Dencer, 1992).

2.1.3 Propiedades Físicas

La lignina es considerada un polímero amorfo, que presenta un comportamiento termoplástico por debajo de la temperatura de transición vítrea,

dicha temperatura varia ampliamente dependiendo del método de aislamiento al que sea sometido el material para obtener la lignina.

Debido a que no es posible aislar lignina cuantitativamente de los materiales vegetales sin generar una degradación mecánica o química, su verdadero peso molecular no es conocido. En los procesos de aislamiento la lignina es degradada en fragmentos de varios tamaños, generando un material polidisperso (relación entre el peso molecular promedio y el peso molecular número promedio, Mw/Mn). El rango de polidispersidad de ligninas obtenidas a partir de maderas molidas y las ligninas Kraft es de 2.3 a 3.5, así como para las ligninas sulfonadas la polidispersidad varia entre 6 a 8.

La habilidad de un solvente para disolver a la lignina está en función de la densidad de la energía de cohesión, medida de las fuerzas intermoleculares, y de la capacidad para generar puentes de hidrógeno. Algunos solventes conocidos para la disolución de la lignina son el dioxano, acetona, piridina, dimetilsulfóxido (DMSO), entre otros (Lin y Dencer, 1992).

La caracterización de las ligninas es muy difícil, debido a las diversas fuentes de las que puede ser obtenida, así como de los numerosos métodos de extracción. En la Tabla 1 se muestran algunos de los procesos empleados para aislar la lignina.

Tabla 1. Procesos para el aislamiento de lignina (Lin y Dencer 1992)

<i>Proceso</i>	<i>Químicos Utilizados</i>
Kraft	NaS ₂ , NaOH y agua
Sulfito	H ₂ SO ₃ y agua
Soda	NaOH y soda

Comúnmente las ligninas provenientes del proceso de sulfito son usadas como aditivos en mezclas, como en la producción de hierro fundido; la lignina Kraft es utilizada para generar energía. En contraste con la lignina Kraft y la Sulfito, la Organosolv se encuentra libre de sulfuros y cloros. Por otra parte presenta propiedades que son diferentes a las ligninas convencionales, como por ejemplo es soluble en soluciones alcalinas y solventes orgánicos (Rosch J. et al. 1994).

2.1.4 Tipos de Ligninas

2.1.4.1 Lignina Kraft

Como fue mencionado, dependiendo de la materia prima, se obtienen diferentes tipos de ligninas. Baumberger y colaboradores (Baumberger et al.

1998) reportaron una lignina Kraft con un gran contenido de grupos hidroxilos, tanto alifáticos como aromáticos, la cual es soluble en soluciones alcalinas (pH>8) y puede ser precipitada con ácidos. Esta lignina Kraft es relativamente hidrofóbica, es un polímero heterogéneo que consiste en un entrelazado de cetonas aromáticas que atrae algunos grupos funcionales (Hofrichter y Steinbüchel, 2001).

El proceso Kraft ocurre a través de la acción del NaOH y Na₂S sobre los enlaces éter de la molécula de la lignina. La ruptura de estos enlaces libera grupos hidroxilos fenólicos favoreciendo la disolución en medios alcalinos. Esta lignina es la más degradada y presenta menos polidispersidad que las Lignosulfonadas (Nour, 2006). De las pocas aplicaciones que presenta esta lignina se encuentran las directamente relacionadas con su pronunciado contenido de fenoles (Hofrichter y Steinbüchel, 2001).

En la Figura 2, se observa la estructura de la lignina Kraft (Sigma Aldrich) proveniente de madera de pino, la cual es utilizada en este proyecto.

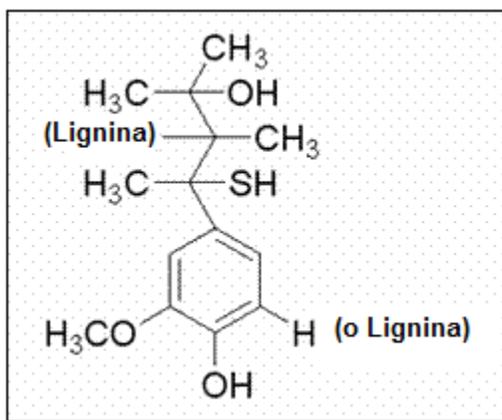


Figura 2. Unidad estructural de la lignina Kraft propuesta por Sigma Aldrich

2.1.4.2 Lignina Hidrolítica

La lignina Hidrolítica (ver Figura 3) es un producto heterogéneo del procesamiento ácido de la madera, la cual está compuesta por sí misma de lignina (más del 88%), residuos de poli y monosacáridos, ácidos orgánicos, resinas, grasas, compuestos nitrogenados, cenizas y ácidos minerales los cuales no fueron lavados después de hidrolizar la madera. Este tipo de lignina se caracteriza por su hiperacidez (pH 2.0 a 4.0) y su contenido de sustancias aromáticas con baja y alta actividad tóxica y mutagénica, por lo que requiere una oxidación destructiva o composteo con aditivos orgánicos o inorgánicos antes de poder ser utilizada en procesos tales como fertilización (Novicova et al. 2002).

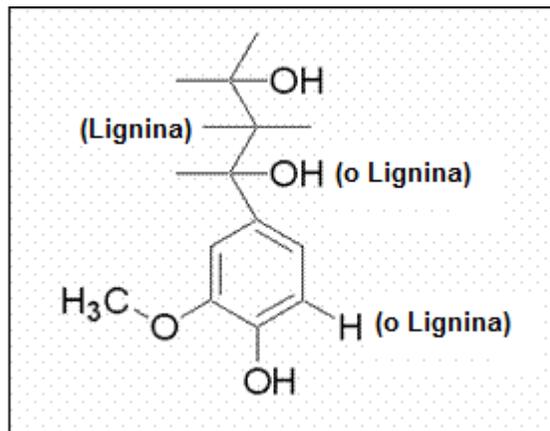


Figura 3. Unidad estructural de la lignina Hidrolítica propuesta por Sigma Aldrich

2.1.4.3 Lignina Organosolv

Estructuralmente la lignina organosolv (ver Figura 4) tiene la alta cantidad de hidroxilos fenólicos, una estructura oxidada, baja Tg y es térmicamente más procesable que la Kraft. Está reportado que la lignina Alcell (lignina organosolv aislada por proceso ácido de etanolisis de madera dura) es rápidamente transformada en forma de filamento, lo cual es deseable para fibras de carbono, sin modificación química. Por otra parte se ha observado que los compositos de Alcell/poli(cloruro de vinilo) poseen propiedades mecánicas superiores a los compositos de ese mismo polímero reforzados con ligninas Kraft y Lignosulfonadas (Kubo y Kadla, 2004).

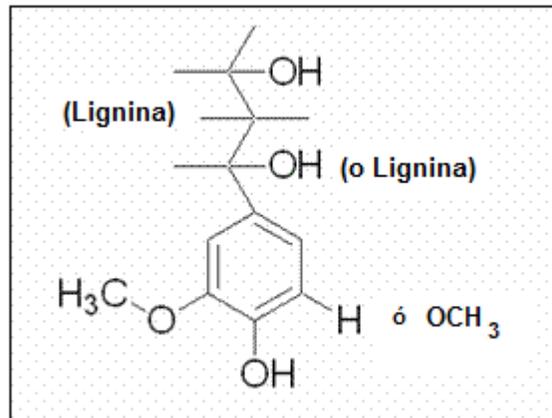


Figura 4. Unidad estructural de la lignina Organosolv propuesta por Sigma Aldrich obtenida de madera dura por etanolisis

Las ligninas Organosolv son generalmente de alta pureza, bajo peso molecular con una distribución estrecha de su distribución. Estas ligninas muestran una temperatura de transición baja. Presentan alta solubilidad con solventes orgánicos y son muy hidrofóbicas, prácticamente insolubles en agua. Las propiedades de las ligninas provenientes de este proceso de pulpeo con alcohol se ilustran en la Tabla 2. Las unidades C₉, son las unidades estructurales que conforman las ligninas.

Tabla 2. Propiedades químicas de las ligninas Organosolv provenientes de maderas duras (Lora y Glasser, 2007)

<i>Propiedad</i>	<i>Valores para ligninas Organosolv</i>
Total OH/C ₉	1.1-1.4
Fenolicos OH/C ₉	0.3-0.6
Metoxilo /C ₉	1.0-1.3
Tg (C)	97
Mn (x10 ³)	0.6
Mw (x10 ³)	2.1-8.0

En la figura 5 se muestra una serie de propiedades químicas de tres diferentes ligninas.

	Lignosulfonatos	Kraft	Organosolv
Composición elemental			
<i>C (%)</i>	53,0	66,00	63,00
<i>H (%)</i>	5,4	5,8	5,50
<i>S (%)</i>	6,5	1,6	
Contaminantes			
	Distintos productos de degradación (carbohidratos)	Ninguno	Ninguno
Grupos funcionales			
<i>OH-fenólicos (%)</i>	1,9	4,0	4,8
<i>OH-alifáticos (%)</i>	7,5	9,5	5,0
<i>Sulfonatos</i>	16,0	-	-
<i>HS (%)</i>	-	3,3	-
<i>OCH₃ (%)</i>	12,5	14,00	19,0
Solubilidad			
	Agua en general		Disolventes orgánicos
Peso molecular (Da)	4000-150.000*	700*	700*
Enlaces predominantes entre unidades			
	Aril-alquil éteres (β-O-4)	C-C (tipo poliestireno) con cadenas laterales y anillos aromáticos y dialquil-éteres	C-C entre cadenas laterales y anillos aromáticos y diaril-éteres

* Peso molecular predominante.

Figura 5. Propiedades químicas de tres tipos de ligninas. Nour, 2007.

2.1.5 Modificación de la lignina

La lignina generalmente posee un carácter hidrofílico, lo cual es un factor limitante para interactuar con polímeros hidrofóbicos. La solución a este problema es la modificación química de la estructura de la lignina y el uso de compatibilizantes que permitan su utilización con el polímero, (Rodríguez et al 2001). Mediante la modificación química de la lignina es posible introducir grupos reactivos a la matriz polimérica. Los hidroxilos disponibles son los fuertemente reactivos y centros de alta polaridad capaces de captar enlaces de hidrógeno. La modificación de esos núcleos reactivos resulta en una alteración en la solubilidad de las ligninas (Thielemans y Wool, 2005).

2.2 Caracterización de Ligninas

2.2.1 Espectroscopia Ultravioleta

El contenido de hidroxilos fenólicos es de gran importancia cuando se caracteriza la lignina. Mediante estos grupos se evalúan cambios en este material, ya que es un factor que influencia las propiedades físicas y químicas de los polímeros de lignina (Argyropoulos y Menachem, 1997).

La reactividad química de la lignina en distintos procesos de modificación está íntimamente relacionada con el contenido de grupos hidroxilos fenólicos, por ejemplo en la reacción con formaldehído para la producción de resina adhesiva. Es por esto que se necesitan técnicas confiables que permitan la determinación de estos grupos (Gilarranz et al. 2001).

La transición característica $\pi-\pi^*$ del núcleo aromático de la lignina hace que absorba fuertemente en la región UV. La lignina presenta un patrón de absorción con un máximo aproximadamente a los 280 nm. El espectro de absorción de la lignina permite la determinación del contenido de sus tres hidroxilos fenólicos. El método se basa en el hecho de que los grupos fenólicos ionizados de la lignina absorben fuertemente a 300 nm, obedeciendo la ley Beer-Lambert (Goldshmid, 1954)

La selección apropiada del solvente para la preparación de las soluciones de lignina es de gran importancia en la espectroscopía UV para obtener la máxima absorbancia. En la Tabla 3, se mencionan los solventes recomendados para cada tipo de lignina.

Tabla 3. Solventes empleados en la caracterización de lignina, mediante espectroscopía ultravioleta (Lin y Dencer, 1992)

<i>Tipo de Lignina</i>	<i>Solvente</i>
Kraft, Soda, Organosolv	Dimetilformamida, 2-metoxi- etanol/agua (8:2,v/v), Agua, etanol/agua (8:2 v/v)
Lignosulfonada Maderas molidas	Dimetilformamida, etanol/agua (8:2 v/v), 2-metoxi-etanol/agua (8:2,v/v)
Compuestos Modelos de Lignina	Agua, ciclohexano, etanol, 2-metoxi- etanol/agua (8:2,v/v)

La absorción de la lignina en el espectro ultravioleta ha sido empleada para la determinación cuantitativa y cualitativa de la lignina nativa, lignosulfonadas y en el estudio del proceso de deslignificación durante el pulpeo. Sin embargo a pesar de sus numerosas ventajas, el método presenta algunas interferencias como resultado de la presencia de impurezas de la lignina que puedan llegar a absorber en el rango de estudio (Argyropoulos y Menachem, 1997).

2.2.2 Espectroscopia de Infrarrojo

Esta técnica espectroscópica se basa en la interacción de la luz infrarroja con una muestra, lo cual conduce a provocar cambios en los estados vibracionales de las moléculas constituyentes de la muestra. La absorción de la radiación por parte de una muestra es indicativa del tipo de enlace y grupos funcionales presentes.

Los principales grupos reactivos de la lignina que están presentes en la cadena lateral son grupos fenólicos *p*-sustituidos. Algunos de los grupos metoxilos de la lignina nativa son hidrolizados causando un incremento del contenido de hidroxilos fenólicos. Los procesos de pulpeo y las diferentes variables empleadas, como temperatura, relación de licor y pH, tienen gran importancia en las propiedades y constituyentes químicos de la lignina aislada. La espectroscopia de infrarrojo es una herramienta que permite obtener información de la estructura de la lignina aislada, así como de los grupos funcionales que son alterados, removidos y/o añadidos durante los procesos de aislamiento.

En la Tabla 4. Se muestran los grupos funcionales de la lignina y su banda de absorción en espectroscopia de infrarrojo

Tabla 4. Bandas de absorción mostradas por FTIR para ligninas (Bykov, 2008).

Banda de Absorción 1/ cm		Descripción
Madera Suave	Madera Dura	
3500-3100		Vibración de tensión de los grupos OH de alcoholes y fenoles
1715 - 1710		Vibraciones de tensión de los enlaces C=O en la posición β y del grupo COOH
1665 - 1655		Vibraciones de tensión de los enlaces C=O en la posición α y γ
1605 - 1595		Vibraciones del anillo aromático
1515 - 1500		Vibraciones del anillo siringil y vibraciones de tensión de enlace C-O
1430 - 1425		Vibraciones del anillo de guayacil y vibraciones de tensión del enlace C-O
	1340 - 1330	Determinación de las vibraciones del enlace C-H del anillo guaiacil
1272 - 1265		Vibraciones del anillo guayacil y vibraciones de tensión del enlace C-O
1225 - 1220		
1140	1150 (hombro)	Deformaciones de la vibración del enlace C-H en el anillo guayacil
	1125	Deformaciones de la vibración del enlace C-H en el anillo sigiril
1085	1085 (hombro)	Deformación de las vibraciones de C-O de enlaces de alcoholes secundarios y éteres alifáticos
1035 - 1130		Deformaciones de las vibraciones del enlace C-O en el anillo aromático y enlace C-O de alcoholes primarios
945		
870 - 850		
780		

2.2.3 Resonancia Magnética Nuclear (RMN)

En esta técnica, un núcleo atómico absorbe energía en una región de frecuencia del espectro electromagnético dentro de un fuerte campo magnético. Algunos núcleos atómicos se comportan como barras magnéticas debido a su spin nuclear. La carga y el spin generan pequeños campos magnéticos. El núcleo de protón (^1H) y el isótopo del Carbono (^{13}C), poseen un número cuántico de spin $I=1/2$, los cuales pueden ser observados mediante (RMN). Los núcleos con spin I pueden ocupar $2I+1$ niveles de energía al aplicar un campo magnético externo. Los spines nucleares se orientan así mismo en forma paralela al campo magnético (estado de baja energía) o anti-paralelo (estado de alta energía). Cuando la energía de las longitudes de onda de radio son absorbidas a altas frecuencias los spines de los núcleos paralelos se alinean en contra del campo magnético y el núcleo es promovido a estados de alta energía. Una posición a la cual un átomo absorbe en un espectro depende de su entorno electrónico dentro de la molécula y esto se refleja como un desplazamiento químico (ppm).

En años recientes la aplicación de la resonancia magnética nuclear (RMN) en estudios de caracterización, clasificación y elucidación estructural de la lignina han tomado gran importancia. Sin embargo el espectro de protones ^1H , presenta traslapamientos debido a la compleja estructura estereoquímica, obstaculizando la interpretación química. Un análisis de ligninas acetiladas en cloroformo deuterado/cloroformo es un método empleado para el análisis de este material (Raikila, 2008). La espectroscopia RMN de C^{13} es una técnica indispensable para la elucidación de la estructural del esqueleto de la lignina. Comparado la RMN de ^1H , los espectros de C^{13} de lignina ofrecen considerablemente mejor resolución sin efectos de acoplamiento, en un rango más amplio de compuestos químicos (200ppm).

2.2.4 Distribución de Peso Molecular

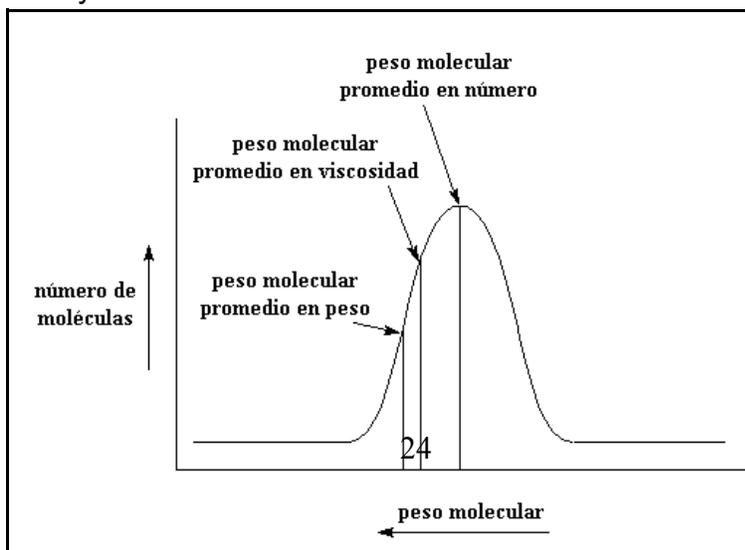
Muchas de las propiedades de los polímeros, como por ejemplo la resistencia mecánica, elasticidad, T_g , entre otras, se deben al alto peso molecular de los mismos. Los polímeros sintéticos y la mayoría de los naturales están formados por la mezcla de moléculas que han alcanzado diferente grado de polimerización, por lo que en una muestra de polímero siempre encontraremos una distribución de pesos moleculares. Los valores medios más importantes utilizados para representar el peso molecular de un polímero son:

Peso molecular medio en número (M_n). Cualquier medida que proporcione el número de moléculas, grupos funcionales, o partículas que se hallan en un peso determinado de la muestra, permitirá el cálculo de M_n . Este valor se calcula como cualquier otro valor numérico medio, dividiendo la suma de los valores de los pesos moleculares individuales por el número de moléculas.

El *peso molecular medio en peso (M_w)*, se determina a partir de experimentos en los que cada molécula o cadena contribuye a la medida final de acuerdo con su tamaño. Esta medida es más sensible al número de moléculas pesadas que M_n (Seymour y Carraher 1995).

El peso molecular y la distribución de la masa molecular (M_w/M_n) son factores que mayor afectan la movilidad de las moléculas de un polímero en el estado

En
muestran
de pesos
de un



la Figura 6 se
la distribución
moleculares
polímero.

Figura 6. Peso molecular y la distribución de la masa molecular (M_w/M_n) son los factores que mayor afectan la movilidad de las moléculas de un polímero en el estado sólido.

En las ligninas, el peso molecular y su distribución dependen de las condiciones de aislamiento. Cuando las muestras de lignina son examinadas por métodos analíticos, como es el caso de la cromatografía por permeación en gel, es necesario disolver las muestras en solventes orgánicos. En el caso de las ligninas, la porción de moléculas de alto peso molecular y/o la red tridimensional no son fácilmente solubles, por lo que se realiza una filtración para obtener solamente la fracción soluble, lo demás queda descartado; por lo que se cree que el peso molecular determinado de las ligninas purificadas es considerablemente más bajo de lo que es en realidad (Tatsuko Hatakeyama y Hyoe Hatakeyama, 2004).

2.2.4.1 Cromatografía de Permeación en Gel

En esta técnica analítica la separación tiene lugar en una columna cromatográfica, llena de un gel poroso rígido en forma de esferas; los poros de estos geles son del mismo tamaño que las dimensiones de las moléculas del polímero. Una muestra de una disolución diluida de un polímero se introduce en una corriente de disolvente que fluye a través de la columna. Al fluir las moléculas del polímero disueltas a través de las bolas porosas pueden difundirse por la estructura porosa interna del gel en un grado que depende de su tamaño y de la distribución de tamaños de poros en el gel. Las moléculas más grandes pueden entrar solo en una pequeña fracción de la porción interna del gel, o son completamente excluidas; las moléculas más pequeñas del polímero penetran en una fracción mayor en el interior del gel.

Por tanto, cuanto mayor es la molécula, menos tiempo permanece en el interior del gel y recorre más rápido la columna. Las diferentes especies moleculares son eluidas de la columna por orden a su tamaño molecular, a diferencia de su peso molecular, saliendo primero las más grandes

Se calibra empíricamente una columna para poder obtener una relación que permita obtener una representación de la cantidad de soluto frente a volúmenes de retención (Billmeyer, 2004).

2.3 Membranas

La tecnología de membranas se utiliza en un amplio sector de la industria debido a su alta eficiencia en los procesos de separación (Arthanareeswaran et al. 2004). Una membrana puede ser descrita como una barrera selectiva entre dos fases que permite el paso de algunos componentes pero retiene otros. La Figura 7 muestra un esquema del proceso de membranas.

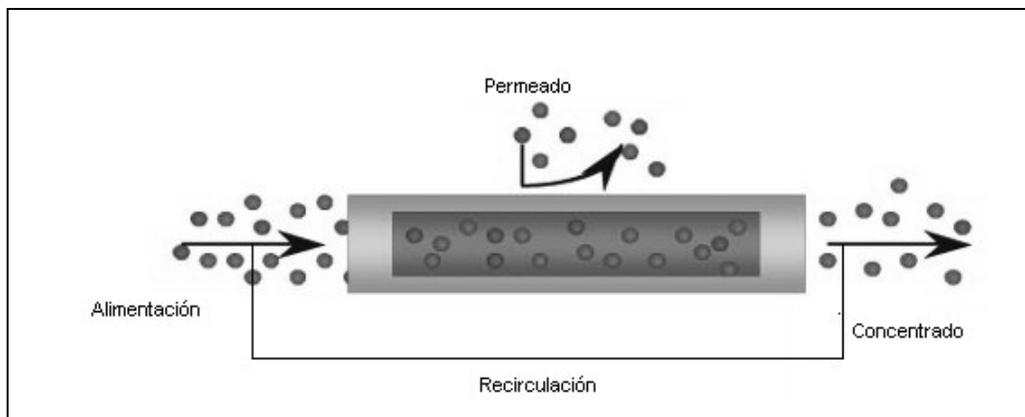


Figura 7. Esquema general de los procesos de membranas

El mecanismo de separación puede basarse en la diferencia de tamaño de los componentes del permeado o en la afinidad que tengan los constituyentes de la alimentación. Dentro de los principales factores que determinan el transporte a través de la membrana destacan los siguientes:

a) Estructura de la membrana:

Estas propiedades influyen en la velocidad de transporte, así como en la selectividad, ya que están fuertemente relacionadas con la interacción del material y el fluido permeante. Las características estructurales se pueden dividir en:

1. Macroscópicas en donde se observan propiedades como el espesor, estructura porosa y la posible simetría.
2. Microscópicas referentes a la estructura cristalina o amorfa, la naturaleza química, la existencia de cargas eléctricas, etc.

Los métodos generales de obtención de membranas influyen en la estructura que se desarrolle en la misma. Los procedimientos de síntesis se han clasificado en cinco grandes grupos, atendiendo a la naturaleza del proceso físico-químico principal que interviene en cada caso:

— Inversión de fase	Precipitación por inmersión Evaporación controlada Precipitación térmica
— Deposición y recubrimiento	Recubrimiento por inmersión Polimerización a partir de plasma Polimerización interfacial Formación dinámica
— Revelado de trazas nucleares	
— Deformación mecánica	
— Sinterización	

- Inversión de fases: Usado para la fabricación de membranas poliméricas (Arthanareeswaran et al. 2004). En este proceso entran en juego tres componentes: el polímero, el disolvente y un coagulante (Smolders et al. 1992, Boom et al 1992). Este método consiste en combinar al polímero con un disolvente y un agente precipitante, dando lugar a una mezcla homogénea y viscosa. Esta es depositada en una máquina o recipiente de moldeo. Posteriormente, la membrana se somete a un proceso de temple y endurecimiento para hacerla más manejable, y dotarla de algunas de las características finales. Esta última etapa es crucial, pues en ella se induce una pérdida parcial del disolvente, de modo que la pasta de moldeo se separa en dos fases líquidas entremezcladas; cuando la evaporación es completa, cada una de estas fases dará lugar, respectivamente, a dos zonas bien diferenciadas en la membrana. El mecanismo puede describirse del siguiente modo:

Al inicio de la evaporación del disolvente, la interfase disolución/ aire se enriquece en polímero más rápidamente que la disolución global; por ello, en la

zona superficial del polímero abandona la disolución y forma la llamada “piel”, característica de las membranas asimétricas, y donde reside toda la capacidad selectiva. Eventualmente, el agente precipitante presente en la mezcla comienza a separarse, dando origen a una fase dispersa en el seno de una fase concentrada (polímero disolvente). Como consecuencia de la progresiva evaporación del disolvente, el polímero tiende a agregarse y formar recubrimientos alrededor del precipitante; estos agregados recubiertos entran en contacto y forman formas poliédricas de tamaño creciente, de forma que el recubrimiento de polímero se hace cada vez más delgado y se rompe, dejando una configuración de celdas constituye los huecos de la subestructura porosa.

Dependiendo el control ejercido sobre las etapas de evaporación y coagulación, se distinguen tres variantes del método de inversión de fase, tal y como se indicó en el esquema anterior (Hernández et al. 1990).

- a) *precipitación por inmersión*, llamado también proceso por vía humedad; fue desarrollado por Loeb y Sourirajan para membranas de acetato de celulosa. Este método consiste en introducir la disolución polimérica en otra disolución (generalmente agua) para provocar la inversión de fase (Loeb, 1961), mientras que la evaporación controlada es un proceso por vía seca (Kesting, 1971), en el que la precipitación del polímero se consigue por evaporación lenta del disolvente. Por último, la precipitación térmica es un proceso similar al anterior con la diferencia que aquí, la evaporación es rápida debido a un cambio brusco de temperatura. En cualquiera de los tres casos, las membranas que se obtienen son asimétricas.
- b) *Precipitación por evaporación*, parte de una disolución diluida y se permite la evaporación total del disolvente en una atmosfera controlada. Las membranas obtenidas por este método tienen permeabilidad y selectividad alta; además presentan la ventaja de ser almacenadas en seco y no se deterioran cuando se mojan y vuelven a secarse.
- c) *Precipitación térmicas*, en este proceso se extruye a través de una hilera, una disolución polimérica más concentrada que en los casos anteriores; a la salida, y por el efecto de la temperatura, el disolvente experimenta una evaporación súbita. El proceso concluye con un teplado a 80-90°C que dota de consistencia a las fibras huecas performadas.

La evaporación casi incontrolada del disolvente y la relativa alta concentración del polímero empleada, hacen que el porcentaje de huecos sea relativamente bajo en estas fibras huecas, lo que explica

que el flujo a través de las mismas sea inferior al de los casos anteriores (Hernández et al. 1990)

- Deposición y recubrimiento: En estos métodos se recurre a la fijación de una película delgada de material con propiedades selectivas sobre una base porosa que sirve de soporte, dando lugar a una membrana compuesta de tipo asimétrico (Leenaars y Burggraaf, 1985). El soporte puede ser en unos casos, integrantes de la propia membrana (soporte poroso) o un simple molde para su fabricación.

Estos métodos presentan cierta analogía con el de inversión de fases ya que también diferenciamos dos películas, pero en este caso el modo en que se obtiene la película y la posterior fijación al soporte supone etapas diferentes.

- Revelado de trazas nucleares: Originariamente desarrollado por un equipo de investigadores pertenecientes a General Electric (General Electric Co., E.U.A.) se somete a una membrana densa a un haz de partículas nucleares ionizante, cuyas trayectorias a través del polímero son las que se transforman en los poros tras un tratamiento químico (revelado) posterior (Ayalon, 1984).

- Sinterización: Consiste en aglutinar, por efecto de la temperatura y/o la presión, un material granular o pulverulento, con el fin de conseguir una lámina sólida más o menos porosa (Gester y Veyre, 1985).

- Deformación mecánica: En este método se provoca una deformación mecánica a la película polimérica; así, si se le aplica una tensión adecuada, se pueden conseguir membranas con estructura de celdillas (microfisuras) formadas al producirse roturas parciales en el seno del material (Sarada et al. 1983).

b) Mecanismo para el transporte selectivo

Los mecanismos de transporte varían de una membrana a otra, dependiendo tanto de la estructura de la membrana como de la naturaleza del permeante. Asimismo, no hay que descartar que más de un mecanismo de transporte pueda operar simultáneamente.

La etapa de permeación consta de tres pasos. En primer lugar las especies permeantes deben penetrar en la membrana, a continuación atravesarla y finalmente salir de la misma. Si el material permeable se considera homogéneo, la transferencia de masa probablemente tendrá lugar por difusión de las moléculas individuales; en cambio si es porosa, el transporte difusivo puede sólo ocurrir por medio del espacio vacíos que hay en la matriz del material, resultando despreciable la transferencia a través de las partes homogéneas de la material. En este mecanismo la distribución del tamaño de poro será relevante en la velocidad de transporte y selectividad.

Respecto a lo que se refiere a las características selectivas de la membrana la causa básica está en las diferencias en las velocidades de difusión, que vienen determinadas por el tamaño de las partículas de soluto, viscosidad del disolvente, propiedades de la membrana, entre otros. Sin embargo estas diferencias difusivas no son suficientes para explicar las diferencias de las velocidades de transporte, sino que deben considerarse otros factores. El primero es la solubilidad de las especies permeantes en la membrana, el cual está establecido por el coeficiente de reparto de las especies entre la matriz de material y la disolución, y se ve influenciado por la existencia de puentes de hidrógeno, interacciones dipolares o impedimentos estéricos.

a) Fuerza generalizadas para el transporte

La fuerza motora que es necesaria para el transporte a través de la membrana puede ser un gradiente de presión ΔP , concentración ΔC , actividad Δa , potencial eléctrico ΔE o temperatura ΔT . Los procesos de microfiltración MF, ultrafiltración UF, nanofiltración NF y ósmosis inversa OI, su fuerza motora es el gradiente de presión (Ulbricht, 2006), los cuales se muestran en la Figura 8 (Baker, 2004).

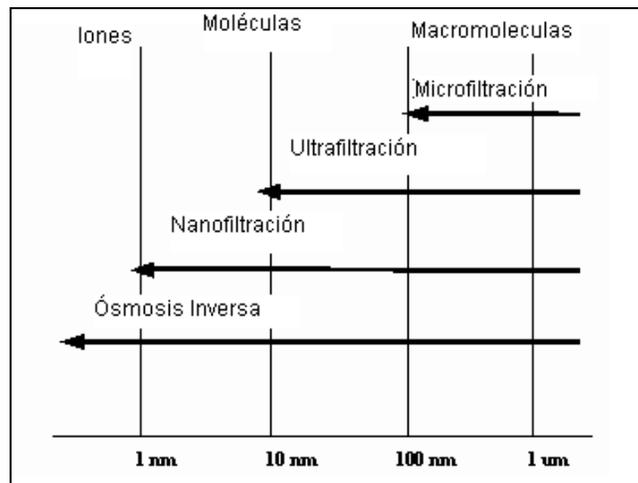


Figura 8. Procesos de filtración a través de Membranas

Las membranas pueden ser clasificadas como simétricas o asimétricas. La diferencia entre estos dos tipos es la presencia de un gradiente de tamaño de poros. En las membranas asimétricas, los poros de la capa superior tienen diferente tamaño comparados con los poros de la capa inferior. Esto es posible ya que la capa superior puede ser no porosa o la membrana puede estar conformada de diferentes materiales.

2.3.1 Materiales

Los materiales poliméricos que más frecuentemente son usados para la síntesis de membranas son: policarbonatos, poliamidas, cloruro de polivinilo, polisulfona, ésteres de celulosa, entre otros.

2.3.1.1 Ésteres de Celulosa

La celulosa es uno de los principales componentes de los residuos agroindustriales; es un homopolisacárido formado por unidades de d-glucosa, que se caracteriza por sus propiedades de hidrofiliidad, quiralidad, biodegradabilidad y amplia capacidad de modificación química (Klemm et al. 2004). Este polímero contiene tres grupos hidroxilos ubicados en los átomos de carbono C_2 , C_3 y C_6 (ver figura 9), presentando una alta tacticidad y distribución uniforme de estos grupos, así como enlaces de puente de hidrógeno entre ellos, lo que genera estructuras semcristalinas. Esta estructura molecular es la responsable de la insolubilidad de este material tanto en agua como en solvente orgánicos (Heinze y Liebert, 2001); por lo que para algunas aplicaciones la celulosa es modificada.

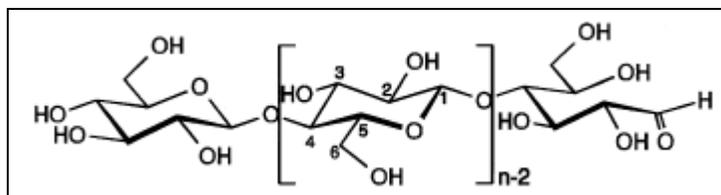


Figura 9. Estructura Molecular de la Celulosa

Una de las principales reacciones químicas reportadas para mejorar su solubilidad es la esterificación (Kevin et al. 2001). Debido a que la celulosa es un poli-hidroxi alcohol, puede ser esterificada en presencia de ácidos medianamente fuertes, anhídridos y catalizadores, en ausencia de agua debido a que la reacción es reversible. Normalmente la reacción procede rápidamente y continúa hasta que los tres grupos hidroxilo de cada unidad de anhidro-glucosa son remplazados por un grupo acilo del ácido orgánico o mezcla de ácidos (Hon, 1996). Al incrementar la cadena alquílica de C_2 - C_6 en el triéster, el punto de fusión, la fuerza de tensión, mecánica y la densidad generalmente disminuye; por otra parte la afinidad a solventes no polares se incrementa, al igual que la resistencia a la humedad. Los ésteres de celulosa son considerados como termoplásticos (Salomone, 1999).

El proceso industrial más común para la producción de acetato de celulosa se realiza en dos etapas: En la primera, se activa la celulosa por hinchazón con una mezcla de ácido sulfúrico y acético. En la segunda etapa se elimina el exceso de ácido acético y se agrega anhídrido acético para comenzar la siguiente reacción:



El acetato de celulosa puede precipitarse directamente de la solución, y se vuelve a disolver en solventes orgánicos. Si el producto no se precipita y se agrega agua a la solución, se produce la hidrólisis y el grado de sustitución se reduce hasta 2.0. Este producto se denomina en ocasiones acetato secundario; se utiliza para producir fibras o películas fotográficas (Casey, 1990).

Dentro de las ventajas que presentan los derivados del acetato de celulosa, en sus aplicaciones como membranas, son:

1. Hidrofilicidad, lo cual es muy importante para minimizar el ensuciamiento de las membranas.
2. Amplia distribución de poros lo cual permite la síntesis de materiales para diferentes usos (OI, MF).
3. Las membranas de este material son fáciles de sintetizar.
4. Bajo costo.

Las desventajas de este material son:

1. El rango de temperatura a la que operan es relativamente bajo (35-40°C), esta es una desventaja desde el punto de vista del flujo (las altas temperaturas permiten una mejor difusión y baja viscosidad).
2. El rango de pH de operación está restringido de 2 a 8, preferentemente a un pH de 3-6. Bajo condiciones de acidez se produce un ataque sobre el enlace β -glucosídico generando una pérdida de peso molecular y consecuentemente la degradación de la integridad de la membrana. Por otra parte a condiciones alcalinas causa la desacetilación del polímero, lo cual ocasiona efectos sobre la selectividad, integridad y permeabilidad de la membrana. En aplicaciones de tratamientos de agua el tiempo de vida de una membrana de acetato de celulosa es de 4 años bajo condiciones de operación de pH 4-5.
3. Otra desventaja es su poca resistencia al Cloro: Menos de 1mg/L de cloro libre se recomienda en un proceso continuo. El cloro oxida al acetato de celulosa y debilita la membrana, así como genera una abertura de los poros.

4. Las membranas de acetato de celulosa presentan el fenómeno de compactación ligeramente más grande que otros materiales.
5. Es susceptible al ataque microbiano (Cheyran, 1998).

La permeabilidad de agua y sales a través de las membranas de acetato de celulosa son muy sensibles al grado de acetilación del polímero, en cuanto menor sea el grado de acetilación su permeabilidad al agua se incrementa, siendo el triacetato de celulosa (TAC) el que presenta los más bajos flujos; sin embargo presenta ventajas sobre los otros acetatos de celulosa, como mayor resistencia a los cambios de pH y concentraciones de cloro, menor susceptibilidad al ataque microbiano, así como una alta selectividad.

Algunas de estas limitantes han sido contrarrestadas por el uso de aditivos. Tal es el caso de la mezcla de celulosa esterificada y Polietilenglicol de peso molecular 600, en donde la presencia de este aditivo hidrofílico y su concentración en la matriz polimérica genera cambios en la porosidad, resistencia térmica y flujos de permeado (Arthanareeswaran et al. 2004). Otra opción reportada es la síntesis de materiales compuestos como el TAC/carbón activado, en donde se observó que las propiedades de hidrofiliidad y mecánicas se incrementaron respecto al TAC comercial (Ballinas et al. 2007).

2.3.1.2 Materiales Compuestos

Los materiales compuestos (compositos) se definen como materiales que están hechos de dos o más componentes y consisten de 2 o más fases. A nivel microscópico se considera un material heterogéneo. Los materiales compuestos son divididos de manera general en tres clases:

1. Materiales particulados-rellenos que consisten una fase continua (matriz) y una fase discontinua (relleno), de partículas discretas.
2. Compuesto de fibra-relleno
3. Materiales conformados por dos fases continuas.

Algunas de las razones por las que se propone utilizar materiales compuestos que simplemente polímeros homogéneos son:

- Incrementa la rigidez, resistencia y la estabilidad dimensional
- Incrementa la dureza
- Incrementa el amortiguamiento mecánico
- Reduce la permeabilidad para gases y líquidos
- Modifica las propiedades eléctricas

Las propiedades de los materiales compuestos son determinadas por las propiedades de sus componentes, por la forma del relleno, morfología del

sistema y naturaleza de la interfase. Una propiedad importante de la interfase es que puede afectar grandemente el comportamiento mecánico es la fuerza del enlace adhesivo entre las fases.

Dentro de los materiales compuestos están los nanocompuestos los cuales son obtenidos gracias a la introducción de nanopartículas dentro de una matriz, lo cual resulta en un aumento de las propiedades del material. Por ejemplo, los nanotubos de carbón tienden drásticamente a incrementar la conductividad térmica y eléctrica. Otros tipos de nanopartículas pueden generar mejoras en las propiedades ópticas, dieléctricas o mecánicas como la resistencia elástica para la deflexión o deformación. En general, las nanosustancias son dispersadas en la matriz durante el proceso de síntesis (Brent 1989). El porcentaje en peso de nanopartículas incorporado a la matriz es bajo (0.5% a 5%) debida a la gran relación de área superficial-volumen de estas partículas (Paul Podsiadlo et al. 2007).

En general los materiales de relleno macroscópicos presentan algunos problemas, los cuales se disminuyen cuando el tamaño de las partículas es más pequeño. Los nanocompuestos presentan al menos una dimensión de las partículas dispersadas en el intervalo manométrico (Ludueña et al. 2007). Las partículas finas aumentan el área superficial y con ello favorece la capacidad adsorción y otras propiedades que dependan del área superficial. La forma de las partículas y las características superficiales están fuertemente influenciadas por el método de preparación y de la naturaleza del material utilizado (Kellar et al. 2003). Se ha observado que en los materiales nanocompuestos se mejoran las propiedades mecánicas, se modifica la morfología del polímero y se presenta un efecto positivo sobre el mecanismo de desgaste (mejora la adhesión de la película polimérica). Este último efecto ha sido observado con partículas de alúmina de 7 nm añadidas al 1% en peso a un matriz de Polietilen- tetraftalato, al disminuir un 12% la velocidad de desgaste del material (Bhimaraj et al. 2008).

En los últimos años se ha incrementado el uso de fibras naturales como agentes reforzantes en materiales compuestos. Sin embargo hay problemas asociados con la incorporación de fibras dentro de matrices de polímeros termoplásticos, como por ejemplo, la incompatibilidad fibra-matriz. Existen varios métodos para promover la adhesión interfacial en sistemas donde los materiales lignocelulósicos son usados como rellenos, como es la esterificación. Estos métodos se basan usualmente en la formación de enlaces químicos con los grupos hidroxilos del material lignocelulósico, lo cual contribuye a mejorar la compatibilidad con la matriz. La compatibilidad interfacial mejora las propiedades mecánicas y físicas del material compuesto (Tserki et al. 2005).

En el presente proyecto se pretende obtener lignina esterificada a nivel nanométrico para incorporarlo como relleno en matrices de celulosa esterificada, con el fin de promover su adhesión al material en la formación de membranas.

2.3.1.2.1 Interacción del Material de Relleno con la Matriz Polimérica

La actividad estructural de un material de relleno es su habilidad para cambiar la estructura molecular y submolecular del polímero (grado de cristalinidad, tamaño y forma, así como su distribución, densidad de entrecruzamiento de redes poliméricas, etc.), La actividad cinética principalmente radica en la habilidad de modificar la movilidad molecular de macromoléculas en contacto con la superficie del sólido y afecta la relajación y propiedades viscoelásticas. Finalmente la actividad termodinámica es la habilidad del relleno para influenciar el estado de equilibrio termodinámico, estados de fase y parámetros termodinámicos del polímero con relleno, especialmente los enlaces entre ellos. El grado de influencia que ejerce el relleno en la matriz polimérica, no solo depende de su naturaleza química, sino además de su concentración. Por lo que un mismo relleno puede ser activo en un polímero e inactivo en otro.

La influencia del relleno puede ser relacionada con los cambios de propiedades por unidad de contenido de relleno, lo cual es otra de sus características. Sin embargo, esta valoración es muy arbitraria, debido a que la relación de la concentración del relleno con el refuerzo proporcionado es no lineal. El refuerzo puede ser relacionado con la energía, A , usando la ruptura del polímero bajo condiciones estándar, como medida por el área bajo la curva de esfuerzo-deformación (Ecuación 1):

$$\mathcal{A} = \int \sigma dL_0 \quad (\text{Ec. 1})$$

La Integral es una integral definida que va desde L_0 (longitud inicial) hasta L_f (longitud del material a la ruptura), donde σ es el esfuerzo aplicado. El polímero interacciona con las partículas del relleno, lo cual afecta el trabajo de tensión de la superficie. Este trabajo se espera incremente la superficie del polímero, y por consecuencia se requiera un esfuerzo mayor para la ruptura del material. El incremento en el trabajo de ruptura, por unidad de volumen, por la incorporación del material de relleno, se puede considerar como una de las propiedades adquiridas por el polímero gracias a la adición del relleno. Si el material de relleno no incrementa el trabajo de ruptura se considera inactivo, por el contrario si produce un incremento en dicho trabajo es un relleno activo. La magnitud del efecto depende de la naturaleza del material de relleno (Lipatov, 1995).

Las características de la escala de longitud y tiempo en polímeros nanocompuestos son fuertemente dependientes de la temperatura. La movilidad de las cadenas por encima de la temperatura de transición vítrea (T_g) afecta la respuesta del material por debajo de la T_g debido a los efectos de inmovilización

segmental sobre la formación de la estructura del polímero durante la solidificación. Este es uno de los mecanismos de refuerzo; otro mecanismo consiste en que el esfuerzo transferido de la matriz a las partículas no-isométricas, este mecanismo es dependiente de la relación de inclusión, su orientación en la carga aplicada, el esfuerzo de adhesión, por tanto se considera que la contribución del tamaño es independiente para el caso de matrices con cadenas suficientemente flexibles. El tercer mecanismo consiste en la sustitución parcial de la matriz blanda con un relleno rígido (Kalfus et al. 2008).

En la última década se han investigado un gran número de técnicas de caracterización para membranas, pero ninguna provee de información decisiva cuando se utilizan individualmente. Los mejores resultados se obtienen generalmente utilizando varias técnicas simultáneamente y comparando sus resultados (Gumí et al. 2003). Entre las características más importantes a considerar en una membrana que será utilizada en procesos de purificación de agua se encuentran aquellas relacionadas con la superficie activa principalmente. Estas características serán determinantes en la eficiencia del proceso de separación y en la vida útil de las mismas.

2.3.2 Ensuciamiento de Membranas Poliméricas

La acumulación de sustancias en la superficie y en los poros de la membrana influencia el transporte de los solutos a través de ella, debido a que el bloqueo de poros disminuye la porosidad; por tanto hay un cambio en la distribución de poros en relación a la existente cuando la membrana se encuentra libre de residuos. Los métodos empleados para combatir esta situación es el pre-tratamiento de la solución de alimentación, sin embargo esto no evita por completo la formación de esta capa de residuos. Otra alternativa es el uso de agentes químicos para limpiar periódicamente las membranas y mantener los poros libres y restaurar la distribución de poros inicial. Este método puede afectar la estructura de los poros, generando cambios irreversibles en la porosidad de la membrana (Kosutik y Kuns, 2002).

Las sales solubles comunes en los efluentes son principalmente la silica, bario quienes contribuyen en la dureza, así como el crecimiento de microorganismos es más abundante en el intervalo de temperatura de 30-45C, condiciones a la cuales también se operan los sistemas de membrana. La osmosis inversa es uno de los procesos sensibles a la formación de capa de residuos minerales, cuando la solubilidad del producto de un material se excede en la capa límite formada sobre la superficie de la membrana durante la operación. La concentración de esta capa límite puede superar a la del total de la solución. En estudios recientes se sugiere que un factor importante para prevenir el ensuciamiento por minerales y microorganismos es disminuyendo la rugosidad de la superficie de la membrana.

Las membranas de TAC se han remplazado por las membranas de película delgada de poliamidas debido a que presentan mayor resistencia al ensuciamiento (Nicolaisen 2002). Sin embargo debido al bajo costo que presentan las membranas de TAC, se ha estudiado la posibilidad de mejorar las propiedades mecánicas de la matriz polimérica. En estudios recientes se reporta la obtención de membranas nanocompuestas con triacetato de celulosa (TAC) y carbón activado y se concluyó que la resistencia mecánica del material fue superior que la del TAC sin partículas en las mismas condiciones de preparación, así como se mejoran su hidrofiliidad (Ballinas et al. 2006).

2.4 Caracterización de membranas compuestas

2.4.1 Microscopía Electrónica

Esta técnica permite la obtención de imágenes de la superficie y/o de una serie de cortes transversales y/o longitudinales de la membrana. Dichas imágenes se obtienen bombardeando el sólido con electrones altamente energéticos; esto produce una gran cantidad de interacciones entre el material y el rayo electrónico las cuales permiten identificar los materiales presentes en la muestra así como una caracterización física de los poros y orificios de la superficie. A partir de esas imágenes se puede determinar estadísticamente el tamaño de poro medio y la distribución de tamaños de poro, la porosidad superficial y volumétrica, la forma y estructura del poro, el espesor de la membrana o de sus diversas capas constitutivas, etc. Esta técnica fue usada por primera vez dentro del campo de caracterización de materiales porosos en 1949 por Hansmann y Pietsch (Bessières et al. 1996).

Clásicamente se han utilizado dos modos de operación en la microscopía electrónica que se usan habitualmente en el estudio de membranas: microscopía electrónica de transmisión (TEM, Transmission Electron Microscopy) y microscopía electrónica de barrido (SEM, Scanning Electron Microscopy). Actualmente hay otro nuevo modo denominado microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FESEM, Field Emission Scanning Electron Microscopy).

En la primera de ellas se utiliza un haz de electrones de entre 100 y 200 keV, obteniéndose la imagen de la diferencia de la dispersión, tanto elástica como inelástica, del haz de electrones, al atravesar zonas con distinta configuración física o composición química.

Para las imágenes SEM se usan los electrones secundarios resultantes de las interacciones del haz con la muestra; en este caso la energía oscila entre 5 y 50 keV. Los equipos de SEM son capaces de conseguir aumentos desde

20X hasta 105X, dando imágenes con una gran profundidad de campo, de modo que proporcionan una valiosa información sobre la textura de las partículas.

La estructura interna de los materiales porosos, se determina realizando cortes transversales en la membrana. Normalmente, para analizar una muestra, se cubre con una capa metálica muy delgada (habitualmente una película de oro del orden de unos cientos de angstroms), con lo que crece la producción de electrones secundarios aumentando así el contraste de las imágenes (Marti et al. 1988).

La microscopía electrónica se ha perfilado como una técnica para obtener una distribución estadística de la porosidad; en especial el SEM se utiliza para estudiar la superficie de las membranas, ya que presenta un límite de resolución de $0.01\mu\text{m}$. Sin embargo esta región queda fuera del rango de distribución de poros de la mayoría de las membranas de ultrafiltración. Por esta técnica es posible ver la estructura de la membrana obtenida, las superficies tanto de abajo como de arriba, así como transversalmente, lo cual nos permite observar la simetría o asimetría del material.

En lo que se refiere al TEM, posee una mayor resolución que el SEM, sin embargo es mucho más complicada la técnica para usarla en caracterización de membranas, debido a que puede ocurrir la perforación de la muestra (Scott, 2003). La máxima resolución del TEM es $0.3 - 0.5\text{ nm}$, mientras que para el SEM es 10 veces mayor, usándose en ambos casos un haz de electrones altamente energéticos. Cuando se usa el TEM, el espesor de la muestra debe ser del orden de las $0.05\mu\text{m}$ mientras que para el SEM la calidad de la imagen no va a estar afectada por el espesor de la muestra (Bottino et al. 1994).

La microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FESEM) se desarrolló y usó, ya a principios de los años 80 para observar las superficies de los poros en las membranas de ultrafiltración; hoy en día se han conseguido muy altas resoluciones (más de 0.7 nm) incluso con haces poco energéticos. Este microscopio genera imágenes a partir de electrones generados por una fuente de emisión de campo los cuales son acelerados en un gradiente de campo. El haz pasa través de lentes electromagnéticas, centrándose sobre el espécimen. Como resultado de este bombardeo, diferentes electrones son emitidos por la muestra y un detector captura los electrones secundarios y se construye la superficie de la muestra por la comparación de la intensidad de estos electrones (Dietz et al. 1991).

2.4.2 Microscopía de Sonda

La microscopía de efecto túnel (STM, Scanning Tunneling Microscopy) (Binnig et al. 1983) comenzó la revolución de este tipo de técnicas que ha

continuado con la aparición de la microscopía de sonda de barrido (SPM, Scanning Probe Microscopy). Con el nombre de SPM se denomina a toda una familia de técnicas, no destructivas, con similares subcomponentes y diferentes sondas (y por tanto diferentes fundamentos físicos asociados a la medida). Las más conocidas son la microscopía de fuerza atómica (AFM, Atomic Force Microscopy) y la microscopía de efecto túnel (STM). A diferencia de la microscopía tradicional, la SPM basa su resolución en una afilada punta (tip) que actúa como sensor de la geometría superficial de la muestra. Hay tres características que distinguen esta microscopía: gran resolución, obtención de imágenes tridimensionales y la posibilidad de operar en diferentes medios (vacío, líquido, aire u otros gases). Estas características han permitido alcanzar ampliaciones de hasta $10^8\times$, por lo que se pueden visualizar entornos atómicos o moleculares.

Esta técnica proporciona imágenes tridimensionales en tiempo real, permitiendo monitorear un área localizada para obtener las propiedades físicas de los materiales simultáneamente. Todos los microscopios de sonda de barrido tienen 5 elementos fundamentales: la punta, el escáner, el detector, el sistema de control electrónico y el sistema de aislamiento de vibración. La punta se selecciona de acuerdo al tipo de muestra y a las propiedades que se desean obtener; ésta puede ser de diferentes materiales, las más comunes son de Nitruro de Silicio o de Silicio. El diseño del escáner tiene forma de tubo y es de un material cerámico piezoeléctrico que cambia de dimensiones como respuesta a un voltaje aplicado.

2.4.2.1 Microscopía de fuerza atómica (AFM)

El AFM es una técnica de caracterización desarrollada recientemente, la cual presenta una amplia gama de posibilidades de desarrollo y aplicación dentro del campo de la observación microscópica y en la caracterización de diferentes tipos de superficies (Dietz et al. 1992, Bottino et al. 1994). Igual que para la STM, una pequeña punta recorre la superficie al mismo tiempo que se mueve verticalmente de acuerdo con sus interacciones con la muestra, sin necesidad de que en este caso la muestra sea conductora. Ambas técnicas difieren en el método usado para detectar las interacciones. En la STM, la punta se coloca lo suficientemente cerca de la muestra como para permitir que la corriente fluya por efecto túnel, moviéndose la punta o la muestra para mantener constante esta corriente, como ya se ha indicado anteriormente. Sin embargo, en el AFM la punta está situada en el extremo de un brazo flexible (el cantiléver) cuya deflexión, debida a fuerzas intermoleculares, puede ser detectada por la reflexión de un rayo láser debidamente focalizado que incide sobre un fotodetector (ver Figura 10). De esta forma vemos claramente que este instrumento permite la obtención de imágenes de muestras no conductoras y conductoras, hasta escalas nanométricas (Giessibl, 2005), lo que precisamente hace que esta última técnica sea más conveniente para el estudio de la mayor

parte de las membranas comerciales. Su mayor ventaja sobre el microscopio electrónico de transmisión es que no se requiere tratamiento previo de preparación de muestras (Park, 2004).

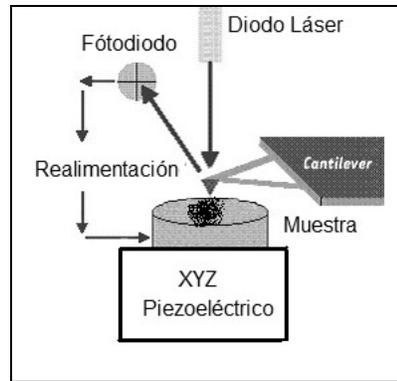


Figura 10. Esquema del dispositivo del AFM

Las distancias típicas entre la sonda (punta) y la muestra están en el rango de 0.1 a 100 nm. En este intervalo existen diferentes tipos de fuerzas cuyo balance final define la interacción resultante, atractiva o repulsiva. La fuerza más común es la de Van der Waals. En la siguiente gráfica (ver Figura 11) podemos ver el modo de actuación del AFM en función de la distancia que exista entre la punta y la muestra y, de este modo, del potencial de interacción.

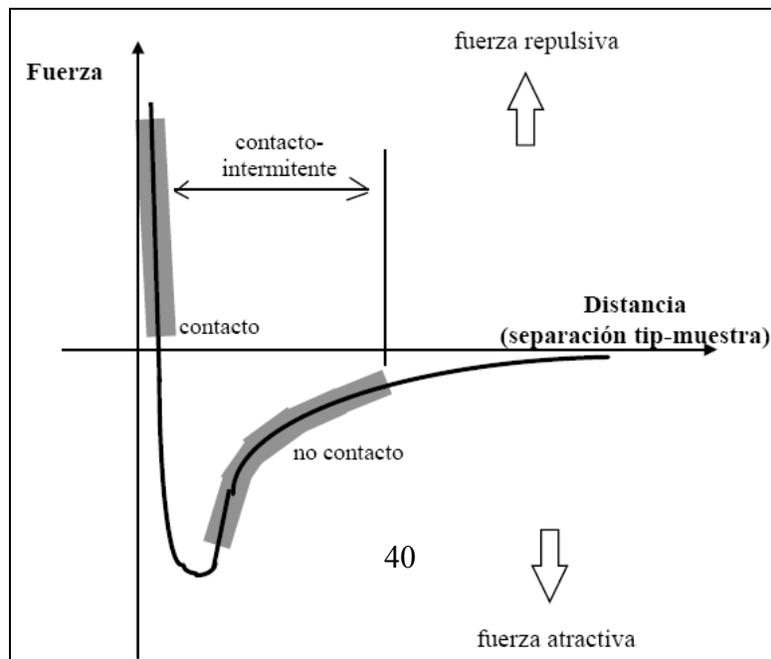


Figura 11. Modo de actuación del AFM, en función de la distancia punta-muestra, y por tanto de la fuerza de interacción.

Existen básicamente tres modos de operación en AFM:

a) Modo Contacto

Las medidas de la topografía se obtienen deslizando el tip sobre la muestra, tocándola realmente, controlando el movimiento en las direcciones x e y, mientras se toman datos en la dirección z, con lo que se obtienen datos en tres dimensiones (imágenes topográficas). La distancia entre el tip y la muestra es del orden de angstroms. Como puede verse en la curva de potencial (ver Figura 11) las fuerzas que actúan cuando están los átomos en contacto son repulsivas, capaces de repeler el cantiléver hacia atrás al intentar éste acercarse a la superficie. Junto con esta fuerza hay que considerar otras dos: la fuerza de capilaridad, ejercida por la delgada capa de agua u otros contaminantes presentes en la superficie debido a la humedad del ambiente, y la fuerza ejercida por el propio cantiléver.

Para detectar la deflexión del cantiléver se suelen emplear métodos ópticos, donde un rayo láser ilumina la parte de atrás de éste, siendo recogida la variación del haz por un detector. Una vez que ha sido detectada esa deflexión, se puede generar el conjunto de datos topográficos operando de dos modos: altura constante o fuerza constante. En el primero, la variación espacial del movimiento del cantiléver se usa directamente para generar esa serie de datos ya que la altura del escáner está fijada. En el modo de fuerza constante la deflexión de éste se usa como entrada para el circuito de retroalimentación que mueve el escáner en la dirección z, respondiendo a la topografía de forma que esa deflexión se mantenga constante. En este último modo, la velocidad de

barrido está limitada por el tiempo de respuesta del circuito de retroalimentación, pero la fuerza ejercida está muy controlada; en general, se prefiere este modo en muchas más aplicaciones, sobre todo cuando las variaciones de altura de la muestra son grandes. El modo de altura constante se usa para imágenes a escala atómica de superficies planas, donde la variación es pequeña y es el que se prefiere para imágenes de tiempo real donde es esencial una velocidad alta de barrido, que permite minimizar las vibraciones de baja frecuencia del sistema. Al mismo tiempo que el AFM de contacto, se realiza microscopía de fuerza lateral (LFM, Lateral Force Mode), con la que se mide la torsión del cantiléver mientras se mueve por la superficie, dando así información comparativa con la fricción de ésta o cambios en la pendiente. Este tipo de toma de imágenes es muy útil para detectar contaminantes o elementos embebidos en la superficie y que no se detectarían mediante las medidas de la topografía, es decir, permite diferenciar la existencia de muestras con topografía plana pero con zonas de distinto material. Hay una diferencia en el detector entre este modo y el AFM que sólo recoge una deflexión vertical.

La variante, microscopía de fuerza modulada (FMM, Force Modulation Microscopy), es otra forma de oscilación de la punta que permite obtener, además de datos de la topografía de la superficie, información de las propiedades del material como es la dureza. La punta hace barridos en contacto con la superficie manteniendo su deflexión constante (como en el modo de fuerza constante); así la señal recibida será diferente según las propiedades elásticas de la muestra. La resolución obtenida en el modo contacto puede llegar a ser del orden atómico, mayor que en el modo no contacto que veremos a continuación, pero con la desventaja que se puede destruir la muestra si ésta es muy blanda o bien el propio tip si la muestra, por el contrario, presenta gran dureza.

El AFM de modo contacto se puede operar también en medios fluidos y es muy útil en el estudio de muestras biológicas en su estado natural.

b) Modo no contacto

En este caso estamos en el rango de fuerzas atractivas (ver Figura 11) entre la superficie y la punta, ya que éste no toca la muestra; con esto se evita dañar la muestra o por lo menos se minimiza el riesgo (Bowen et al. 1996). Sin embargo, tiene el problema de que el tip recorre la muestra por fuera de la capa de contaminación lo que hace que la fuerza total entre la punta y la muestra sea baja, en torno a 10-12 nN, y que algunos de los “accidentes” de la superficie no se aprecien. En este modo la resolución es peor que en el caso anterior. La distancia sobre la muestra suele estar entre 10 y 100 nm. En el movimiento de oscilación del tip sobre la muestra se pueden detectar cambios de la fase o de la amplitud de la oscilación; variando la frecuencia y la amplitud el rango de toma de imágenes se amplía.

Algunas variantes de este método son:

- Microscopía de fuerza magnética (MFM, Magnetic Force Microscopy): lo que se detecta son cambios en la frecuencia de resonancia del cantilever inducidos por fuerzas de interacción de los campos magnéticos de la muestra y del tip, que está recubierto de una sustancia ferromagnética (con esta variación introducida, el sistema opera en modo no contacto). En este caso no sólo se obtiene información de la topografía de la muestra sino también de sus propiedades magnéticas, ya que en función de la distancia de separación del tip predominarán más una fuerzas que otras; mientras que para distancias más pequeñas son más fuertes las fuerzas de Van der Waals, para separaciones mayores persisten las magnéticas. De acuerdo con esto es posible tomar datos a distintas distancias de separación de modo que se pueden estudiar por separado los efectos topográficos de los magnéticos.

- Microscopía de fuerza eléctrica (EFM, Electric Force Microscopy): Entre el tip y la muestra se aplica un voltaje, mientras el cantiléver recorre a esta muestra sin tocarla. Éste se mueve verticalmente cuando se detectan cambios estáticos, de modo que lo que aparece en las imágenes son las zonas cargadas de la superficie.

Otras variantes son: microscopía de capacitancia de barrido (SCM, Scanning Capacitance Microscopy), donde las imágenes resultan de variaciones en la capacitancia; microscopía de barrido térmico (TSM, Thermal Scanning Microscopy), que mide la conductividad térmica de la superficie; microscopía óptica de barrido de campo cercano (NSOM, Near-field Scanning Optical Microscopy), es un tipo especial de SPM que usa luz visible.

c) Modo Intermitente (Tapping)

Es una variación del modo de contacto, operando de forma similar al no contacto, de modo que presenta las mejores características de ambos métodos. El cantiléver oscila con su frecuencia de resonancia con una amplitud alta (sobre 100 nm) permitiendo que el tip toque la muestra durante la oscilación. Gracias a eso, la resolución de este modo es alta, pero disminuye el daño en la superficie y elimina las fuerzas laterales de fricción.

En el recorrido hecho por las diferentes variantes que presenta la microscopía de fuerza atómica, se ve que no sólo se está analizando la topografía de la muestra sino que también se pueden obtener otras propiedades de las superficies, analizando las diferentes fuerzas que hay entre la muestra y la punta. Así, por ejemplo, el contraste de fase da información sobre la adhesión y la viscoelasticidad. También es posible medir el gradiente en la distribución de fuerzas eléctricas y/o magnéticas. Las medidas de modulación de fuerzas nos dan idea de la elasticidad o rigidez relativa de la superficie y la microscopía de fuerza lateral analiza la fuerza de fricción entre la punta y la superficie de la

muestra. Por último, la microscopía electroquímica mide la estructura de la superficie y las propiedades de materiales conductores, sumergidos en disoluciones electrolíticas controlando o no el potencial. En muchas de estas técnicas es necesario hacer un tratamiento de los datos para eliminar la contribución de las imágenes topográficas.

2.4.3 Ángulo de Contacto

Dentro de la tecnología de membranas uno de los principales problemas que aparecen es el ensuciamiento por la adhesión de moléculas a la superficie de la membrana o a las paredes de los poros (Hernández et al. 1994). Entre los múltiples factores que colaboran en este hecho, uno es la atracción por hidrofobicidad. De ahí que haya dos términos de gran importancia en la caracterización de membranas que son la hidrofobicidad y la hidrofiliidad.

La hidrofobicidad de un material sólido normalmente se expresa en términos del ángulo de contacto (θ) o de la tensión superficial (γ), y aunque ambos conceptos están íntimamente relacionados es necesario distinguir entre ellos. Se entiende por tensión superficial, la fuerza por unidad de longitud en la frontera de la interfase, la cual es una propiedad intrínseca de la superficie líquida. Cercano a esta magnitud, el ángulo de contacto se define como el ángulo (medido en el líquido) que se forma en la unión de las tres fases, como por ejemplo en la unión sólido-líquido-gas (ver Figura 12).

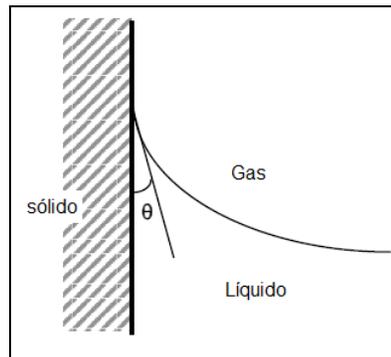


Figura 12. Ángulo de contacto entre la fase sólido-líquido-gas.

De acuerdo con esto, la tensión superficial describe la interfase entre dos fases de forma que sólo es necesario especificar dichas dos fases mientras que el ángulo de contacto describe la frontera entre las dos fases límite con otra tercera fase siendo necesario indicar las tres (Oldani y Shock, 1989). La relación entre los parámetros que acabamos de citar viene dada por la ecuación de Young (Ecuación 2):

$$\cos \Theta = \frac{\gamma_{SV} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LV}} \quad (\text{Ec.2})$$

Donde γ_{SV} y γ_{LV} son la tensión superficial del sólido y líquido, respectivamente, con el vapor del líquido y γ_{SL} es la tensión de la interfase sólido-líquido (Hiemenz, 1986). Esta ecuación es, formalmente, de gran simplicidad, aunque su validez se halla limitada por tratarse de un caso ideal. Analizando lo que ocurre en la realidad, la ecuación de Young se modifica con unas correcciones empíricas debido a los efectos de la rugosidad y de la heterogeneidad del material.

Existen varios métodos para determinar el ángulo de contacto. El método más comúnmente usado es la medida directa de θ de una gota de líquido sobre una superficie plana; es el llamado método de la gota depositada o más conocido por su término inglés *sessile drop* (ver Figura 13), donde el ángulo se determina a partir de la tangente al perfil de la gota; este ángulo se puede medir directamente al mismo tiempo que se está visualizando la gota o posteriormente tras fotografiarla. Hay algunos autores (Zawodzinski et al. 1993) que incluso definen el ángulo de contacto como la tendencia que tiene una gota a esparcirse por la superficie, de ahí que en esa extensión de la gota se pueda hablar de un ángulo dinámico (Chen y Wada, 1992). El mayor problema de este método es su imprecisión ya que el ángulo de contacto depende del tamaño de la gota y éste no es siempre el mismo aun tratándose de la misma superficie y del mismo líquido (el ángulo de contacto puede aumentar en 7 grados al variar el radio de la gota en 5 mm).

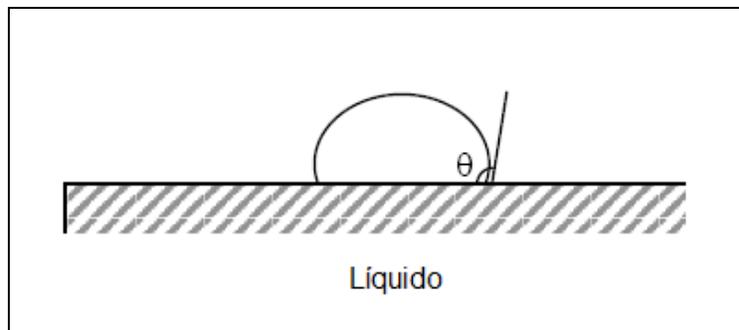


Figura 13. Ángulo de contacto para una gota de líquido sobre una superficie plana (método de la gota depositada)

2.4.4 Prueba de Esfuerzo-Deformación

El estudio de la deformación mecánica de los polímeros ha sido una rama muy activa de investigación en los últimos años. Algunos análisis simples han

utilizado técnicas basadas en el concepto pistón-resorte, y otras técnicas complejas han utilizado una amplia variedad de modelos viscoelásticos. En las técnicas pistón-resorte, los parámetros del modelo se ajustan de manera que las curvas de deformación, obtenidas experimentalmente, sean descritas por los modelos, o combinaciones de ellos, lo más fielmente posible. (Pulido y Medellín, 2005). El análisis mecánico dinámico (DMA, por sus siglas en inglés) o medición de fuerzas oscilatorias, es una herramienta sumamente novedosa para el estudio de las características estructurales a nivel molecular de diversos materiales poliméricos en estado sólido y los efectos que producen en las propiedades mecánicas de los mismos.

En los materiales poliméricos la respuesta a la deformación ante un esfuerzo aplicado es intermedia entre la de un sólido elástico y la de un fluido viscoso. A este comportamiento se lo denomina “viscoelástico”, siendo las propiedades mecánicas dependientes del tiempo o frecuencia de análisis, así como de la temperatura. Mediante DMA se mide el módulo del material, que es la relación entre el esfuerzo y la deformación, en función de la temperatura hasta temperaturas ligeramente por debajo de la temperatura de fusión.

El principio del análisis se puede describir como la aplicación de una fuerza oscilatoria a una muestra y el análisis de la respuesta del material a dicha fuerza. A partir de esta respuesta se pueden calcular propiedades como la tendencia a fluir (viscosidad) y la dureza (módulo). El equipo de DMA nos permite realizar corridas de análisis en una rampa de temperaturas y de fuerzas sinusoidales, lo que permite calcular tres módulos distintos; para un material viscoelástico, el módulo es una cantidad compleja: $E^* = E' + iE''$ donde E' es el módulo de almacenamiento (o componente en fase) y E'' es el módulo de pérdida (o componente fuera de fase). E' , representa la deformación elástica del material y es una medida de la dureza a una temperatura determinada. E'' es asociada con el mecanismo de absorción de energía y correlaciona la deformación viscosa del material, esto representa de algún modo la flexibilidad. E^* es el complejo de viscosidad y correlaciona en el estado de flujo a la resistencia al flujo. La Figura 14 muestra la relación de entre estos tres módulos, la frecuencia de la fuerza oscilatoria (ω) y la viscosidad compleja (η^*).

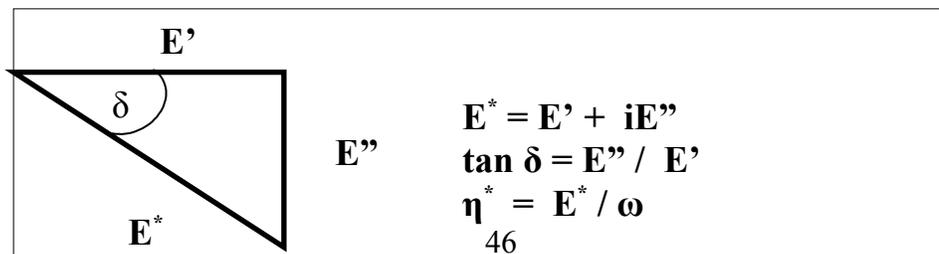


Figura 14. Relaciones en DMA. DMA utiliza la medición del ángulo de fase y la amplitud de la señal para calcular la constante de caída, D , y la constante de recuperación, K . De estos valores se calculan los módulos de Almacenamiento (E') y disipación (E''). Al aumentar la elasticidad del material, el ángulo de fase δ , disminuye, y E^* se acerca a E' .

La relación E''/E' es igual a la tangente del ángulo de fase, $\tan \delta$ que alcanza un pico a la temperatura de transición vítrea (T_g). La $\tan \delta$ es el balance entre el comportamiento viscoso y elástico. En la práctica, la tangente delta correlaciona bien la fuerza cohesiva de un material para una $\tan \delta < 1$ (Franck, 1992).

Además de la temperatura de transición vítrea, pueden observarse transiciones secundarias atribuibles a movilización de otros grupos dentro de la cadena polimérica. Los valores de temperatura a los que aparecen estas transiciones usualmente difieren de los determinados por otros medios, como calorimetría diferencial de barrido (DSC) o dilatometría, debido a la naturaleza de la respuesta viscoelástica de la muestra frente al modo de sollicitación y a las distintas constantes de tiempo de cada sistema particular (muestra-celda) para seguir el programa de calentamiento impuesto. Esta técnica puede ser utilizada para seguir las movibilidades de las cadenas principales y de los grupos secundarios y en particular para el estudio de las transiciones vítreas de los polímeros. Este hecho lo convierte en una técnica poderosa para la caracterización de estructuras poliméricas, y provee de una herramienta para el estudio de las interacciones de materiales compuestos (Menard, 1999).

Uno de los parámetros importantes de observar mediante este experimento es el Módulo de Young, el cual se caracteriza la resistencia que opone un material a ser deformado. Para un material de longitud L_0 , que al ser sometido a una fuerza por unidad de superficie s , sufre una deformación e ($e = DL/L_0$), el módulo de Young, E , se define como el cociente: $E = s/e$. En los experimentos de esfuerzo-deformación en polímeros, el módulo de Young viene dado por la pendiente inicial de la curva.

2.4.4.1 Creep-Recovery

Este análisis es una de las principales pruebas del comportamiento del material y está directamente relacionado con el desempeño del producto. Este

experimento permite examinar la respuesta del material a una carga constante y su respuesta al ser removida esa carga (Findley et al. 1989). El creep recovery en los polímeros puede ser explicado mediante el modelo de los cuatro elementos, el cual es una combinación de los elementos de Maxwell y Kelvin-Voigt. Un ejemplo de este análisis para celulosa regenerada se muestra en la Figura 15.

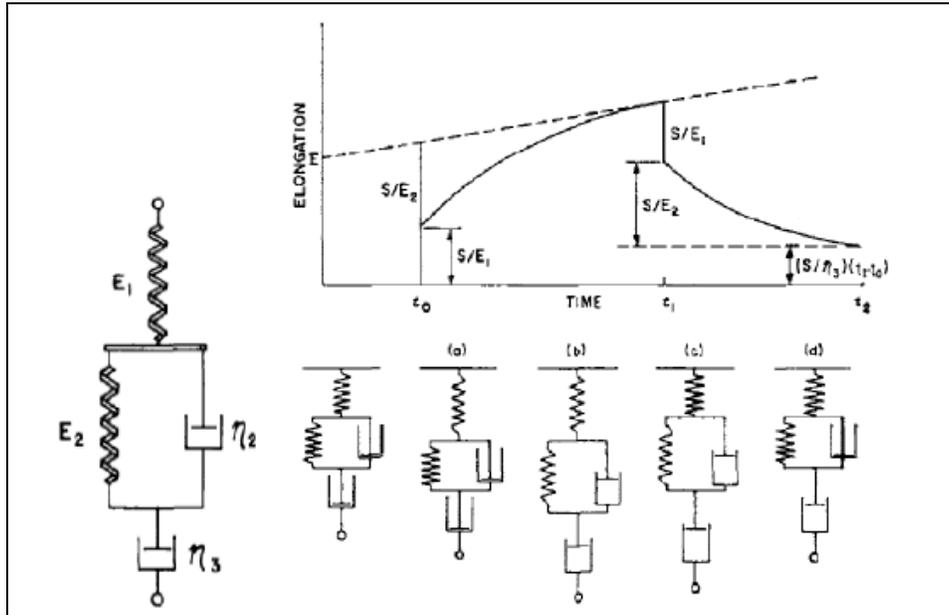


Figura 15. Análisis de creep recovery de celulosa regenerada explicado mediante la combinación de elementos viscosos y elásticos (Wellisch et al. 1961).

La técnica es empleada para caracterizar materiales poliméricos en relación a su respuesta bajo condiciones que se aproximen a su uso real, así como obtener información básica del material examinando la región viscoelástica.

2.4.5 Calorimetría Diferencial de Barrido

El grado de cristalinidad tiene un efecto importante en las propiedades físicas de un polímero como el modulo de almacenamiento, permeabilidad, densidad y temperatura de fusión. La calorimetría diferencial de barrido (DSC por sus siglas en inglés) es una técnica que mide el flujo de calor que entra y sale del material como una función del tiempo o temperatura. La cristalinidad puede ser determinada por la cuantificación de calor asociado a la fusión del polímero. Este calor es reportado como el por ciento de cristalinidad por la

normalización observada del calor de fusión de una muestra 100% cristalina del mismo polímero (Blaine et al. 2008).

El DSC también provee información acerca del historial térmico. Esta información es usada para predecir condiciones de procesamiento óptimo y propiedades finales en proceso (Franck et al. 2004).

El principio de esta técnica termoanalítica se basa en que la diferencia de calor entre una muestra y una referencia es medida en función de la temperatura. La muestra y la referencia son mantenidas aproximadamente a la misma temperatura a través de un experimento. Generalmente, el programa de temperatura para un análisis DSC es diseñado de tal modo que la temperatura del portador de muestra aumenta linealmente como función del tiempo. La muestra de referencia debería tener una capacidad calorífica bien definida en el intervalo de temperaturas en que vaya a tener lugar el barrido. El principio básico subyacente a esta técnica es que, cuando la muestra experimenta una transformación física tal como una transición de fase, se necesitará que fluya más (o menos) calor a la muestra que a la referencia para mantener ambas a la misma temperatura. Determinando la diferencia de flujo calorífico entre la muestra y la referencia, los calorímetros DSC son capaces de medir la cantidad de calor absorbido o eliminado durante tales transiciones.

Usando esta técnica es posible caracterizar procesos como la fusión y la cristalización así como temperaturas de transiciones vítreas (T_g). La DSC puede ser también utilizada para estudiar la oxidación, así como otras reacciones químicas, tal y como se muestra en la Figura 16 (Cheremisinoff 1996).

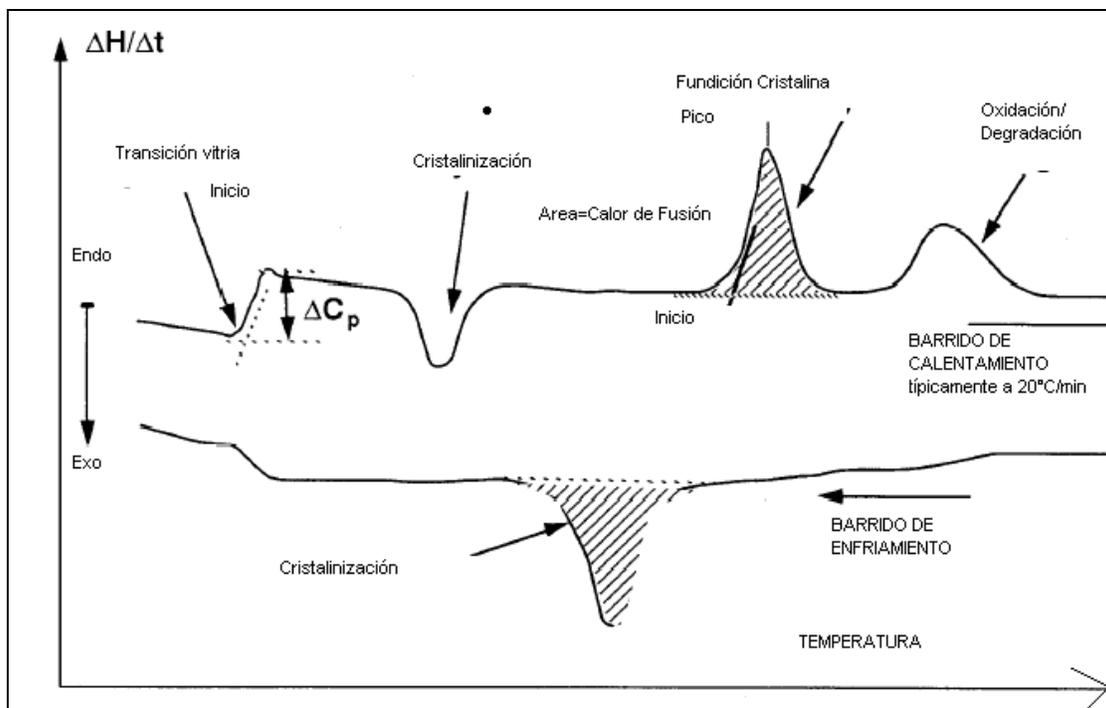


Figura 16. Termograma de DSC típico de polímeros

Las transiciones vítreas se presentan cuando se aumenta la temperatura de un sólido amorfo. Estas transiciones aparecen como una alteración (o peldaño) en la línea base de la señal DSC registrada. Esto es debido a que la muestra experimenta un cambio en la capacidad calorífica sin que tenga lugar un cambio de fase formal.

A medida que la temperatura aumenta, un sólido amorfo se hará menos viscoso. En algún momento las moléculas pueden obtener suficiente libertad de movimiento para disponerse por sí mismas en una forma cristalina. Esto es conocido como temperatura de cristalización (T_c). Esta transición de sólido amorfo a sólido cristalino es un proceso exotérmico y da lugar a un pico en la curva DSC. A medida que la temperatura aumenta, la muestra alcanza eventualmente su temperatura de fusión (T_m). El proceso de fusión resulta evidenciado por un pico endotérmico en la curva DSC. La capacidad para determinar temperaturas de transición y entalpías hace de las curvas DSC una herramienta valiosa para producir diagramas de fase para diversos sistemas químicos.

III. JUSTIFICACIÓN

Los residuos agroindustriales son los derivados más abundantes de fuentes renovables. La acumulación de grandes cantidades de esta biomasa cada año resulta no solo en el deterioro del medio ambiente, sino que también representa un problema económico para las industrias. Por año se generan alrededor de 10-50 billones de toneladas de residuos lignocelulósicos a nivel mundial (Sims et al. 2008). De ahí el interés en desarrollar materiales con características novedosas y atractivos desde el punto de vista económico y ambiental, los cuales se centran principalmente en la urgente necesidad de proponer procesos costeables y sustentables para la remoción y separación de sustancias tóxicas de medios acuosos, mediante procesos de membrana. Por otra parte estudios estadísticos realizados por los Estados Unidos (Freedonia 2010) muestra que la demanda de estos materiales incrementará 8.2% por año a \$4.3 billones de dólares para el 2012, incrementándose su mercado.

La celulosa es uno de los biopolímeros más utilizados debido a su abundancia y disponibilidad de diferentes fuentes naturales (Cai et al. 2008, Azizi et al. 2005); Dentro de sus derivados comerciales se encuentran los esteres de celulosa, los cuales han sido empleados en la síntesis de membranas, presentando altos rendimientos en los procesos de purificación de agua. En previos estudios los derivados de celulosa se ha empleado para la

producción de materiales compuestos (Paul y Robeson 2008, Houssni et al. 2003) presentando mejores desempeños en cuanto a dureza, rigidez, resistencia, estabilidad térmica y propiedades de barrera que las matrices del polímero puro (Alexandre y Dubois, 2000). Estos efectos son observado al agregar un contenido de nanopartículas (menor a 100 nm) entre 1 al 5% (p/p) en la matriz polimérica (Seydibeyoglu y Oksman, 2008). Ballinas y colaboradores observaron que las membranas de TAC modificadas con nanopartículas de carbón activado presentan alta resistencia mecánica y altos flujos de agua (Ballinas et al. 2006). Sin embargo estos materiales son susceptibles al ataque microbiano (Andrade Molinar, 2007). Actualmente la incorporación de lignina en diferentes materiales poliméricos ha tomado importancia, debido a sus propiedades tal como su estructura entrecruzada con puntos tetrafuncionales, interacciones intramoleculares fuertes, efecto de estabilización, refuerzo (Gregorová et al. 2006), baja densidad y costo. Por otra parte su naturaleza fenólica le proporciona la capacidad de estabilizar térmicamente a los materiales poliméricos, además de actuar como antioxidante o modificador de las propiedades mecánicas de los plásticos al conformar nanocompuestos (Pucciariello et al. 2004, Alexy et al. 2000).

Por tanto, en el presente trabajo de investigación se pretenden obtener membranas compuestas a partir de TAC y nanopartículas de lignina modificada con el fin de mejorar principalmente sus propiedades mecánicas e hidrodinámicas, así como disminuir el ataque bacteriano, para poder ser empleadas en procesos de potabilización de agua.

IV. OBJETIVOS

4.1 OBJETIVO GENERAL

Sintetizar y evaluar membranas nanocompuestas, constituidas por acetato de celulosa y partículas de lignina modificadas, en procesos de remoción de metales en agua de pozo.

4.2 OBJETIVOS PARTICULARES

- 4.2.1 Realizar la acetilación y propilación de las ligninas Hidrolíticas, Kraft y Organosolv.
- 4.2.2 Determinar del grado de esterificación de las ligninas Kraft, Organosolv e Hidrolíticas mediante espectroscopia de UV y RMN.
- 4.2.3 Determinar los grupos funcionales de las ligninas comerciales y esterificadas para determinar los grupos funcionales mediante espectroscopía de infrarrojo (FTIR).
- 4.2.4 Determinar la distribución de peso molecular mediante GPC de las ligninas comerciales y modificadas.

- 4.2.5 Realizar el análisis de las ligninas esterificadas y comerciales por microscopía TEM.
- 4.2.6 Realizar síntesis de membranas compuestas con 1% de lignina Kraft, Organosolv e Hidrolítica.
- 4.2.7 Sintetizar membranas compuestas con 1% de lignina Kraft, Organosolv e Hidrolítica acetiladas y propiladas respectivamente.
- 4.2.8 Observar la morfología de las membranas por SEM, FESEM
- 4.2.9 Realizar pruebas de esfuerzo-deformación de las membranas con 1% de lignina comercial y esterificada.
- 4.2.10 Realizar pruebas de barrido de temperatura DSC.
- 4.2.11 Analizar las membranas con AFM
- 4.2.12 Realizar análisis de TG y ángulo de contacto.
- 4.2.13 Caracterizar el agua de pozo antes de pasar por la membrana.
- 4.2.14 Realizar pruebas de permeabilidad en la celda de flujo continuo con las membranas obtenidas con agua de pozo para la remoción iones.
- 4.2.15 Cuantificar por absorción atómica la remoción de iones.
- 4.2.16 Analizar el potencial eléctrico de las membranas mediante SPKM.

V. METODOLOGÍA

5.1 Esterificación de la Lignina y purificación

Se probaron tres diferentes ligninas (Sigma-Aldrich), Kraft, Organosolv e Hidrolítica. Cada lignina fue modificada por el proceso de esterificación de sus grupos hidroxilos con el fin de modificar su solubilidad e incrementar la interacción con la matriz polimérica del nanocompuesto.

Se realizó la acetilación y propilación de tres tipos de lignina comerciales Sigma Aldrich (kraft, Organosolv e Hidrolítica), mediante la adición de anhídrido acético y propionico (JT Baker) respectivamente. Se utilizó como catalizador la 4-dimetilaminopiridina (Sigma Aldrich). La reacción se llevó a cabo a 50°C, en una atmósfera inerte de N₂, en un matraz de tres bocas, con agitación magnética durante 8h. Se empleó una relación de anhídrido:lignina de 2:1 y 0.05g de 4-dimetilaminopiridina por cada gramo de lignina (Thielemans y Wool, 2005).

Durante la esterificación, las ligninas se solubilizaron en el medio de reacción. Las ligninas Kraft modificadas se precipitaron añadiendo éter dietílico y posteriormente se realizaron varios lavados con una mezcla de agua-metanol (2:1) para remover el catalizador. En el caso de las ligninas Organosolv e

Hidrolítica, la precipitación se efectuó pasando la solución a través de un embudo con hielo; una vez en estado sólido fueron purificadas de la misma manera que las Kraft (Thielmans y Wool, 2005).

Las ligninas Kraft, Organosolv e hidrolítica que fueron acetiladas se denominaron AKL, AOL, y AHL y las propiladas PKL, POL y PHL.

5.2 Caracterización de la Lignina Comercial y Esterificada

5.2.1 Determinación de Grupos Hidroxilos Fenólicos

5.2.1.1 Análisis del espectro neutral de la Lignina

El espectro neutral para las ligninas comerciales y esterificadas fue determinado mediante una disolución de 0.003 g de lignina en 50 mL de agua. Para la determinación, se tomaron 5 mL de solución anteriormente preparada y fueron diluidas en 10 mL de agua. El pH de la solución se ajustó a 6.5 antes de ser analizada, con ácido acético glacial (JT Baker) concentrado.

Las lecturas se realizaron en un espectrofotómetro de doble haz Perkin Elmer modelo Lambda 900. El barrido se realizó de 200 a 400 nm usando un slit de 1 nm y una velocidad de barrido de 250 nm/min.

5.2.1.2 Análisis del espectro de Ionización de la Lignina

El método está basado en la diferencia de absorción entre la lignina en solución alcalina y la lignina en solución neutral. En solución alcalina, los hidroxilos fenólicos son ionizados, generando cambios de absorción hacia longitudes de onda más larga e intensidades más altas.

Mediante la sustracción del espectro derivado de la solución neutra y del que se encuentra en solución alcalina, se obtienen un espectro diferencial de absorción, $\Delta\epsilon_i$. En el espectrofotómetro de doble haz, la solución alcalina es colocada en el lugar de la muestra y la neutral en la posición del blanco. De esta manera, el espectro de diferencias puede ser obtenido.

Se preparó una solución de lignina en medio alcalina adicionando 1mL de NaOH 3M, para alcanzar un pH de 11-12 (Goldshmid, 1954). Las condiciones de lectura en el espectrofotómetro fueron las mismas que las de la solución de lignina neutra.

5.2.2. Resonancia Magnética Nuclear (RMN)

Se obtuvieron los espectros de (RMN) de las ligninas comerciales sin modificar y esterificadas Kraft, Organosolv e Hidrolítica. Aproximadamente 15 mg de la muestra problema fue disuelta en 0.6 mL de DMSO-d₆ y se adquirió el espectro protón (¹H). La señal del agua residual fue suprimida mediante la aplicación de un pulso de pre-saturación de la señal correspondiente a este compuesto. Posteriormente se incrementó la concentración de la muestra en cada tubo hasta un promedio de 45 mg por cada 0.6 mL de DMSO-d₆ para adquirir el espectro de carbono trece (¹³C).

Los espectros fueron adquiridos en un equipo de RMN Jeol Eclipse 300+ de 7.05 Teslas de intensidad de campo magnético (300MHz frecuencia de resonancia para hidrógeno y 75.4MHz para ¹³C), con una sonda de banda ancha de líquidos para tubos de 5mm de diámetro. Los espectros de hidrógeno se adquirieron a temperatura ambiente con 16 acumulaciones y los de carbono entre 40 y 50°C, con unas 12,000 acumulaciones, y un total de tiempo de colección de aproximadamente 12 horas.

Los resultados se analizaron de acuerdo a los desplazamientos químicos reportados en la literatura (Tabla 5) (Azadfallah et al. 2008, Froas et al. 1998, Balakshin et al 2003). La señal de protón aromático (8-6.2ppm) se utilizó para normalizar el espectro de RMN. Los porcentajes de esterificación se determinaron a partir de la relación de la integral de la señal del protón del ester, específicamente α-CH₂ y la del protón del grupo metoxilo -OCH₃. La señales de los protones de los esteres alifáticos y aromáticos no pudieron ser integradas por separado, debido a la resolución de la señal (Li y Lundquist, 1997).

En la Tabla 5 se muestran el rango de los desplazamientos químicos de la RMN ¹H para los protones de los grupos de interés de una lignina esterificada.

Tabla 5. Rango de los desplazamientos químicos de las principales señales de ¹H RMN para lignina esterificada (Mohammad Azadfallah et al 2008).

Estructura y grupo funcional	Rangos de desplazamiento Químico (δ en ppm)
H Aromático	8.0 – 6.2
H _α in CH ₂ Ester	6.2 – 5.8
-OCH ₃	4.2 – 3.6
Acetato aromático	2.6 – 2.2
Acetato Alifático	2.2 – 1.6
TMS*	0.0

*Tetrametil-silano

5.2.3 Espectroscopía de Infrarrojo de Transformada de Fourier (FTIR)

La espectroscopía FTIR se llevó a cabo en un espectrómetro FTIR Perkin Elemer, utilizando un detector de sulfato de triglicina dulterado (*DTGS*) y un divisor de haz de bromuro de potasio (KBr). Las muestras fueron analizadas mediante el método de ATR (*Attenuated Total Reflectance*): Una pequeña cantidad de lignina fue disuelta en cloruro de metileno, dicha solución se colocó sobre el cristal del ATR. El espectro se obtuvo por la recolección de 25 barridos en el modo de transmisión con una resolución de 2 cm^{-1} .

5.2.4 Determinación de Distribución de Peso Molecular

Las ligninas, comerciales y esterificada, fueron analizadas por cromatografías de permeación en gel para la determinación de la distribución del peso molecular.

Se empleó un equipo de cromatografía de líquidos de alta resolución (HPLC) Alliance 2695 usando un detector de ultravioleta y una columna PL gel 5 MIXED C 300x7.5 mm. La columna tiene un tamaño de poro de 10^4 a 10^5 Å, lo cual permitió determinar el peso molecular de la muestra entre 0.2 a 2000 kDa.

Para la preparación de las muestras se disolvieron 10 mg de lignina a temperatura ambiente con una solución de Tetrahidrofurano (THF) y LiCl 0.1M (Por cada 100 mg de lignina se añaden 3 mL de la solución de THF/LiCl). El LiCl se emplea para evitar la aglomeración de las moléculas de lignina, lo cual incrementa significativamente el peso molecular y la polidispersidad de la muestra afectándose así el análisis (Connors et al. 1980).

Las diluciones se filtraron en filtros de teflón ($0.45\ \mu$) para eliminar las impurezas antes de ser analizadas en el equipo. El volumen de inyección fue de $50\ \mu\text{L}$ de muestra. La curva de calibración se construyó con 10 estándares de poliestireno, cuyos pesos moleculares varían entre 580 a 3,114,000 Da, los cuales fueron preparados bajo las mismas condiciones que las muestras.

Es importante mencionar que las muestras presentaron diferentes grados de solubilidad en el THF. Las HL presentan solubilidad parcial, mientras que las KL y AKL solo una pequeña fracción es soluble. Todas las demás muestras fueron solubles en THF.

5.2.5 Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)

Para este análisis se empleó un microscopio electrónico de transmisión JEOL CM 200 con un voltaje de aceleración de 200 kV. Las ligninas fueron disueltas en Cloruro de Metileno (aproximadamente 0.01% p/p), solo una gota de dicha suspensión fue depositada sobre la rejilla de carbón para luego de ser evaporado el solvente y posteriormente observarla en el TEM.

Mediante el software *Image Pro Plus*® se determinó la distribución de tamaño de partícula a partir de las micrografías obtenidas por TEM.

5.3 Síntesis de Membranas compuestas con Lignina comercial y esterificadas.

Antes de la síntesis de las membranas, las partículas de lignina fueron estabilizadas en cloruro de metileno. También se preparó una solución compuesta de TAC y CH₃Cl₂ (1.4% p/v). Las dos soluciones se agitaron durante una hora a 25°C, de manera separada; posteriormente se unieron y se agitaron por una hora más formándose así una solución con un contenido de lignina de 1% p/p; finalmente se sonificó dicha solución durante una hora más para mejorar la dispersión de las partículas de lignina en la solución de TAC. La síntesis de las membranas compuestas se llevó a cabo por el método de evaporación-precipitación, utilizando una cámara de humedad (Shell Lab), controlando tres variables: temperatura (35, 45 y 55°C), % humedad relativa (10, 30 y 70%), y tipo de lignina. La carga de lignina se mantuvo constante (1% p/p).

5.4 Caracterización de las membranas compuestas con 1% de lignina comercial y esterificada

5.4.1 Microscopia Electrónica de Barrido (SEM)

Para este análisis se utilizó el microscopio de barrido JEOL modelo JSM 5800LV a un voltaje de aceleración de 10-20 kV. Las membranas se cortaron para obtener piezas de medio cm² aproximadamente. Para los cortes transversales se utilizó nitrógeno líquido. Las muestras se recubrieron con una capa de oro ionizado y fueron colocadas en el porta-muestras para introducirlas en el microscopio. El funcionamiento del SEM incluye condiciones de vacío en la cámara y saturación del filamento. La observación de la morfología de las membranas se logra por medio de los electrones secundarios.

5.4.2 Microscopía de Barrido de Alta Resolución (FESEM)

La morfología del lado activa de activo de la membrana fue observada mediante FESEM, en un microscopio FE-SEM JEOL JSM 7401 F. Las muestras se recubrieron con una capa de oro ionizado y fueron colocadas en el porta-

muestras para introducirlas en el microscopio. Las micrografías fueron tomadas a 1 KV. Las estructuras se analizaron a una magnificación de 25000X.

5.4.3 Microscopía de Fuerza Atómica (AFM)

Las muestras fueron analizadas sin tratamiento previo en el AFM MultiMode Nanoscope IVa, *Veeco Instrument Inc.* Las imágenes se obtuvieron usando el modo de intermitente mediante una punta de silicón, dopada con antimonio (modelo TESP, veeco ®). Estas puntas tienen una óptima frecuencia de vibración entre 272-334 KHz. La velocidad de barrido fue aproximadamente de 1Hz. La amplitud de oscilación de la retroalimentación se mantuvo constante durante el movimiento de barrido vertical en todos los puntos x,y. La recolección de estos datos forman la imagen topográfica de la membrana. Se empleó una resolución de 512 x 512 pixeles. El análisis de la imagen obtenida mediante el software *WSxM* (Horcas et al. 2007), permiten determinar la rugosidad del material.

5.4.4 SKPM

La distribución del potencial eléctrico sobre la superficie activa de la membrana se determinó mediante SKPM, por sus siglas en inglés (Scanning Kelvin Probe Microscope), usando AFM MultiMode, *Nanoscope IVa*. La detección del potencial superficial se efectúa en un procedimiento de doble barrido, en donde la topografía del material se obtiene por el método estándar de modo intermitente, durante el primer recorrido y el potencial superficial en el segundo. En la primera etapa, el cantiléver vibra mecánicamente cerca de su frecuencia de resonancia por un elemento piezoeléctrico. En el segunda etapa, el modo intermitente se apaga y un voltaje de oscilación, con un voltaje ajustable de corriente directa (V_{DC}) de la forma $V_{DC} + V_{AC} \cos \omega t$ se aplica directamente a la punta de prueba, en donde V_{AC} es el voltaje de corriente alterna, ω la frecuencia y t el tiempo. Si hay una diferencia de voltaje DC entre la punta y la muestra (potencial de superficie), entonces una fuerza eléctrica oscilante es generada sobre el cantiléver a esa frecuencia; provocando la vibración del cantiléver, determinándose posteriormente la amplitud de éste. La fuerza se anula variando el voltaje de la punta por lo tanto esta al mismo potencial que la superficie de la muestra sobre la cual está colocada. El voltaje aplicado en la punta en este proceso es graficado contra un eje coordenado x,y, creando una imagen de potencial de superficie 3D (Serry et al. 2004).

5.4.5 Análisis de Esfuerzo-Deformación

La prueba se realizó en el equipo TA Orchestator a una velocidad de corte de 0.005mm/s, a 25°C. La distancia entre sensores se ajustó a 8mm. El

espesor de la membranas fue aproximadamente entre 0.07 mm a 0.04mm. Se utilizó el software, TA Orchestrator V.7.0.8.23 de TA Instruments® para el análisis de datos. Se realizó un ANOVA mediante MINITAB, con el fin de determinar las diferencias significativas entre los valores obtenidos.

5.4.6 Calorimetría Diferencial de Barrido Modulada (MDSC)

Se realizaron mediciones de MDSC utilizando un equipo Q200 TA Instruments®. Se tomaron muestras de aproximadamente 3 mg. Todas las muestras se sellaron en platos de aluminio. Las muestras fueron sometidas a un proceso de “borrado de memoria térmica” previo al análisis por MDSC, el cual consistió en un calentamiento de la muestra desde la temperatura ambiente hasta 150 °C (Temperatura inferior a la temperatura de transición vítrea) con una rampa de 10 °C /min. El MDSC se llevó a cabo en un rango de temperatura de 28 a 310 °C con una rampa de velocidad de 5 °C/min y una variación en el modulado de 1 °C/60 s. Las mediciones se realizaron en atmósfera de argón con un flujo de 150 cm³/min. Todos los datos obtenidos de los análisis por MDSC se procesaron con el software *Universal Analysis 2000 V3.0G de TA Instruments®*, para la obtención de valores de entalpía, así como las temperaturas de transición.

5.4.7 Ángulo de Contacto

Esta técnica es ampliamente utilizado para caracterizar las propiedades de hidrofiliicidad de un polímero, incluyendo membranas poliméricas (Asatekin et al. 2007). En el experimento, el ángulo de contacto entre el agua y la superficie del material fue determinado por el método de sessil drop en un goniómetro FTA-32 (Firsttenangstroms). Se colocó una gota de agua sobre la superficie del polímero mediante una jeringa, posteriormente se determina el ángulo entre ambos materiales. Los valores obtenidos son el promedio de 3 análisis separados sobre una misma membrana.

5.4.8 Análisis Termogravimétrico (TGA)

Las mediciones termogravimétricas se realizaron en un equipo *TA Instrument* STD Q500, el cual cuenta con una microbalanza con una precisión de $\pm 0.1 \mu\text{g}$ y mantiene la temperatura constante para evitar las variaciones de peso. Para el análisis se pesaron 10 (± 3) mg de cada membrana. Las muestras se calentaron de 25°C a 100°C a una velocidad de calentamiento de 5°C min⁻¹ bajo un flujo de argón de 60 mL min⁻¹ por 60 min. Se realizaron tres replicas para determinar el contenido de agua en cada material.

5.5 Prueba de Permeabilidad

Se utilizó una celda de flujo continuo GE SEPA Osmonic, para estudiar el desempeño del material obtenido como membrana en la remoción de metales. Este equipo cuenta con un área efectiva para el flujo de 0.014m^2 . En la Figura 17 se muestra su funcionamiento.

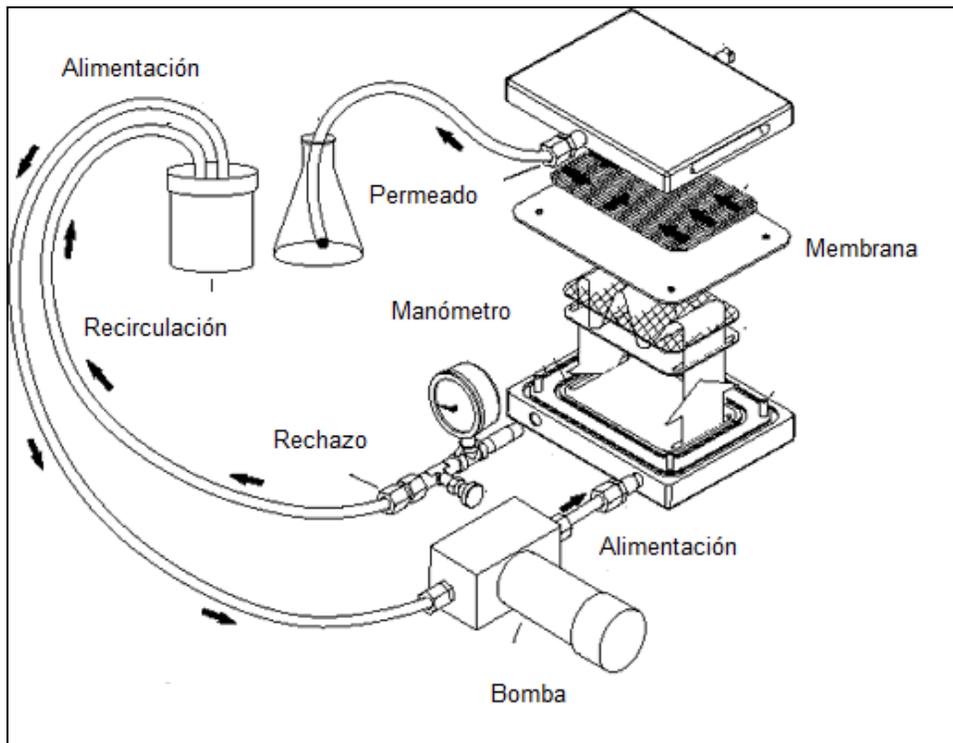


Figura 17. Funcionamiento de la celda de flujo continuo GE-Osmonic

Para el análisis, cada membrana empleada se acondicionó con agua destilada hasta que el sistema se estabilizó (presión y flujo contante), para posteriormente filtrar el agua de pozo, la cual pasa a través de la membrana por la alimentación. El flujo obtenido por el permeado se monitorea, al igual que la presión. El líquido obtenido por el rechazo, fue recirculado; este proceso se realizó durante 2 horas a temperatura ambiente. En el estudio se emplearon 2L de agua de pozo previamente caracterizada para cada membrana.

La eficiencia de las membranas nanocompuestas fue evaluada en cuanto a selectividad y flujo transversal; este último parámetro frecuentemente se denomina como flux o velocidad de permeación, el cual se define como el volumen que fluye a través del material por unidad de área, presión y tiempo ($L m^{-2} h^{-1} bar^{-1}$).

El porcentaje de remoción de metales de la solución permeada se determinó mediante las siguientes metodologías: Arsénico total se analizó por la técnica de generación de hidruros en un espectrómetro de absorción atómica Perkin Elmer AAnalyst 800-FIAS 100, Flúor fue determinado por el método potenciométrico de acuerdo a la norma mexicana NMX-AA-077-SCFI-2001 (Secretaría del Medio Ambiente y Recursos naturales, 2001a). Calcio, Magnesio y sodio se determinó de acuerdo al procedimiento NMX-AA-051-SCFI-2001 (Secretaría del Medio Ambiente y Recursos naturales, 2001b). El porcentaje de rechazo de cada metal se calculó a partir de la siguiente ecuación (Ec. 3):

$$\%Rechazo = \left[1 - \frac{C}{C_0} \right] \times 100$$

(3)

Donde la concentración del metal en ppm en el permeado y agua de alimentación corresponden a C y C_0 , respectivamente.

VI. RESULTADOS

6.1 Estructura Química

El análisis y caracterización de las ligninas es un proceso complejo debido a su estructura y peso molecular, los cuales dependen de su origen y del proceso de separación que se emplea (Nadjin et al. 2009, Gosselink et al. 2004). Los hidroxilos fenólicos que conforman a la lignina son considerados como los principales grupos. A través de las reacciones de esterificación, estos grupos fueron sustituidos para incrementar su carácter hidrófobo y su solubilidad en solventes orgánicos con el objeto de incorporar las partículas de lignina en materiales nanocompuestos. Se emplearon técnicas como UV/Vis, RMN y FTIR para estudiar la estructura de la lignina, así como evidenciar su esterificación.

6.1.1 Espectroscopía UV/Vis

La lignina por su estructura polifenólica presenta las transiciones características del anillo aromático ($\pi \rightarrow \pi^*$), la cual exhibe una absorción fuerte en las longitudes de onda de UV alrededor de 300-380 nm en donde se pueden cuantificar los grupos hidroxilos fenólicos libres. La espectroscopía UV esta reportada en trabajos anteriores para el estudio cuantitativo y cualitativo de este grupo en diferentes tipos de ligninas (Janshekar et al. 1981, Steinitz 1981, Gadda, 1981)

La constante de absorción se determina a partir de la ecuación (E)

$$q = \frac{\Delta a_{\max}}{\Delta \epsilon} \times$$

En donde Δa_{\max} es la diferencia de

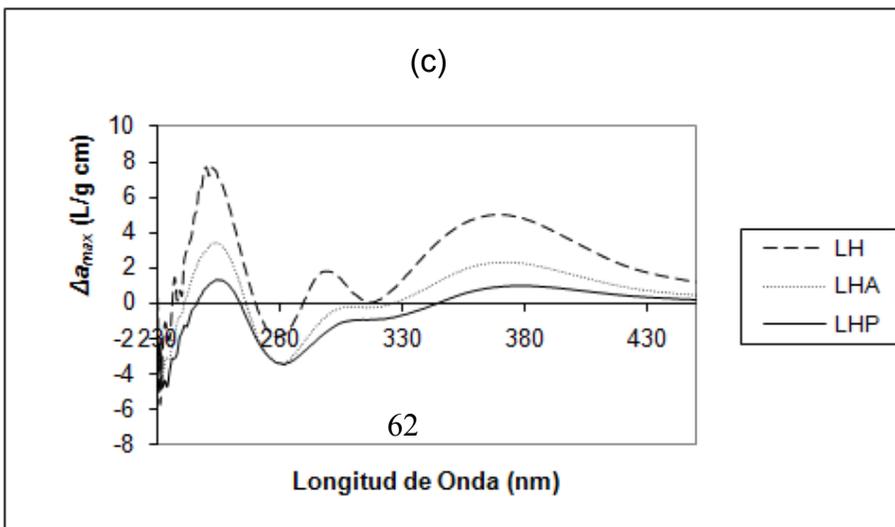
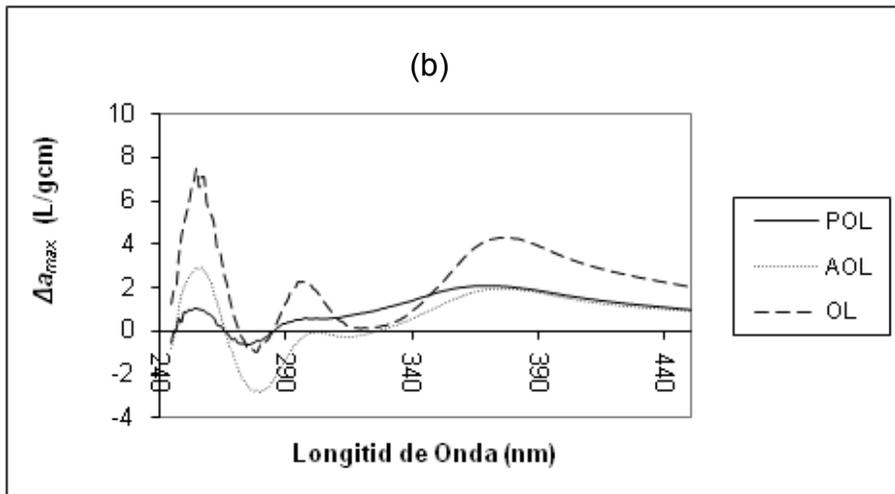
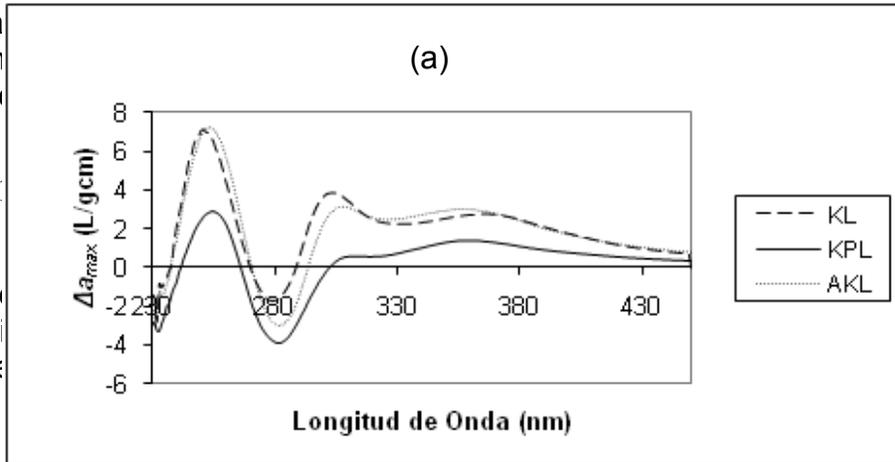


Figura 18

Figura 4)

re el
es la

Figura 18. Espectro diferencial de UV de lignina (a) Kraft, (b) Organosolv, (c) Hidrolítica comercial y esterificada

En la Figura 19 se muestran las estructuras fenólicas sin conjugar (*Tipo I*) y las conjugadas (*Tipo II-IV*) que pueden existir en las ligninas, quienes presentan un máximo de absorción de la radiación UV entre 298-300 nm y 320-380 nm, respectivamente. Los espectros diferenciales que se observan en la figura 18, tanto para las ligninas comerciales como para las esterificadas se presentó Δa_{\max} aproximadamente alrededor de 298 nm y 370 nm. De acuerdo a Lin (Lin y Dence, 1992), estas longitudes de onda corresponden a las estructuras fenólicas de *Tipo I* y *IV* respectivamente. Considerando la Ecuación (4) y los datos experimentales obtenidos, así como en base a los procedimientos de cálculo reportados por Lin (Lin y Dence, 1992) para varias estructuras fenólicas en ligninas, se estimó el contenido de OH de *Tipo I* y *IV*.

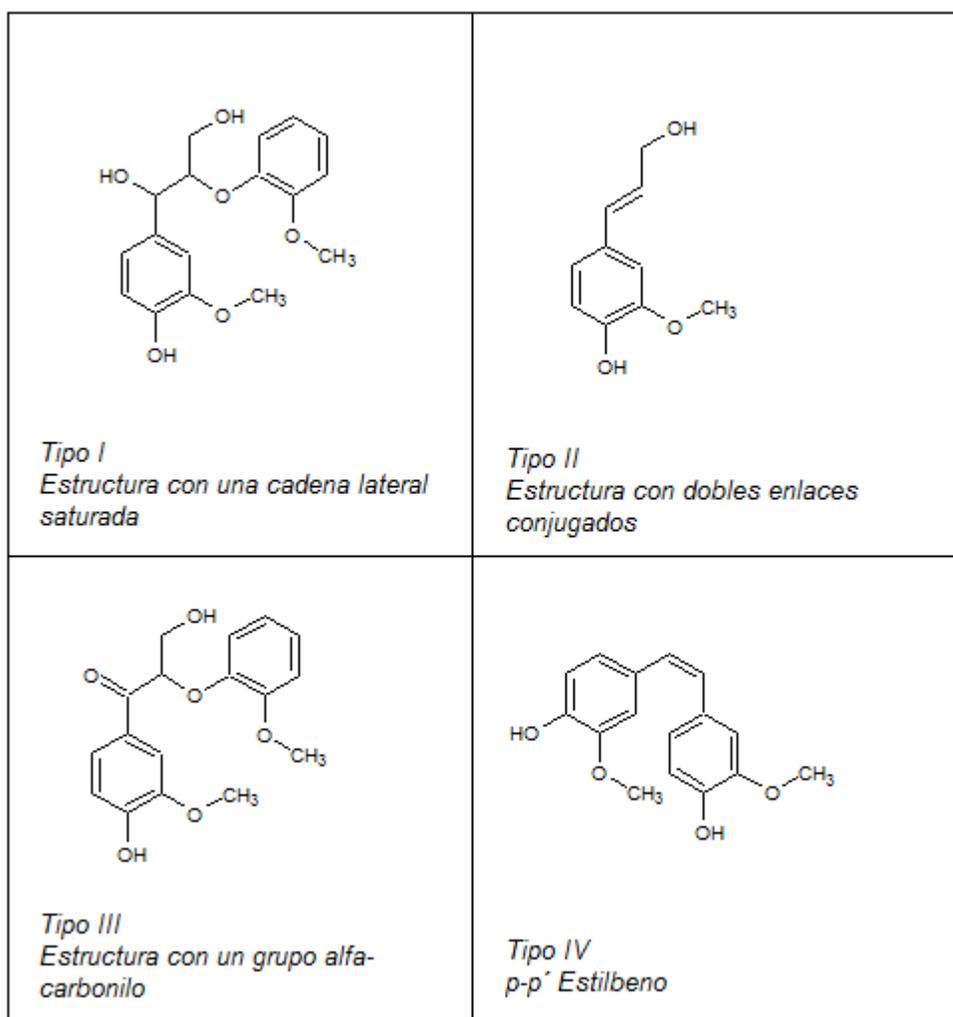


Figura 19. Estructuras fenólicas de las ligninas

En la Tabla 6 se muestran los resultados obtenidos, en donde se observa que todas las ligninas comerciales (KL, OL, HL) están compuestas básicamente de unidades Tipo I, siendo este tipo de OH el que más disminuye durante las reacciones de esterificación. Recíprocamente, HL es el que contiene la más alta cantidad de fenoles Tipo IV. En base a la cantidad de OH antes y después de la esterificación, se calculó el porcentaje de sustitución de grupos ester (Tabla 6).

Tabla 6. Contenido de OH fenólico de ligninas comerciales y esterificadas deducidas a partir de espectroscopia UV/Vis y corresponde al porcentaje de sustitución del grupo Ester (SE).

Lignina	Tipo I OH (mmol g ⁻¹)	Tipo IV OH (mmol g ⁻¹)	% (SE)
KL	0.936	0.097	

AKL	0.765	0.089	17.3
PKL	0.142	0.045	81.77
OL	0.528	0.123	
AOL	0.0	0.055	91.6
POL	0.0	0.022	96.55
HL	0.424	0.156	
AHL	0.0	0.073	87.6
PHL	0.0	0.032	99.96

De acuerdo al mecanismo de reacción sugerido en la Figura 20, las estructuras que poseen enlaces dobles conjugados, como los que presentan los fenoles *Tipo IV*, son menos propensos a la esterificación debido a sus arreglos resonantes, incluyendo los pares de electrones de los hidroxilos de alcoholes. Su baja reactividad causa los bajos porcentajes de esterificación de los grupos OH *Tipo IV* en todas las ligninas probadas. La Tabla 6 muestra que los hidroxilos *Tipo IV* disminuyen ligeramente al ser esterificados respecto a los *Tipo I*, especialmente para OL y HL en donde se observa que los OH *Tipo I* desaparecen. Por otra parte el porcentaje de sustitución (%SE) expresa la eficiencia de la reacción de esterificación. La propilación fue más eficiente en los tres tipos de ligninas respecto a la acetilación, mucho mejor para las Hidrolíticas (PHL). Las ligninas Organosolv fueron las que presentaron los mayores %SE y la Kraft los menores tanto para propilación como para acetilación. La cadena saturada de KL puede ser menos hidrofílica y la solubilidad de la lignina se incrementa cuando la reacción está en proceso, estas características pudieran ser la razón del bajo %SE en las Kraft, este fenómeno se reportó anteriormente (Thielemans y Wool, 2005).

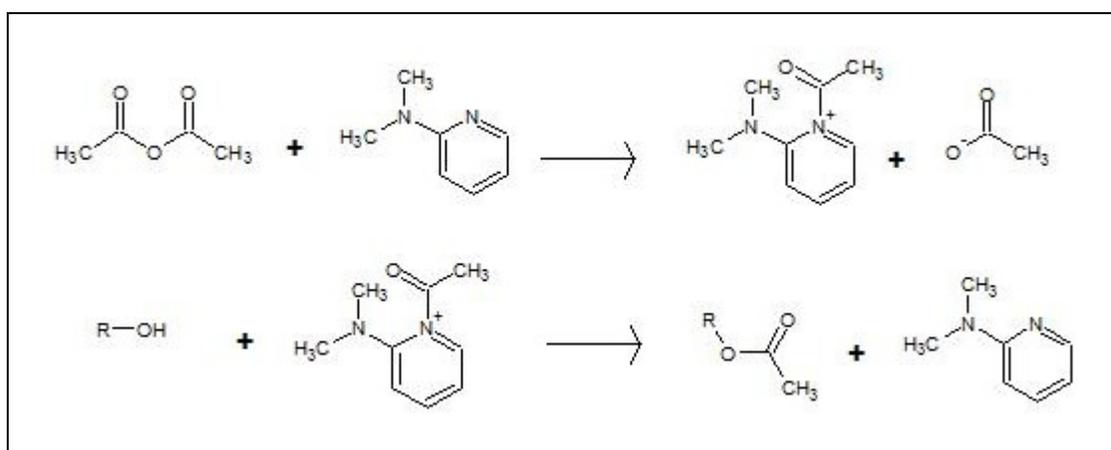


Figura 20. Mecanismo de esterificación de alcoholes mediante anhídrido acético y 4-DMAP como catalizador

6.1.2 Resonancia Magnética Nuclear

RMN es una la mejor técnica espectroscópica que permite estudiar la estructura de la lignina (Glasser y Jain, 1993). Mediante RMN se calculó para cada lignina la relación de los protones de ester/metoxilo. La integral de la señal formada por la esterificación se incrementará y la del metoxilo permanecerá constante. Por otra parte en estudios previos (Nada et al. 1998), se reportó que ligninas acetiladas mediante esta técnica presentan mejor resolución y menor traslapamiento de señales y efectos de acoplamiento que las ligninas comerciales.

En la Figura 21 se muestran los espectros de ^1H RMN de las muestra de ligninas acetiladas y comerciales. Considerando las señales de la Tabla 5, las señales entre 6.0 a 8.0 ppm pueden ser atribuidas a los protones aromáticos de las unidades guayacilo, las área en el rango de 0.8 y 1.5 ppm pertenece a los grupos alifáticos.

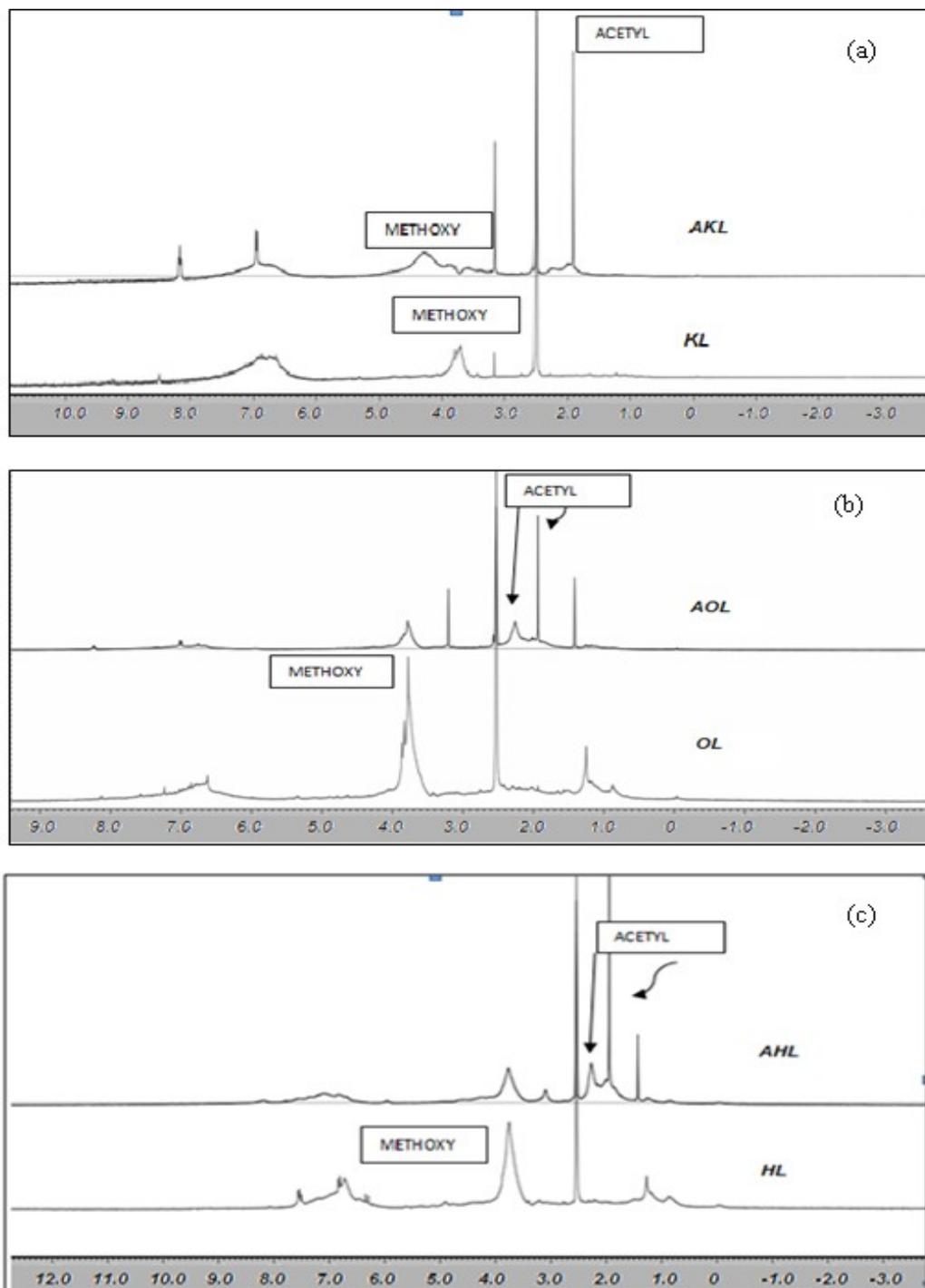


Figura 21. Los espectros de ^1H RMN de ligninas comerciales y acetiladas: (a) *KL* and *AKL*; (b) *OL* and *AOL*; (c) *HL* and *AHL*.

Los protones del grupo Metoxilo ($-\text{OCH}_3$) presenta una señal intensa centrada a 3.8 ppm, siendo ésta para KL la más pequeña de las tres ligninas comerciales. Este fenómeno ha sido reportado previamente (González y Exposito, 1999), y se explica por el rompimiento de los enlaces alqui-aril-éter durante el proceso kraft. Los grupos ester alifáticos y aromáticos aparecen entre 2.3 y 2.1 ppm, sin embargo debido a la complejidad de la lignina hay traslapamientos, lo que hace que los picos de la señal sean más anchos dificultando la integración por separado de ambos grupos (Thielemans y Wool, 2005). La integración en cada espectro se realizó para el grupo alfa- CH_2 incorporado durante la esterificación y el grupo metoxilo. Los resultados cuantitativos obtenidos se muestran en la Tabla 7.

Tabla 7. Valores de la integración de las señales de protón (O-CH_3 , $\alpha\text{-CH}_2$) y su relación para cada tipo de lignina comercial y esterificada

ID Lignina	H Aromático	O-CH_3	$\alpha\text{-CH}_2$	$\alpha\text{-CH}_2 / \text{O-CH}_3$
KL	1	0.714	0.319	0.670
AKL	1	1.16	1.91	1.646
PKL	1	1.15	1	1.304
OL	1	1.744	0.502	0.287
AOL	1	1.34	1.97	1.47
POL	1	2.08	2	1.5
HL	1	1.211	0.419	0.519
AHL	1	1.46	1.8	1.84
PHL	1	0.96	0.98	1.53

De acuerdo a estos resultados se observa que tanto la lignina Hidrolítica como la Organosolv son las que presentaron mejor eficiencia en cuanto a la modificación química, resultados que coinciden con los obtenidos por UV/Vis. Para KL y sus derivados esterificados los resultados pueden ser no muy congruentes debido a la baja solubilidad que tuvieron en el disolvente empleado en las determinaciones.

6.1.3 Espectroscopía FTIR

Los espectros de infrarrojo de las tres ligninas sin modificar se muestran en la figura 22. La banda de 3400cm^{-1} es atribuida a los grupos OH en la lignina,

dicha banda presenta un baja intensidad en la KL respecto a las OL y HL, esto es debido a la alta degradación y oxidación causada por la sosa durante los procesos de obtención (Nada et al. 1998). Las bandas de la región de 2800-3000 cm^{-1} se atribuyen a la tensión C-H en grupos metilos y metilenos presentes en la cadena alifática. Las bandas Entre 2800-2960 cm^{-1} son principalmente atribuidas a los grupos metoxilos (Nada et al. 1998, Roella et al. 1996) los cuales se observan considerablemente altos en HL. KL exhibe una banda de OH (3500 cm^{-1}) más grande que la señal de los OCH_3 . Esto puede ser atribuido al proceso del pulpeo, en donde los metoxilos sufren una hidrólisis parcial (Bykov 2008).

La absorbancia relativa de la vibración C=C del anillo aromático a 1600 y 1500 cm^{-1} es mucho más grande para HL que para KL y OL. Para KL no hay evidencia de los grupos carbonilos (1700 cm^{-1}), a diferencia de OL y HL. En el método de pulpeo Organosolv, el ácido acético liberado por la hemicelulosas de la madera disuelve la lignina. La hidrólisis ácida de la lignina promovida, genera hidroxilos fenólicos y grupos carbonilos que se dan señal a 1328 y 1721 cm^{-1} respectivamente (Hu 2002). Entre 1000-1300 cm^{-1} se observan los diferentes modos de vibración e interacción de los grupos C-O, C-H y C=O. Las bandas de la región de 1210-1230 cm^{-1} indican la presencia de fenilos C-O (Quia et al. 2008). El método Kraft rompe las uniones β -O-4 y α -vO-4, dejando a los grupos OH fenólicos no esterificados en lignina.

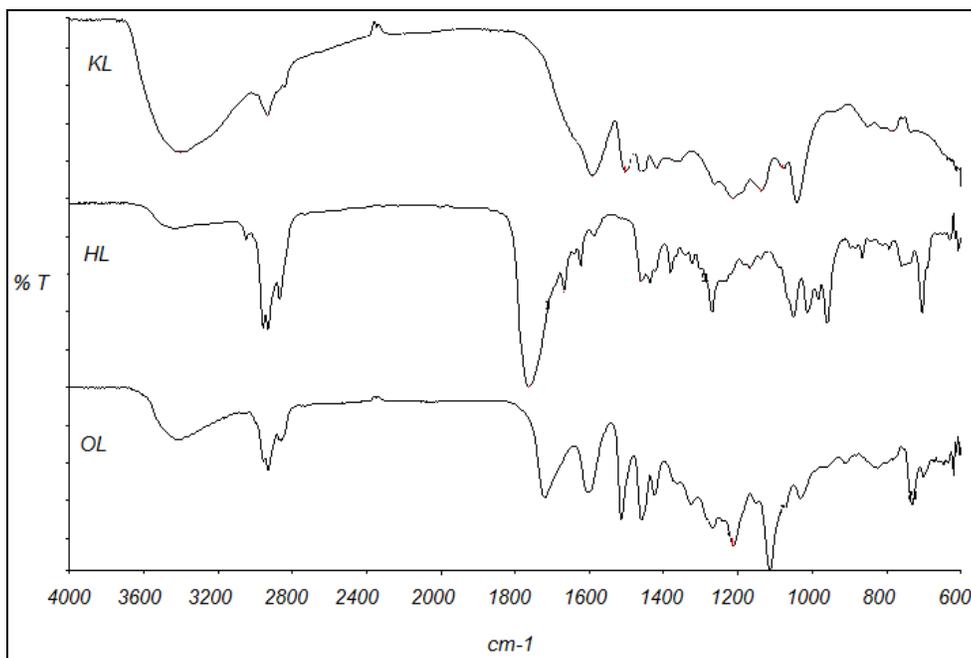


Figura 22. Espectros de Infrarrojo de Ligninas comerciales (Sigma Aldrich): Hidrolítica, Organosolv y Kraft.

Específicamente para la lignina Hidrolítica están reportadas las siguientes vibraciones (Sahua and Ribeiro 2007): Las bandas del grupo carbonilo aparecen entre 1660-1725 cm^{-1} . La posición exacta de las bandas sugiere si el grupo C=O

está en conjunción con el anillo aromático (arriba de 1700 cm^{-1}) o no (abajo de 1700 cm^{-1}). La banda más característica de las ligninas se encuentra entre $1513\text{-}1597\text{ cm}^{-1}$ (vibraciones del anillo aromático) y entre 1470 y 1460 cm^{-1} (deformaciones del enlace C-H y vibraciones del anillo aromático). Si la banda de aproximadamente 1513 cm^{-1} es más intensa en comparación con la de 1597 cm^{-1} , se puede intuir el origen de la lignina como de madera suave.

En la figura 23 se muestran los espectros de las ligninas acetiladas. Se puede observar la banda de 1763 cm^{-1} la cual corresponde a la vibración de C=O (aromático) y 1739 cm^{-1} C=O (alifáticos), estos son evidencia de que la lignina fue esterificada, dicho pico también se presenta en los espectros mostrados de las ligninas propilada.

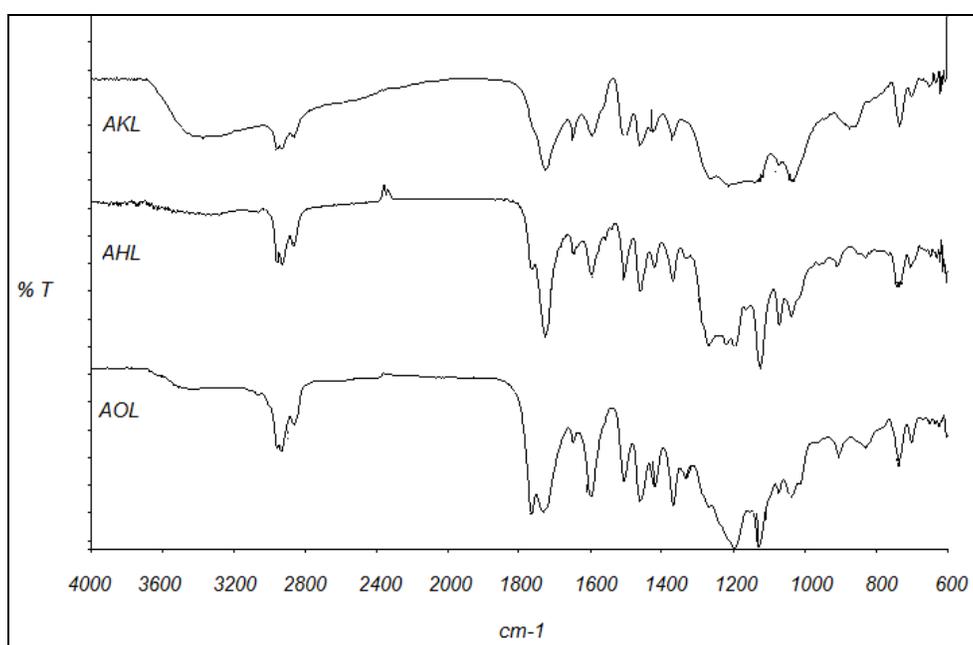


Figura 23. Espectros de Infrarrojo de ligninas comerciales (Sigma Aldrich) Acetiladas: Kraft, Organosolv e Hidrolítica.

En La figura 24 se evidencia una disminución significativa de la banda de 3400 cm^{-1} como resultado de la reacción de esterificación tanto para POL como PHL respecto a OL y HL. En el caso de PKL, todavía se alcanza a distinguir una señal débil, la cual es causada por los grupos OH remanentes de KL. Los picos alrededor de 1730 cm^{-1} corresponden a la vibración de estiramiento del carbonilo (C=O) presente en el enlace ester, como producto de la esterificación del grupo hidroxilo, esta señal se observa en PKL, POL, y PHL.

POL presenta una banda a 1760 cm^{-1} . Esta señal ha sido reportada como una evidencia de grupo propiónico cuando está en su forma de ácido ([Tserki et al. 2005](#), [Silverstein y Webster, 1998](#)); esto puede deberse a que OL cuando fue esterificada, la reacción no se detuvo con éter, debido a que este reactivo la volvía más soluble en el medio de reacción. Por tanto, a pesar de que el anhídrido propiónico es muy reactivo, y que la probabilidad de que el grupo propionilo exista como anhídrido, existe la posibilidad en OL que la reacción sea reversible donde los reactivos pudieran permanecer (Tserki et al. 2005).

En todos los casos, la reacción de esterificación se confirmó por la fuerte absorción a $1162\text{--}1229\text{ cm}^{-1}$, la cual se atribuye a los estiramientos del C-O del grupo carbonilo (Silverstein y Webster, 1998).

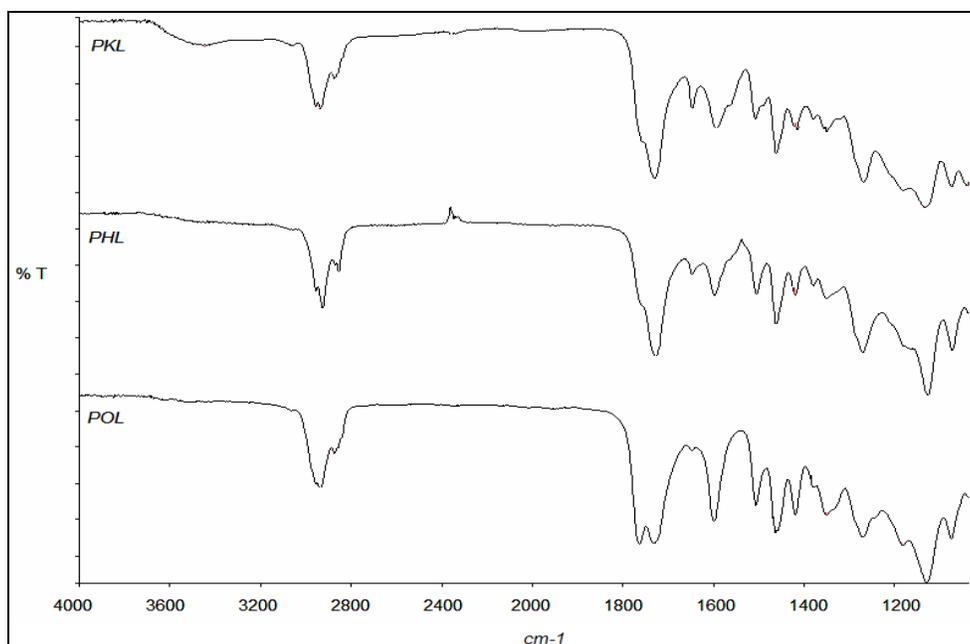


Figura 24. Espectros de Infrarrojo de Ligninas comerciales (Sigma Aldrich) Propiladas: Hidrolítica, Organosolv y Kraft.

6.1.4 Cromatografía de permeación en gel (GPC)

Se determinó el peso molecular número promedio y el peso molecular promedio, M_n y M_w de las ligninas comerciales y esterificadas. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 8. HL presenta el más bajo M_w : 544 g mol⁻¹, seguido por KL y OL con 751 y 1157 g mol⁻¹ respectivamente. El M_w para OL coincide con los valores reportados en publicaciones anteriores, sin embargo para HL y KL son mucho más bajos a los reportados previamente (Cai et al. 2002, Kubo y Kadla 2003). KL muestra el M_w más alto, esto se debe a las reacciones de los grupos α -hidroxilo durante el proceso de pulpeo (Cai et al. 2002). En la síntesis de materiales compuestos, se espera que la lignina con más bajo peso molecular presente la mayor área debido a que relación superficie-volumen es más grande, generando un mejor adherencia con la estructura del polímero (Hu, 2002). Después de la acetilación, las partículas de lignina presentan un aumento significativo de M_w , en particular HL, la cual es la más funcionalizada.

Tabla 8. Peso molecular número promedio (M_n), Peso molecular promedio (M_w) e índice de polidispersidad (PDI) de ligninas comerciales y esterificadas.

Lignina	PDI	M_n	M_w
KL	1.15	651	751
AKL	2.67	624	1671
PKL	1.27	737	941
OL	2.02	571	1157
AOL	2.74	907	2492
POL	2.38	1421	3389
HL	1.47	366	544
AHL	3.47	817	2833
PHL	3.36	1853	6242

Por otra parte tanto las propiedades de solubilidad como el carácter termoplástico de la lignina dependen de su naturaleza química y sobre todo del método de purificación del cual son obtenidas. Las ligninas empleadas en este estudio presentan diferencias considerables en cuanto a su peso molecular y contenido de sulfuro. Como por ejemplo, un bajo peso molecular y contenido de sulfuro, como OL, muestran una mejor solubilidad en solventes respecto a las que contienen altos pesos moleculares y contenidos de sulfuro; sin embargo con el fin de mejorar significativamente el comportamiento de las otras ligninas, es necesario modificarlas químicamente (Sjostrom y Alén, 1999); en este trabajo las membranas preparadas en a partir de un biopolímero y solventes no polares, es preciso incrementar la solubilidad de la partículas, así como favorecer la incorporación de éstas en la matriz polimérica durante el proceso de síntesis.

En la Tabla 8 se muestran los resultados para las ligninas propiladas. Se observa un aumento de M_w como consecuencia de la incorporación del grupo ester, sin embargo M_n presenta un comportamiento diferente, tal es el caso donde M_n no se incrementa, debido a la baja solubilidad que presentan las KL y sus derivados esterificados en THF, dificultando el análisis de GPC con este solvente (Sjostrom y Alén, 1999). En este caso solo las partículas más pequeñas se disuelven.

En cuanto al índice de polidispersión (PDI), ver Tabla 8, las HL y KL presentan valores bajo de PDI , dentro del intervalo de 1-1.5. OL presenta muy pocos cambios en el PDI cuando es esterificada. AHL y PHL incrementan demasiado su distribución de peso molecular respecto a HL, y por tanto un alto índice de polidispersión.

6.1.5 Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)

Se observaron todas las ligninas por TEM, pero solo unas imágenes fueron seleccionadas las cuales se muestran en la Figura 25. El tamaño de partícula de las ligninas se encontró entre diez y varias decenas de nanómetros, incluso después de la esterificación. Se consideran nanopartículas a los objetos son dimensiones dentro de un intervalo de 1-100 nm; por lo que las ligninas empleadas se encuentran en esta nano-escala; por lo que se espera el “nano”

efecto en la síntesis de la membrana, el cual consiste en modificar las propiedades locales de la matriz polimérica debido a la gran área superficial y la pequeña distancia entre las partículas incorporadas en el material, incluso a cantidades bajas de masa.

En la Figura 25, KL presenta agregados de partículas mayores a 100 nm; Tales cúmulos no coinciden con los bajos pesos moleculares obtenidos (< 1000 Da); probablemente estos se formaron durante el proceso de disolución en la preparación de la muestra.

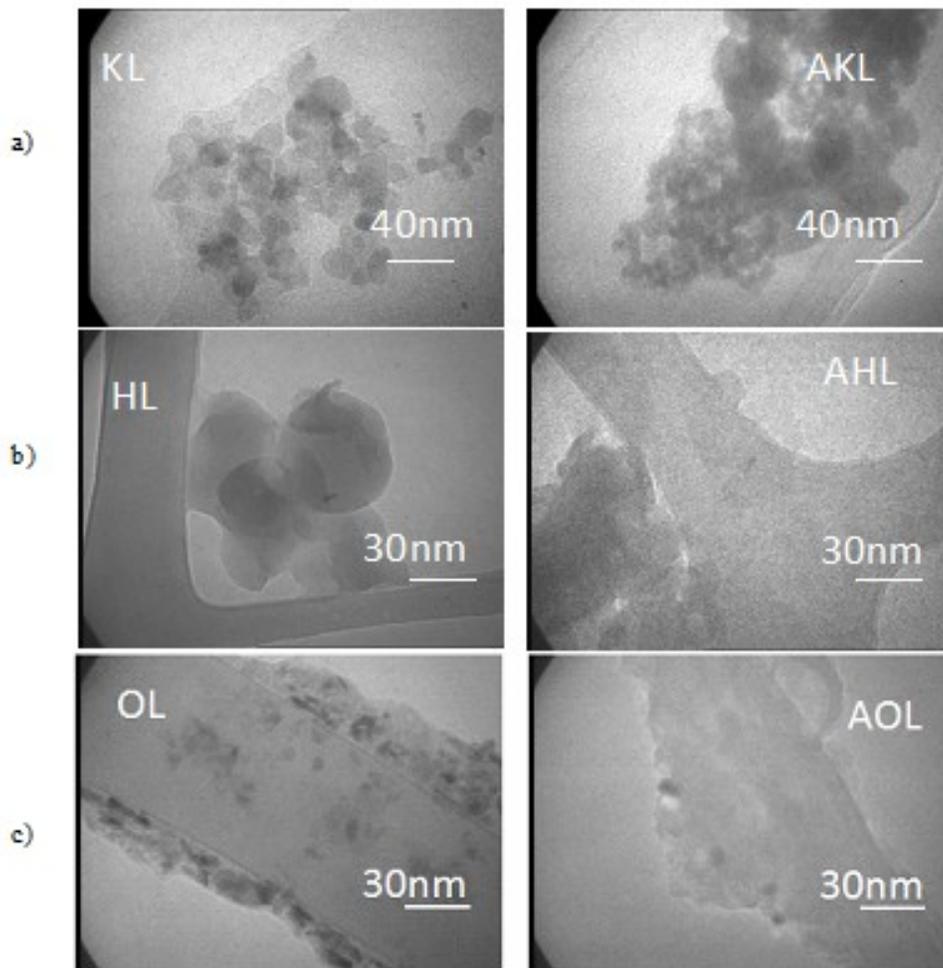


Figura 25. Micrografías TEM de las partículas de lignina comerciales y acetiladas: a)Kraft, b) Hidrolítica y c) Organosolv (KL y AKL, HL y AHL, OL y AOL, respectivamente).

La dispersión de las nanopartículas desempeña un papel importante en las propiedades que se le confieren al material. El intervalo del tamaño nanométrico, así como las fuerzas de interacción entre las partículas determinan el comportamiento del sistema, este efecto aumenta conforme el tamaño de las

partículas disminuye. Al aumentar las fuerzas de adhesión, se requiere una intensidad de esfuerzo mayor; sin embargo, la alta movilidad de las partículas del reforzante, da lugar a una rápida aglomeración. En la síntesis de materiales debe evitarse la floculación o aglomeración de las partículas para obtener buenas propiedades en los materiales (Muller, 2004).

En la Figura 26 se muestra la distribución de tamaño de partícula de las liofinas comerciales v esterificadas.

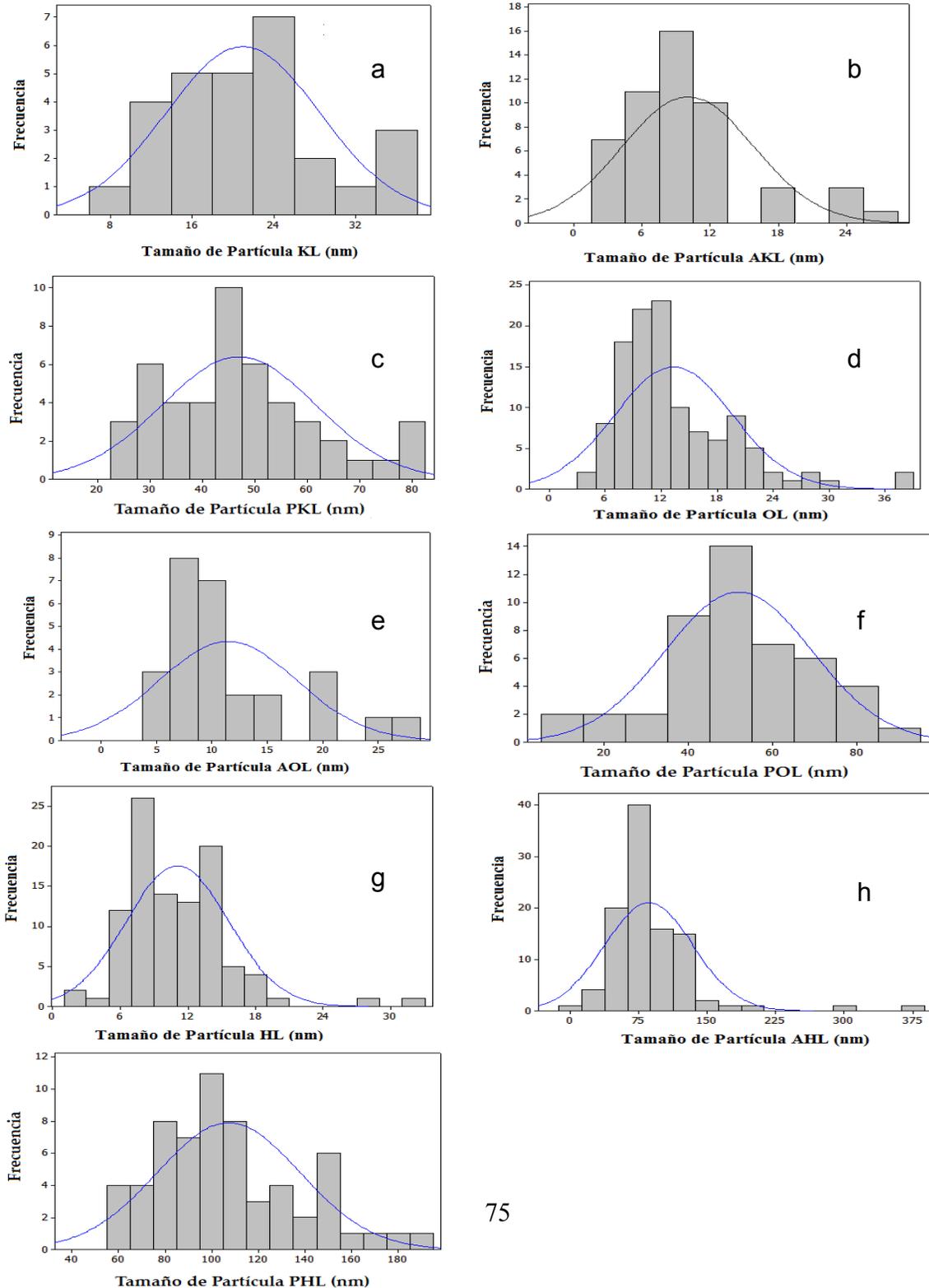


Figura 26. Distribución de tamaño de partícula de las ligninas: (a) KL, (b) AKL, (c) PKL, (d) OL, (d) AOL, (e) POL, (f) HL, (g) AHL, (h) PHL.

En la Tabla 9 se observa que las ligninas HL presentan el tamaño promedio de partícula más pequeño en comparación con sus homólogas comerciales OL y KL. Esta última muestra un tamaño muy grande lo cual puede deberse a su carácter hidrofílico, lo cual promueve su agregación en solventes orgánicos; KL al ser acetilada (AKL) muestra un tamaño de partícula menor a la inicial, lo cual puede deberse a que se incrementó su dispersión en el disolvente, mejorando su análisis por TEM. Por otra parte HL incrementó drásticamente su tamaño de partícula al ser esterificada (AHL, PHL), lo cual puede ser una consecuencia del gran aumento de su peso molecular después de su modificación química. En cuanto a las ligninas OL, la acetilación (AOL) no modifica significativamente su tamaño de partícula en relación a OL, sin embargo la propilación si genera un aumento.

Tabla 9. Tamaño de partícula de ligninas comerciales y esterificadas

Lignina	Tamaño de Partícula (nm)	Desv. Std.
KL	20.99	7.52
AKL	10.20	5.79
PKL	46.91	14.69
OL	13.33	6.29
AOL	11.44	6.19
POL	51.83	17.50
HL	10.07	4.51
AHL	85.97	48.43
PHL	107.2	30.77

6.1.6 Pruebas de solubilidad

El solvente empleado para la elaboración de membranas es el cloruro de metileno, en el cual la mayoría de las ligninas comerciales y esterificadas son solubilizadas; este disolvente también solubiliza al TAC, al igual que el cloroformo, sin embargo este último presenta una temperatura de ebullición superior a la del cloruro de metileno, así como de toxicidad mayor.

Otro de los objetivos de conocer la solubilidad de las ligninas es que la mayoría de las técnicas de caracterización requieren mantener el material disuelto para obtener resultados confiables. Estas pruebas se realizaron disolviendo 0.005 g de cada una de las ligninas en 10 mL de solvente.

En la Tabla 10 se observan diferentes solventes ordenados de mayor a menor polaridad. Se observa que la lignina Kraft comercial (LK), es únicamente soluble en agua, por el contrario ni la lignina Organosolv como la Hidrolítica son solubles en agua.

También se observó que la lignina Kraft al ser propilada (PKL) se logró alcanzar su solubilización en los demás disolventes orgánicos probados.

Tabla 10. Solubilidad de las ligninas comerciales y acetiladas en diferentes solventes

Solvente	KL	AKL	PKL	OL	AOL	POL	HL	AHL	PHL
Agua	mS	-	-	-	-	-	--	-	-
Metanol	mD	pS	S	S	D	pS	S	D	pS
Dimetilformamida	mD	D	pS	mS	mS	mS	S	S	mS
Acetona	D	D	pS	mS	mS	mS	S	S	S
Tetrahidrofurano	mD	D	pS	mS	mS	mS	S	S	mS
Cloruro de Metileno	mD	D	pS	S	S	mS	pS	S	mS
Cloroformo	mD	D	S	S	mS	mS	pS	S	mS

D-Disperso S- Soluble m-Altamente p-Poco

6.2 Síntesis y Caracterización de membranas nanocompuestas

6.2.1 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

Uno de los principales retos en la síntesis de materiales compuestos es alcanzar una buena adhesión entre el polímero y las partículas. Una tarea particular es conseguir este objetivo en conjunto con una distribución homogénea de reforzante (Anson et al. 2004, Duval et al. 1994). El desarrollo de métodos, como la modificación de superficies se ha utilizado con el fin de

incrementen la interacción polímero-partícula y disminuir la formación de vacantes (Duval et al. 1994). La esterificación de las ligninas es un procedimiento efectivo que incrementa la afinidad con los derivados de celulosa (Thielemans y wool 2005, Arthanareeswaran et al. 2004).

En este trabajo, las ligninas fueron previamente humectadas en el solvente que se emplea para la preparación de las membranas para incorporarlas posteriormente en la solución polimérica. Se espera que la solvatación de las partículas disminuya las interacciones entre ellas, de tal manera que se logre mejorar su dispersión e incrementar la adhesión de las mismas con la matriz de TAC. Se realizó el análisis SEM para observar macroscópicamente la distribución homogénea del nanocompuesto.

Las membranas obtenidas exhiben cambios en cuanto a su estructura y morfología como consecuencia de las condiciones de síntesis, temperatura (T) y humedad relativa (HR). En estudios previos en otros sistemas de celulosa, estos parámetros inducen efectos similares (Vint et al 1975). En el proceso de evaporación, el polímero es disuelto en un solvente semi-volátil., el cual se evapora, disminuyendo la solubilidad del polímero provocando la separación de fase. Por tanto la temperatura de evaporación afecta directamente la cinética de síntesis (Bragança y Rosa 2003, Ikeda y Korn 1995). En general, cualquiera de las condiciones fisicoquímicas puede generar cambios en la velocidad de evaporación induciendo cambios en la estructura del material. Investigaciones anteriores (Ballinas et al. 2005), muestran que la modificación de humedad y temperatura en películas de TAC incrementan la velocidad de difusión y evaporación del solvente.

Alrededor de 50 micrografías se obtuvieron de las membranas de diferentes condiciones de humedad y temperatura (35, 45 y 55 °C y 10, 30 y 70 % HR). Se seleccionaron las que presentaron cambios significativos, tal y como se muestra en la Figura 27. A partir de esta técnica se obtuvo las mejores condiciones de síntesis, 35°C 70% y 45°C 70%.

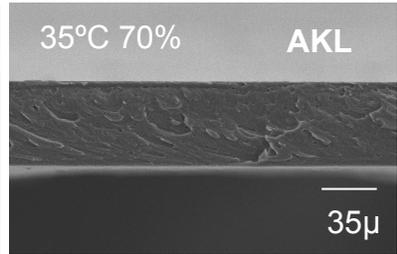
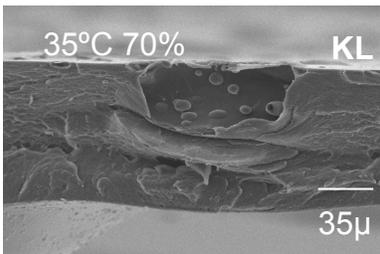
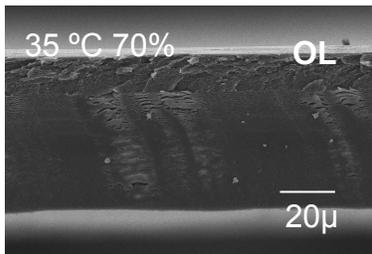
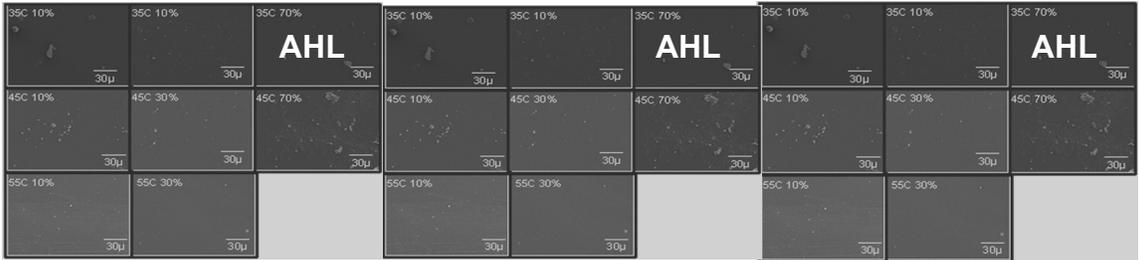
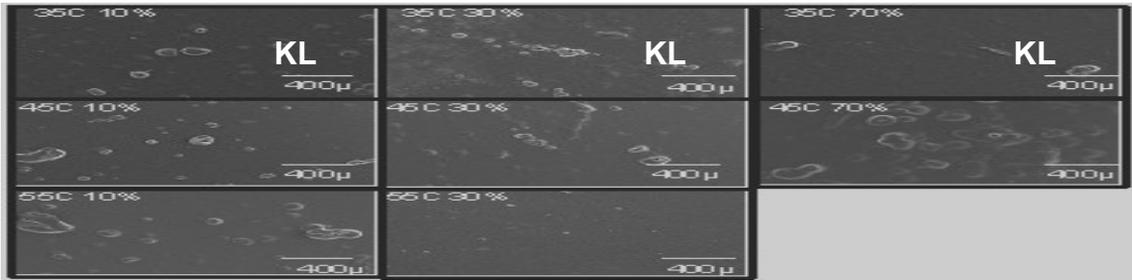
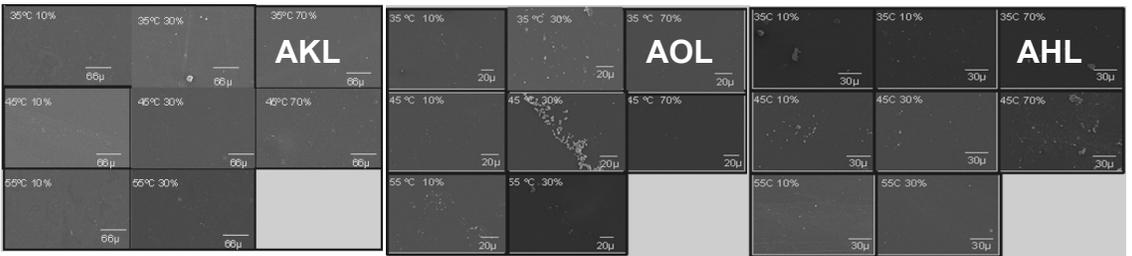
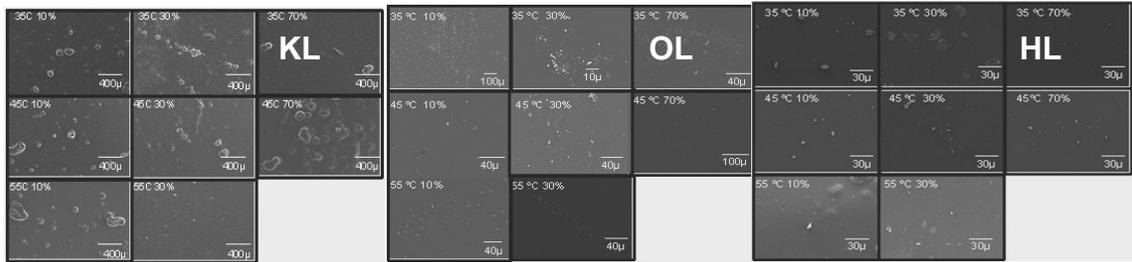


Figura 27. Micrografías SEM de los nanocompuestos seleccionados de TAC y 1% p/p de ligninas comerciales y acetiladas. Comparación de (a) comerciales y (b) acetiladas a iguales condiciones de preparación; Ejemplo del efecto de (c) %HR a temperatura constante, y (d) Temperatura a %HR constante. (e) Sección transversal de membranas a las mismas condiciones de síntesis con ligninas comerciales y acetiladas.

En relación a la Figura anterior se observó:

1. A condiciones idénticas de temperatura y humedad relativa, en cuanto a la dispersión es mucho mejor para OL, y peor para KL, ver Figura 27a. La incorporación de KL genera siempre materiales heterogéneos, sin una buena adhesión con el polímero, a cualquier condición de preparación. En algunos casos, presentaron un tamaño de partícula aproximadamente entre 1-200 micrómetros, los cuales corresponden a agregados como se mencionó anteriormente.
2. Las membranas sintetizadas con ligninas acetiladas (AKL, AOL, AHL) fueron más homogéneas, lisas y casi todas densas (ver Figura 27b).
3. La dispersión de las partículas de lignina en el TAC se incrementa con la humedad y temperatura (ver Figura 27c-d).
4. Las micrografías transversales para todos los tipos de ligninas revelan un material denso, excepto para KL, lo cual confirma la completa integración de las partículas en el polímero. Para KL, sólo se puede evidenciar la estructura densa alrededor de los agregados (ver Figura 27e).

Los resultados obtenidos permiten enfatizar la importancia del tamaño de partícula sobre la morfología del material. En este caso la adsorción del polímero sobre la superficie de las ligninas desempeña al afectar la velocidad de difusión del solvente durante el proceso de solidificación del material. Por lo que AKL permite obtener membranas más homogéneas debido a la presencia del grupo acetilo, quien le confiere un carácter más hidrófobo, lo que le permite interaccionar mejor con el solvente (ver Tabla 9 solubilidad). Conforme se incrementa la cadena alquílica del ester de la lignina, se mejoran sus propiedades de compatibilidad tanto con el TAC como con el solvente, generando una mejor adhesión entre las partículas y el polímero y por tanto una estructura más homogénea, tal y como se observa en la Figura 28.

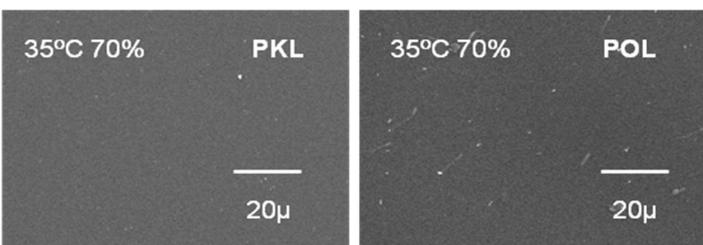


Figura 28. Micrografías SEM de membranas de TAC y 1% (p/p) de lignina propilada

Por otra parte se observa que OL presenta una afinidad alta a los solventes orgánicos (Rösch y Mülhaupt, 1994); este hecho puede explicar su rápida y efectiva incorporación en el TAC, lo cual permite que los materiales obtenidos no presenten agregados (ver Figura 28). Adicionalmente, debido a su carácter hidrofílico, la dispersión de las ligninas en el polímero, incrementa con la humedad relativa y la temperatura, mejorando de igual manera la homogeneidad del material resultante, factor que tiene efectos en las propiedades mecánicas y de permeabilidad.

La humedad relativa (HR) y temperatura muestran dos efectos separados en el proceso de síntesis. El vapor de agua actúa como un no solvente, al mismo tiempo que la temperatura tiene un rol fundamental en la evaporación del solvente. A altas humedades, la precipitación del polímero ocurre mediante el mecanismo de no solvente, en donde la actividad del agua es elemental, este efecto ha sido reportado anteriormente por otros autores (Sun et al. 2007) con nitrato de celulosa en acetona a diferentes humedades relativas arriba de 90%, en donde observaron que a altas HR se incrementa la fuerza impulsora para la difusión neta dentro del polímero, así como la acumulación de agua dentro del mismo, lo cual tiene influencia la cinética del proceso de inversión de fase, además de alterar la morfología final de la membrana

6.2.2 Microscopía de Electrónica de Barrido de Emisión de Campo (FESEM)

La naturaleza de las partículas reforzantes y su grado de adhesión y compatibilidad con la matriz polimérica impactan en las propiedades de difusión y transporte en material nanocompuesto. Como ya se ha mencionado anteriormente, es muy importante generar una buena interacción entre ellos. Cuando las partículas no son compatibles con el polímero, hay tendencias a formar espacios vacíos en la interface, lo cual incrementa el volumen libre del sistema y consecuentemente se aumenta la permeabilidad (George y Thomas, 2001). Por otra parte cuando se busca generar las mejores propiedades mecánicas es deseable evitar las vacancias en la estructura.

Mediante el FESEM fue posible analizar la estructura de la membrana a una escala nanométrica, con el fin de observar las diferencias morfológicas con las diferentes ligninas. En la Figura 29 se muestran las micrografías obtenidas a

35°C y 70% de humedad relativa de membranas nanocompuestas de TAC y ligninas Kraft, Oganosolv e Hidrolíticas, comerciales y esterificadas.

En la Figura 29 se observa que las membranas obtenidas con KL y OL, mejoran su homogeneidad debida a la modificación química de las ligninas. El incremento de la cadena alquímica por esterificación favorece la dispersión de KL y OL en TAC. Thielmans y Wool (Thielmans y Wool, 2005) reportaron este mismo efecto para ligninas incorporadas en una matriz de poliestireno. La incorporación tanto del grupo acetilo como propilo mejora la incorporación de las ligninas debido al incremento de sus solubilidades; sin embargo este fenómeno está limitado por el peso molecular de las partículas. Tal es el caso de HL (Figura 28) quien presenta una buena incorporación, pero al ser esterificada disminuye su dispersión y solubilidad en el TAC como consecuencia de un incremento de su peso molecular, como fue evidenciado por los análisis de GPC.

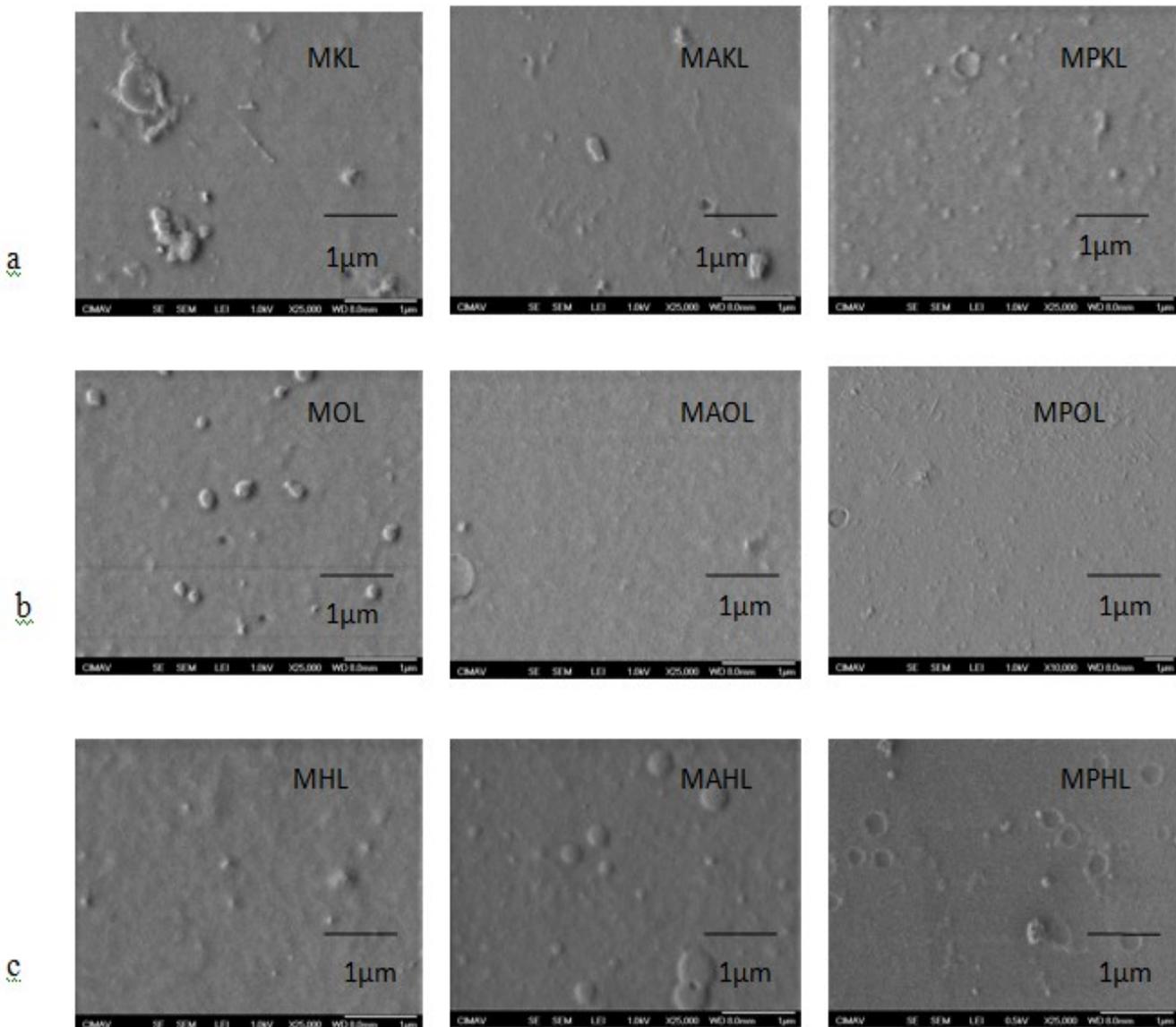


Figura 29. Micrografías FESEM de membranas nanocompuestas de TAC y 1% (p/p) de lignina sintetizadas a 35°C y 70% de humedad relativa

6.2.3 Análisis Mecánico

6.2.3.1 Esfuerzo-Deformación

Unos de los principales mecanismos para reforzar nanocompuestos es la inmovilización por segmentos de la cadena polimérica de la matriz, que puede ser provocado por la interacción del material con la superficie de las partículas reforzantes, donde el tamaño de éste último desempeña un papel crucial para la adhesión (Kalfusy Jancar, 2008). Investigaciones reciente en cuanto a las propiedades mecánicas de los materiales nanocompuestos y su relación con las características de las partículas (Cai et al. 2008, Tjong et al. 2006, Jordan et al. 2005), reportan mejores propiedades mecánicas a muy bajas cantidades en peso de partículas. Las propiedades mecánicas están fuertemente ligadas a una buena dispersión y fuerte adhesión interfacial entre polímero-partícula (Wu et al. 2009, Eitan et al. 2006), así como a la morfología y naturaleza de los componentes del sistema. Chen y Sun (Chen y Sun, 2005) observaron que las partículas aglomeradas se dispersan muy poco en la matriz polimérica.

Una de las principales razones de incorporar partículas en una matriz polimérica es incrementar el módulo a través de los mecanismos de reforzamiento descritos para materiales compuestos (Fornes y Paul, 2003).

La relación de esfuerzo-deformación en la región lineal se denomina Módulo de Young (E). En la Tabla 10 se muestra lo Módulos obtenidos para las membranas sintetizadas con TAC-lignina. Se realizó un estudio estadístico para el tratamiento de los datos. Mediante un análisis de varianza (ANOVA), se calculó la desviación estándar de las diferentes determinaciones. Se empleó un software estadístico MINITAB 14 para evaluar las hipótesis de acuerdo al criterio en donde no existirán diferencias dentro de un nivel de significancia de 0.5, entre las varianzas de los módulos de las membranas sintetizadas. Cada análisis tiene un valor de probabilidad (p) asociada. Si existen diferencias significativas entre los módulos el valor de p deberá ser $p < 0.05$, por lo que la hipótesis será rechazada. Adicionalmente se realiza la prueba de Tukey para identificar cuales valores son diferentes.

Se compararon todas los nanocompuestos obtenidos con las diferentes ligninas y condiciones de síntesis y TAC. La prueba de Tukey mostró que sólo las membranas (MHL) elaboradas con partículas HL son diferentes ($p=0.001$) a las demás en cuanto a Módulo de Young (ver Tabla 11).

En cuanto al análisis para las películas con lignina acetiladas, se evidencio que no hay diferencias entre todas las condiciones experimentales. De la misma manera, se realizó para comparar por tipo de lignina, a los diferentes parámetros de síntesis; se obtuvo que no hay diferencia en el módulo de Young entre MKL, MAKL y MOL. Estos materiales son por lo tanto mecánicamente equivalentes, independientemente de las condiciones de preparación.

Las películas preparadas a distintas condiciones de síntesis por tipo de lignina muestran que son significativamente diferentes las siguientes: MOL ($p = 0,008$) a 70% de HR y 35 ° C, MAOL ($p = 0,036$) a 70% de HR y 45 ° C, y finalmente MAHL ($p = 0,005$) a los 35 y 45 ° C.

El grosor de las películas es otro de los factores que puede afectar el desempeño mecánico, ya que a mayor grosor mayor módulo y viceversa. Se realizó el análisis de varianza en cuanto a esta variable y no mostró diferencias significativas entre las películas ($p = 0,016$). Por otra parte, el espesor promedio de 50 micrómetros se ha reportado en estudios similares para membranas de TAC (Ballinas et al. 2006). Además respecto a la incorporación de 1% de lignina se observó que sólo afecta a la cristalinidad de la CTA (Arthanareeswaran et al. 2004).

Tabla 11. Modulo de Young de membranas sintetizadas con TAC o de nanocompuestos de TAC y ligninas comerciales KL, OL o HL: (MKL, MOL, y MHL, respectivamente) y acetiladas AKL, AOL o AHL: (MAKL, MAOL, y MAHL, respectivamente).

Condiciones de Síntesis		Modulo de Young (GPa) de membranas:						
		Con lignina comercial				Con lignina acetilada		
T (°C)	HR (%)	TAC	MKL	MOL	MHL	MAKL	MAOL	MAHL
35	10	0.97	0.98	0.69	2.00	1.05	0.75	0.84
35	70	0.74	0.90	1.20	2.98	1.45	0.73	1.66
45	30	0.31	1.09	0.80	1.55	1.70	0.75	0.81
45	70	1.03	0.93	0.62	1.68	1.23	1.27	1.95
55	10	1.10	0.48	0.60	2.04	1.05	0.63	0.88

Las membranas elaboradas con ligninas propiladas no presentan diferencia significativa en cuanto su resistencia mecánica ($p=0.0001$) entre ellas,

de igual modo a diferentes condiciones de síntesis y en comparación con los otros materiales con contenidos de ligninas acetiladas.

Por último, se realizó un análisis de todas las películas, por tipo de lignina y condiciones de preparación. MHL presentó el mayor módulo, lo que indica que para este sistema, el tamaño y funcionalización fueron factores decisivos en la interacción polímero- partícula. Este hallazgo puede ser atribuido: (1) a la rígida estructura de la red polimérica que se formó, (2) a la naturaleza de este tipo de lignina y (3) a la interacción (adhesión) entre las nanopartículas y el polímero (Cai et al. 2007).

En la Figura 30 se muestra el gráfico de esfuerzo-deformación de las películas obtenidas con ligninas comerciales y propilada, sintetizadas a 35°C y 70% de HR, siendo esta la mejor condición de síntesis evidenciada por las técnicas de microscopía electrónica, además de ser consistentes con lo reportado en estudios de TAC/carbón activado (Ballinas et al. 2006).

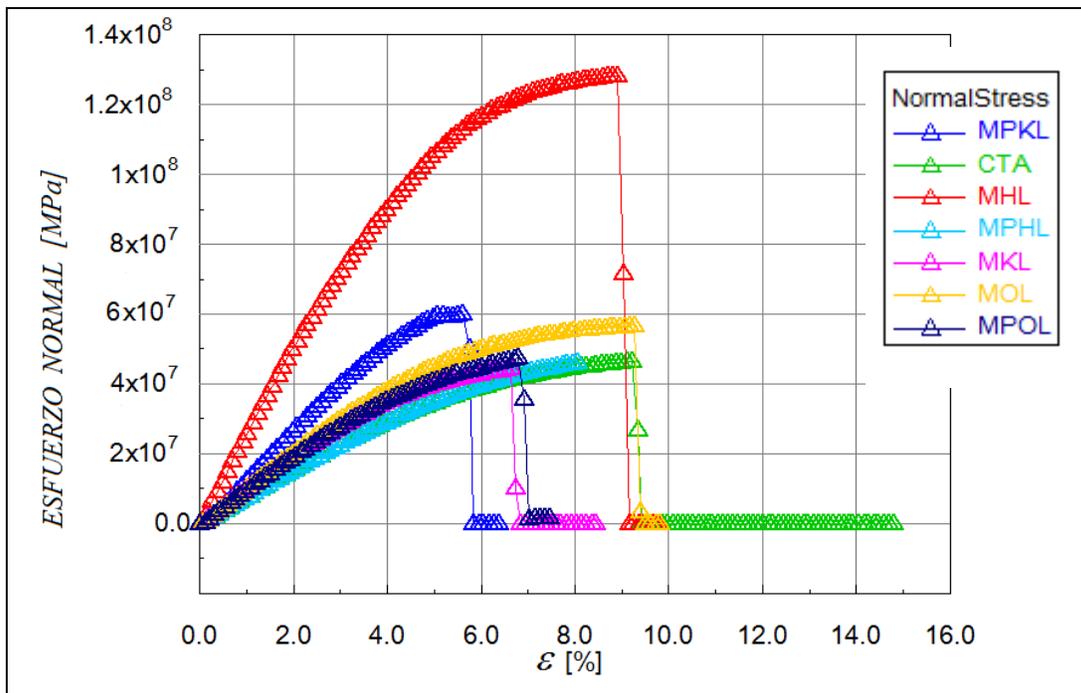


Figura 30. Gráfico de esfuerzo- deformación de membranas TAC y nanocompuestos de TAC y ligninas comerciales o propiladas.

El módulo de Young para las MPKL se incremento considerablemente en relación a las MKL. Sin embargo las membranas preparadas con PHL sufrieron un decaimiento en su resistencia mecánica en comparación con las sintetizadas con HL en donde se observa un E, muy superior al obtenido MPHL.

En la Tabla 12 se muestran los valores de esfuerzo y elongación a la ruptura calculados a partir de los gráficos de esfuerzo-deformación para los nanocompuestos de TAC y lignina comercial o propilada, preparados a 35°C y 70% HR. MPKL muestra una mejora como se mencionó anteriormente en su módulo y en el esfuerzo que resiste en comparación a MKL. MKL presenta esta característica debido a la pobre incorporación que tiene KL en el TAC principalmente por su carácter hidrofílico debido al alto contenido de grupos hidroxilo. Cuando KL es propilada, se incrementa significativamente su afinidad al polímero, ya que se aumenta la interacción de los grupos acetato de la celulosa con los propilos de la lignina a través de fuerza de dispersión de London.

Tabla 12. Modulo de Young, elongación y esfuerzo a la ruptura para membranas de TAC y nanocompuestos de TAC y ligninas comerciales (MKL, MOL y MHL), acetiladas (MAKL, MAOL y MAHL) y propiladas (MPKL, MPOL y MPHL), preparadas a 35°C y 70% RH.

Muestra	Modulo de Young [GPa]	Elongación a la ruptura [%]	Esfuerzo a la ruptura [MPa]
MKL	0.9	6.64	41.19
MAKL	1.45	6.83	51.9
MPKL	1.9	5.61	60.3
MOL	1.2	9.26	56.7
MAOL	1.27	6.79	50.1
MPOL	1.15	12.12	47.3
MHL	2.98	8.91	128.0
MAHL	1.66	4.77	58.3
MPHL	1.14	7.90	45.8
CTA	0.94	9.20	46.4

La propilación disminuye el módulo de Young de las membranas preparadas con POL y PHL. El efecto es mucho menor para MPOL, pero bastante evidente en el caso de MPHL; este último presentaba mejor módulo (MHL) y soportaba mayores esfuerzos. Este efecto ya se ha comentado, en relación a su incremento considerable de peso molecular, el cual afecta su adhesión, solubilidad y dispersión, en el polímero. En cuanto al esfuerzo y elongación a la ruptura, el análisis estadístico muestra que MHL es diferente de otros materiales ($p=0.012$).

6.2.4. Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

En la Figura 31 se muestran los termogramas DSC de las membranas sintetizadas con TAC y TAC/ 1% ligninas, comercial o esterificada.

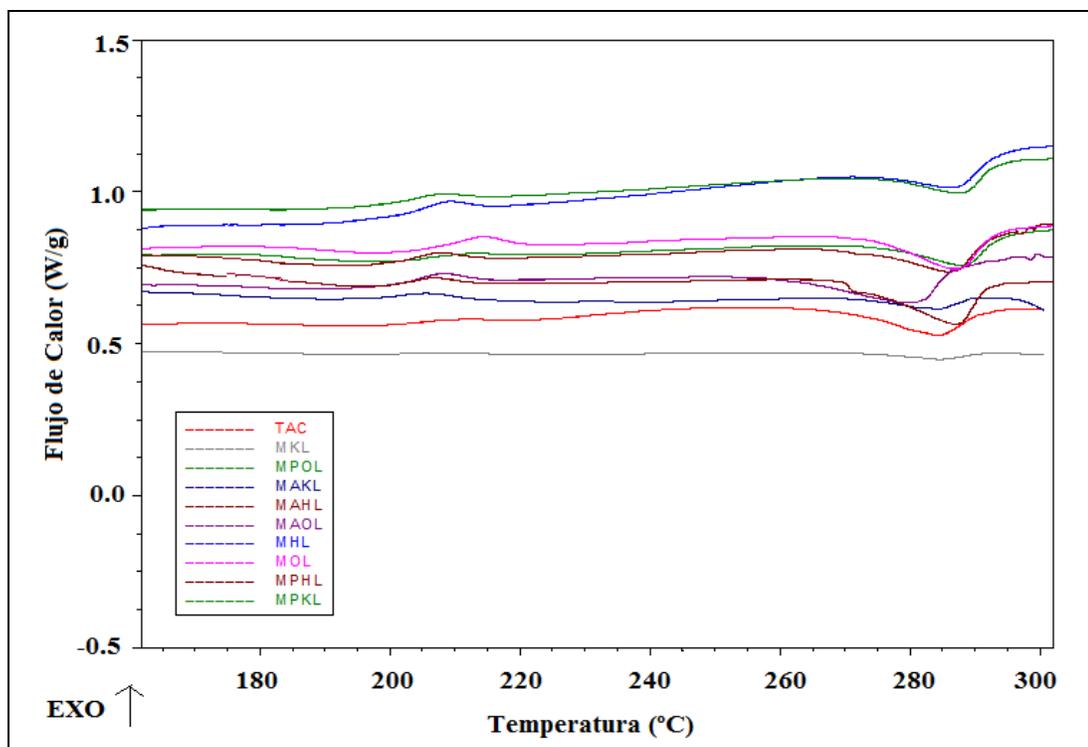


Figura 31. Termograma DSC de membranas de TAC y nanocompuestas TAC/lignina (comercial o esterificada)

En el termograma referente al TAC, se observa la transición vítrea (T_g) a 182°C, seguida de una pequeña transición exotérmica a 182.7°C y otra endotérmica correspondiente a una cristalización (T_c) y fusión (T_m) respectivamente. Los valores obtenidos coinciden con los reportados por otros autores (Rodríguez et al. 2011, Alvez et al 2007). La estructura microcristalina del TAC se atribuye al arreglo de los grupos acetato de la cadena polimérica (Filho et al. 2000).

En la Tabla 13 se muestran los resultados obtenidos a partir de los gráficos del DSC para todas las membranas analizadas.

Los porcentajes de cristalización se calcularon de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$\%Cristalización = \left[\frac{\Delta H}{\Delta H_{100\%}} \right] \times 100 \quad (\text{Ec. 5})$$

5)

En donde ΔH corresponde a la entalpía de fusión del nanocompuesto o TAC según sea el caso y $\Delta H_{100\%}$ es la entalpía del TAC 100% cristalino, el cual corresponde a 58.8J/g (Cerqueira et al. 2006).

Tabla 13. Resultados de DSC de membranas sintetizadas con TAC y TAC/lignina (comercial o esterificada)

Membrana	Tg (°C)	Tm (°C)	ΔH_m (J/g)	ΔH_c (J/g)	% Cristalización
TAC	182,76	282,22	7,305	1,28	12,42
MKL	180,98	282,19	7,89	1,95	13,42
MAKL	186,97	285,98	9,5	2,17	16,16
MPKL	191,96	287,83	10,71	2,64	18,21
MOL	188,48	287,23	11,39	3,28	19,37
MAOL	183,81	283,01	10,47	2,30	17,81
MPOL	184,25	288,14	10,79	2,68	18,35
MHL	196,47	287,16	19,88	3,83	33,81
MAHL	180,84	286,29	14,67	2,90	24,95
MPHL	180,79	287,27	14,58	2,33	24,80

Se observa que MKL disminuye poco la Tg respecto al TAC, esto puede deberse a que sólo una pequeña fracción de las ligninas kraft fue incorporada en la matriz polimérica, esto debido a sus características hidrofílicas de estas lignina, generando poca compatibilidad con el TAC; considerando que esta KL es quien posee la mayor cantidad de grupos hidroxilos es posible que los grupos alcohol remanentes en las ligninas actuaran como plastificantes, este efecto ha sido estudiado anteriormente (Rodríguez et al. 2005). MHL fue quien presentó el mayor aumento en cuanto a Tg.

Por otra parte las ligninas incorporadas tanto las comerciales como las esterificadas evidenciaron un efecto de nucleación sobre el proceso de cristalización, debido a que se observa un incremento en ΔH_c en todos los nanocompuestos respecto al TAC, sin embargo son necesarios otros estudios como difracción de rayos X, entre otros que respalden dicha afirmación. También

se observa que el porcentaje de cristalización es mayor en todos los nanocompuestos en relación al TAC, es probable que esta propiedad sea la responsable del mecanismo de refuerzo mediante el cual las ligninas actúen sobre la matriz polimérica.

La membranas sintetizadas con KL (MAKL y MPKL), la esterificación incrementa la cristalinidad del material. En cuanto a las elaboradas con OL no se modifica significativamente esta propiedad.

6.2.5 Microscopía de Fuerza Atómica

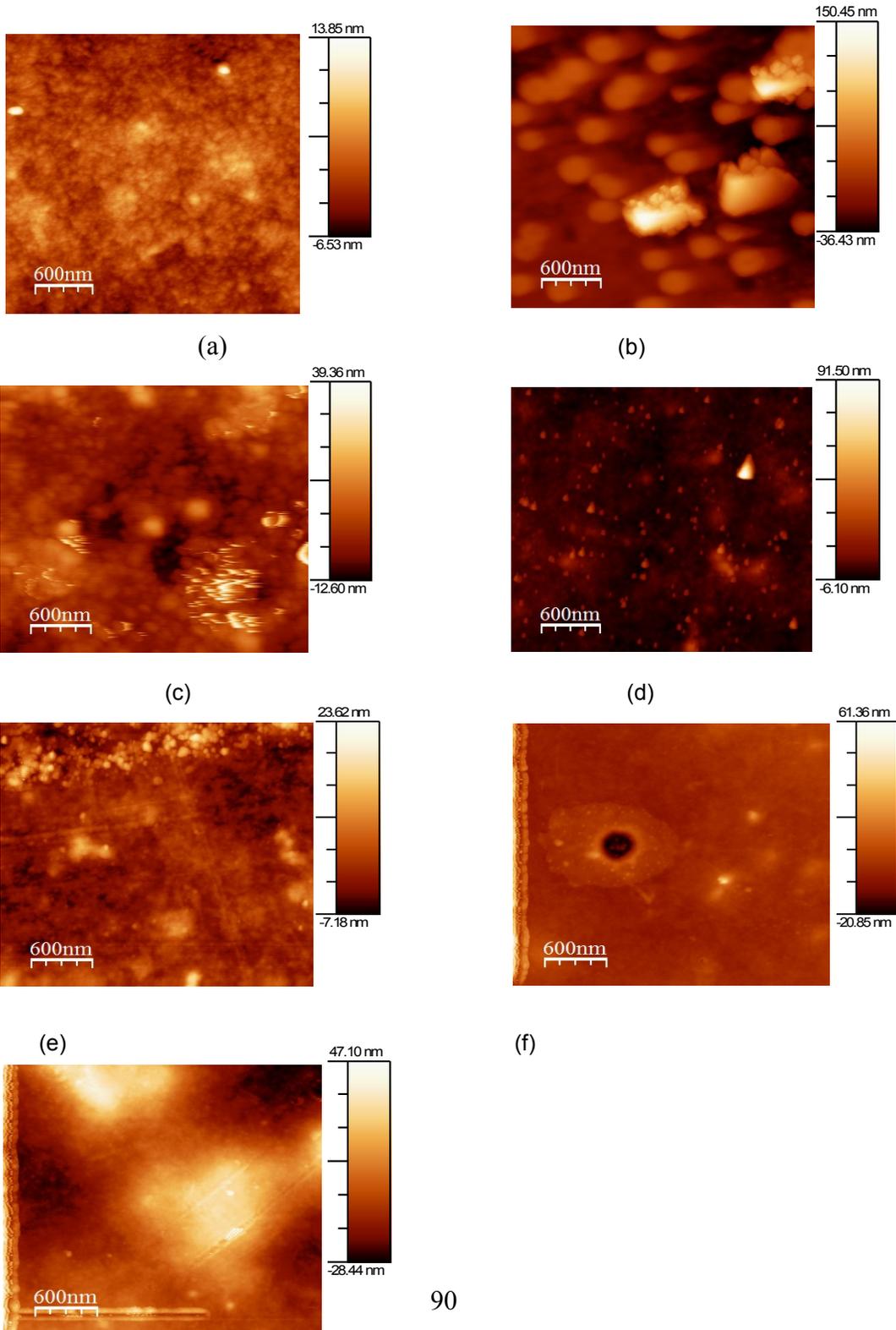
Mediante esta técnica se obtuvieron las imágenes topográficas de las membranas sintetizadas las cuales se observan en la Figura 32. La intensidad de color en la micrografía muestra el perfil vertical de la membrana. Las zonas brillantes corresponden a los puntos más altos y las oscuras a las depresiones en el material. La rugosidad media cuadrada (R_{rms}), es un parámetro que caracteriza las propiedades superficiales en una membrana, como el flujo y la transferencia local de masa (Gordano et al. 2004), así como también afecta el ángulo de contacto y consecuentemente la hidrofiliidad de las películas (Rosa y Pinho, 1997). Los valores obtenidos de R_{rms} se muestran en la Tabla 14.

Table 14. Rugosidad R_{rms} , calculada en el software WSxM

Muestra	R_{rms}
MKL	26.40
MAKL	6.10
MPKL	5.49
MOL	3.36
MAOL	3.23
MPOL	2.43
MHL	6.37
MAHL	13.88
MPHL	16.05
TAC	1.99

Para las membranas de TAC, se observó una superficie lisa; no se evidenció porosidad y el valor de R_{rms} fue el más bajo. En contraste, las muestras MKL presentan protuberancias sobre la superficie, correspondientes a partículas de KL, por lo que el valor de la rugosidad es alto, de 26.40 ± 0.22 nm. Después de la acetilación y propilación KL, el valor de la rugosidad disminuye considerablemente para MAKL y MPKL, tal y como se muestra en la en la Tabla

13. La sustitución de los grupos hidroxilos de KL mejora claramente su incorporación en la matriz polimérica. Sin embargo las partículas de AKL y PKL en MAKL y MPKL son muy notorias en comparación con las ligninas AOL y POL, en los nanocompuestos MAOL y MPOL, debido a que la esterificación disminuye la rugosidad de estas películas, pero en el caso de HL, el alto grado de esterificación alcanzado incremento en su peso molecular lo cual afecta su incorporación en el TAC (Chen y Sun, 2005).



(g)

Figure 32: Micrograffías de AFM de la topografía (3x3 micrones) de membranas de TAC y nanocompuestas de TAC y 1% (p/p) de ligninas acetiladas. Comparación de las películas de: (a) TAC; (b) MKL, (c) MAKL, (d) MOL, (e) MAOL, (f) MHL y (g) MAHL.

6.2.6 Ángulo de Contacto y TGA

El ángulo de contacto es una técnica que proporciona información acerca de la afinidad que existe entre un líquido y la superficie de un sólido. Si se emplea agua para la determinación, se considera que el material es hidrofóbico si $\theta > 90^\circ$ o hidrofílico para $\theta < 90^\circ$. El TAC es considerado un polímero hidrofílico que puede absorber agua en su estructura (Fan et al. 2008). La cantidad de agua que puede retener las membranas sintetizadas se determinó mediante un análisis termogravimético. En la Tabla 15 se muestran los datos obtenidos para el ángulo de contacto y contenido de humedad para cada nanocompuesto sintetizado.

Tabla 15. Ángulo de contacto y contenido de humedad de membranas de TAC y nanocompuestos de TAC y 1% (p/p) de

Muestra	Ángulo de Contacto ($^\circ$)	Contenido de Humedad (%)
KL	47,7	2,46
AKL	62,3	2,31
PKL	61,4	1,5
OL	59,3	1,84
AOL	67,4	1,68
POL	63,5	1,3
HL	59,1	1,56
AHL	62,0	1,35
PHL	75,4	1,2
TAC	52,6	1,95

lignina comercial o esterificada.

La esterificación modifica las propiedades de humectación de las membranas sintetizadas, así como su rugosidad superficial, debido a la incorporación del grupo ester en las ligninas. El carácter hidrófobo de los materiales obtenidos se incrementó, lo cual se evidenció al presentar un mayor ángulo de contacto y contenidos de humedad más bajos.

De acuerdo a su estructura y pruebas de solubilidad KL demostró ser la más hidrofílica. Cuando KL y AKL son incorporadas en el TAC, no hay cambios significativos en cuanto contenido de humedad en las membranas, pero si en relación al ángulo de contacto. Esto puede deberse al bajo porcentaje de acetilación de AKL, por lo que conserva propiedades de KL; sin embargo como consecuencia de los pocos grupos acetilos incorporados, se mejoró un poco la compatibilidad entre el polímero-lignina, lo cual contribuyó a disminuir la rugosidad del material.

En cuanto a las membranas (MPKL) obtenidas a partir de PKL se observó una mejor incorporación de las partículas en el TAC, de acuerdo a lo evidenciado por las micrografías, provocando un carácter más hidrófobo del material, es decir presenta un ángulo de contacto mayor al de MKL y MAKL.

Para OL, la esterificación modifica ligeramente la hidrofobicidad y rugosidad de las membranas en las que son introducidas; esto puede deberse a que la estructura de esta lignina presenta una gran afinidad con el TAC y a solventes orgánicos.

En el caso de HL, se esperaba que la esterificación permitiera aumentar su hidrofobicidad y por consiguiente un bajo contenido de humedad. Sin embargo la pobre adhesión de estas partículas modificadas con el TAC generó materiales heterogéneos, lo cual afecta sus propiedades, ya que en donde se encuentran las partículas, las propiedades de hidrofobicidad se presentan, pero en donde no se logra la interacción partícula-material, las propiedades del polímero se manifiestan.

6.2.7 Prueba de permeabilidad

La tecnología de membranas es empleada tradicionalmente en el tratamiento de aguas. Estos procesos se dividen, de acuerdo a la fuerza impulsora en microfiltración (MF), ultrafiltración (UF), nanofiltración (NF) y ósmosis inversa (OI) (Brandhube y Amy, 2001).

En la nanofiltración, la separación de iones se basa en las diferencias de las velocidades de difusión, así como también en los efectos de repulsión (exclusión de Donnan) entre los aniones en solución y los grupos superficiales del material, el cual es mayor en iones multivalentes (Levenstein et al. 1996). Este mecanismo tiene algunas ventajas frente OI, ya que presenta una alta selectividad y mayores velocidad de flujo (Uddin et al. 2007).

Se realizaron varios experimentos para determinar los flujos y permeabilidad de las membranas sintetizadas con los diferentes tipos de lignina y condiciones de preparación. En la Tabla 15 se muestran valores obtenidos. La incorporación de ligninas en TAC afecta sus propiedades hidrodinámicas; la hidrofiliidad del TAC al incorporar KL se incrementa, al igual que los flujos; esto puede ser atribuido a la naturaleza de estas partículas y a su baja incorporación en el polímero, lo cual incrementa la superficie de contacto por su alta rugosidad (ver Tabla 16), actuando conjuntamente con la afinidad al agua que KL le confiere a la membrana. Como consecuencias de las condiciones de presión y flujos, MKL presenta procesos de NF.

Sin embargo el incrementar la cadena alquílica de las ligninas mediante la esterificación, se observan para todos las membranas nanocompuestas, una disminución de su carácter hidrofílico, siendo más evidente para las sinterizadas con ligninas propiladas (MPKL, MPOL y MPHL). Esto se explica a partir de la relación existente entre el flujo y las características de rugosidad superficial, hidrofiliidad y naturaleza de las partículas (Ghosh et al. 2000, Hirose et al. 1996). La afinidad del polímero-lignina al ser esterificadas mejora, sin embargo las propiedades hidrofílicas del TAC se disminuyen.

HL al ser esterificada incrementa grandemente su R_{rms} , debido al aumento que presenta en su M_w , dificultando su incorporación en el polímero. Por otra parte de las tres ligninas probadas fue la que obtuvo los mayores porcentajes de esterificación, favoreciéndose el incremento de su carácter hidrófobo, por lo que su permeabilidad al gua es muy baja.

Tabla 16. Presión a la cual se alcanza un flujo constante y el proceso de membrana que se desarrolla.

Muestra	Flujo (L m ⁻² h ⁻¹ bar ⁻¹)	Presión (bar)	Proceso de Membrana
MKL	5.89	11.79	NF
MAKL	5.37	12.41	NF
MPKL	2.77	16.55	NF
MOL	1.50	22.07	NF
MAOL	0.22	20.69	OI
MPOL	0.17	20.69	OI
MHL	0.19	26.21	NF
MAHL	0.13	27.59	OI
MPHL	0.03	27.59	OI
CTA	0.22	21.72	OI

Para todas las membranas sinterizadas con OL y HL esterificadas se obtuvo osmosis inversa como proceso de permeación.

En este trabajo se evaluó el desempeño de los materiales obtenidos en la remoción de metales tóxicos como el arsénico y flúor, así como de calcio, magnesio y sodio, que se encuentran presentes en el agua de pozo en cantidades por encima de los límites permisibles. En la Tabla 17 se muestra la caracterización del agua de pozo empleada.

Tabla 17. Composición del agua subterránea

Parameter	Unidades	Valores
Turbidez	NTU ^a	1
Conductividad	$\mu\text{S cm}^{-1}$	723
pH	---	7.17
Temperatura	°C	25
Calcio	mg L^{-1}	8.75
Sodio	mg L^{-1}	250
Potasio	mg L^{-1}	0.956
Magnesio	mg L^{-1}	0.440
Flúor	mg L^{-1}	11.8
Arsenico	mg L^{-1}	0.435
^b STD	mg L^{-1}	706

^a Unidades nefelométricas de turbidez

^bSólidos totales disueltos

Los procesos de OI y NF en la remoción de arsénico y flúor han sido estudiados (Figoli et al. 2010, Harisha et al. 2010, Pérez Sicairos et al. 2009, Kartinen y Martin, 1995), debido a sus efectos nocivos en la salud. Sin embargo la mayoría de las investigación se realizaron con soluciones sintéticas de dichos metales y sólo unas pocas probaron agua de pozo (Brandhube y Amy 2001, Schneiter y Middlebrooks 1983, Wang et al. 2009, Meenakshi et al. 2004, Waypa et al. 1997). Estas últimas reportan el efecto que ejercen la presencia de los componentes del agua sobre la remoción de iones, tal es el caso de los sólidos suspendidos totales, los cuales afectan la eficiencia de remoción de la membrana (Meenakshi et al. 2004).

La remoción de cationes (Ca (II), Mg (II), Na (I)), se puede mejorar con la incorporación de ligninas en las membranas, ya que su alta capacidad de intercambio iónico ha sido reportada en varias ocasiones (Arthanareeswaran et al 2004, Cai et al 2007).

En la Tabla 18 se muestran los resultados de remoción, calculado de acuerdo a la ecuación (3), para Arsénico, Flúor, Calcio, Magnesio y Sodio.

Tabla 18. Porcentaje de remoción de cationes y aniones por membranas de TAC y nanocompuestos de TAC y 1% (p/p) de lignina comercial (MKL, MOL, MHL), acetilada (MAKL, MAHL, MAOL) y propilada (MPKL, MAOL, MAHL).

Muestra	% Remoción de Arsénico	% Remoción de Flúor	% Remoción de Calcio	% Remoción de Potasio	% Remoción de Magnesio
MKL	17,80	14,29	36,11	31,11	31,82
MAKL	18,28	32,67	39,81	27,78	36,36
MPKL	15,06	30,91	46,76	26,67	54,55
MOL	17,13	5,74	33,33	46,11	27,27
MAOL	21,03	8,08	37,96	50,00	38,64
MPOL	22,80	32,86	41,67	52,78	40,91
MHL	26,32	30,71	51,85	42,78	45,45
MAHL	25,06	32,14	50,93	35,56	47,73
MPHL	19,77	35,71	52,78	27,78	43,18
TAC	25,40	27,14	37,96	18,89	31,82

La remoción de iones se atribuye a la presencia de grupos carbonilos y fenólicos presentes en las ligninas (Arthanareeswaran et al 2004). KL contiene más OH fenólicos que OL y HL; sin embargo no existen diferencias significativas entre ellas en la remoción de cationes cuando son incorporadas en el TAC para procesos de membrana. En todos los casos el rechazo de cationes es más alto que para los aniones (ver Tabla 18).

Las ligninas esterificadas al ser incorporadas en el TAC mejoran la remoción de iones, excepto para el arsénico, en el caso de membranas con ligninas propiladas (MPKL, MPOL y MPHL).

El contenido de iones en el agua de pozo afecta la remoción de arsénico. Brandhuber y Amy (Brandhuber y Amy, 2001) observaron que la presencia de Calcio y Magnesio reduce el rechazo del Arsénico casi a cero. Por otra parte la materia orgánica genera complejos con Ca y Mg, además de la alta afinidad que el Ca tiene a formar enlaces con los ácidos húmicos (Thurman, 1985, Mathuthu y Ephraim, 1993).

La distribución de los iones divalentes sobre la superficie de la membrana al acomplejarse con la materia orgánica se altera, lo cual produce un efecto opuesto sobre la remoción de arsénico, haciendo más fácil su rechazo. El arsénico se encuentra en el agua en forma de especies orgánicas e inorgánicas (Del Razo et al. 1990), con diferentes tamaños moleculares y carga; factores que son importantes en la eficiencia de los procesos de separación por membrana.

Las membranas sintetizadas con OL y sus derivados esterificados presentan baja remoción de calcio, pero se mejoró para potasio. MHL fue la más eficiente en el rechazo de iones, lo cual coincide con sus bajos flujos.

Las especies de arsénico incluyen a este metal en forma pentavalente son H_2AsO_4^- ($\text{pK}_{a1}= 2.22$), HAsO_4^{2-} ($\text{pK}_{a2}= 6.94$) y AsO_4^{3-} ($\text{pK}_{a3}=9.13$). A valores típicos de pH del agua de pozo (entre 6 y 9), se encuentra el arsénico trivalente como especies neutras: H_3AsO_3 (Akbari et al. 2010). Por tanto, la carga eléctrica de la superficie de la membrana puede rechazar o incorporar compuestos iónicos dependiendo del tipo de carga que éstos presenten, por medio del mecanismo de solución-difusión. La lignina puede influenciar la distribución de carga en la superficie de la membrana e inducir a un comportamiento diferente en comparación con el TAC.

6.2.8 SKPM

SKPM es una herramienta empleada en la ciencia de materiales (Sykes y Doherty, 2008), (Kitamura et al. 1998, Muller et al. 2004), para generar un mapa del potencial electrostático de la superficie (Nichols et al. 2003, Koley et al. 2001). Las propiedades eléctricas de la membrana desempeñan un papel importante en la separación de especies químicas con carga (Elimelech et al. 1997). Un incremento en la carga de las películas mejora el rechazo de iones en los procesos de NF y OI, debido a la interacción electrostática con los iones (Elimelech et al. 1997).

Se caracterizaron por SPKM únicamente los nanocompuestos que obtuvieron los mejores flujos: MKL, MAKL, MPKL y MOL y se compararon con

las películas de TAC; estos materiales se sintetizaron a 35°C y 70% de humedad. En la figura 33 se muestran los resultados de las imágenes de topografía y en la figura 34 la de potencial. En todos los casos, se observó una correlación entre ambas micrografías. En SPKM las zonas oscuras corresponden a una diferencia de potencial entre la superficie de la membrana y la punta del AFM y las zonas brillantes son donde no existe tal diferencia. En todos los nanocompuestos se evidenció la carga superficial.

Las películas analizadas se encuentran dentro de los procesos de NF por los flujos y presiones que presentaron, las cuales demostraron tener un potencial eléctrico en la superficie que se puede atribuir a las partículas de lignina incorporadas. En el caso de los materiales de TAC, no se observó indicios de potencial eléctrico en su superficie por esta técnica (ver Figura 34).

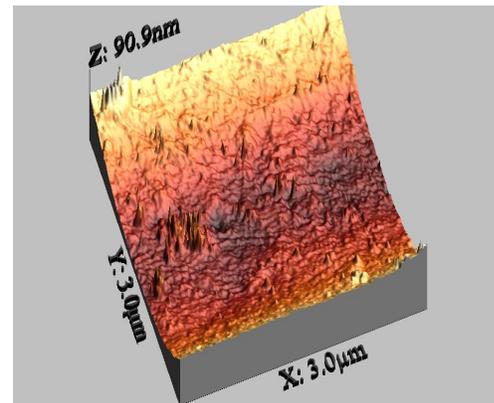
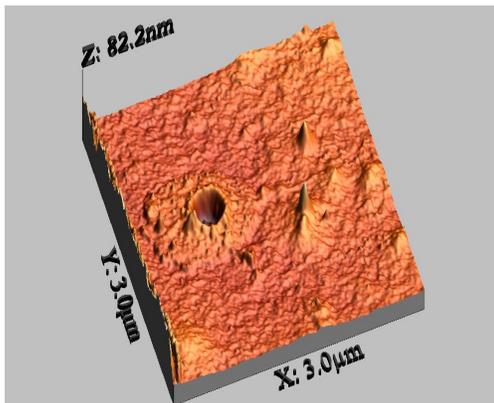
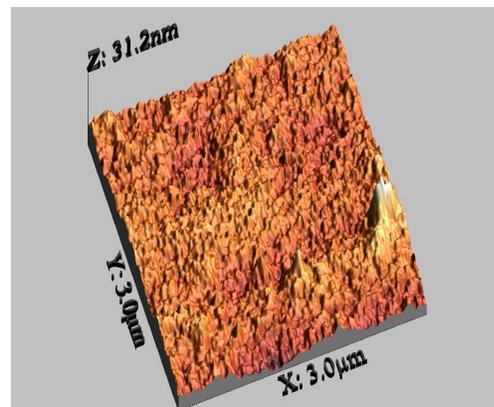
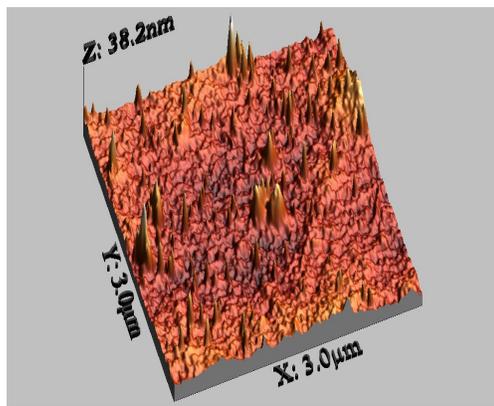
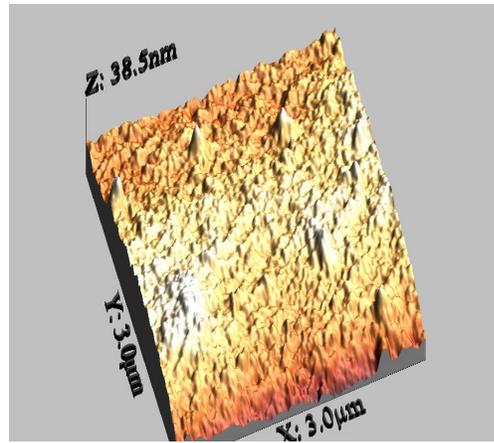
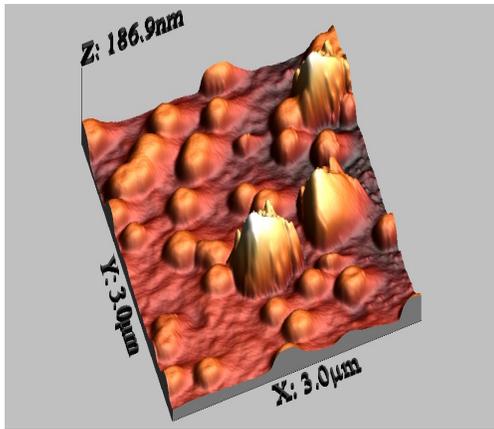


Figura 33. Imágenes topográficas obtenidas por AFM de membranas nanocompuestas.

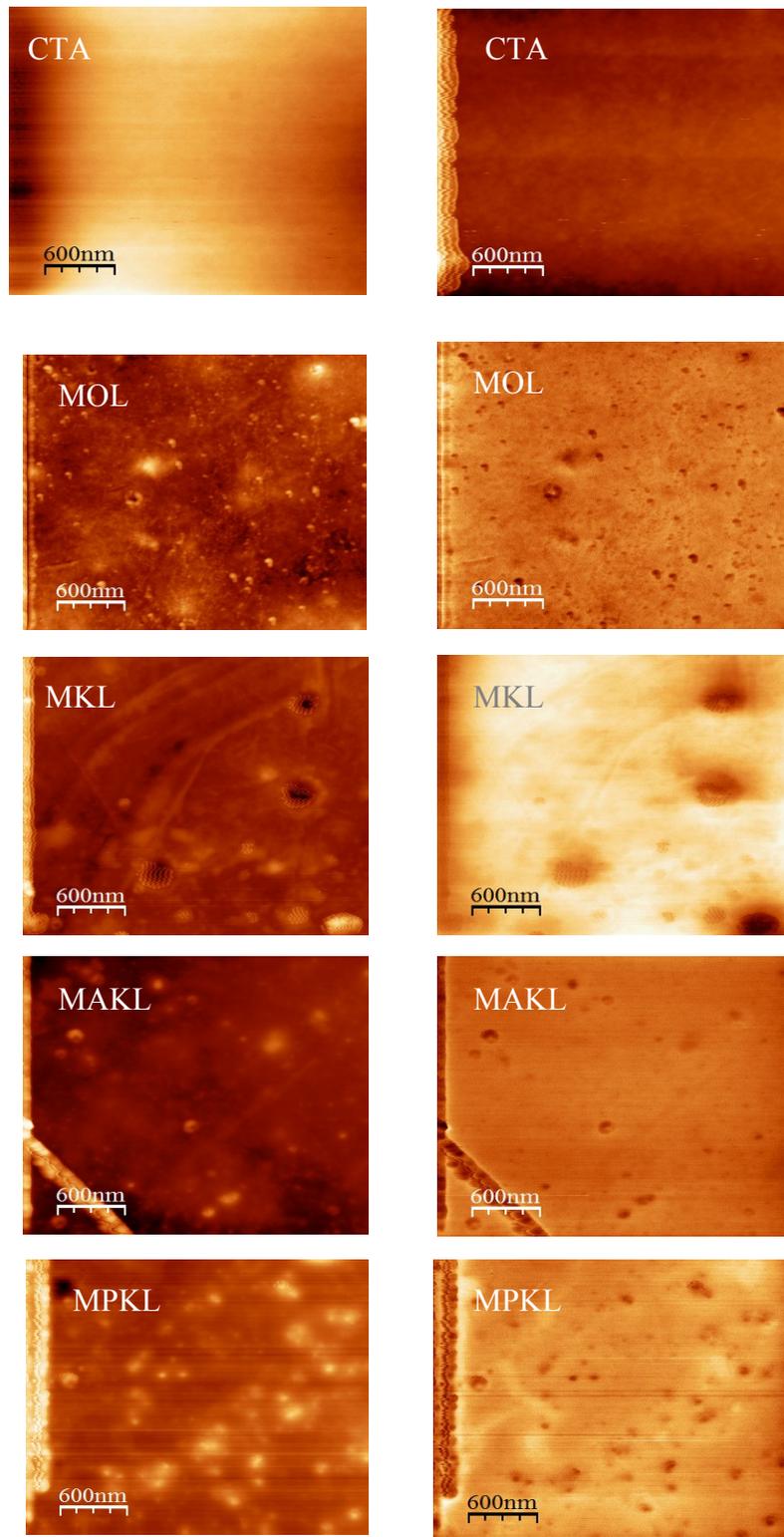


Figura 34. Micrografías SKPM de membranas de TAC y nanocompuestas de microfiltración (MOL, MKL, MAKL, MPKL). La topografía y potencial superficial se muestran a la izquierda y a la derecha respectivamente.

VII. CONCLUSIONES

Las técnicas espectroscópicas empleadas en la caracterización de las ligninas, evidenciaron que para las ligninas Hidrolíticas y Organosolv la esterificación fue más efectiva en comparación con las Kraft.

La esterificación incrementó el peso molecular de las ligninas, especialmente para las Hidrolíticas, sin embargo el tamaño de partícula permaneció dentro del intervalo nanométrico.

La modificación química de las ligninas Kraft mejoró su incorporación en el TAC, contribuyendo a la obtención de materiales sustancialmente más homogéneos (MAKL y MPKL).

Los nanocompuestos sinterizados con OL y HL esterificada presentan la misma calidad desde el punto de vista microscópico.

De acuerdo a las imágenes SEM se obtuvo que las condiciones óptimas para la síntesis de membranas, en donde se observó que los materiales más homogéneos eran generados a altas temperaturas y humedad relativa. El análisis mecánico dinámico corroboró estos resultados.

Las propiedades mecánicas de TAC se mejoraron a través de la incorporación de 1% (p/p) de las partículas de lignina, especialmente cuando estas fueron esterificadas.

HL por poseer el tamaño más pequeño de partícula obtuvo el módulo de Young más grande. Lo que reveló la importancia de este parámetro para en la adhesión del polímero-lignina.

Los estudios de SPKM evidenciaron una diferencia de potencial en todos los nanocompuestos, en contraste con los materiales de TAC.

La incorporación de ligninas modificó las propiedades de hidrofiliidad y rugosidad del TAC, las cuales afectaron la permeabilidad de las membranas.

Las pruebas de permeabilidad mostraron que la composición del agua influye en la eficiencia para la remoción de iones.

VIII. BIBLIOGRAFÍA

1. Acha B. A., Reboredo M.M., Marcovich N. E., Creep and dynamic mechanical behavior of PP–jute composites: Effect of the interfacial adhesion, *Composites: Part A* 38 (2007) 1507–1516.
2. Akbari H.R., Rashidi Mehrabadi., A., Torabian A., Study on nonofiltration efficiency in arsenic removal from drinking water, *Iran J. Environ. Health Sci. Eng.* 7 (2010) 273-278.
3. Alemdar A., Sain M., Biocomposites from wheat straw nanofibers: morphology, thermal and mechanical properties, *Compos. Sci. Technol.* 68 (2008) 557–565.
4. Alexandre M., Dubois P., Polymer-layerd silicate nanocomposites preparation, properties and uses of a new class of materials, *Mater. Sci. Eng.* 28 (2000) 1-63.
5. Alexy P., Kosikova B., Podstránska G., “The Effect of Blending Lignin with Polyethylene and Polypropylene on Physical Properties” *Polymer* (2000) 41:4901–4908.
6. Alves Cerqueira D. Filho Rodríguez G., Nascimento de Assunção R.M., Da Silva Meireles, Cardoso Toledo L., Zeni M., Mello K., Cuarte J., Characterization of cellulose triacetate membranes, produced from sugarcane bagasse, using PEG 600 as additive, *Polym. Bulletin* 60 (2008) 397–404.
7. Andrade Molinar C., Biofouling characterization of membranes for waste water treatment, Thesis, Master in Science, Universidad Autónoma de Chihuahua (2007) pp 135.
8. Anson M., Marchese J., Garis E., Ochoa N., Pagliero C., ABS copolymer-activated carbon mixed matrix membranes for CO₂/CH₄ separation, *J. of Membr. Sci.* 243 (2004) 19–28.
9. Argyropoulos D. S., Menachem S.B., Lignin, *Adv. Biochem. Eng. Biotechnol.* 57 (1997) 127-158.
10. Arthanareeswaran G., Thanikaivelan P., Srinivasn K., Mohan D., Rajendran M., Synthesis, characterization and thermal studies on cellulose acetate membranes with additive, *Eur. Polym. J.* 40 (2004) 2153-2159. Arthanareeswaran G., Thanikaivelan P., Srinivasn K., Mohan D., Rajendran M., Synthesis, characterization and thermal studies on cellulose acetate membranes with additive, *Eur. Polym. J.* 40 (2004) 2153-2159.
11. Asatekin A., Kang S., Elimelech M., Mayes A.M., Anti-fouling ultrafiltration membranes containing polyacrylonitrile graft poly(ethylene oxide) comb copolymer additives, *J. Membr. Sci.* 298 (2007) 136-146.
12. Ayalon, A., “Precipitation membranes - A review”, *J. Memb. Sci.*, 20 (1984) 93.
13. Azadfallah M., Mirshokraei S. A., Latibari A. J., Photodegradation of Acidolysis Lignin from BCMP, *Molecules* 13 (2008) 3129-3139.

14. Azizi Samir M. A. S., Alloin F., Dufresne A., Review of recent research into cellulosic whiskers, their properties and their application in nanocomposite field, *Biomacromolecules* 6 (2005) 612-626.
15. Baker R.W., Reverse osmosis, *Membrane technology and application*, (197-198), England: John Wiley & Sons.
16. Balakshin M. Y., Capanema E. A., Chen C.L., Gracz H. S., *J. Agric. Food Chem.* (2003) 6116-6127.
17. Ballinas Casarrubias L., Terrazas Bandala L.P., Ibarra Gómez R., Mendoza Daurte M.E., Manjarrez Nevárez L.A., González Sánchez G., Structural and Performance Variation of Activated Carbon Polymer Films, *Polym. Adv. Technol.* 17 (2006) 991-999.
18. Ballinas L., Torras C., Fierro V., Garcia-Valls R., Factors influencing activated carbon-polymeric composite membrane structure and performance, *J. Phys. Chem. Solids* 65 (2004) 633-637.
19. Baumberger S., Lapierre C., Monties B., Della Valle G., Use of kraft lignin as filler for starch film, *Polym. Degrad. Stab.* 59 (1998) 213-211.
20. Bessières, A., Meireles, M., Coratger, R., Beauvillain, J., Sánchez, V., Investigations of surface properties of polymeric membranes by near field microscopy, *J. Memb. Sci.*, 109 (1996) 271.
21. Bhimaraj P., Burris D., Gregory S. W., Gregory T. C., Siegel R.W., Schadler L. S., Tribological Investigation of the Effects of Particle Size, Loading and Crystallinity on Poly(ethylene) terephthalate Nanocomposites, *Wear* (2008) 264 :632-637.
22. Billmeyer, F. W. "Ciencia de los polímeros", Barcelona, Reverté (2004) 51.
23. Binnig, G., Rohrer, H., Gerber, Ch., Weibel, E., "Surface studies by scanning tunneling microscopy", *Phys. Rev. Lett.*, 49 (1982) 57.
24. Binnig, G., Rohrer, H., Gerber, Ch., Weibel, E., "Tunneling through a controllable vacuum gap", *Appl. Phys. Lett.*, 40 (1982) 178.
25. Blaine Roger L., Determination of polymer crystallinity by DSC, *TA Instrument TA-123* (2008)1-3.
26. Boom, R.M., Wienk, I.M., van den Boomgaard, Th., Smolders, C.A., "Microstructures in phase inversion membranes. Part 2. The role of a polymeric additive", *J. Memb. Sci.*, 73 (1992) 277.
27. Bottino, A., Capannelli, G., Grosso, A., Monticelli, O., Cavalleri, O., Rolandi, R., Soria, R., "Surface characterization of ceramic membranes by atomic force microscopy", *J. Memb. Sci.*, 95 (1994) 289.
28. Bottino, A., Capannelli, G., Grosso, A., Monticelli, O., Cavalleri, O., Rolandi, R., Soria, R., "Surface characterization of ceramic membranes by atomic force microscopy", *J. Memb. Sci.*, 95 (1994) 289.
29. Bowen, W.R., Hilal, N., Lovitt, R.W., Williams, P.M., Atomic force microscopy studies of membranes: Surface pore structure of Cyclopore and Anopore membranes, *J. Memb. Sci.*, 110 (1996) 233.
30. Bowen, W.R., Hilal, N., Lovitt, R.W., Williams, P.M., Visualisation of an ultrafiltration membrane by non-contact atomic force microscopy at single pore resolution, *J. Memb. Sci.*, 110 (1996) 229.

31. Bragança F. C., Rosa D. S., Thermal, mechanical and morphological analysis of poly(ϵ -caprolactone), cellulose acetate and their blends, *Polym. Adv. Technol.* 14 (2003) 669 – 675.
32. Brandhube P., Amy G., Arsenic removal by a charged ultrafiltration membrane influences of membrane operating conditions and water quality on arsenic rejection, *Desalination* 140 (2001) 1-14.
33. Brent Strong A., *Fundamental of composites manufacturing: Materials, methods and applications*, segunda Ed., Editorial Society of Manufacturing Engineers, Michigan, (2008) 2-4.
34. Bykov I., “Characterization of Natural and Technical Lignin Using FTIR spectroscopy”, Master Thesis, Lulea University of Technology (2008).
35. Cai W., Gupta R.B., Fast-responding bulk hydrogels with microstructure, *J. Appl. Polym. Sci.*, 83 (2002) 169-178.
36. Cai X., Riedl B., Zhang S.Y, Wan H., The impact of the nature of nanofillers on the performance of wood polymer nanocomposites, *Composites: Part A* 39 (2008) 727-737.
37. Cai X., Riedl B., Zhang S.Y., Wan H., Effects of nanofillers on water resistance and dimensional stability of solid wood modified by melamine-urea-formaldehyde resin, *Wood Fiber Sci.* 39 (2007) 307-318.
38. Canetti M., Bertini F., Supermolecular structure and thermal properties of poly(ethylene terephthalate)/lignin composites, *Compos. Sci. Technol.* 67 (2007) 3151–3157.
39. Caquineau H., Menut P., Deratani A., Dupuy C., Influence of the relative humidity on film formation by vapor induced phase separation, *Polym. Eng. Sci.* 43 (2003) 798-808.
40. Casey J. P., *Pulpa y Papel, química y Tecnología Química* Volumen 1 Editorial Limusa, México D.F. (2002).
41. Chen B., Sun K., Poly (ϵ -caprolactone)/hydroxyapatite composites: Effects of particle size, molecular weight distribution and irradiation on interfacial interaction and properties, [Polym. Test.](#) 24 (2005) 64-70.
42. Chen J-D., Wada, N. “Edge profiles and dynamic contact angles of a spreading drop”, *J. Colloid Interface Sci.*, 148 (1992) 207.
43. Chen Y., Liu C., Chang P.R., Cao X., Anderson D.P., Bionanocomposites based on pea starch and cellulose nanowhiskers hydrolyzed from pea hull fibre: Effect of hydrolysis time, *Carbohydr. Polym.* 76 (2009) 607-615.
44. Cheremisinoff, N.P. , *Polymer characterization - laboratory techniques and Analysis*”. William Andrew Publishing/Noyes (1996). 20-24.
45. Cheyran Munir, “Ultrafiltration and Microfiltration, Handbook” Editorial TECHNOMIC publishing Co., Inc.,(1998) Estados Unidos. 31-32, 41-45.
46. Connors W. J., Sarkanen S., McCarthy J. L., Gel Chromatography and Association Complexes of Lignin, *Holzforschung* 34 (1980) 80-85.
47. Connors W. J., Sarkanen S., McCarthy J. L., Gel chromatography and association complexes of lignin, *Holzforschung* 34 (1980) 80-85.
48. De Souza Lima Borsali M. M., R., Rodlike cellulose microcrystals: Structure, properties, and applications, *Macromol. Rapid. Commun.* 25 (2004) 771-787.

49. Del Razo L. M., Arellano M. A., Cebrián M. E., The oxidation states of arsenic in well-water from a chronic arsenicism area of Northern Mexico, *Environ. Pollut.* 64 (1990) 143-153.
50. Dietz, P. , Hansma, P.K., Herrmann, K.-H. , Inacker, O., Lehmann, H.-D., “Atomic-force microscopy of synthetic UF membranes in air and under water”, *Ultramicroscopy*, 35 (1991) 155.
51. Dietz, P., Hansma, P.K., Inacker, O. , Lehmann, H.-D. , Herrmann, K.-H., “Surface pore structures of micro- and ultrafiltration membranes imaged with the atomic force microscope”, *J. Memb. Sci.*, 65 (1992) 101.
52. Dorrestijn E., Laarhoven L. J. J., I. Arends W. C. E., Mulder P., [The occurrence and reactivity of phenoxyl linkages in lignin and low rank coal](#), *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 54 (2000) 153-192.
53. Gonçalves A.R., Benar P., Hydroxymethylation and oxidation of organosolv lignins and utilization of the products, *Bioresour. Technol.* 79 (2001) 103-111.
54. Drioli E., Romano M., Progress and new perspectives on integrated membrane operations for sustainable industrial growth, *Ind. Eng. Chem, Res.* 40 (2001) 1277-1300.
55. Duval J.-M., Kemperman A.J.B., Folkers B., Mulder M.H.V., Desgrandchamps G., Smolders C.A., Preparation of Zeolite Filled Glassy Polymer Membranes, *J. Appl Polym. Sci.* 54 (1994) 409-418.
56. Edgar K.J., Buchanan C.M., Debenham J.S., Rundquist P.A., Seiler B.D., Shelton M.C., Tindall D., Advance in cellulose ester performance and application, *Prog. Polym. Sci.* 26 (2001) 1605-1688.
57. Eitan A., Fisher F.T., Andrews R., Brinson L.C., Schadler L.S., Reinforcement mechanisms in MWCNT-filled polycarbonate, *Compos. Sci. Technol.* 66 (2006) 1159–1170.
58. Elimelech M., Zhu X., Childress A. E., Hong S., Role of membrane surface morphology in colloidal fouling of cellulose acetate and composite aromatic polyamide reverse osmosis membranes, *J. Membr. Sci.* 127 (1997) 101-109.
59. El-Saied H., Basta A.H., Barsoulm B.N., Elberry M. M., [Cellulose membranes for reverse osmosis Part I. RO cellulose acetate membranes including a composite with polypropylene](#), *Desalination* 159 (2003) 171-181.
60. Fan Z., Wang Z., Sun N., Wang J., Wang S., Performance improvement of polysulfone ultrafiltration membrane by blending with polyaniline nanofibers, *J. Membr. Sci.* 320 (2008) 363–371.
61. Faust S.D., Aly O.M., *Chemistry of Water Treatment*, second Ed., CRC Press, New York, 1998.
62. Fierro V., Torné Fernández V., Celzard A., Kraft lignin as a precursor for microporous activated carbons prepared by impregnation with ortho-phosphoric acid: Synthesis and textural characterisation, *Micropor. Mesopor. Mater.* 92 (2006) 243-250.

63. Figoli A., Cassano A., Criscuoli A., Mozumder M.S.I., Uddin M.T., Islam M.A., Drioli E., Influence of operating parameters on the arsenic removal by nanofiltration, *Water Res.* 44 (2010) 97-104.
64. Filho G. R., Da Cruz S. F., Pasquini D., Alves Cerqueira D., De Souza Prado V., Nascimento de Assunção R. M., Water flux through cellulose triacetate films produced from heterogeneous acetylation of sugar cane bagasse, *J. Membr. Sci.* 122 (2000) 225-231.
65. Findley, W.N., Lai, J.S., Onaran, K., Creep and Relaxation of Nonlinear Viscoelastic Materials: With an Introduction to Linear Viscoelasticity. Dover Publications, Inc., New York (1989).
66. Fornes T.D., Paul D.R., Modeling properties of nylon 6/clay nanocomposites using composite theories. *Polymer* 44 (2003) 4993–5013.
67. Franck A., Wolfgang Kunz, Dallas George, The Combined Use of Thermal Analysis and Rheology in Monitoring and Characterizing Changing Processes in Materials, American Laboratory (2004).
68. Freedonia Group, Membrane separation Technologies, US Industry Study with forecasts for 2012 and 2017. Study 2007-2008, (2010), 349.
69. Froas P. M., Ragauskas A. J., Jiang J. E., NMR Studies Part 3: Analysis of Lignins from Modern Kraft Pulping Technologies, *Holzforschung* 52 (1998) 385-390.
70. Gadda L., Delignification of Wood Fibre Cell Wall during Alkaline Pulping Processes Thesis, Inst of Wood Chemistry & Pulp & Paper Technol. Abo Academic, Finland (1981).
71. George S. C., Thomas S., Transport phenomena through polymeric system, *Prog. Polym. Sci.* 26 (2001) 985-1017.
72. Gester, D., Veyre, R., Mineral ultrafiltration membranes in industry” en ACS Symp. Ser. 281 “Reverse Osmosis and ultrafiltration, Sourirajan, S., Matsuura, T. (Eds.) (1985) 225.
73. Ghosh I., Jain R.K., Glasser W.G., Blends of biodegradable thermoplastics with lignin esters, in: W.G. Glasser, R.A. Northey, T.P. Schultz (Eds.), Lignin: historical, biological, and materials perspectives, ACS Symposium Series, Washington D.C., 2000, pp. 331–350.
74. Gilarranz M. A., Rodriguez F., Oliet M., García J., Alonso V. , “Phenolic OH group estimation by FTIR and UV spectroscopy Application to Organosolv Lignins”, *Journal of Wood Chemistry and Technology* 21 (2001) 387-395.
75. Glasser W. G., Jain R.K., Lignin derivatives: I. Alkanoates, *Holzforschung*, 47 (1993) 225–233.
76. Goldschmid O., Determination of Phenolic Hydroxyl Content of Lignin Preparations by Ultraviolet Spectrophotometry, *Anal. Chem.* 26 (1954) 1421–1423.
77. Gonçalves A. R., Benar P. Hydroxymethylation and oxidation of organosolv lignins and utilization of the products *Bioresour. Technol.* 79 (2001)103-111
78. González Reyes A. L., Elaboración Investigaciones en Ciencia y Tecnología de Materiales (INTEMA) (UNMdPCONICET), Tesis de

- Maestría, Centro de Investigación en Materiales Avanzados, Chihuahua, Chih., (2005) 4.
79. Gonzalez Sanchez C., Exposito Alvarez L.A., *Micromechanics of Lignin/Polypropilen Composites Suitable for Industrial Application*, *Macromol. Mater. Eng.* 272 (1999) 65-70.
 80. Gordano A., Arcella V., Drioli E., *New HYFLON AD composite membranes and AFM characterization*, *Desalination* 163 (2004) 127-136.
 81. Gosselink R. J. A., Abächerli A., Semke H., Malherbe R., Käuper P., Nadif A., Van Dam J. E. G., *Analytical protocols for characterisation of sulphur-free lignin*, *Ind. Crops Prod.* 19 (2004) 271-281.
 82. Graupner N., *Application of lignin as natural adhesion promoter in cotton fibre-reinforced poly(lactic acid) (PLA) composites*, *J. Mater. Sci.*, 43 (2008) 5222-5229.
 83. Gregorová A., Cibulková Z., Kosiková B., Símón P., *Stabilization effect of lignin in polypropylene and recycled polypropylene*, *Polym. Degrad. Stability* 89 (2005) 553-558.
 84. Gumi T., Valiente M., Khulbe K.C., Palet C., Matsuura T., *Characterization of activated composite membranes by solute transport, contact angle measurement, AFM and ESR*, *J. Membr. Sci.*, 212 (2003) 123–134.
 85. Haddad R., Ferjani E., Roudesli M. S., Deratani A., *Properties of cellulose acetate nanofiltration membranes. Application to brackish water desalination*, *Desalination* 167 (2004) 403-409.
 86. Harisha R.S., Hosamani K.M., Keri R.S., Nataraj S.K., T.M. Aminabhavi, *Arsenic removal from drinking water using thin film composite nanofiltration membrane*, *Desalination* 252 (2010) 75–80.
 87. Heinze T., Liebert T., *Unconventional methods in cellulose functionalization*, *Prog. Polym. Sci.* 26 (2001) 1689-24
 88. Hernández, A., Martínez, L., Gómez, M.V., *Concentration dependence of the adsorbed charges and the zeta potential on the walls of neutral and charged microporous membranes*, *J. Colloid Interface Sci.*, 158 (1993) 429.
 89. Hernández, A., Tejerina, F., Arribas, J.I., Martínez, L., Martínez, F., *Microfiltración, ultrafiltración y ósmosis inversa*, Univ. de Murcia, Murcia, España (1990).
 90. Hiemenz, P.C., *Principles of Colloid and Surface Chemistry*, Marcel Dekker, Nueva York, EEUU (1986).
 91. Hirose M., Ito H., Kamiyama Y., *Effect of skin layer surface structures on the flux behaviour of RO membranes* *J. Membr. Sci.* 121 (1996) 209-215.
 92. Hofrichter and Steinbüchel 2001).
 93. Hon S., David N, *Chemical Modification of Lignocellulosic Materials*, Editorial Marcel Dekker, Inc., (1996) 107.
 94. Horcas I., Fernandez R., Gomez Rodriguez J.M., Colchero J., Gomez Herrero J., Baro A.M., *WSxM: A software for scanning probe microscopy a tool for nanotechnology*, *Rev. Sci. Instrum.* 78 (2007) 013705.
 95. Houssni El Saied, Altaf H. Basta, Barsoum N. Barsoum, Mohamed M. Elberry, *Cellulose Membrana for Reverse Osmosis Part I. RO Cellulose*

- Acetate Membranes Including a Composite with Polypropylene, *Desalination* 159 (2003) 171-181.
96. Ikeda S. R., Korn S. J., Influence of permeating ions on potassium channel block by external tetraethylammonium, *J Physiol.* 486 (1995) 267–272.
 97. Janshekar H., Brown C. , Fiechter A. , Determination of biodegraded lignins by ultraviolet spectrophotometry, *Anal. Chim Acta* 130 (1981) 81-91.
 98. Jin Chen Lin, Compression and wear behavior of composites filled with various nanoparticles, *Composites: Part B* (2007) 38:79
 99. Jordan J., Jacob K. I., Tannenbaum R., Sharaf M.A, Jasiuk I., Experimental trends in polymers nanocomposites- a review, *Mater. Sci. Eng. A.* 393 (2005) 1–11.
 100. Kalfus J., Jancar J., Reinforcing mechanisms in amorphous polymer nanocomposites, *Compos. Sci. Technol.* 68 (2008) 3444–3447.
 101. Kamel S., Nanotechnology and its applications in lignocellulosic composites, a mini review. *Express Polym. Lett.* 1 (2007) 546-575.
 102. Kartinen E. O., Martin C.J., An Overview of Arsenic Removal Processes, *Desalination* 103(1995) 79-88.
 103. Kellar Jon J., Herpfer Marc A., Moudgil Brij M., Functional fillers and nanoscales minerals, *Editorial SME, Estados Unidos* (2003) 4-5,
 104. Kesting, R., “Synthetic polymeric membranes”, McGraw-Hill, Nueva York, EEUU (1971).
 105. Kevin J. E., Charles M. B., John S. D. Paul A. R., Brian D. S., Michael C. S., Debra T., Advances in Cellulose Ester Performance and Application, *Prog. Polym. Sci.* 26 (2001) 1605-1688.
 106. Kitamura S., Suzuki, K. Iwatsuki M., Observation of Silicon Surfaces Using Ultrahigh Vacuum Noncontact Atomic Force Microscope, *Jpn. J. Appl. Phys.* 37 (1998) 3765-3768.
 107. Kiziltas A., Gardner D.J., Han Y., Yang H.S., Thermal properties of microcrystalline cellulose-filled PET–PTT blend polymer composites, *J. Therm. Anal. Calorim.* 103 (2010) 163-170.
 108. Klemm D., Heublein B., Fink H. P., Bohn A., Cellulose: Fascinating Biopolymer and Sustainable Raw Material, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 44 (2005) 3358 – 3393.
 109. Koley G., Spencer M.G., Bhangale H.R., Cantilever effects on the measurement of electrostatic potentials by scanning Kelvin probe microscopy, *Appl. Phys. Lett.* 79 (2001) 545-548.
 110. Kosutic K., Kstelan Kunst L., Kunst B., Porosity of some commercial reverse osmosis and nanofiltration polyamide thin film composite membrane, *J. Membr. Sci.* 168 (2000) 101–108.
 111. Kubo S., Kadla J. F., The formation of strong intermolecular interaction in immiscible blends of poly (vinyl alcohol) (PVA) and lignin, *Biomacromolecules* 4 (2003) 561-567.

112. Kumar M.N.S, Mohanty A.K., Erickson L., Misra M., Lignin and its applications with polymers, *J. Biobased Mater. Bioenergy*, 3 (2009) 1-24.
113. Le Digabel F., Avéous L., Effects of lignin content on the properties of lignocelluloses-base biocomposites, *Carbohydr. Polym.* 66 (2006) 537-545.
114. Lee H.J., Jung B., Kang Y.S., Lee H., Phase separation of polymer casting solution by nonsolvent vapor, *J. Membr. Sci.* 245 (2004) 103-112.
115. Leenaars, A.F.R., Burggraaf, A.J., "The preparation and characterization of alumina membranes with ultra-fine pores. Part 2. The formation of supported membranes", *J. Colloid Interface Sci.*, 105 (1985) 1077.
116. Levenstein R., Hasson D., Semiat R., Utilization of the Donnan effect for improving electrolyte separation with nanofiltration membranes, *J. Membr. Sci.* 116 (1996) 77- 92.
117. Li S., Lundquist K., [Analysis of Lignins as Propionate Derivatives by NMR Spectroscopy](#), *J. Wood Chem. Technol.* 17 (1997) 391-397.
118. Lin S.Y., Dence C.W., *Methods in Lignin Chemistry*. Springer-Verlag, Heidelberg, Germany, (1992).
119. Lin S.Y., Dence C.W., *Ultraviolet Spectrophotometry, Methods in Lignin Chemistry*, Springer-Verlag: Heidelberg, Germany, 1992, pp. 217-231.
120. Lipatov, Y.S *Polymer Reinforcement*. ChemTec Publishing. (1995). 5-7.
121. Loeb, S., Sourirajan, S., UNCLA, Report 60-61, Dpto. Eng. Univ. de California, Los Ángeles, EEUU (1961).
122. Lora J. H. and Glasser W. G., Recent Industrial Applications of Lignin: A Sustainable Alternative to Nonrenewable Materials, *J. Polym. Environ.* 10 (2002) 39-48.
123. Ludueña L.N., Álvarez V.A., Vázquez A., Processing and microstructure of PCL/clay nanocomposites, *Mater. Sci. Eng. A* (2007) 460–461: 121–129.
124. Manjarrez Nevárez L., Ballinas Casarrubias L., Celzad A., Fierro V., Torres Muñoz V., Camacho Dávila A., Torres Lubian R., Ibarra Gómez R., González Sánchez G., *Biopolymer-based nanocomposites: Effect of lignin acetylation in cellulose triacetate membrane*. Submitted (2011).
125. Marti, O., Elings, V., Haugan, M., Bracker, C.E., Schneir, J., Drake, B., Gould, A.C., Gurley, J., Hellemans, L., Shaw, K., Weisenhorn, A.L., Zasadzinski, J., Hansha, K., "Scanning probe microscopy of biological samples and other surfaces", *J. Microscopy*, 152 (1988) 803.
126. Mathuthu A., Ephraim J., Calcium binding by fulvic acid studied by an ion selective electrode and an ultrafiltration method, *Talanta* 40 (1993) 521-526.
127. Maya J. J., Sabu T., Biofibres and biocomposites, *Carbohydr. Polym.* 71 (2008) 343–364.
128. Meenakshi, V.K. Garg, R. Kavita, Renuka, A. Malik, Groundwater quality in some villages of Haryana, India: focus on fluoride and fluorosis, *J. Hazard. Mater.* 106 (2004) 85-97.
129. Menard, Kevin P. "Dynamic Mechanical Analysis, A Practical Introduction", CRC Press, (1999), Estados Unidos. 2-5.

130. Mercade M. E., Manresa M.A, The use of agroindustrial by-products for biosurfactant production, [J. Am. Oil Chem. Soc.](#) 71 (1994) 61-64.
131. Moore T.T., Koros W.J., Non-ideal effects in inorganic-inorganic materials for gas separation membranes, *J. Mol. Struct.* 739 (2005) 87-98.
132. Muller K., Goryachko A., Burkov Y., Schwiertz C., Ratzke M., Koblec J., Reif J., Schmeißer D., Scanning Kelvin probe and photoemission electron microscopy of organic source-drain structures, *Synth. Met.* 146 (2004) 377-382.
133. Nada A.A.M.A., Yousef M. A., Shaffeib K. A., Salahb A. M., Infrared spectroscopy of some treated lignins, *Polym. Degrad. Stab.* 62 (1998) 157-163.
134. Nadji H., Diouf P.N., Benaboura A., Bedard Y., Riedl B., Stevanovic T., [Comparative study of lignins isolated from Alfa grass \(*Stipa tenacissima* L.\)](#), *Bioresour. Technol.* 100 (2009) 3585-3592.
135. Gosselink R. J. A., Abächerli A., Semke H., Malherbe R., Käuper P., Nadif A., Van Dam J. E. G., Analytical protocols for characterisation of sulphur-free lignin, *Ind. Crops Prod.* 19 (2004) 271-281.
136. Nichols J. A., Gundlach D. J., Jackson T. N., Potential imaging of pentacene organic thin-film transistors, *Appl. Phys. Lett.* 83 (2003) 2366-2368.
137. Nicolaisen B., Development in membrane technology for water treatment, *Desalination* 153 (2002) 350-360.
138. Novikova L. N., Medvedeva S. A., Volchatova I. V., Bogatyreva S. A, Changes in Macromolecular Characteristics and Biological Activity of Hydrolytic Lignin in the Course of Composting Applied Biochemistry and Microbiology, 38 (2002) 181-185.
139. Oksman K., Mathew A.P., Bondeson D., Kvien I., Manufacturing process of cellulose whiskers/poly(lactic acid) nanocomposites, *Compos. Sci. Technol.* 66 (2006) 2776- 2784.
140. Oldani, M., Schock, G. "Characterization of UF membranes by infrared spectroscopy, ESCA and contact angle measurements". *J. Memb. Sci.*, 43 (1989) 243.
141. Paiva J.M.F., Frollini E., Unmodified and modified surface sisal fibers as reinforcement of phenolic and lignophenolic matrices composites: Thermal analyses of fibers and composites. *Macromol. Mater. Eng.* 291(2006) 405-417.
142. Pandey A., Soccol C.R., Nigam P., Soccol V. T., Biotechnological potential of agro-industrial residues. I: sugarcane bagasse, *Bioresour. Technol.* 74 (2000) 69-80.
143. Paralikar, S. A.; Simonsen, J. & Lombardi, J., Poly(vinyl alcohol)/cellulose nanocrystal barrier membranes. *J. Membr. Sci.* 320 (2008) 248-258
144. Park H.M., Misra M., Drzal L.T., Mohanty A.K., "Green" nanocomposites from cellulose acetate bioplastic and clay: Effect of eco-friendly triethyl citrate plasticizer, *Biomacromolecules* 5 (2004) 2281-2288.

145. Paul D.R., Robeson L.M., Polymer nanotechnology: Nanocomposites , Polymer 49 (2008) 3187–3204.
146. Podsiadlo P., Kaushik A.K., E. M. Arruda, Waas A. M., Shim B. S., Xu J., Nandivada H., Pumplun B. G., Lahann J., Ramamoorthy A., Kotov N. A., Ultrastrong and Stiff Layered Polymer Nanocomposites, Science 318 (2007) 80-83.
147. Pérez Sicairos S., Wai Lin S., Félix Navarro R. M., Espinoza Gómez H., Rejection of As(III) and As(V) from arsenic contaminated water via electro-cross-flow negatively charged nanofiltration membrane system, Desalination 249 (2009) 458-465.
148. Pouteau C., Dole P., Cathala B., averous L., Boquillon N., Antioxidant properties of lignin in polypropylene, Polym. Degrad. Stab. 81 (2003) 9–18.
149. Price, P., Walker, P., US Patent, 3 303.085. (1967).
150. Pucciariello R., Villani V., Bonini C., D’Auria M., Vetere T., Physical properties of Straw lignin based polymer blends, Polymer 45 (2004) 4159–4169.
151. Qian Liu, Shurong Wang, Yun Zheng, Zhongyang Luo, Kefa Cen, Mechanism study of wood lignin pyrolysis by using TG–FTIR analysis, J. Anal. Appl. Pyrolysis (2008) 82: 170–177.
152. Raiskila S., The effect of lignin content and lignin modification on Norway spruce wood properties and decay resistance, Dissertations Forestales 68 (2008) 1-34.
153. Rodríguez, F.J., et al. Modification of cellulose acetate films using nanofillers based on organoclays. Journal of Food Engineering, (2011), doi:10.1016/j.jfoodeng.2011.05.004.
154. Rodriguez Paula C., Muraro Marilda, Garcia Carlos M., Souza Gabriel P., Abbate Miguel, Schreiner Wido H. and Gomez Maria A.B., “Polyaniline/Lignin blends: Thermal Analysis and XPS, Eur. Polym. J. 37 (2001) 2217-2223.
155. Rohella R.S., Sahoo N., Paula S.C., Choudhury S., Chakravorty V., Thermal Studies on Isolated and Purified Lignin Thermochim. Acta 287 (1996) 131-138.
156. Rosa M.J., Pinho M.N., Membrane surface characterisation by contact angle measurements using the immersed method, J. Membr. Sci. 131 (1997) 167-180.
157. Rösch J., Mülhaupt R., Mechanical properties of organosolv-lignin-filled thermoplastics, Polym. Bull. 32 (1994) 361-365.
158. Salomone Joseph C., Polymer Material Encyclopedia, Editorial CRC Press, Estados Unidos, (1999) 216.
159. Sarada, T., Sawyer, L.C., Ostler, M., Three dimensional structure of Celgard® microporous membranes, J. Memb. Sci., 15 (1983) 97.
160. Schneiter R.W., Middlebrooks E.J., Arsenic and fluoride removal from groundwater by reverse osmosis, Environ. International 9 (1983) 289-291.

161. Scott K., Handbook of Industrial Membranes, Membrane Materials, Preparation and Characterization, segunda Ed., Elsevier (2003) 241-242.
162. Serry F.M., Kjoller K., Thornton J.T., Tench R.J, Cook D., Electric force microscopy, surface potential imaging and surface electrical modification with the atomic force microscope (AFM), Veeco Instrument, AN27 (2004).
163. Seydibeyoglu Ozgur M., Oksman Kristiina, "Novel Nanocomposites base don Polyurethane and Micro Fibrillated Cellulose" Composite Science and Technology (2008) 68:908-914.
164. Seymour, R.B. y Carraher, C.E., "Introducción a la Química de los Polímeros", Ed. Reverté, España (1995) 98.
165. Shannon M. A., Bohn P. W., Elimelech M., Georgiadis J. G., Mariñas B. J., Mayes A. M., Science and technology for water purification in the coming decades. Nature 452 (2008) 301-310.
166. Silverstein R.M., Webster F.X., Spectrometric Identification of Organic Compounds, Sixth Ed., Wiley, New York, 1998.
167. Sims R., Michael T., Jack S., Warren M., From 1st- to 2nd-Generation Biofuel Technologies: An Overview of Current Industry and RD&D Activities, International Energy Agency and Organization for Economic Cooperation and Development (2008) 35-37.
168. Sjostrom E., Alén R., Analytical methods in wood chemistry, pulping and papermaking, Springer Verlag Heidelberg, Germany, 1999.
169. Smolders, C.A., Reuvers, A.J., Boom, R.M., Wienk, I.M. "Microstructures in phase inversion membranes. Part 1. Formation of macrovoids", J. Memb. Sci., 73 (1992) 259.
170. Srinivasarao M., Collings D., Philips A., Patel S., Three-dimensionally ordered array of air bubbles in a polymer film, Science 292 (2001) 79-83.
171. Steinitz Y.L., Microbial desulfonation of lignosulfonate—a new approach, Eur. J. Appl. Microbiol. Biotech. 13(1981) 216-221.
172. Stewart D., Lignin as a base material for materials applications: Chemistry, application and economics, [Ind. Crop. Prod.](#) 27 (2008) 202-207.
173. Sürer M.G., Baç N., Yilmaz L., Gas separation characteristics of polymer–zeolite mixed matrix membranes, J. Membr. Sci. 91(1994) 77–86.
174. Suhas, P.J.M. Carrott, M.M.L. Ribeiro Carrott, Lignin-From Natural Adsorbent to Activated Carbon: A Review, Bioresour. Technol. 98 (2007) 2301–2312.
175. Sun H. X., Liu S. N., Ge B. S., Xing L., Chen H. L., Cellulose nitrate membrane formation via phase separation induced by penetration of nonsolvent from vapor phase, J. Membr. Sci. 295 (2007) 2-10.
176. Sykes J.M., Doherty M., Interpretation of Scanning Kelvin Probe potential maps for coated steel using semi-quantitative current density maps, Corros. Sci. 50 (2008) 2773–2778.
177. [Tatsuko Hatakeyama](#), [Hyo Hatakeyama](#), Thermal Properties of Green Polymers and Biocomposites, first Ed. ,[Springer](#), Dordrecht, (2004).

178. Te Hennepe H.J.C., Zeolite filled polymeric membranes: a new concept in separation science. Thesis, University of Twente (1988).
179. Tejado A., Peña C., Labidi J., Echeverria J.M., Mondragon I., Physico-chemical characterization of lignins from different sources for use in phenol-formaldehyde resin synthesis, *Bioresour. Technol.* 98 (2007) 1655–1663.
180. Thielemans W, Wool RP, Lignin esters for use in unsaturated thermosets: Lignin modification and solubility. *Biomacromolecules.* 6 (2005) 1895-1905.
181. Thielemans Win and Wool Richard P., Butyrate kraft lignin as compatibilizing agent for natural fiber reinforced thermoset composites”, *Composites: Part A* 35 (2004) 327–338.
182. Thomas Hu, *Chemical Modification, properties and Usage of Lignin*, Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, (2002) 96.
183. Thurman E.M., *Organic Geochemistry of Natural Waters, Organic Process, Reactions, and Pathways in Natural Waters*, Kluwer Academic Publishers, Netherlands, 1985, pp. 415.
184. Tjong S.C., Structural and mechanical properties of polymer nanocomposites. *Mater. Sci. Eng. R.* 53 (2006) 73-197.
185. Tserki V., Zafeiropoulos N.E., Simon F., Panayiotou C., A study of the effect of acetylation and propionylation surface treatments on natural fibres, *Composites: Part A* 36 (2005) 1110–1118.
186. Uddin M.T., Mozumder S.I, Figoli A., Drioli E., Islam M.A., Arsenic removal by conventional and membrane technology: an overview, *Indian J. Chem. Technol.* 14 (2007) 441-450.
187. Ulbricht M., Advanced functional polymer membranes”, *Polymer* 47: (2006) 2217-2262.
188. Vint J., Halary J.L., Noel C., Monnerie L., Physicochemical processes occurring during the formation of cellulose diacetate membranes-research of criteria for optimizing membrane performance, *Eur. Polym. J.* 11 (1975) 71-77.
189. Vu D.Q., Koros W.J., Miller S.J., a. Mixed matrix membranes using carbon molecular sieves I. Preparation and experimental results, *J. of Membr. Sci.* 211(2003a) 311–334.
190. Wang I.F., Ditter J.F., Zepf R., Highly porous polyvinylidene difluoride membranes, US Patent 6,146,747 (2000).
191. Wang L., Li J., Li Y., Chen C., Separation of dimethyl carbonate/ methanol mixtures by pervaporation with poly(acrylic acid)/poly(vinyl alcohol) blend membranes, *J. Memb. Sci.* 305 (2007) 238-246.
192. Wang X., Liu W., Li D., Ma W., Arsenic (V) removal from groundwater by GE-HL nanofiltration membrane: effects of arsenic concentration, pH, and co-existing ions, [Front. Environ. Sci. Engin. China](#) 3 (2009) 428-433.
193. Secretaría del Medio Ambiente y Recursos Naturales (a), Water analysis determination of fluorine in natural, wastewater and wastewater treated test method, Norma Mexicana, 2001, NMX-AA-077-SCFI-2001.

194. Secretaría del Medio Ambiente y Recursos Naturales (b), Water analysis determination of metals by atomic absorption natural, drinking, wastewater and wastewater treated test method, Norma Mexicana, 2001, NMX-AA-051-SCFI-2001.
195. Waypa J.J., Elimelech M., Hering G.J., Arsenic Removal by RO and NF, J. AWWA, 89 (1997) 102-114.
196. Wellisch, E., Marker, L. and Sweeting, O. J., Viscoelastic Properties of Regenerated Cellulose Sheet. J. Appl. Polym. Sci. 5 (1961) 647-654.
197. Wu R.L., Wang X.L., Li F., Li H. Z., Wang Y.Z., Green composite films prepared from cellulose, starch and lignin in room temperature ionic liquid, Bioresour. Technol. 100 (2009) 2569–2574.
198. Wu R.L., Wang X.L., Li F., Li H.Z., Wang Y.Z., Green composites films prepared from cellulose, starch and lignin in room temperature ionic liquid, Bioresour. Technol. 100 (2009) 2569–2574.
199. Yang Yanan, Zhang Huixuan , Wang Peng , Zheng Qingzhu , Li Jun , , The influence of nano-sized TiO₂ fillers on the morphologies and properties of PSF UF membrane, J. Membr. Sci. 288 (2007) 231–238.
200. Zawodzinski T. A. Jr., Gottesfeld S., Shoichet S., Mccarthy T. J., The contact angle between water and the surface of perfluorosulphonic acid membranes journal of applied electrochemistry (1993) 23.
201. Zurale M. M. and. Bhide S. J. “Properties of Filler and Reinforcing Fibers” Mechanics of Composite Materials (1998), 34:463-472.

