



Revista EIA
ISSN: 1794-1237
revista@eia.edu.co
Escuela de Ingeniería de Antioquia
Colombia

Comportamiento de fases de membranas nanoestructuradas basadas en PVA, CS, H₃PO₂ y Nb₂O₅

Zuñiga Rodriguez, Tarwin Duvan; Peña Lara, Diego; Diosa Ataiza, Jesus Evelio

Comportamiento de fases de membranas nanoestructuradas basadas en PVA, CS, H₃PO₂ y Nb₂O₅

Revista EIA, vol. 17, núm. 34, 2020

Escuela de Ingeniería de Antioquia, Colombia

Disponible en: <https://www.redalyc.org/articulo.oa?id=149264860019>

DOI: <https://doi.org/10.24050/reia.v17i34.1368>

Comportamiento de fases de membranas nanoestructuradas basadas en PVA, CS, H₃PO₂ y Nb₂O₅

Phase behavior of nanostructured membranes based on PVA, CS, H₃PO₂, and Nb₂O₅

Tarwin Duvan Zuñiga Rodriguez
tarwin@correounivalle.edu.co
Universidad del Valle, Colombia

Diego Peña Lara diego.pena@correounivalle.edu.co
Universidad del Valle, Colombia

Jesus Evelio Diosa Ataiza jesus.diosa@correounivalle.edu.co
Universidad del Valle, Colombia

Revista EIA, vol. 17, núm. 34, 2020

Escuela de Ingeniería de Antioquia,
Colombia

Recepción: 26 Noviembre 2019
Aprobación: 18 Junio 2020

DOI: <https://doi.org/10.24050/reia.v17i34.1368>

Redalyc: <https://www.redalyc.org/articulo.oa?id=149264860019>

Resumen: Se estudió las propiedades térmicas (equilibrio de fases) de membranas nanoestructuradas basadas en poli(vinil alcohol) (PVA), quitosano (CS), ácido hipofosforoso (H₃PO₂) y micropartículas nanoporosas de óxido de niobio (Nb₂O₅) usando calorimetría de barrido diferencial (DSC) y análisis termo-gravimétrico (TGA). Se prepararon membranas en una combinación PVA-CS 80:20+40%H₃PO₂.+Nb₂O₅ con $x=0.02$ hasta $x=0.10$. Para las medidas de DSC, se observó la transición vítrea de PVA/CS 80:20 en $T_g \sim 26^\circ\text{C}$, para PVA/CS 80:20+40%H₃PO₂ en 95°C y para las dopadas con Nb₂O₅ en 110°C . El punto de fusión de PVA y PVA/CS 80:20 fue alrededor de 210°C , para PVA/CS 80:20+40%H₃PO₂ no se observó claramente, indicando predominio de su fase amorfa. Para las dopadas con Nb₂O₅, la fusión de sus fases cristalinas fue alrededor de 180°C . Por encima de 430°C , todas las membranas se descomponen. Las curvas TGA de todas las membranas mostraron una pérdida continua de peso al aumentar la temperatura hasta 200°C , esta pérdida es atribuible a la evaporación de moléculas de agua absorbidas en la superficie de la membrana o atrapadas dentro de las cadenas de la matriz del polímero. Por encima de 200°C , se observó que las membranas pierden peso más rápidamente, siendo mayor para las membranas sin dopar con Nb₂O₅.

Palabras clave: Membranas nanoestructuradas, PVA, Transición vítrea, TGA.

Abstract: Thermal behavior (phase equilibria) of nanostructured membranes based on poly(vinyl alcohol) (PVA), chitosan (CS), hypophosphorous acid (H₃PO₂), nanoporous micro-particles of niobium oxide (Nb₂O₅) using Differential Scanning Calorimetric (DSC) and Thermogravimetry Analysis (TGA) techniques were studied. Membranes PVA-CS 80:20+40%H₃PO₂.+Nb₂O₅ with between $x=0.02$ and $x=0.10$ were prepared. For the DSC thermograms, the glass transition of PVA/CS 80:20 was observed at $T_g \sim 26^\circ\text{C}$, for PVA/CS 80:20+40%H₃PO₂ at 95°C , and for those doped with Nb₂O₅ at 110°C . The melting point of PVA y PVA/CS 80:20 membranes was around 210°C , for PVA/CS 80:20+40%H₃PO₂ is not clearly observed, indicating the dominance of their amorphous phase. For doped with Nb₂O₅, the melting of their crystalline phases was around 180°C . Above 430°C , all membranes break down. The TGA thermograms for all membranes showed a continuous weight loss as the temperature increased to 200°C , this loss is due to the absorbed water molecules at the membrane's surface or caught inside of the polymer chains. Above 200°C , the membranes loss weight more quickly, being higher for the membranes without doping with Nb₂O₅, is observed.

Keywords: Nanostructured membranes, PVA, Glass transition, TGA.

Introducción

Polímeros electrolíticos basados en una matriz polimérica han sido ampliamente estudiados debido a su importancia en el desarrollo de celdas de combustible Steele y Heinzl. (2001). Dentro de los polímeros que han llamado la atención para desarrollar membranas poliméricas que reúnan buenas propiedades eléctricas, térmicas, estructurales y mecánicas son el polivinil alcohol (PVA) el cual es biodegradable, biocompatible, con buena estabilidad térmica y bajo costo de manufactura Yuan, et al. (2011), el cual al ser dopado por ejemplo con H_3PO_2 muestra conductividades iónicas consideradas altas para los electrolíticos poliméricos Vargas, et al. (1998); González y Vargas. (2011). El quitosano (CS) derivado de la quitina también presenta biocompatibilidad, biodegradabilidad y toxicidad nula Ma, et al. (2014). Estudios realizados por la combinación de estos dos polímeros PVA/CS han demostrado que a distintas concentraciones estos muestran cambios en sus propiedades eléctricas y térmicas Mena. (2014).

Por otro lado, también se han sintetizado compositas a base de membranas poliméricas y micro o nanopartículas (TiO_2 , Al_2O_3 , ZrO_2 , SiO_2) con el propósito de controlar sus propiedades físicas y químicas, encontrándose en algunos casos que la dispersión de estas micro o nanopartículas mejoran la conductividad protónica y las propiedades mecánicas para algunas concentraciones del dispersor Wang, et al. (2008); Ahn, et al. (2003); Casciola, et al. (2005). En este trabajo se prepararon membranas en una combinación PVA/CS 80:20 + 40% H_3PO_2 + x Nb_2O_5 con concentraciones de $x = 0.02$ hasta $x = 0.10$ donde para la caracterización de las muestras se utilizaron las técnicas de calorimetría diferencial de barrido (DSC), termogravimetría (TGA).

1. Métodos experimentales

Se prepararon las muestras a base de poli vinil alcohol (PVA) 98-99% hidrolizado con peso molecular $M_w 31000-5000$ de la compañía SIGMA-ALDRICH, quitosano (CS) clasificación mediana, ácido hipofosforoso (H_3PO_2) y micro partículas nanoporosas de óxido niobio (Nb_2O_5). Se preparó una solución a base de ácido acético a 2% en volumen, luego se definieron las cantidades necesarias para preparar las soluciones al 7.5% en peso de PVA, 2% en peso de CS teniendo en cuenta la solución de ácido acético como solvente y la mezcla de CS y PVA como soluto, se le adicionó un porcentaje de ácido hipofosforoso 0.4 H_3PO_2 el cual mostró una mejor conductividad y concentraciones de óxido de niobio Nb_2O_5 de 2% al 10%. Las concentraciones de los solutos fueron de acuerdo con la ecuación (20%CS + 80%PVA) + 0.4 H_3PO_2 + 10% Nb_2O_5 .

La caracterización térmica se realizó usando un calorímetro diferencial de barrido DSC de TA Instrument modelo Q100 a una tasa de calentamiento de 10 °C/min bajo una atmosfera controlada de N_2 en un rango de temperatura de -75 °C a 350 °C. Las medidas de termogravimetría se llevaron a cabo en una microbalanza de TA

Instrumento modelo TGA 2050 a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min, con flujo de N₂ controlado desde temperatura ambiente hasta 480 °C.

2. Resultados y discusión

Las curvas de cambios térmicos, debidos bien sea a transiciones de fases o reacciones de descomposición, obtenidas a partir del análisis térmico de las membranas y de los polímeros precursores PVA, CS, ácido hipofosfórico y el cerámico Nb₂O₅, mediante la técnica de calorimetría diferencial de barrido se observan en la figura 1a.

Para el CS (línea sólida) se observa un pico alrededor de los 115 °C con una temperatura de arranque de 75 °C y una entalpia de 30.2 J/g atribuible al proceso de deshidratación de la membrana, similar al PVA. Al final del barrido se observa un proceso exotérmico alrededor de 307 °C con una temperatura de arranque de 290 °C y una entalpia de -144.8 J/g atribuible al rompimiento espontáneo de las cadenas poliméricas. Para el Nb₂O₅ (línea a trazo-punteada) no se observan eventos térmicos indicando la presencia de una sola fase en todo el rango de barrido de temperatura.

Para el PVA (línea a trazo), se presenta una pequeña caída en la línea de base alrededor de los 115 °C debido al proceso de deshidratación de la muestra o evaporación del agua absorbida en la superficie de la membrana o atrapadas dentro de las cadenas de la matriz del polímero. Seguidamente, alrededor de 218 °C, se observa un segundo pico endotérmico cuyo punto de arranque es 204 °C con una entalpia de 46.2 J/g y atribuido al punto de fusión del polímero. Al final del barrido se observa un tercer pico endotérmico a los 292 °C cuyo punto de arranque es 285 °C con una entalpia de 522.2 J/g y atribuido a la descomposición del polímero.

Para la combinación de PVA/CS 80:20 (línea punteada), la temperatura vítrea (T_g) se observa alrededor de 26 °C (ver figura 1b), luego se observa una caída en la línea de base hasta los 195 °C debido a la deshidratación de la muestra, seguido de un pico endotérmico alrededor de 207 °C antes del punto de fusión del PVA que ocurre alrededor 218 °C con una temperatura de arranque a los 197 °C y una entalpia de 2.1 J/g. Al final del barrido y por arriba de los 300 °C se observa el inicio del proceso de descomposición de esta combinación polimérica. Nótese que no aparece el pico endotérmico de la descomposición del PVA en la descomposición de este que ocurrió a 292 °C. Este resultado nos permite colegir que los polímeros PVA/CS al combinarse se forma una nueva estructura polimérica.

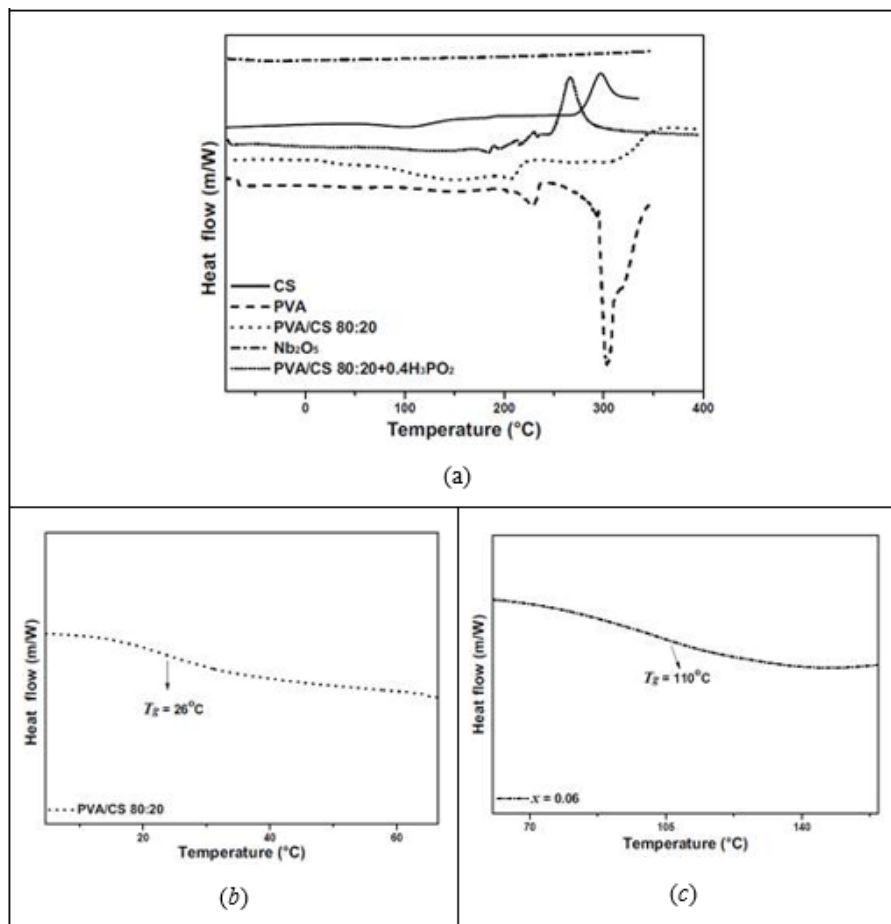


Figura 1

a) Diagramas DSC para el PVA (línea a trazo), CS (línea sólida), PVA/CS 80-20 (línea punteada), Nb₂O₅ (línea a trazo-punteada) y PVA/CS 80:20 + 0.4H₃PO₂ (línea punteada acortada). Temperaturas vítreas (T_g) de los sistemas b) PVA/CS 80-20 y c) PVA/CS 80:20 + 0.4H₃PO₂ + xNb₂O₅ con x = 0.06 (línea a trazo punteada acortada)

Para PVA/CS 80:20 + 0.4H₃PO₂ (línea punteada-acortada), la T_g se observa alrededor de 95 °C, luego se observa una caída en la línea de base hasta los 190 °C debido a la deshidratación de la muestra, seguido de un pico exotérmico en 267 °C con una temperatura de arranque en 253 °C y una entalpía de -156.1 J/g relacionado con el rompimiento de las cadenas del polímero y la descomposición de la membrana.

Los termogramas de la figura 2 corresponden a las membranas de PVA/CS 80:20 + 0.4 H₃P02 + xNb₂O₅ con x = 0.02 hasta x = 0.1. Para todas las concentraciones se observa la T_g alrededor de los 110 °C la cual está por arriba que la de los precursores, ver por ejemplo para x = 0.06 en la figura 1c. Luego se observa un pico alrededor de los 180 °C debido a una anomalía endotérmica con una temperatura de arranque 171 °C y una entalpía de 19.3 J/g el cual corresponde al punto de fusión. Finalmente se observa otro pico exotérmico alrededor de 256 °C con temperatura de arranque de 245 °C y una entalpía de -187.2 J/g debido al rompimiento de las cadenas del polímero y a su descomposición, similar a lo observado para el quitosano.

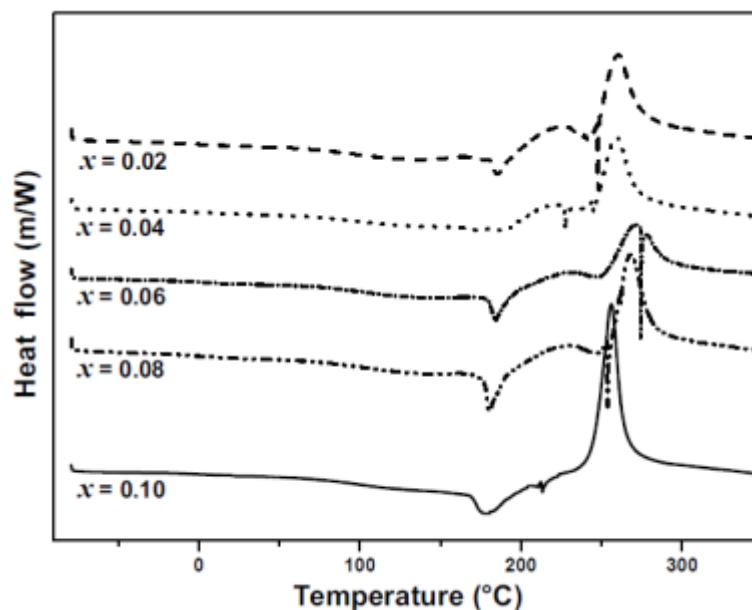


Figura 2.

Diagramas DSC para PVA/CS 80:20 + 0.4H₃PO₂ + xNb₂O₅ con concentraciones $x = 0.02$ (línea a trazo), 0.04 (línea punteada), 0.06 (línea a trazo punteada acortada), 0.08 (línea a trazo doble punteada) y 0.10 (línea continua).

Al comparar las curvas DSC de las membranas con composición PVA/CS 80:20 + 0.4H₃PO₂ + xNb₂O₅ con $x = 0.02$ hasta $x = 0.10$ y las de los precursores (figura 1) se observa que el pico endotérmico de descomposición de PVA ocurre alrededor de 292 °C y no se presentan en ninguna de las combinaciones. Por otro lado, el pico de fusión de la parte cristalina del PVA que ocurre alrededor de 218 °C, si ocurre en todas las combinaciones, pero con una entalpía de transición mucho menor y temperaturas más bajas (alrededor de 180 °C). Sin embargo, el pico exotérmico del CS que ocurre alrededor 307 °C, aparece en las combinaciones alrededor de 250 °C con ligeras variaciones en la entalpía y en la temperatura que dependen de la concentración del óxido de niobio, indicando que hay coordinación entre los polímeros y el Nb₂O₅. También se puede evidenciar que al agregar el Nb₂O₅ el punto de fusión cambia comparado con los precursores y en la membrana dopada con ácido hipofosforoso se observa una disminución de este, por ejemplo para PVA/CS80:20 es de 218 °C y para PVA/CS80:20 + 0.4H₃PO₂ es de 215 °C mientras que para las dopadas con óxido de niobio el punto de fusión de estas disminuye en un rango entre los 171 °C y 183 °C dando lugar a picos endotérmicos los cuales disminuyen al agregar el Nb₂O₅ a los precursores.

La figura 3 muestra los resultados de TGA para todas las muestras. Para el PVA (línea a trazo) se observa una primera pérdida de peso desde 30 °C hasta 229 °C del orden de 6.7% atribuible al proceso de deshidratación de la muestra, inicialmente la evaporación del agua absorbida en la superficie de la membrana y luego al agua atrapada dentro de las cadenas de la matriz del polímero. Finalmente, una pérdida abrupta de peso alrededor

de 229 °C a 285 °C del orden de 64.3% debido a la descomposición de la muestra. Para el CS (línea sólida) se observa una pérdida inicial del peso de 14.4% desde 30 °C hasta aproximadamente 100 °C, atribuible a la evaporación del agua superficial, para permanecer su peso constante hasta aproximadamente 255 °C, donde experimenta una pérdida rápida de peso hasta el 38.2% de su peso inicial a los 332 °C. Para el Nb₂O₅ (línea a trazo punteada), se observa que su peso permanece constante en todo el rango de temperatura, desde 0 °C hasta 350 °C.

Para el PVA/CS 80:20 (línea punteada), se observa un comportamiento diferente a la de sus precursores, indicando un polímero diferente (copolímero) con una salida de agua permanente al aumentar la temperatura hasta aproximadamente 136 °C, donde ha perdido un peso total de 5.7%. Luego se observa otra pérdida más rápida de masa de alrededor de 8.6% desde 136 °C hasta los 254 °C, hasta lograr una pérdida total de masa de 23.0% a los 334.6 °C, que podría deberse a su descomposición.

Para las otras curvas de TGA correspondientes a PVA/CS 80:20 + 40%H₃PO₂ (línea punteada acortada) y PVA/CS 80:20 + 40%H₃PO₂ + x%Nb₂O₅ con concentraciones de x = 0.02 (línea punteada 1), 0.04 (línea punteada 2), 0.06 (línea punteada 3), 0.08 (línea punteada 4) y 0.10 (línea punteada 5), la complejidad de la pérdida de masa es similar. Así, tenemos una pérdida de peso desde 25 °C hasta alrededor de 170 °C del orden de 14% debido al proceso de deshidratación de la membrana, luego se observa otra caída abrupta de peso desde 170 °C hasta alrededor de 270 °C del orden de 26%, seguida de una caída lenta de peso de los 270 °C hasta los 400 °C y finalmente por arriba de 400 °C otra caída abrupta que corresponde a un peso del orden del 30%.

Relacionando los resultados de TGA con los de DSC, observamos correlaciones entre los picos asociados a la descomposición de las diferentes muestras. Para el PVA la descomposición ocurre alrededor de 280 °C lo cual concuerda aproximadamente con el pico de DSC que ocurre alrededor 290 °C. Para el CS se observa una pérdida de masa fuerte alrededor de 300 °C, lo cual coincide con el pico exotérmico del DSC alrededor de esta misma temperatura. Sin embargo, para la combinación de PVA con CS, no aparece la fuerte pérdida de masa del PVA, que concuerda con la ausencia del correspondiente pico endotérmico del PVA en la curva de DSC. Al agregarle el ácido a la combinación de PVA/CS, resulta más compleja la curva de pérdida de masa lo que atribuimos a diferentes etapas de descomposición del polímero (pirolisis). Esta tendencia continúa en las muestras en las que se han dispersado las micropartículas nanoporosas de Nb₂O₅, con ligeras variaciones en la rapidez con la que se pierde masa. Sin embargo, es de notarse que el ácido y el Nb₂O₅ permiten mayores temperaturas de estabilidad de las muestras (valores más altos en la descomposición final de las muestras) comparado con el PVA o el CS.

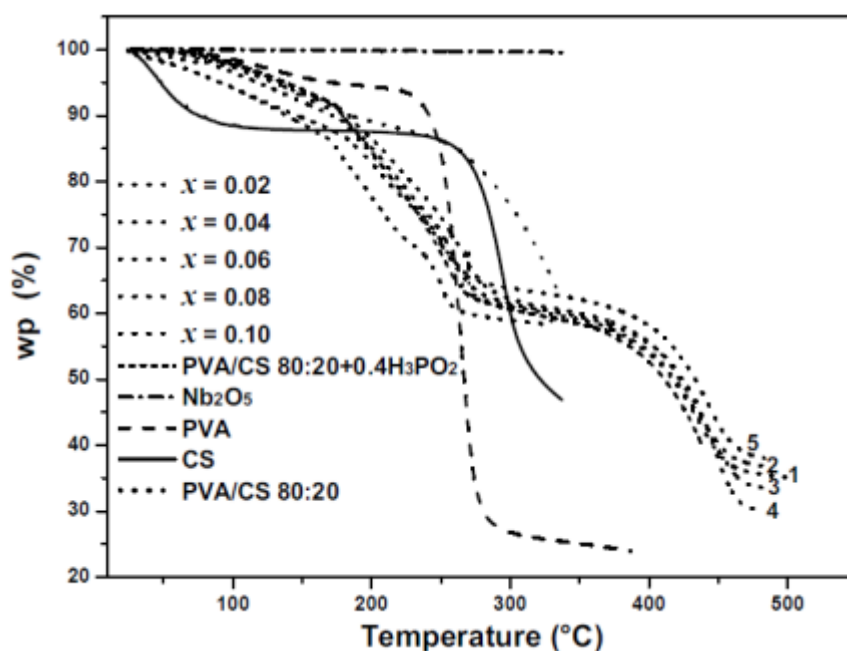


Figura 3

Curvas de termogravimetría (peso porcentual contra temperatura) para: PVA (línea a trazo), CS (línea sólida), CS/PVA 80-20 (línea punteada), Nb₂O₅ (línea a trazo-punteada), PVA/CS 80:20 + 0.4H₃PO₂ (línea punteada acortada) y PVA/CS 80:20 + 0.40H₃PO₂ con concentraciones desde $x = 0.02$ (línea punteada 1), 0.04 (línea punteada 2), 0.06 (línea punteada 3), 0.08 (línea punteada 4) y 0.10 (línea punteada 5).

3. Conclusiones

Al comparar las curvas DSC de las membranas con composición PVA/CS80:20 + 40%H₃PO₂ + x Nb₂O₅ concentraciones $x = 0.02$ hasta $x = 0.10$ con las de los precursores (figuras 1 y 2) se observa que el pico endotérmico de descomposición de PVA que ocurre alrededor de 292.7 °C no se presentan en ninguna de las combinaciones. Por otro lado, el pico de fusión de la parte cristalina del PVA que ocurre alrededor de 218 °C, si ocurre en todas las combinaciones, pero con una entalpía de transición mucho menor y temperaturas más bajas (alrededor de 185 °C). Sin embargo, el pico exotérmico del CS que ocurre alrededor 307 °C, aparece en las combinaciones alrededor de 250 °C con ligeras variaciones en la entalpía y en la temperatura que dependen de la concentración del óxido de niobio, indicando la coordinación química del PVA con el CS para formar un copolímero y entre éstos con el ácido proveedor de protones conductores y las micropartículas nanoporosas de Nb₂O₅ dispersadas.

Relacionando los resultados de TGA con los de DSC, observamos correlaciones entre los picos asociados a la descomposición de las diferentes muestras. Para el PVA la descomposición ocurre alrededor de 280 °C lo cual concuerda aproximadamente con el pico de DSC que ocurre alrededor 290 °C. Para el CS se observa una pérdida de masa fuerte alrededor de 300 °C, lo cual coincide con el pico exotérmico del DSC

alrededor de esta misma temperatura. Sin embargo, para la combinación de PVA con CS, no aparece la fuerte pérdida de masa del PVA, que concuerda con la ausencia del correspondiente pico endotérmico del PVA en la curva de DSC. Al agregarle el ácido a la combinación de PVA: CS, resulta más compleja la curva de pérdida de masa lo que se atribuye a diferentes etapas de descomposición del polímero (pirolisis). Esta tendencia continúa en las muestras en las que se han dispersado las micropartículas nanoporosas de Nb₂O₅, con ligeras variaciones en la rapidez con la que se pierde masa. Es de notarse que el ácido y el Nb₂O₅ permiten mayores temperaturas de estabilidad de las muestras (valores más altos en la descomposición final de las muestras) comparado con el PVA o el CS.

Referencias

- Ahn, J.; Wang, G.X.; Liu, H.; Dou, S. (2003). Nanoparticle-dispersed PEO polymer electrolytes for Li batteries. *Journal of Power Sources*, 119–121, pp. 422–426. doi: 10.1016/S0378-7753(03)00264-7.
- Casciola, M.; Alberti, G.; Ciarletta, A.; Cruccolini, A.; Piaggio, P.; Picaa, M. (2005). Nanocomposite membranes made of zirconium phosphate sulfophenylphosphonate dispersed in polyvinylidene fluoride: Preparation and proton conductivity. *Solid State Ionics*, 176(39), pp. 2985–2989. doi: 10.1016/j.ssi.2005.09.036
- González, Y.F.; Vargas, R.A. (2011). Estudio de las propiedades termodinámicas y eléctricas de materiales compuestos poliméricos basados en el poli(vinil alcohol) (PVA) + H₃PO₄ + TiO₂. *Revista Iberoamericana de Polímeros*, 12(2), pp. 64–75.
- Ma, B.; Qin, A.; Li, X.; Zhao, X.; He, C. (2014). Structure and properties of chitin whisker reinforced chitosan membranes. *International Journal of Biological Macromolecules*, 64, pp. 341–346. doi: 10.1016/j.ijbiomac.2013.12.015.
- Mena, D.F. (2014). Caracterización de fases conductoras iónicas en membranas basadas con quitosano y polivinil alcohol. Trabajo de grado, Universidad del Valle.
- Steele, B.C.H.; Heinzel, A. (2001). Materials for fuel-cell technologies. *Nature*, 414, pp. 345–352. doi: 10.1038/35104620.
- Vargas, R.A.; Garcia, A.; Vargas, M.A. (1998). Phase behavior of complexes of PVA and acid salts. *Electrochimica Acta*, 43(10-11), pp. 1271–1274. doi: 10.1016/S0013-4686(97)10029-9.
- Wang, X.L.; Fan, L.Z.; Xu, Z.H.; Lin, Y.H.; Nan, C.W. (2008). Temperature dependent ionic transport properties in composite solid polymer electrolytes. *Solid State Ionics*, 179(27), pp. 1310–1313. doi: 10.1016/j.ssi.2008.01.045.
- Yuan, H.K.; Ren, J.; Ma, X.H.; Xu, Z.L. (2011). Dehydration of ethyl acetate aqueous solutions by pervaporation using PVA/PAN hollow fiber composite membrane. *Desalination*, 280(1-3), pp. 252–258. doi: 10.1016/j.desal.2011.07.002.