

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE BAJA CALIFORNIA

Facultad de Ciencias Químicas e Ingeniería



Programa de Maestría y Doctorado en Ciencias e Ingeniería

**“Concentración de alcohol a partir de mezclas agua/alcohol mediante
membranas poliméricas”**

T E S I S:

Que para obtener el grado de:

MAESTRO EN CIENCIAS

Presenta:

I.Q. Eduardo Saucedo Castillo

Universidad Autónoma de Baja California
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS E INGENIERÍA
COORDINACIÓN DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN

FOLIO No. 106
Tijuana, B. C., a 18 de octubre de 2013

C. Eduardo Saucedo Castillo
Pasante de: Maestro en Ciencias
Presente

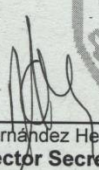
El tema de trabajo y/o tesis para su examen profesional, en la
Opción TESIS

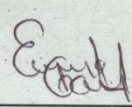
Es propuesto, por el C. Dr. José Heriberto Espinoza Gómez.

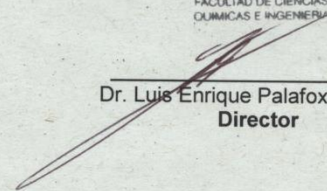
Quienes serán los responsables de la calidad de trabajo que usted presente,
referido al tema "Concentración de alcohol a partir de mezclas agua/alcohol
mediante membranas poliméricas".

El cual deberá usted desarrollar, de acuerdo con el siguiente orden:

- I.- Introducción
- II.- Antecedentes
- III.- Metodología
- IV.- Resultados y discusión
- V.- Conclusiones
- VI.- Referencias
- VII.- Apéndices


Q. Noemí Hernández Hernández
Sub-Director Secretario


Dr. José Heriberto Espinoza Gómez
Director de Tesis


Dr. Luis Enrique Palafox Maestre
Director

ÍNDICE DE CONTENIDO

Hoja de aprobación	ii
Índice de contenido	iii
Índice de figuras	vi
Índice de tablas	vii
Acrónimos	viii
Dedicatoria	ix
Agradecimientos	x
Reconocimientos institucionales	xi
Resumen	xii
Abstract	xiv
1. INTRODUCCIÓN	1
1.1 Objetivo general	4
1.2 Objetivos específicos	4
1.3 Metas	4
1.4 Hipótesis	4
2. ANTECEDENTES	5
2.1 Generalidades sobre el desarrollo de membranas	5
2.2 Métodos para la caracterización de membranas	6
2.3 Recuperación de disolventes orgánicos a partir de mezclas acuosas, empleando membranas	7
2.4 La importancia del etanol como solvente puro	7
2.5 Métodos aplicados actualmente para la purificación de etanol	8
2.6 Membranas usadas para la purificación de etanol	9

ÍNDICE DE CONTENIDO CONTINUA

2.6.1	Membranas cerámicas	10
2.6.2	Membranas híbridas	15
2.6.3	Membranas poliméricas	21
3.	METODOLOGÍA	27
3.1	Selección de polímeros	27
3.2	Preparación de las soluciones poliméricas de colado	27
3.2.1	Membranas de la serie MB	29
3.2.2	Membranas de la serie MC	29
3.3	Preparación de las membranas	30
3.4	Caracterización de las membranas	33
3.4.1	Infrarrojo por transformadas de Fourier (FTIR)	34
3.4.2	Microscopia de fuerza atómica (AFM)	34
3.4.3	Microscopia electrónica de barrido (SEM)	36
3.4.4	Porcentaje de absorción	36
3.4.5	Porcentaje de hinchamiento	37
3.5	Remoción de agua a partir de mezclas agua/etanol	37
3.5.1	Determinación de porcentaje de alcohol	37
3.5.2	Condiciones ideales de filtración	39
3.5.2.1	Presión	39
3.5.2.2	Temperatura	40
3.5.2.3	Concentración	40
4.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	41

ÍNDICE DE CONTENIDO CONTINUA

4.1	Caracterización	41
4.1.1	Membranas tipo MB	41
4.1.1.1	Espesores	41
4.1.1.2	Porcentaje de hinchamiento	43
4.1.1.3	Flujo	44
4.1.1.4	Infrarrojo por transformadas de Fourier (FTIR)	45
4.1.1.5	Microscopia de fuerza atómica (AFM)	47
4.1.1.6	Microscopia electrónica de barrido (SEM)	51
4.1.1.7	Porcentaje de absorción	53
4.1.2	Membranas tipo MC	54
4.1.2.1	Espesores	54
4.1.2.2	Porcentaje de hinchamiento	55
4.1.2.3	Porcentaje de absorción	56
4.2	Proceso de filtración de la mezcla agua/etanol	56
5.	CONCLUSIONES	58
6.	REFERENCIAS	59
7.	APENDICE	68

ÍNDICE DE FIGURAS

Figuras		Página
3.1	Unidad repetitiva de PAA-co-AANa.	28
3.2	Unidad repetitiva de PAA.	28
3.3	Unidad repetitiva de PVA.	28
3.4	Marco de acrílico de 2200 micrómetros.	32
3.5	Equipo de FTIR de marca Spectrum one.	34
3.6	Equipo de AFM de marca XE-BIOS Park Systems.	35
3.7	Microscopio electrónico de barrido JEOL JSM-5300.	36
3.8	Celda utilizada para filtración de etanol.	38
3.9	Curva de calibración utilizada para las mediciones de concentración del etanol filtrado.	39
4.1	Espectro por IR de membranas de la serie MB sin soporte y de composición por la unidad repetitiva de PAA-co-AANA y PAA.	45
4.2	Topografía de la membrana MB1	47
4.3	Topografía de la membrana MB2	48
4.4	Topografía de la membrana MB3	48
4.5	Topografía de la membrana MB4	49
4.6	Topografía de la membrana MB5	49
4.7	Topografía de la membrana MB6	50
4.8	Topografía de la membrana MB8	50
4.9	Sección transversal de la membrana MB1	51
4.10	Sección transversal de la membrana MB2	52
4.11	Sección transversal de la membrana MB3	52

ÍNDICE DE TABLAS

Tablas	Página
1.1 Clasificación general de las membranas	3
2.1 Contribuciones a la industria de las membranas desde 1855 a 1935.	6
2.2 Polímeros más utilizados para la separación agua/etanol utilizando el método de la pervaporación.	9
3.1 Concentración de las soluciones colado en relación porcentual % Peso para membranas tipo MB.	30
3.2 Concentración de las soluciones colado en relación porcentual % Peso para membranas tipo MC.	31
4.1 Solubilidad de los polímeros en agua, etanol y etanol/agua.	41
4.2 Espesores en micrómetros de las membranas tipo MB.	42
4.3 Hinchamiento en % de las membranas tipo MB.	43
4.4 Flujo a través de las membranas de la serie MB-CP a 25 °C y 20 psi.	45
4.5 Señales por IR correspondientes a las membranas de la serie MB sin soporte, conformadas por la unidad repetitiva de PAA-co-AANA y PAA.	46
4.6 Porcentajes de absorción para membranas tipo MB.	53
4.7 Espesores en micrómetros de las membranas tipo MC.	54
4.8 Hinchamiento en % de las membranas tipo MC.	55
4.9 Porcentajes de absorción para membranas tipo MC.	56
4.10 Índice de refracción y porcentaje de pureza del proceso de filtración de la mezcla agua/etanol utilizando membranas de tipo MB a 20 psi y 25 °C.	57

ACRÓNIMOS

%	Por ciento
-A	Acrílico
ABTH	4-aminobencenotiol
AETH	2-aminoetanotiol
AFM	Microscopia de fuerza atómica
APTEOS	Aminopropiltriethoxisilano
CA	Acetato de celulosa
CNyN	Centro de Nanociencias y Nanotecnología
-CP	Caja Petri
CS	Quitano
EG	Etilenglicol
FTIR	Espectroscopia de infrarroja con transformadas de Fourier
GA	Glutaraldehído
GPTMS	Glicoxipropil-metildietoxisilano
HEC	Hidroxietilcelulosa
IR	Infrarrojo
MB	Membrana que contiene la mezcla de polímeros PAACO con PAA
MC	Membrana que contiene la mezcla de polímeros PAACO con PVA
MTBE	Éter metil terbutílico
NaAlg	Alginato de sodio
n_f	Índice de refracción final
n_i	Índice de refracción inicial
°C	Grado Celsius
-P	Policarbonato

PAA	Poliacrilamida
PAA-co-AANa	Poli (acrilamida-co-acido acrílico) de sodio
PAN	Poliacrilonitrilo
PES	Poliestersulfona
P _f	Peso final
P _i	Peso inicial
Psi	Libra por pulgada cuadrada
PS	Polisulfona
PV	Pervaporación
PVA	Alcohol polivinílico
PVP	Polivinil pirrolidona
q-PVA	Alcohol polivinilico cuaternario
REF. WEB	Referencia por internet
SEM	Microscopia electrónica de barrido
-SS	Sin Soporte
-T	Teflón
TEOS	Tetraetoxisilano
TMC	Tricloruro de mesoilo
UNAM	Universidad Nacional Autónoma de México

DEDICATORIAS

A Mi Ángel Guardián: Salvador Saucedo González

Do not stand at my grave and weep.
I am not there; I do not sleep.

I am a thousand winds that blow.
I am the diamond glints on snow.
I am the sun on ripened grain.
I am the gentle autumn rain.

When you awaken in the morning's hush
I am the swift uplifting rush
of quiet birds in circled flight.
I am the soft stars that shine at night.

Do not stand at my grave and cry.
I am not there; I did not die.

A mis Madres:

Socorro Castillo Ponce

Refugio Castillo Ponce

Al Amor de Mi Vida

A mis Hermanos: Armando y Salvador Saucedo Castillo

A mis Hermanas del Corazón

Y a mí querido sobrino: Damián Armando Saucedo Meza

AGRADECIMIENTOS

Agradezco a todo el cuerpo educativo del programa de Maestría y Doctorado en Ciencias e Ingeniería de la Universidad Autónoma de Baja California (MyDCI-UABC). En especial a mi tutor el Dr. José Heriberto Espinoza Gómez, por su apoyo y su persistente guía a lo largo de mis carreras de Licenciatura y Maestría.

A los miembros del comité de evaluación y tesis, también les brindo un sincero agradecimiento, los Dres. Juan Manuel Quintana Melgoza, Eduardo Rogel Hernández, José Ernesto Vélez López por sus comentarios y aportaciones en el desarrollo de este proyecto.

A los Dres. Juan Cruz Reyes y Mario del Valle Granados por la amable ayuda brindada, tanto a nivel académico como al acceso del equipo de FTIR dentro de las instalaciones de UABC.

Al M.C. David Domínguez y al Ing. Israel Gradilla del Centro de Nanociencias y Nanotecnología UNAM Ensenada por la realización de los análisis de microscopias de fuerza atómica y electrónica de barrido respectivamente.

RECONOCIMIENTOS INSTITUCIONALES

Conacyt

Universidad Autónoma de Baja California Campus Tijuana

Facultad de Ciencias Químicas e Ingeniería

Programa de Maestría y Doctorado en Ciencias e Ingeniería

Centro de Nanociencias y Nanotecnología CNyN-UNAM, Campus Ensenada

RESUMEN de la Tesis de Eduardo Saucedo Castillo, presentada como requisito parcial para la obtención del grado de MAESTRO EN CIENCIAS. Tijuana, Baja California, México. Septiembre 2011.

CONCENTRACIÓN DE ALCOHOL A PARTIR DE MEZCLAS AGUA/ALCOHOL
MEDIANTE MEMBRANAS POLIMÉRICAS

Resumen aprobado por:

Dr. José Heriberto Espinoza Gómez

Director de tesis

RESUMEN

Para medir la concentración de etanol, se sintetizaron dos tipos de membranas: poli (acrilamida-co-ácido acrílico) de sodio con poliacrilamida (tipo MB) y poli (acrilamida-co-ácido acrílico) de sodio con poli (alcohol vinílico) (tipo MC) con un 70 % de solución de etanol / agua usando un método de filtración. Su espesor y el porcentaje de absorción fueron medidos. Las membranas se caracterizaron utilizando FTIR, AFM y SEM. Las membranas fueron sintetizadas a temperatura ambiente, por proceso de inversión de fase, sin soporte, ni grosor predefinido. Los mejores resultados en cuanto al proceso de filtración y el flujo de permeado fueron los que arrojaron la serie MB, en específico la membrana MB5SS. Los resultados experimentales muestran que las

membranas equimolares de la serie MB, tiene mejor resistencia mecánica y la serie MC tiene el mejor grado de separación. Las membranas MC fueron entrecruzadas como un intento para brindarle resistencia mecánica, no mostraron mejoras. Para el proceso de filtración, se utilizó un módulo de célula milipore y un gas de presurización, a 25 psi como fuerza impulsora. Usando membranas de la serie MB, la concentración final de etanol después del proceso de filtración fue del 99 %.

Palabras clave: mezcla alcohol/agua, recuperación de alcohol, membranas de ultrafiltración.

ABSTRACT of the thesis, presented by Eduardo Saucedo Castillo, in order to obtain the MASTER of SCIENCES DEGREE. Tijuana, Baja California, México. August 2011.

ALCOHOL CONCENTRATION FROM WATER/ALCOHOL BLEND USING
POLIMERIC MEMBRANES

Approved by:

Dr. José Heriberto Espinoza Gómez

Thesis Advisor

ABSTRACT

For the concentration of ethanol two types of membranes were synthesized: poly (acrilamide-co-acrylic acid) partial sodium salt with polyacrilamide (Type MB) and poly (acrilamide-co-acrylic acid) partial sodium salt with poly (vinyl alcohol) (Type MC) in a 70 % ethanol/water mixture using a filtration method. Their thickness and absorption percentage were measured. Membranes were characterized using FTIR, *AFM and SEM*. Membranes were synthesized at room temperature, by phase inversion process. The best polymer combination was MB for flux and filtration results. Experimental results show that the equimolar membranes type MB5SS has better mechanical strength and separation than type MC. The MC membranes were crosslinked as an attempt to make them better. For the

filtration process a Milipore cell module was used, a pressurizing gas was used at 25 psi as a driving force. The results of ethanol concentration after the filtration process approached almost 99 % using membranes type MB.

Keywords: water/alcohol blend, alcohol recuperation, ultrafiltration membranes.

1. INTRODUCCIÓN

La demanda actual de los sistemas de ahorro de energía para los procesos de separación, ha aumentado con rapidez en los últimos años, entre ellos la tecnología de membranas. Los procesos de separación que emplean membranas poliméricas, se utilizan en las industrias del área química, biológica, farmacéutica, industria alimenticia y medio ambiente. Aunque no existe una definición formal, se considera que una membrana polimérica es una barrera semipermeable y selectiva que separa dos fases que están en contacto [REF. WEB 1].

El uso de membranas poliméricas en los procesos de separación representa un ahorro considerable de energía, ya que no requieren de un alto consumo energético como en otros procesos. Una membrana convencional está compuesta por dos secciones: la primera es una película polimérica delgada, en la cual se lleva a cabo el fenómeno de selectividad, dando lugar al transporte preferencial de una de las especies. La segunda es el material sintético de soporte, este le ayuda a la membrana a evitar el rompimiento o alteración física y le brinda mayor estabilidad mecánica. Una membrana puede ser sólida o líquida, isotrópica o anisotrópica en su estructura. Una membrana puede ser de una fracción de micrómetro o varios milímetros de grosor. Su resistividad eléctrica puede variar de millones de ohm-cm a una fracción de ohm-cm. [REF. WEB 2]

En teoría cualquier polímero puede ser empleado para la síntesis de membranas poliméricas; debido a los problemas de solubilidad, estabilidad física o química, no todos los polímeros pueden ser utilizados en la fabricación de membranas. Los polímeros provienen en su mayoría del petróleo, un 4 % de la producción anual es convertido en plástico. Existen distintos tipos de polímeros con propiedades específicas [REF. WEB 1].

Las membranas pueden clasificarse de diversas formas, por ejemplo las membranas de microfiltración, son especiales para bacterias y partículas suspendidas; las de ultrafiltración para virus y pigmentos; las de nanofiltración para iones metálicos y pesticidas; y las de osmosis inversa para soluciones simples. En la Tabla 1.1 se muestra una clasificación general de las membranas [REF. WEB 3].

La permeabilidad es uno de los parámetros más importantes al momento de elegir una membrana, la cual es una medida de velocidad a la que se transporta un componente dado, a través de la membrana bajo determinadas condiciones óptimas de concentración, temperatura, presión y/o de campo eléctrico. La permeabilidad es determinada por la estructura y tamaño de poro de la membrana, así como por la naturaleza química y la carga eléctrica del material empleado en la elaboración de la membrana. [REF. WEB 4]

Las aplicaciones de los procesos de membranas se clasifican en tres áreas importantes. La primera área incluye las aplicaciones donde las membranas son técnicamente factibles, pero hay otros procesos donde las membranas deben competir en la base de la economía global. Este, por ejemplo, es el caso de la desalinización de agua marítima, el tratamiento de corrientes de agua residual. En la segunda área, se incluyen las membranas que ofrecen una ventaja técnica y comercial. Es el caso de la desalinización de agua salobre y la producción de agua ultra pura. Finalmente, la tercera área incluye aplicaciones donde no hay alternativas razonables diferentes a los procesos por membrana. Esto ocurre en ciertos sistemas de producción de fármacos o de órganos artificiales. Actualmente, la industria basada en membranas está creciendo 7 % por año; la demanda de nuevas membranas con mejores propiedades térmicas, químicas, mecánicas o alto grado de selectividad y eficiencia energética, da como resultado mayor popularidad en los procesos por membranas. [REF. WEB 5]

Tabla 1.1. Clasificación general de las membranas

Parámetro	Tipo
Estructura	Sintéticas Asimétricas
Naturaleza	Integrales Compuestas de capa fina
Forma	Planas Tubulares Fibra hueca
Composición química	Orgánicas Inorgánicas
Carga superficial	Neutras Catiónicas Aniónicas
Morfología de la superficie	Lisas Rugosas

Los sistemas nuevos de membranas presentan una gran ventaja sobre los sistemas de separación comunes, el ahorro energético. Existen sistemas que ahorran desde un 20 % de energía, para procesos con cambios de fase. En otros tipos de sistemas de membranas que no presentan un cambio en su fase, puede existir hasta un 50 % de ahorro energético. También existen sistemas por membranas capaces de remover hasta un 99 % de sólidos, cuando otros procesos solo llegan al 95 %. [REF. WEB 7, REF. WEB 8]

Con base para de proveer un sistema de concentración de alcohol a partir de mezclas de alcohol/agua, con ventajas técnicas y comerciales, se plantean en los siguientes objetivos:

1.1. Objetivo general

1.1.1. Síntesis y caracterización de membranas poliméricas capaces de concentrar alcohol a partir de una mezcla alcohol/agua.

1.2. Objetivos específicos

1.2.1. Determinar la estructura polimérica óptima para la concentración de alcohol

1.2.2. Determinar las condiciones de operación óptimas que brinden el mejor rendimiento de la membrana.

1.2.3. Caracterización de las membranas obtenidas.

1.3. Metas

1.3.1. Demostrar que las membranas sintetizadas, bajo ciertos parámetros, reducen la presencia de agua en la mezcla etanol/agua.

1.3.2. Demostrar que las membranas se ven mayormente favorecidas que los procesos ya existentes.

1.3.3. Obtener el grado de Maestro en Ciencias.

1.3.4. Redactar un artículo, relacionado con el trabajo de tesis.

1.4. Hipótesis

1.4.1. Es posible que las membranas que se van a sintetizar, cuando operan bajo ciertos niveles de presión, temperatura y composición, pueden llevar a una concentración de alcohol mayor a la del porcentaje donde ocurre el azeótropo de la mezcla agua/etanol.

2. ANTECEDENTES

2.1 Generalidades sobre el desarrollo de membranas.

El primer estudio sobre el fenómeno de las membranas se realizó en 1748 por Jean-Antoine Nollet. Él descubrió accidentalmente que al emplear una vejiga de cerdo como medio de separación entre una mezcla de agua-etanol y agua pura, el agua pura pasa selectivamente a través de la vejiga. Nollet fue el primero en darse cuenta de la relación entre las membranas semipermeables, presión osmótica y flujo volumétrico. [Baker, 2007]

En 1855, Thomas Fick, elaboró una membrana disolviendo nitrato de celulosa en alcohol/éter, esta solución la utilizó como recubrimiento en un dedal cerámico, esto le permitió dializar fluidos biológicos.

En 1861 Thomas Graham, un fisicoquímico escocés, descubrió que las sustancias como sal y azúcar pasan a través de la superficie de un pergamino. [Baker, 2007]

Bechhold (1908), desarrolló el primer método para sintetizar membranas con un tamaño de poro controlado, para lo cual impregnó un papel filtro con una solución de nitrocelulosa en ácido acético glacial. Estas membranas fueron preparadas y reproducidas con distintos niveles de permeado, variando las concentraciones de las soluciones. El control sobre la permeabilidad de la membrana se logró disolviendo nitrocelulosa seca en varias mezclas de alcohol-agua [Jacangelo, et al., 1989; Tingul, et al., 1984; Baker, 2007]

La producción a gran escala de las membranas comenzó en los años 50's, con el desarrollo de las membranas de electrodialisis para la separación de agua salada. En la Tabla 2.1 se señala el desarrollo de las membranas. [Baker, 2007]

Tabla 2.1. Contribuciones a la industria de las membranas en la historia de 1855 a 1935.

Desarrollo	Contribución	Año
Leyes de difusión	Thomas Fick	1855
Diálisis	Thomas Graham	1861
Mecanismo de transporte para solución-difusión	Thomas Graham	1866
Presión osmótica	Van't Hoff	1887
Efectos de afinidad en ultrafiltración	Bechold	1906
Distribución de iones	Donnan	1911
Pervaporación	Kober	1916
Potencial de las membranas	Teorell, Meyers and Sievers	1935

2.2 Métodos para la caracterización de membranas

Las características generales de una membrana dependen de su estructura química, grado de asimetría, red cristalina, y morfología; estas propiedades pueden ser modificadas por las condiciones de almacenamiento y utilización.

Existen numerosos tipos de caracterizaciones aplicadas a las membranas, las más utilizadas han sido: la microscopia electrónica de barrido (SEM) y la microscopia de fuerza atómica (AFM), ya que estas proveen una imagen detallada de la membrana. SEM proporciona la forma general y detallada de la superficie y la sección transversal de la membrana, mientras que AFM permite obtener una imagen poro por poro, ya que utiliza una punta de tamaño atómico que va describiendo cada área particular de la membrana [Hagging, 1982].

2.3 Recuperación de disolventes orgánicos a partir de mezclas acuosas, empleando membranas.

Las membranas orgánicas son usadas para diversos procesos de separación, por ejemplo para la concentración de compuestos orgánicos en solución acuosa. Song y colaboradores en 1977, emplearon una membrana tubular de acetato de celulosa para recuperar isopropanol de una mezcla de isopropanol/agua, utilizando preevaporación, además se pudo recuperar el soporte cerámico.

Los polímeros orgánicos empleados en la preparación de membranas usadas para la concentración de compuestos orgánicos (de acuerdo a las publicaciones investigadas) son: alcohol polivinílico (PVA), acetato de celulosa (AC), poli vinil pirrolidona (PVP) y poli acrilonitrilo (PAN). La solución de colado de cada uno de estos polímeros, preparadas en distintas condiciones y concentraciones; de ellas dependen ciertas características y propiedades de las membranas. Por ejemplo, el tamaño de poro es afectado por el tiempo y temperatura aplicada al momento del secado.

2.4. La importancia del etanol como solvente puro

El etanol es un alcohol, líquido, incoloro y volátil con una presión de vapor de 59 mm de Hg a 20°C. Es producido por fermentación para bebidas alcohólicas. Una de las más grandes aplicaciones radica en la área médica, ya que ayuda a la eliminación de bacterias y virus. En la área industrial funciona tanto como reactivo y como disolvente, ya que es utilizado en un gran número de procesos químicos como por ejemplo, la producción de acetato de etilo, el cual es un disolvente para pinturas y pegamento. En la área energética es utilizado para producir un biocombustible llamado bioetanol. Se usa el bioetanol, ya que a diferencia de la gasolina, este no contiene azufre y ayuda a reducir el efecto invernadero en

la capa de ozono. En varias partes del mundo se utiliza el bioetanol como combustible alternativo a la gasolina, tal es el caso en Brasil. [REF. WEB 6]

2.5. Métodos aplicados actualmente para la purificación de etanol

Uno de los métodos más antiguos para la obtención de etanol de manera pura, es la destilación simple, pero dicha pureza llega hasta el 96 % debido a la formación de un azeótropo, otra opción es en base a una destilación azeotrópica, donde ocurre una mezcla con otro componente que funciona como agente o reactivo, que ayuda a concentrar el etanol. Después de la destilación de etanol, este puede ser purificado aún más por secado utilizando óxido de calcio; cuando el óxido de calcio está en contacto con la mezcla etanol/agua, se mezcla con el agua y se forma un sólido, el cual es más sencillo de remover. Otra manera de llevar a cabo la separación que se busca, es utilizando malla molecular, de forma que absorbe selectivamente el agua de la solución de etanol. [Baker, 2010]

Es posible eliminar la formación del azeótropo reduciendo la presión a menos de 9.3 kPa, y destilar el etanol a 78 °C, sin problemas ocasionados por la presencia del azeótropo. Este proceso no es económico y no se aplica en ninguno de los procesos químicos actuales. Una de las alternativas más importantes a la destilación, es el uso de membranas orgánicas e inorgánicas. [Baker, 2010]

Actualmente, existen muchos tipos de procesos de separación por membranas, como la ultra- y microfiltración, osmosis inversa, diálisis, electrodiálisis, separación de gases, destilación y pervaporación. Cada uno de estos procesos utiliza tipos específicos de membranas, fuerza motriz aplicada y modo de separación. Los procesos de filtración por membranas más comunes, son los que utilizan presión como fuerza impulsora. La

tecnología de filtración por membrana por flujo cruzado está ganando gran aceptación debido a sus bajos costos de producción. [Baker, 2010]

Uno de los procesos con gran popularidad entre los investigadores, es el de la pervaporación, el cual consiste en una membrana que está en contacto con una solución líquida por un lado, mientras que del otro lado de la membrana, el permeado es removido como vapor, el transporte a través de la membrana se lleva a cabo por una diferencia de presión de vapor entre la solución de alimentación y el vapor de permeado. Esta diferencia de presión se mantiene aplicando vacío en el lado del permeado. [Baker, 2010]

2.6. Membranas usadas para la purificación de etanol

El alcohol polivinílico (PVA) es el polímero más utilizado para la fabricación de membranas, usadas para la separación de mezclas agua-compuestos orgánicos, ya que presenta gran hidrofiliidad y resistencia química. Las membranas de PVA tienen gran permselectividad y relativamente baja permeabilidad. Las características de una membrana pueden ser modificadas al momento de su preparación. [Sairam, et al., 2006]

Tabla 2.2. Polímeros más utilizados para la separación agua/etanol utilizando el método de la pervaporación.

Polímero	%Agua en la Alimentación	Factor de Separación	Flujo g/m ² h
Celulosa	50	5.0	2060
Acetato de celulosa	4	5.9	200
Poli vinyl pirrolidona	4	2.9	2200
Poliacrilonitrilo	4	3.2	2200
Poliestireno	4	101	5
Quitosano	4	2208	4
Quitosano/Glutaraldehido	4	202	7

Las mejores membranas para la separación de etanol acuoso por método de pervaporación son: nafion-H*, celulosa-SO₃, poli(fluoruro de vinilo), poliacrilonitrilo cuaternario, quitosano y PVA con glutaraldehído. La membrana con mejor flujo y factor de separación es Nafion-H. Una membrana balanceada es la de PEI/PAA con un flujo de 4050 g/m²h, y un factor de separación de 1075. A continuación se presenta la Tabla 2.2 que muestra los polímeros más utilizados para la separación agua/etanol por el método de pervaporación. [Baker, 2007]

2.6.1. Membranas Cerámicas

Las membranas poliméricas de pervaporación han sido estudiadas y utilizadas ampliamente para la separación de solventes y la separación de reactivos. Las membranas poliméricas carecen de estabilidad mecánica y química, lo cual es necesario para este tipo de proceso de separación. Las membranas inorgánicas o cerámicas cuentan con dichos requerimientos.

Las membranas de zeolita han llamado mucho la atención, ya que poseen propiedades únicas como la alta cristalinidad en su estructura, poros de tamaño molecular, estabilidad térmica y resistencia a distintos medios, la impurificación y el ataque microbiano. Las membranas que contienen un grado alto de silicio y alúmina, modernita y zeolita NaA, NaX y NaY, son los más populares ya que están sujetos a varias investigaciones, estos presentan una capacidad alta en la deshidratación de mezclas líquidas orgánicas. [Titus, et al., 2006]

La clave para la preparación de membranas de pervaporación de manera efectiva, es que la membrana tenga alta permeabilidad, buena selectividad y resistencia mecánica. Para la separación de mezclas de compuestos orgánicos-agua, se han llevado a cabo muchas

investigaciones, una de ellas nos lleva a que el quitosano (CS) cumple con las características mencionadas para realizar dicho proceso. El quitosano tiene una gran afinidad con el agua, buenas propiedades de formación, una alta estabilidad química y resistencia mecánica. [Chen, et al., 2009]

Los estudios de membranas con Zeolita han sido de Zeolita tipo A, FAU, ZSM-5 y silicalita, modernita y tipo NaA. El incorporar zeolitas de menor tamaño molecular provoca una mejora en la pervaporación (PV). Al incrementar el aluminio (Al), su hidrofiliidad incrementa, pero su resistencia al medio ácido es menor y descompone al aluminio de la zeolita. [Patil, et al., 2007]

La Zeolita ha sido usada convencionalmente como catalizador, intercambiadores iónicos y adsorbentes. Debido a su naturaleza inorgánica, las zeolitas poseen resistencia a una gran variedad de solventes y estabilidad a altas temperaturas. Las zeolitas pueden ser utilizadas en varias aplicaciones farmacéuticas.

La separación por pervaporación de Zeolita tipo NaA comercialmente disponible, nos da como resultado un flujo total para la separación de etanol/agua de $2 \text{ kg/m}^2\text{h}$ a 60°C . Por este método se apreció una alta selectividad al agua. [Shah, et al., 2000]

Las membranas de Zeolita NaA y Tipo-T se sometieron a procesos de pervaporación y permeado de vapor, para la separación de distintas mezclas orgánicas (etanol, metanol e isopropanol con agua). Las membranas de Zeolita tipo NaA mostraron mejores resultados para la separación de metanol y agua. La membrana de Zeolita tipo-T mostró muy buenos resultados para las otras mezclas orgánicas con agua. [Kondo, et al., 2010]

Membranas de Zeolita tipo T fueron aplicadas para la esterificación de ácido láctico con etanol. El proceso da como resultado una completa conversión al cabo de poco tiempo

de reacción al remover agua de la mezcla reactiva. Zeolita tipo T funcionó por mucho tiempo establemente. La mezcla líquida final consistió en su mayoría de lactato etílico y etanol con poco éster de ácidos poli lácticos. [Tanaka, et al., 2009]

La Zeolita tipo A fue descrita en base a un proceso de pervaporación para la deshidratación de etanol/agua. Las membranas de Zeolita son alternativas atractivas para la separación de mezclas, en las cuales sus componentes muestran distintos grados de absorción y tamaño, pero difíciles de hacer usando membranas poliméricas o alguna técnica convencional de separación. El desempeño de las membranas tipo NaA depende fuertemente de la composición inicial de la mezcla etanol/agua, temperatura y presión de vapor del permeado. [Titus, et al., 2006]

En otro estudio de Zeolita tipo A (comercialmente disponible) para la deshidratación de compuestos orgánicos se obtuvo como resultado un flujo de permeado de 10 kg/m²h bar, con un factor de separación de 2000 para metanol, 4000 para etanol y 8000 para n-butanol. [Sommer, et al., 2005]

Las membranas de Zeolita tipo CHA fueron utilizadas debido a su estabilidad en medio ácido y su desempeño para deshidrataciones, sin embargo su flujo de permeado es más bajo que las tipo NaA. El flujo de estas membranas alcanza 14 kg/m²h con un factor de separación mayor a 10000 y además la membrana removi6 agua preferencialmente para mezclas de metanol-agua y 2-propanol-agua. [Hasegawa, et al., 2010]

Se hicieron pruebas de modernita sobre placas de 6lúmina porosa, para la separaci6n de benceno/xileno y dio un factor de separaci6n de 160. Estas son buenas candidatas para la deshidrataci6n, empleando el proceso de pervaporaci6n, debido a su resistencia al pH y su hidrofiliidad dando buenos resultados en experimentos con alcoholes, al igual se observaron flujos y grados de separaci6n altos. [Casado, et al., 2003; Navajas, et al., 2007]

Otras membranas de Zeolita son las de tipo FAU, éstas se utilizan en la separación de componentes y solventes orgánicos. Cuenta con un alto flujo de permeado como característica principal y un factor de separación inferior a las membranas de Zeolita tipo LTA. Este tipo de membranas son utilizadas a escala industrial. [Zhu, et al., 2009]

Por último se encuentran las membranas cerámicas ZSM-5 soportadas con Cordierita. La membrana presenta alta selectividad al agua en la mezcla de etanol con agua. [Zhou, et al., 2007].

Las membranas de Alginato de Sodio presentan un decaimiento en el flujo con el uso, al igual su baja selectividad de agua. Se han realizado distintas mezclas y entrecruzamientos para poder mejorar estos defectos. En el estudio se entrecruzo la membrana por la técnica de soluciones usando iones multivalentes y soluciones diluidas de ácido.

Las características de pervaporación fueron exploradas al igual que la dependencia de temperatura que presentan. Como resultado se obtuvieron membranas con un alto flujo de permeado. Se utilizaron 6 distintos iones para entrecruzamiento, el de Ca^{+2} fue el más efectivo ya que llegó a una separación del 90 % tanto en etanol/agua como en isopropanol/agua. Estas membranas entrecruzadas con Calcio mostraron bajos flujos y factores de separación que los de NaAlg. [Huang, et al., 1999]

Los estudios en membranas de Alginato de Sodio, muestran que este compuesto mejora la selectividad al agua si se le agregan partículas mesopóricas de sílica MCM-41, y someter las membranas a un entrecruzamiento con glutaraldehído (GA). Los mejores datos de flujo y selectividad fueron obtenidos de la matriz al 20 % de MCM-41. A medida que aumenta el contenido de agua en la solución de alimentación, el flujo incrementa, pero la

selectividad no. A manera de conclusión estas membranas pueden ser implementadas en estudios de deshidratación de isopropanol y etanol. [Patil, et al., 2007]

Otros estudios de membranas de NaAlg fueron llevados a cabo, pero esta vez con una mezcla de Quitosano, para la separación de etanol e isopropanol con agua. Estas membranas presentaron buen flujo, grado de separación y propiedades mecánicas. [Moon, et al., 1999]

Se fabricaron membranas de cobalto con silicio por medio del proceso sol-gel, este tipo de membranas son muy estables en condiciones secas, pero inestables en condiciones húmedas, la selectividad y permeabilidad se ve afectada a medida que la temperatura aumenta. Se mejoró la estabilidad incorporando metiltrietoxisilano (MTES) y tetraetoxisilano (TEOS), de igual forma se incrementó el tiempo de vida y flujo. Estas membranas de sílica con cobalto presentaron una gran estabilidad en agua, un buen flujo de $0.6 \text{ kg}/(\text{m}^2\text{h})$ y el factor de separación se mantuvo en 3300. [Wang, et al., 2011]

Se prepararon membranas de Sílica con zirconio formados en una base de alúmina. El grosor de la membrana fue dependiente al número de ciclos de recubrimiento, así que el grosor de la membrana para uno y tres ciclos fueron de 0.3 y 0.9 micrómetros, respectivamente. El valor de separación más alto fue cuando la membrana fue preparada con $\text{H}^+ / (\text{Si} + \text{Zr})$, $\text{H}_2\text{O} / (\text{Si} + \text{Zr})$. [Araki, et al., 2011]

Otro tipo de membranas cerámicas con base de alúmina son las de Hidroxisodalita (H-SOD). Este material es parecido a la Zeolita. Estas membranas son altamente selectivas en la deshidratación de varios alcoholes inorgánicos en varias temperaturas, presiones y composiciones. La membrana muestra una gran estabilidad mecánica y térmica, bajo operación continua de hasta 125 horas. Estas propiedades hacen que este material sea muy

bueno, para separaciones donde el factor de separación alto sea importante al igual que temperaturas y presiones altas. [Khajavi, et al., 2009]

Para un sistema de alúmina-y-alúmina-sílica de operación limitada, particularmente en la combinación de alta temperatura y pH, ambos compuestos muestran estabilidad química limitada en medio alcalina. Se observó una mejora en la estabilidad química en la mezcla de zirconio o titanio con sílica, mientras que los cationes con valencia baja no mejoraron la estabilidad química de la matriz de sílica. Las membranas de sílica microporosa con zirconio brindan mejoras al proceso de pervaporación. El flujo disminuyó cuando hay aluminio presente. [Sekulic, et al., 2002]

2.6.2. Membranas Híbridas

Las membranas híbridas proveen una mejor forma de controlar las propiedades de permeado, fuerza mecánica y resistencia química, las cuales pueden ser incrementadas por entrecruzamiento. [Anjali, et al., 2006]

La mezcla de PVA con ácido estireno sulfónico (PSSA), presentó un incremento de selectividad significativa para la mezcla de agua/etanol por PV. Se presentaron altos grados de separación, y un buen grado de permeado. Se utilizó como flujo de alimentación un alcohol del 95 % y como resultado se obtuvo un alcohol del 99 % a 60° C. [Takegami, et al., 1992]

Se sintetizaron membranas de Zeolita 4A con PVA para la deshidratación de etanol por medio de pervaporación. La adición de Zeolitas incrementa el factor de separación, al igual que el flujo general del proceso. Los experimentos realizados revelaron que los altos factores de separación para agua sobre etanol pueden ser alcanzados a altas concentraciones de etanol para estas membranas multicapas. [Huang, et al., 2006]

La membrana híbrida compuesta de quitosano-glutaraldehído con poliéster sulfona (CS-GA/PES) presenta un grado de separación arriba de 55 a partir de 2.5 horas con un flujo superior a los 2200 g/m²h. Esta membrana utiliza PES el cual es el material más común para ultrafiltración (UF) como capa de soporte de la membrana. Como capa superior utiliza el quitosano entrecruzado con glutaraldehído. [Chen, et al., 2009]

Se eligió mezclar alginato de sodio, debido a su excelente desempeño en procesos de PV para separar solventes orgánicos, junto con hidroxietilcelulosa (HEC). Se entrecruzó con ácido fosfórico, para la separación de t-butanol. Al incrementar el grosor de la membrana, la selectividad mejoró pero el flujo decayó. Una alta presión en el permeado causó una disminución en la selectividad así como en el flujo. [Kalyani, et al., 2006]

Wang, et al. (2009), sintetizó una membrana de acetato de celulosa (CA) con partículas metálicas de óxidos para mejorar la separación de éter metil terbutílico (MTBE)/metanol. Las partículas de Al₂O₃ y ZnO en la membrana de CA, mejoraron tanto el flujo de permeado como el factor de separación. Comparando con la membrana no-híbrida de CA, hubo mejora del 96 % en cuanto al flujo y 111 % en cuanto al factor de separación. Una ventaja de la selección de membranas en este proceso es que los materiales de partida son baratos y las membranas fáciles de preparar.

Razavi, et al. (2011), preparó una membrana híbrida por método de sol-gel, de PVA con APTEOS (Aminopropiltriethoxisilano) y TEOS (Tetraetoxisilano). El PVA se entrecruzó con grupos silenos. El agregar APTEOS y TEOS de manera significativa mejora la compatibilidad entre la fase orgánica con respecto a la inorgánica. Las membranas nanocompuestas muestran mejor índice de separación, pero tienen menor flujo de permeado. Las membranas nanocompuestas pueden separar satisfactoriamente las mezclas agua-isopropanol en la composición azeotrópica.

Para la deshidratación de acetonitrilo por pervaporación se usó PVA con nanocompuestos óxidos. Se busca utilizar las propiedades combinadas de ambos compuestos para alcanzar un máximo rendimiento entre flujo y separación de la mezcla. Las membranas que tenían mayor concentración de óxidos de hierro muestran mayor flujo. La membrana con 10 % óxidos de hierro mostró mejor selectividad. Las membranas utilizadas resultan excelentes, tanto en flujo como en selectividad. [Mandal, et al., 2011]

Se prepararon membranas de PVA con alginato de sodio, en una base de polisulfona (PS), para la deshidratación de varias mezclas orgánicas. La preparación óptima fue la de 80 % PVA y 20 % NaAlg, posteriormente se disolvió en agua donde la concentración del polímero fue de 2 %, posteriormente colocada en PS y entrecruzado con ácido maleico 1.5 % y 0.05 % de ácido sulfúrico. Para las mezclas de isopropanol, n-butanol, ter-butanol y etanol en agua, para una concentración de 90 % a 45°C mostraron los mejores resultados, llegando a la conclusión que este tipo de membranas son sumamente útiles a nivel industrial. [Dong, et al., 2006; Kai, et al., 2008]

Se obtuvieron membranas entrecruzadas mezclando quitosano con glicodiloxipropil trimetoxisilano en una solución de ácido acético. Los resultados fueron muy buenos para el caso de la mezcla de alimentación de isopropanol al 70 %, la membrana preparada con el 5 % de solución de entrecruzamiento presentó los mejores resultados. [Liu, et al., 2005]

Se sintetizaron membranas de alginato de sodio, con polianilina y dióxido de titanio para la deshidratación de 1,4-dioxano. Esta combinación fue preparada para mejorar la selectividad de agua. Estas membranas mostraron una alta selectividad, pero un flujo muy bajo. [Lokesh, et al., 2008]

Se prepararon membranas híbridas de PVA con distintas cantidades de hierro para la deshidratación de isopropanol por PV. Esta membrana presenta alta selectividad debido a

su hidrofiliidad y su preferencia por moléculas de agua. Para mejorar la estabilidad dimensional, las membranas fueron fabricadas en poliéster sin entrecruzamiento. Los flujos de las membranas PVA entrecruzadas fueron más altos que las que no fueron entrecruzadas, esto se debe al grado de ensuciamiento. Se comprobó que estas membranas remueven agua de las mezclas en su punto azeotrópica, si éstas separaciones se hacen por destilación, el proceso requeriría aumento energético. [Sairam, et al., 2006]

Las membranas híbridas de GPTMS (Glicoxipropil-metildietoxisilano) y TEOS en PVA se prepararon por co-hidrólisis para la separación de etilenglicol por PV. La adición de GPTMS ayudó para la compatibilidad de las partes orgánicas e inorgánicas de la membrana, mejorando la interacción de ambas partes. La mejor membrana es la que se obtuvo con 33 % de GPTMS con TEOS en PVA, obtuvo la mejor selectividad de 714, para la deshidratación de etilenglicol al 80 %. [Guo, et al., 2006]

Para la deshidratación de etanol por membranas de PVA/APTEOS se utilizó el método de pervaporación. La hidrofiliidad de la membrana se incrementó de la membrana 1 (M1) a la membrana 3 (M3). Al incrementar la temperatura de la mezcla de entrada, el grado de ensuciamiento, el flujo, la selectividad y los coeficientes de difusión se incrementaron. La adición en exceso de APTEOS afectó la hidrofiliidad de la membrana. [Zhang, et al., 2007]

Membranas homogéneas fueron sintetizadas con una mezcla de Quitosano y PVA. El porcentaje de quitosano se incrementó de 0 a 100 %. El sistema se llevó a cabo por pervaporación para la separación de isopropanol/agua. El flujo total incrementó con respecto al incremento de temperatura de la mezcla de alimentación. La mejor membrana es Quitosano/PVA 3/1, esta presentó alto flujo y excelente selectividad. Obtuvo un resultado de 100 % agua en el permeado. [Svang, et al., 2006]

La misma mezcla de Quitosano y PVA se empleó para la separación de 1,4-dioxano/agua. Estas membranas mostraron buena estabilidad térmica y mecánica. Al incrementar la composición de alimentación, la selectividad se vio afectada debido al ensuciamiento. Al incrementar el grosor de la membrana se mejoró la selectividad de la membrana. La mejor membrana de PVA/CS para la mezcla de alimentación 90 % 1,4-dioxano presentó una deshidratación de hasta el 97 %. [Devi, et al., 2006]

Peters y colaboradores (2008) prepararon membranas de PVA entrecruzado con ácido maleico, soportado en una base de óxido de aluminio con una capa intermedia de la misma. Se observó el comportamiento de esta membrana por 6 meses a 100°C, el desempeño de la membrana cambia mucho a una temperatura más baja. La membrana presenta una falta de estabilidad térmica lo cual es un gran problema para este tipo de proceso, debido a que estas membranas solamente tienen funcionamiento óptimo a temperaturas más altas.

Cao y colaboradores (2008), fabricaron membranas poli(ácido acrílico)-cerámicos con alto desempeño para la deshidratación de mezclas orgánicas por pervaporación. Dentro de los poros y en la superficie de la parte cerámica se formó una barrera selectiva en donde el flujo disminuyó, pero la selectividad se incrementó. Este sistema se puede adaptar fácilmente a una industria y es una membrana barata debido a que el soporte cerámico no es costoso y la mayoría de los materiales de fabricación son comunes.

Gimenes y colaboradores (2007) sintetizaron membranas de sericina/PVA entrecruzándolas con dimetilurea. Ambos constituyentes presentan por separado muy buena selectividad. Las membranas fueron utilizadas en el proceso de pervaporación para la separación de etanol/agua en distintas composiciones. Las membranas presentaban un alto

grado de hidrofiliidad. La mejor membrana resulto en 94 % de pureza para la concentraci3n de la mezcla etanol/agua.

Por su parte, Zhang y colaboradores (2009) mezclaron Quitosano con PVP empleando glutaraldehido como agente entrecruzante, para el proceso de pervaporaci3n de etilacetato/etanol/agua. El entrecruzamiento se llev3 a cabo para evitar el ensuciamiento de la membrana con facilidad. La adici3n de PVP ocurri3 para incrementar la hidrofiliidad y flujo. La membrana dio buenos resultados ya que present3 alto grado de separaci3n y flujo. Hyder y colaboradores (2009) sintetizaron membranas de Quitosano con PVA para la deshidrataci3n de etilenglicol por pervaporaci3n. El PVA se mezcl3 con distintas concentraciones de Quitosano, empleando cloruro de trimesoilo como agente entrecruzante. Los resultados mostraron un buen flujo y selectividad por parte de la membrana, especialmente a concentraciones de Quitosano entre 70 % y 80 %. La mejor membrana es la sintetizada con 75 % Quitosano y a 25°C, tuvo mejor selectividad y alto flujo.

Para la separaci3n de n-butanol y agua se prepararon membranas hibridas de s3lica con 1,2-bi (trietoxisilil) etano. El material fue estable a temperaturas tan altas como los 150°C. La membrana estuvo en operaci3n constante por 1 a3o y medio sin presentar perdidas de selectividad. Tambi3n present3 una estabilidad considerable en medio 3cido (pH 2), con la consecuente disminuci3n del flujo. [Castricum, et al., 2008]

Para la deshidrataci3n de isopropanol se sintetizaron membranas hibridas, que contienen PVA con Alginato de Sodio utilizando el proceso de pervaporaci3n. Los coeficientes de difusi3n, selectividad, hidrofobicidad y el flujo fueron muy buenos. Se aplic3 la teor3a de Flory-Huggins satisfactoriamente para predecir la selectividad de las membranas. [Adoor, et al., 2007]

Se elaboraron membranas de PVA con sílica para la deshidratación por pervaporación de etilenglicol en solución acuosa. El enlace covalente y puente de hidrógeno entre las partículas de sílica y PVA incrementaba su compatibilidad y entrecruzamiento. La incorporación de sílica en PVA ayudó para el cambio morfológico necesario en la estructura, de igual forma mejoró la estabilidad térmica de las membranas. [Guo, et al., 2007]

Xia y colaboradores (2011), deshidrataron acetato de etilo utilizando un compuesto cerámico con PVA mediante pervaporación. A medida que la temperatura se incrementó (de 50°C a 70°C), el flujo y coeficiente de separación aumentaron. La temperatura de 60°C fue la que mostró mejores resultados de selectividad, flujo y composición final.

2.6.3. Membranas Poliméricas

Las membranas poliméricas son las más usadas en deshidratación de solventes ya que son fáciles de fabricar, son de bajo costo y tienen un nivel considerable de separación. El material y estructura de las membranas determina su nivel de separación. En general, un polímero empleado para la separación selectiva de agua, debe tener altos centros de absorción, los cuales pueden interactuar con agua por acciones dipolo-dipolo, acciones ion-dipolo o por puentes de hidrógeno. Por lo cual es importante seleccionar un polímero que contenga la mayoría de estas propiedades. [Mao, et al., 2010]

Las membranas poliméricas más importantes son poli (ácido acrílico) (PAA); poli (vinil alcohol) (PVA); poliacrilonitrilo (PAN); alginato de sodio; y quitosano (CS). Sin embargo, la resistencia química de estos materiales a solventes no es muy buena. En soluciones acuosas se ensucian excesivamente y esto usualmente reduce la selectividad de agua y la estabilidad de operación. Existen varios métodos para controlar el ensuciamiento,

como el entrecruzamiento y la modificación de la superficie, lo cual hace que la fabricación de las membranas sea más compleja. [Mao, et al., 2010]

Una de las membranas poliméricas comúnmente usadas en varios procesos, es la de celulosa. La celulosa polisacárida es el material orgánico regenerativo más abundante con propiedades sobresalientes y una gran variedad de aplicaciones importantes. Es un polímero barato, biodegradable y polímero sostenible que tiene propiedades hidrofílicas importantes debido a tres hidroxilos en cada unidad repetitiva por molécula. Sin embargo, este polímero natural no es soluble en solventes comunes debido a su estructura. [Mao, et al., 2010]

La pervaporación (PV) es un método de separación basado en membranas y tecnologías de purificación, lo cual involucra la vaporización parcial de un componente de la mezcla líquida de alimentación a través de una membrana selectiva no-porosa. La PV es potencialmente útil para separar azeótropos, compuestos sensibles al calor y compuestos corrosivos. Es una técnica limpia al medio ambiente, la cual requiere de poco espacio para su instalación y bajos costos. [Anjali, et al., 2006]

El polímero más utilizado en PV es el alcohol polivinílico (PVA), el cual no es iónico, es fácil de procesar, tiene un bajo nivel de ensuciamiento y una gran resistencia a la temperatura. Para mejorar sus propiedades se mezcla con ácido poliacrílico (PAA) el cual tiene alta densidad de carga debido a los grupos carboxilo que están disociados. Esta mezcla de polímeros, utilizada por Anjali, et al. (2006), para separar mezclas DMF-agua, la membrana presentó una obstrucción a las moléculas de dimetilformamida (DMF) por lo cual se presentó un flujo muy bajo de permeado y una alta selectividad en agua. A manera de conclusión se mencionó que para mejorar el flujo, se puede incrementar la temperatura

de la solución a separar, incorporar nanopartículas hidrofílicas, o preparar la membrana más delgada.

Otra variante a PVA es la mezcla de PVA con polietilenimina (PEI). El polímero resultante de la mezcla forma una membrana poli iónica debido a entrecruzamiento iónico. Posteriormente la membrana se entrecruzó con glutaraldehído (GA) para reducir el ensuciamiento e incrementar su fuerza estructural, al igual que su resistencia mecánica y térmica. La membrana presentó una habilidad para procesar el azeótropo formado en 82 % en el dioxano concentrado, y purificó el disolvente a >99 %. La membrana presentó mayor afinidad al agua que al dioxano. [Rao, et al., 2006]

Dhanuja y colaboradores (2005), mezclaron PAA con quitosano (CS), en diferentes proporciones, para ver el comportamiento de la mezcla. La membrana con 60 % PAA y 40 % CS fue la que dio mejores resultados, un flujo moderado y una alta selectividad; también se observó que el grosor de la membrana afectaba directamente al grado de permeado. Presiones bajas de permeado resultaron en la reducción de tanto el flujo como la selectividad.

Magalad y colaboradores (2010), adicionaron distintas cantidades de ácido fosfomolibdico (PMA) a una mezcla de PVA y polivinilpirrolidona (PVP). Esta mezcla creada para evitar el nivel alto de ensuciamiento del PVA y al igual aprovechar su habilidad para la formación de membranas. Se fabricaron cuatro membranas con distintas concentraciones de PMA. La mejor membrana fue la que tenía la menor concentración de PMA (4 %) ya que presentó mejores resultados de absorción, selectividad, ensuciamiento y flujo.

Las membranas asimétricas son la mejor opción para operaciones de separación debido a su alta selectividad y altos flujos de permeado. Tsai y colaboradores (2011),

prepararon membranas asimétricas de poliacrilonitrilo (PAN) para la deshidratación de etanol acuoso. Los resultados mostraron que el grado de permeado cae mientras que el contenido de agua en el permeado se incrementa. Esto se debe a la morfología de la membrana.

Zhang y colaboradores (2009), sintetizaron PVA cuaternario (q-PVA), mediante la introducción un grupo amonio, para mejorar la hidrofiliidad, y posteriormente lo entrecruzaron con glutaraldehído (GA) y así evitar el ensuciamiento. Como resultado se obtuvo una membrana con un grado de ensuciamiento mínimo y un alto grado de selectividad al agua.

Lai y colaboradores (2010), preparon una membrana de politiol ester amida por polimerización interfacial; para lo cual empleó tricloruro de mesoilo (TMC) y 4-aminobencenotiol (ABTH) o 2-aminoetanotiol (AETH), reaccionando en la superficie de una membrana de poliacrilo nitrilo modificado (mPAN). Esta modificación causó una pérdida de hidrofiliidad y grosor de la capa activa de la membrana con politiol ester amida y ABTH. La capa activa de AETH-TMC/mPAN fue más gruesa y tenía poros más pequeños que la membrana original.

La hidrofiliidad de las membranas es necesaria para el proceso de deshidratación de solventes orgánicos por PV. Entre más hidrofiliidad presenta una membrana, es mayor la absorción y selectividad. Para mejorar este parámetro, Zhang y colaboradores (2009), sintetizaron varias membranas por distintos métodos (sulfonación, cuaternización, modificación de superficies y rellenado). Estas membranas fueron usadas para la deshidratación de etanol al 85 % a 50°C. La mejor membrana fue la de PVA cuaternizada, ya que da una selectividad de 58.3 y obtuvo la permeabilidad más alta.

La separación de etilenglicol y agua (EG-agua) es el proceso de destilación que consume más energía en la industria química. El EG es utilizado como anticongelante en los automóviles. El tricloruro de mesoilo (TMC), se utiliza comúnmente en la preparación de membranas para nanofiltración y osmosis inversa, debido a su estructura molecular. Se sintetizaron membranas de PVA entrecruzadas con TMC para la deshidratación de EG-agua. Hyder y colaboradores (2009) demostraron que un cambio en la concentración de TMC afecta la hidrofobia de la membrana. El grado de cristalinidad y ensuciamiento disminuyó cuando se incrementó la concentración de TMC. El flujo total de la deshidratación fue afectado al igual por TMC. Como resultado se obtuvo para la mejor membrana (PVA4-TMC) una selectividad de 987.

Chen y colaboradores (2001), entrecruzaron membranas de polisulfona con litio, lo cual mejoró el rendimiento de la membrana y el efecto de pervaporación. La concentración de la mezcla de alimentación, etanol-agua, afectó el factor de separación y a medida que se aumentaba la concentración de etanol, la selectividad no mejoraba. Por tanto concluyó que el flujo de permeado es dependiente a la temperatura de operación y el factor de separación se vio afectado por la temperatura de operación, al aumentar la temperatura el factor de separación disminuía.

Se sintetizaron membranas de PVA y algunas fueron entrecruzadas con glutaraldehído (GA) para separar ácido acético con agua. Las membranas con GA tenían la mejor selectividad y el flujo más bajo. Las membranas con mayor concentración de GA tenían menor ensuciamiento. El flujo se incrementaba cuando se incrementaba la concentración de agua en la mezcla de alimentación. [Hilmioglu, et al., 2001]

Una mezcla de Quitosano, PVA y PAN fue preparada para la separación de etanol/agua. El incremento en el factor de separación dependía directamente con el

incremento de concentración de PVA de 0 a 40 %. Al incrementar el grosor de la membrana de 12 a 18 micrómetros, la membrana mejoró su flujo. Con el incremento de temperatura de la mezcla de alimentación, el factor de separación mejoró. [Li, et al., 2006]

3. METODOLOGÍA

Durante el desarrollo del presente proyecto, se emplearon Poli(acrilamida-co-ácido acrílico) de sodio, PAA-co-AANA; Poliacrilamida, PAA; y Alcohol Polivinílico, PVA, de la marca: Sigma-Aldrich, agua desionizada y etanol absoluto Jalmek, etanol comercial. Todos los reactivos se utilizaron sin tratamiento previo. Los análisis de AFM los realizó el M.C. David Domínguez y los de SEM el Ing. Israel Gradilla, ambos en las instalaciones del CNYN-UNAM, Ensenada, B.C., México.

3.1. Selección de polímeros

El criterio para la selección de polímeros empleados en este proyecto, está en función de su solubilidad en agua y que sean insolubles en mezclas alcohol/agua, de tal manera que se puedan preparar soluciones homogéneas (polímero/agua) para la elaboración de las membranas, y que una vez sintetizadas las membranas sean insolubles en mezclas etanol/agua. Para determinar la solubilidad del polímero se realizó una prueba que consiste en pesar 1 gramo del polímero y disolverlo por separado en 5 mL de: (1) agua, (2) etanol y, (3) etanol con agua. Los polímeros seleccionados fueron Poli (acrilamida-co-ácido acrílico) de sodio (PAA-CO-AANA), Poliacrilamida (PAA) y Alcohol poli vinílico (PVA) (Figs. 3.1 a 3.3).

3.2. Preparación de las soluciones poliméricas de colado

Se prepararon soluciones poliméricas de colado en función a la naturaleza del polímero y las concentraciones. Para preparar estas soluciones se colocó una cantidad determinada de agua en un recipiente y se le fue agregando el polímero principal (PAA-CO-AANA) y posteriormente el polímero secundario (PAA para las membranas tipo MB y

PVA para las membranas de tipo MC) (Tablas 3.1 y 3.2). Este procedimiento ocurrió a temperatura ambiente. Las soluciones se dejaron en reposo (24 horas) hasta lograr la disolución total de los sólidos y obtener una mezcla homogénea (Esquema 1).

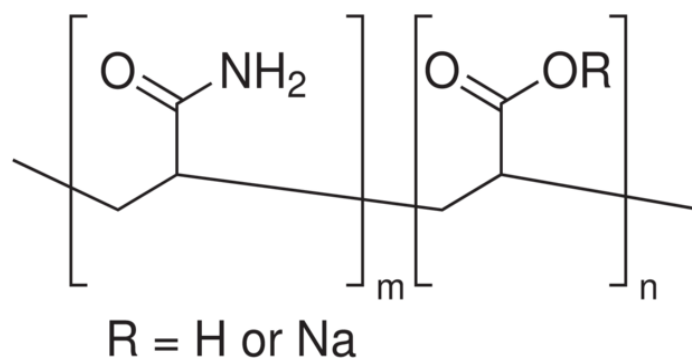


Figura 3.1 Unidad repetitiva de poli (acrilamida-co-acido acrílico) de sodio.

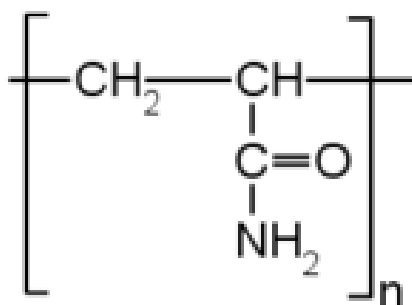


Figura 3.2 Unidad repetitiva de poliacrilamida.

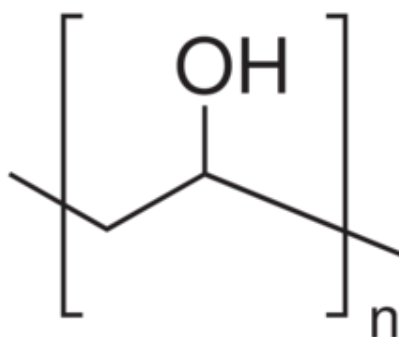
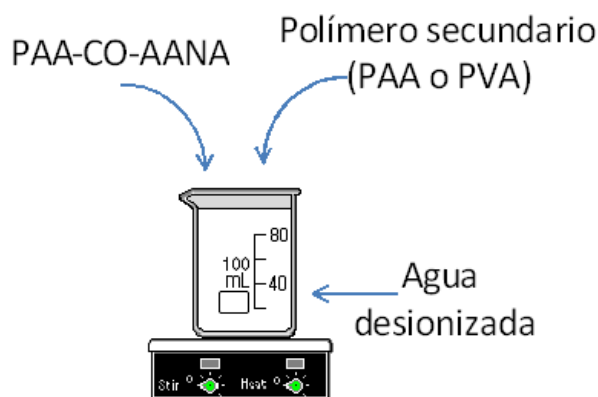


Figura 3.3 Unidad repetitiva de alcohol poli vinílico.

Para la Figura 3.1 el valor de m es de 580 y el de n es igual a 1720. En el caso de la Figura 3.2 el valor de n es de 2113.



Esquema 1. Metodología general para la preparación de la solución de colado.

3.2.1. Membranas de la serie MB

Para este tipo de soluciones se utilizó agua como disolvente y los polímeros Poli (acrilamida-co-acido acrílico) de sodio (PAA-CO-AANA) y Poliacrilamida (PAA) en las proporciones establecidas en la Tabla 3.1. Como puede observarse en la Tabla 3.1, se estudió el efecto del polímero PAA-co-AANa y el incremento en el contenido de sólidos en la solución de colado de la membrana, sobre el grado de concentración de alcohol.

3.2.2. Membranas de la serie MC

Para este tipo de soluciones se utilizó agua como disolvente y los polímeros Poli (acrilamida-co-acido acrílico) de sodio (PAA-CO-AANA) y Alcohol Poli Vinílico (PVA) en las proporciones establecidas en la Tabla 3.2. Como puede observarse en la Tabla 3.2, se estudió el efecto del polímero PAA-co-AANa y el incremento en el contenido de sólidos en la solución de colado de la membrana, sobre el grado de concentración de alcohol.

La diferencia principal entre ambos tipos de membranas, es la presencia de PAA y PVA

Tabla 3.1. Concentración de las soluciones colado en relación porcentual % Peso para membranas de tipo MB.

Membranas MB	PAA-co-AANA (%)	PAA (%)	Agua (%)
MB1	1.66	1.66	96.66
MB2	3.33	1.66	95
MB3	5	1.66	93.33
MB4	1.66	3.33	95
MB5	3.33	3.33	93.33
MB6	5	3.33	91.67
MB7	1.66	5	93.33
MB8	3.33	5	91.67
MB9	5	5	90

La diferencia principal entre ambos tipos de membranas, es la presencia de PAA (grupo MB) y PVA (grupo MC), con este estudio se pretende determinar el efecto de cada uno de ellos en la concentración de alcohol.

3.3. Preparación de las membranas

Para preparar las membranas se utilizó un marco de vidrio como base, la cual se forró con un soporte Veratec SM519F, después se le colocó un marco de cierto grosor y material. El marco se acomoda a los lados de la base de manera que forme un cuadrado,

como se muestra en la Figura 3.4. Se utilizaron los siguientes marcos, Teflón (T) con un grosor de 125 micrómetros, Policarbonato (P) con un grosor de 254 micrómetros y Acrílico (A) con un grosor de 2200 micrómetros, este último se muestra en la Figura 1.

Otro tipo de membranas fueron preparadas con un grosor indefinido, se utilizó una caja petri y solo se vertió la solución sobre la caja.

Tabla 3.2. Concentración de las soluciones colado en relación porcentual % Peso para membranas de tipo MC.

Membranas MC	PAA-co-AANA (%)	PVA (%)	Agua (%)
MC1	2.77	2.77	94.44
MC2	5.55	2.77	91.66
MC3	8.33	2.77	88.88
MC4	2.77	5.55	91.66
MC5	5.55	5.55	88.88
MC6	8.33	5.55	86.11
MC7	2.77	8.33	88.88
MC8	5.55	8.33	86.11
MC9	8.33	8.33	83.33

Ya teniendo lista la base con el soporte y su marco, se vierte la solución y con un rodillo se distribuye la solución de manera que recubra el soporte al grosor del marco. Se precalienta un horno a 50°C y se coloca la membrana. Una vez que la membrana este en el

horno de vacío, con una bomba de vacío se retira el aire del horno hasta llegar a una presión negativa de 30 mm de Hg.

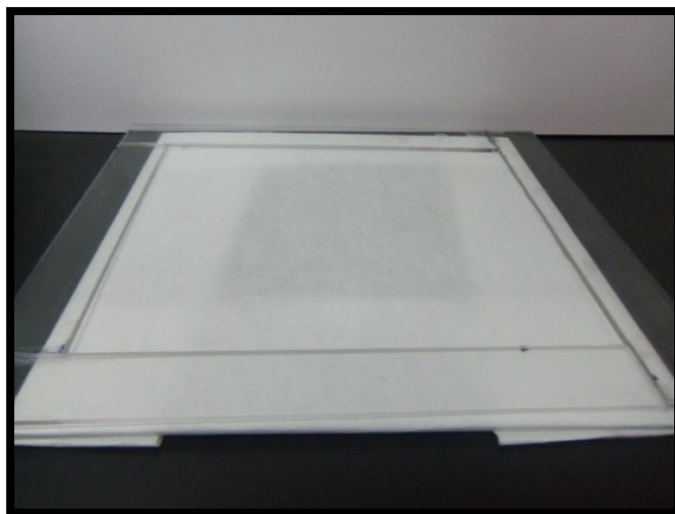
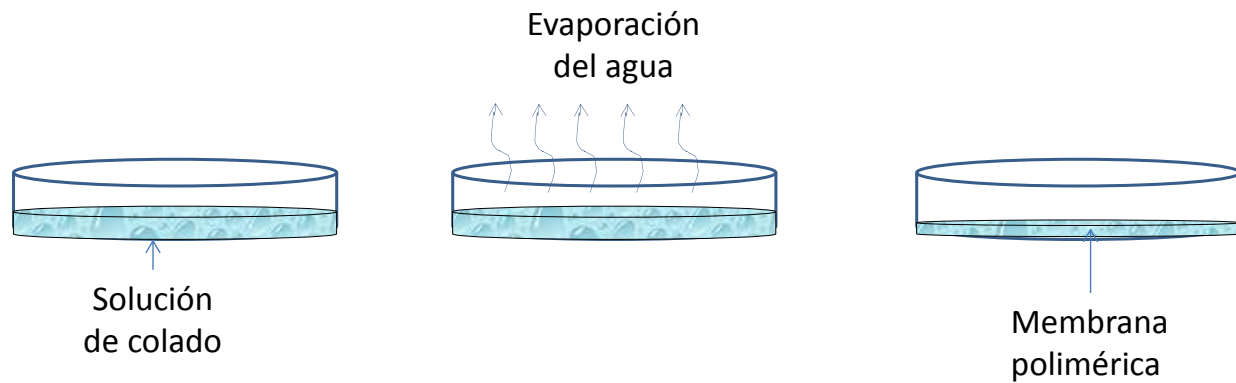


Figura 3.4. Marco de acrílico de 2200 micrómetros.

Cada 30 minutos, aproximadamente, se abre el horno y se limpia el horno para evitar que se sature el ambiente de humedad. Después de 2 horas la membrana queda seca y lista para ser recortada y almacenada, para el caso de las membranas con marco de Teflón (T) y Policarbonato (P) y las membranas con marco de Acrílico (A) la duración de horneado es de 24 horas.

Las membranas de tipo MB-CP fueron creadas de una forma distinta a las MB. Las MB-CP fueron creadas sin un grosor predeterminado, debido a que solo se colocó la solución correspondiente en una caja petri con soporte y se dejaron secar por 5 días a condiciones ambiente (Esquema 2).

Las membranas de tipo MC presentaron un problema debido al contacto con el agua, el polímero se desprende del soporte al poco tiempo.



Esquema 2. Representación general del proceso con espesor indefinido.

Los grosores finales de cada una de las membranas sintetizadas tanto para las de tipo MB como las de tipo MC se obtuvieron con un VWR Caliper Traceable Digital.

3.4. Caracterización de las membranas

Fueron empleados varios tipos de mediciones, se tomó una muestra de cada membrana las cuales fueron alteradas específicamente para cada una de las pruebas, debido a las necesidades independientes requeridas para el manejo de muestras de los equipos. Los análisis llevados a cabo fueron los siguientes:

- Espectroscopia Infrarroja por Transformadas de Fourier (FTIR)
- Microscopia de Fuerza Atómica (AFM)
- Microscopia Electrónica de Barrido (SEM)
- Porcentaje de absorción
- Porcentaje de hinchamiento

3.4.1. Espectroscopia Infrarroja por Transformadas de Fourier (FTIR)

Esta técnica de FTIR, es usada para obtener espectros de absorción. El equipo consiste en un haz de luz que pasa a través de la membrana configurado para 16 repeticiones a 1 cm^{-1} y así lograr fabricar un espectro de mejor calidad y mayor certeza. El equipo utilizado es un PerkinElmer SP-IR System Spectrum GX.

Para el uso correcto de este equipo se recortó la membrana de manera que pudiera ser colocada dentro del dispositivo utilizado para el método de la pastilla de KBr. Una vez colocada la muestra en el dispositivo, se coloca en el equipo de IR y se corre el software para generar el espectro. El equipo utilizado se muestra en la Figura 3.5.



Figura 3.5 Equipo de FTIR de marca Spectrum One.

3.4.2. Microscopia de Fuerza Atómica (AFM)

La técnica de AFM es usada para obtener una imagen de la superficie de la membrana. Es un microscopio sin lente donde una punta de tamaño atómico realiza un

barrido a través de la superficie de la muestra. La Figura 3.6 muestra una imagen del microscopio de fuerza atómica (AFM).



Figura 3.6 Equipo de AFM de marca XE-BIOS Park Systems.

El microscopio puede operar de dos maneras en modo contacto o no contacto (NC-AFM), que para este caso no existió contacto entre la muestra y la aguja. El equipo utilizado para la adquisición de la información sobre la topografía de las membranas es un AFM XE-Bios Park Systems (CNyN-UNAM, Ensenada, B.C., México). Las áreas de las imágenes tomadas fueron de $5\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m}$ y el barrido fue a 320 Hz.

3.4.3. Microscopia Electrónica de Barrido (SEM)

El análisis de barrido o microscopia de barrido nos brinda información de la superficie de la membrana, en específico la parte transversal de la misma. Se utilizó un JEOL JSM-5300 Scanning Microscope (CNyN-UNAM, Ensenada, B.C., México).



Figura 3.7 Microscopio electrónico de barrido JEOL JSM-5300.

3.4.4. Porcentaje de absorción

Parámetro que relaciona la cantidad absorbida de solución a la membrana con el índice de refracción. Se determina por medio de la siguiente fórmula:

$$\%A = \frac{n_f - n_i}{n_i} \times 100$$

Donde n_i es el índice de refracción de la solución inicial de alcohol y n_f es el índice de refracción de la solución final, posterior a las 24 horas. Se utilizó alcohol de farmacia el cual se encuentra al 70 % de etanol.

3.4.5. Porcentaje de hinchamiento

La medición del porcentaje de hinchamiento fue llevado a cabo recortando una pequeña muestra de la membrana, dejando un círculo de aproximadamente 3.5 centímetros de diámetro, para cada uno de las membranas sintetizadas. Las muestras fueron pesadas y posteriormente sumergidas en etanol al 70 % por 24 horas, fueron ligeramente secadas y pesadas de nuevo para conocer el incremento en peso que tuvieron. Se utilizó la siguiente fórmula para los cálculos de porcentaje de hinchamiento (H_i):

$$H_i = \frac{P_f - P_i}{P_i} \times 100$$

Donde P_f representa el peso final, al transcurrir las 24 horas y P_i el peso inicial.

3.5. Remoción de agua a partir de mezclas alcohol-agua

Se llevó a cabo el proceso de filtración utilizando la celda Millopore de flujo frontal, con sistema de agitación (Figura 3.8). En esta celda se colocó en la parte inferior la membrana junto con un anillo de hule. La solución de etanol/agua se vierte dentro de la celda, una vez colocada la membrana. Posteriormente se le adiciono gas a 20-25 psi para lograr la filtración de la solución a través de la membrana. En la parte inferior de la celda se encuentra un tubo el cual recibe el líquido permeado por la membrana.

3.5.1. Determinación de porcentaje de alcohol

Se construyó una curva de calibración utilizando etanol Jalmek al 99.5 % y por medio de esta curva se determinaron los porcentajes de alcohol. Las mediciones de porcentaje de etanol para las distintas soluciones se llevó a cabo utilizando un refractómetro Reicher Modelo Arias 500.



Figura 3.8. Celda Millipore resistente a solventes, utilizada para filtración de etanol.

A continuación se muestra la curva de calibración usada (Figura 3.9) y sus datos respectivos utilizados para la creación de dicha curva:

Índice de Refracción	Porcentaje
1.3615	100
1.3618	99
1.362	98
1.3622	97
1.3625	96
1.3627	95
1.3631	90
1.3633	85
1.3634	80

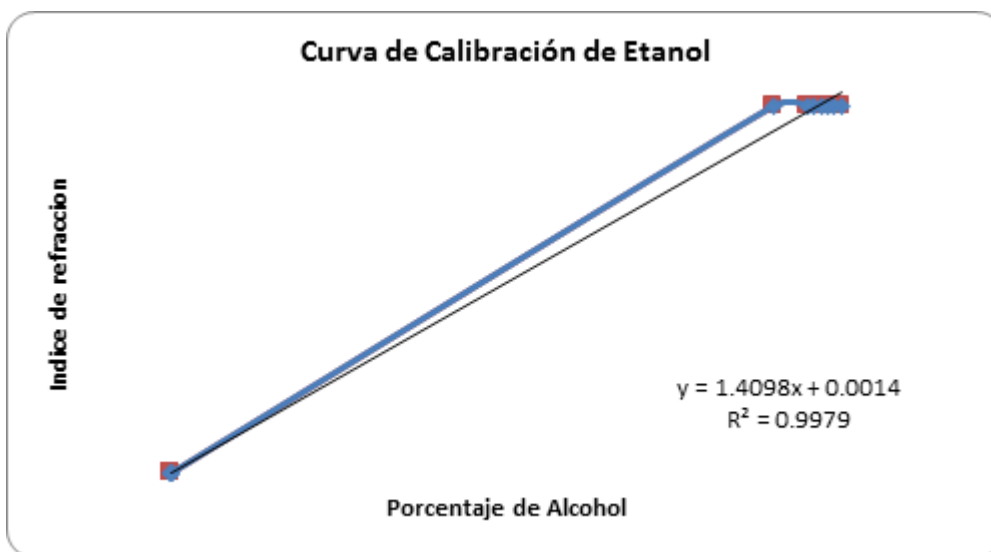


Figura 3.9. Curva de calibración utilizada para las mediciones de concentración del etanol filtrado.

3.5.2. Condiciones ideales de filtración

A continuación se muestran los parámetros óptimos de presión, temperatura y concentración que fueron utilizados durante los procesos expresados en la metodología, los cuales fueron en todo momento constantes en los experimentos realizados.

3.5.2.1. Presión

La condición de presión para las filtraciones varía dependiendo del grosor de la membrana. La variación de presión fue de 20 a 25 psi. La presión ideal para las membranas en general fue de 25 psi. Las membranas de tipo MB6 a MB9 presentaron dificultades a la presión cercana a 20, ya que a medida que aumenta el grosor de la membrana, aumenta la resistencia a fluir a través de la membrana, lo cual hace que sea necesario una mayor presión para poder alcanzar a atravesar el polímero sin problemas.

3.5.2.2. Temperatura

La temperatura es un factor muy importante en este proceso. Una temperatura alta en la solución de alimentación de etanol al 70 %, puede ocasionar defectos en la membrana o incrementos en el tamaño de poro. La temperatura utilizada para los procedimientos fue de 25° C.

3.5.2.3. Concentración

Se utilizó alcohol de farmacia que contenía un 70 % de etanol.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1. Caracterización

En la Tabla 4.1 se presentan los resultados de solubilidad para la selección de los polímeros utilizados en este trabajo.

Tabla 4.1 Solubilidad de los polímeros en agua, etanol y etanol/agua.

Acrónimos o Siglas	Polímero	Agua	Etanol	Etanol (70 %)/ Agua
MC	Metilcelulosa	Insoluble	Insoluble	Soluble
PMMA	Poli (metil metacrilato)	Insoluble	Insoluble	Insoluble
PAA-co-AANA	Poli (acrilamida-co-acido acrílico) de sodio	Soluble	Insoluble	Insoluble
CA	Acetato de celulosa	Insoluble	Insoluble	Insoluble
IBMA	Isobutíl metacrilato	Insoluble	Soluble	Insoluble
PVP	Poli vinil pirrolidona	Insoluble	Soluble	Soluble
PAA	Poliacrilamida	Soluble	Insoluble	Insoluble
PVA	Alcohol poli Vinílico	Soluble	Insoluble	Insoluble

Se utilizaron los polímeros PAA-co-AANA, PAA y PVA, debido a que son insolubles en la mezcla etanol/agua y solubles en agua. Es importante la solubilidad en agua debido al método utilizado para la síntesis de las membranas, se crearon soluciones poliméricas con agua. Por otro parte su insolubilidad en la mezcla etanol/agua es fundamental para la parte de filtración, ya que estará expuesta la membrana a dicha solución en todo este proceso.

4.1.1. Membranas tipo MB

4.1.1.1. Espesores

En la Tabla 4.2, se reportan los valores promedio del espesor de cada membrana desarrollada, variando el tipo de espaciador. El espesor esta expresado en micrómetros.

Las membranas obtenidas con los espaciadores de policarbonato, teflón y acrílico, tuvieron un espesor muy pequeño, en comparación con las preparadas en caja Petri; por tanto las membranas no tuvieron la suficiente resistencia mecánica, lo cual provocó que se fracturaran al ser empleadas en la celda.

Tabla 4.2. Espesores en micrómetros de las membranas tipo MB.

MB1P: 140 MB1T: 120 MB1A: 130 MB1-CP: 230	MB2P: 160 MB2T: 150 MB2A: 150 MB2-CP: 390	MB3P: 160 MB3T: 155 MB3A: 150 MB3-CP: 500
MB4P: 160 MB4T: 160 MB4A: 160 MB4-CP: 395	MB5P: 160 MB5T: 140 MB5A: 200 MB5-CP: 380	MB6P: 140 MB6T: 140 MB6A: 210 MB6-CP: 630
MB7P: 140 MB7T: 150 MB7A: 230 MB7-CP: 530	MB8P: 150 MB8T: 160 MB8A: 290 MB8-CP: 805	MB9P: 155 MB9T: 145 MB9A: 310 MB9-CP: 630

Teflón (T) 125 μm , Policarbonato (P) 254 μm , Acrílico (A) 2200 μm

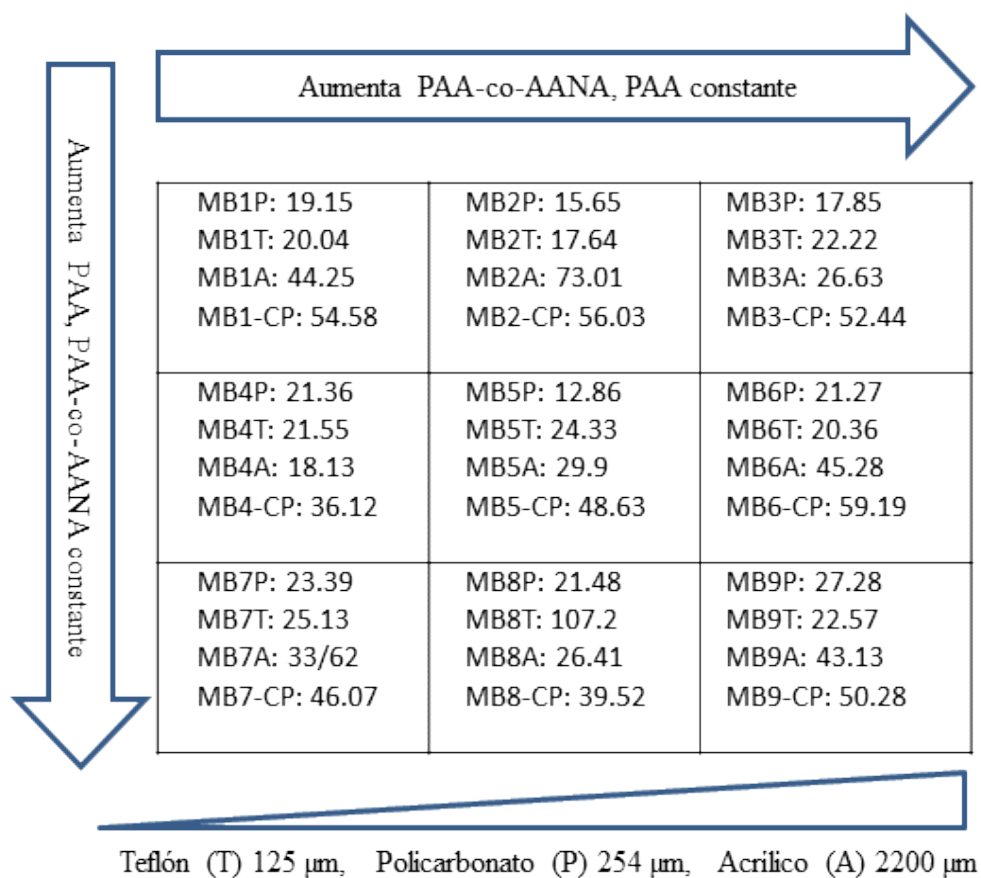
Lo anterior motivó a la elaboración de membranas en caja Petri; el inconveniente de esta técnica es que no se pudo tener control sobre el espesor de las membranas; sin embargo, fueron las mejores membranas ya que presentaron mayor resistencia mecánica.

La MB8-CP tenía un grosor muy alto causando que no filtrara, por lo tanto no se reportaron resultados de esta membrana.

4.1.1.2. Porcentaje de hinchamiento

A continuación se muestra la Tabla 4.3 con los valores promedio calculados de hinchamiento de cada una de las membranas con respecto a la solución de etanol al 70 % a la cual fueron sometidas. En la Tabla 4.3 se expresa la capacidad que tienen las membranas de absorber agua, se puede observar que en su mayoría las membranas de tipo MB-CP son las que presentaron mayores porcentajes, por lo tanto, se suponía que tendrían mejor y mayor flujo.

Tabla 4.3 Hinchamiento en % de las membranas tipo MB.



MB1P: 19.15 MB1T: 20.04 MB1A: 44.25 MB1-CP: 54.58	MB2P: 15.65 MB2T: 17.64 MB2A: 73.01 MB2-CP: 56.03	MB3P: 17.85 MB3T: 22.22 MB3A: 26.63 MB3-CP: 52.44
MB4P: 21.36 MB4T: 21.55 MB4A: 18.13 MB4-CP: 36.12	MB5P: 12.86 MB5T: 24.33 MB5A: 29.9 MB5-CP: 48.63	MB6P: 21.27 MB6T: 20.36 MB6A: 45.28 MB6-CP: 59.19
MB7P: 23.39 MB7T: 25.13 MB7A: 33/62 MB7-CP: 46.07	MB8P: 21.48 MB8T: 107.2 MB8A: 26.41 MB8-CP: 39.52	MB9P: 27.28 MB9T: 22.57 MB9A: 43.13 MB9-CP: 50.28

Teflón (T) 125 µm, Policarbonato (P) 254 µm, Acrílico (A) 2200 µm

Esto indica que las membranas del tipo MB, forman un gel, absorbiendo agua de la mezcla alcohol/agua, lo cual permite concentrar el alcohol. Puede observarse que el incremento en el grado de hinchamiento, depende del porcentaje de PAA, mientras que el porcentaje de PAA-co-AANA, no afecta significativamente. También puede observarse que la cantidad de agua que se absorbe, depende el grosor de la membrana. Para el caso del espaciador de policarbonato, el promedio de hinchamiento fue de $20.14 \% \pm 4.25$; para el caso de teflón fue de $32.625 \pm 28.27 \%$; para el caso del acrílico, los valores obtenidos son $27.8875 \pm 13.46 \%$; finalmente para el caso de las membranas sintetizadas en caja Petri, sin control de espesor, los valores obtenidos son: $48.53 \pm 7.33 \%$. Haciendo una comparación entre las membranas con control de espesor, las sintetizadas con el espesor del teflón ($125 \mu\text{m}$, el más delgado), presentan el mayor grado de hinchamiento y a la vez, la mayor desviación estándar. Como era de esperarse, las membranas en caja Petri, las más gruesas, presentaron un mayor grado de hinchamiento.

4.1.1.3. Flujo

La composición de la membrana afecta de manera directa al flujo ya que a medida que la membrana adquiere mayor grosor, es más difícil el poder atravesarla, por lo tanto se experimenta un flujo más lento a comparación con una membrana más delgada. El problema con las membranas delgadas es que el agua va disolviendo a la membrana lentamente y entre más gruesa la membrana es más resistente mecánicamente (Tabla 4.4). No se observa ninguna relación entre el flujo a través de la membrana y la composición de la solución de colado de las membranas o el espesor de las mismas. Se esperaría que las membranas de mayor espesor, tuvieran menor flujo. En el caso de la membrana MB8-CP,

no presentó flujo a 20 psi, por lo cual se incrementó la presión de filtración, lo cual provocó la fractura de la membrana.

Tabla 4.4. Flujo a través de las membranas de la serie MB-CP a 25° C y 20 psi.

MB1-CP: 0.4166 mL/s	MB2-CP: 0.8333 mL/s	MB3-CP: 0.1562 mL/s
MB4-CP: 0.0926 mL/s	MB5-CP: 0.3571 mL/s	MB6-CP: 0.1162 mL/s
MB7-CP: 13.5 mL/s	-----	MB9-CP: 9 mL/s

4.1.1.4. Infrarrojo con Transformadas de Fourier (FTIR)

En la Figura 4.1 se muestra el espectro de infrarrojo con transformada de Fourier de las membranas de la serie MB que corresponde a PAA-co-AANA con PAA. La Tabla 4.5 nos muestra todas las señales de la Figura 4.1. [Apendice A]

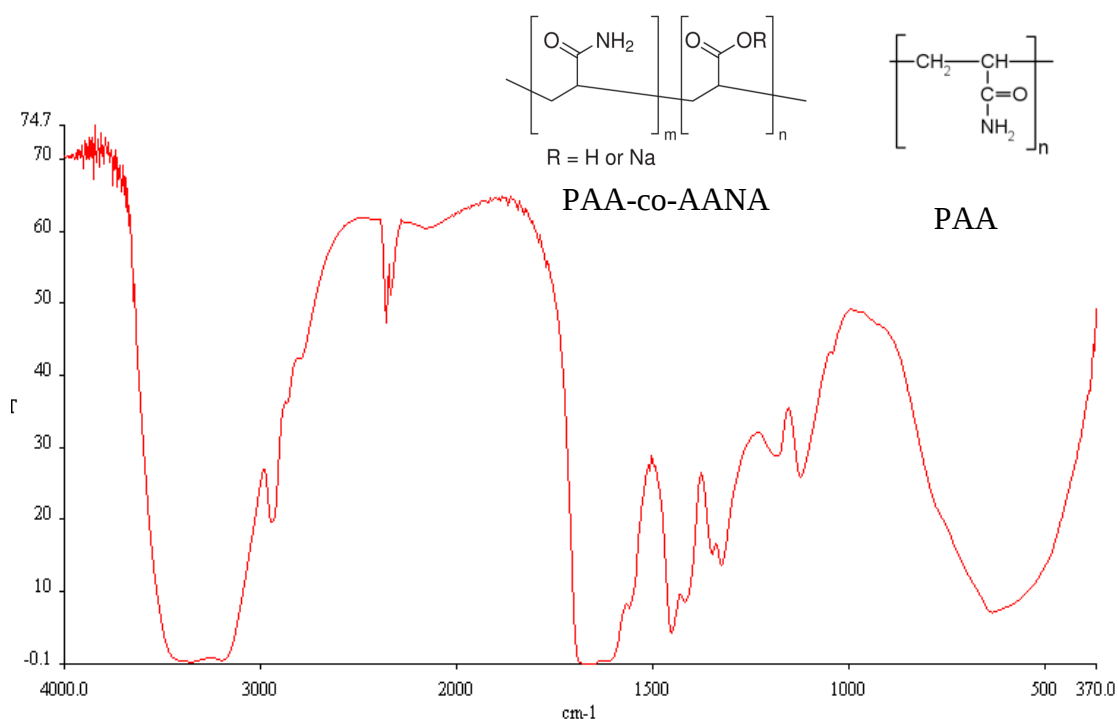
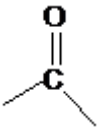
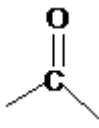
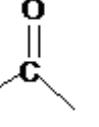
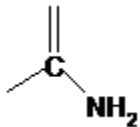
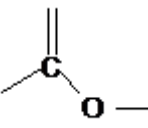


Figura 4.1 Espectro por IR de membranas de la serie MB sin soporte y de composición por la unidad repetitiva de PAA-co-AANA y PAA.

Tabla 4.5. Señales por IR correspondientes a las membranas de la serie MB sin soporte, conformadas por la unidad repetitiva de PAA-co-AANA y de PAA.

Vibración	%T	$\tilde{\nu}$ (cm ⁻¹)	Intensidad
	20	2900	Mediana
$\text{—CH}_2\text{—}$	5	1450	Fuerte
	30	1200	Fuerte
$\begin{array}{c} \\ \text{—CH} \\ \end{array}$	20	2800	Mediana
 Carboxilo de ácido	20	2900	Fuerte
 carboxílico	0.1	1700	Fuerte
 Carboxilo	0.1	3500	Débil
 de amida	45	2350	Mediano
 Carboxilo de Na del	15	1350	Fuerte
 ácido carboxílico	13	1300	Fuerte
	0.1	3200	Fuerte
	60	2150	Débil
—NH_2	8	1600	Fuerte
	38	2700	Mediano
	22	1100	Mediano
—OH	13	1300	Fuerte
—ONa	43	1000	Mediano
—CO_2	10	1400	Débil

4.1.1.5. Microscopia de Fuerza Atómica (AFM)

Las micrografías de AFM de las membranas de la serie MB se presentan a continuación (Figuras 4.2 a 4.8). La rugosidad reportada es el promedio de los valores determinados por el sistema. Puede observarse que la superficie de las membranas tiende a ser irregular, sin presentar alguna tendencia respecto a la composición de la membrana (porcentaje de sólidos totales, efecto de algún polímero en particular), o espesor de las mismas. En el caso del proceso de síntesis de las membranas con soporte, se observa que la solución de colado paso a través del soporte, creando cavidades en la superficie e incluso puede observarse el entramado del soporte empleado.

Debido a la disponibilidad del equipo, no se pudieron analizar la totalidad de las membranas sintetizadas con sus diferentes variantes de espaciador.

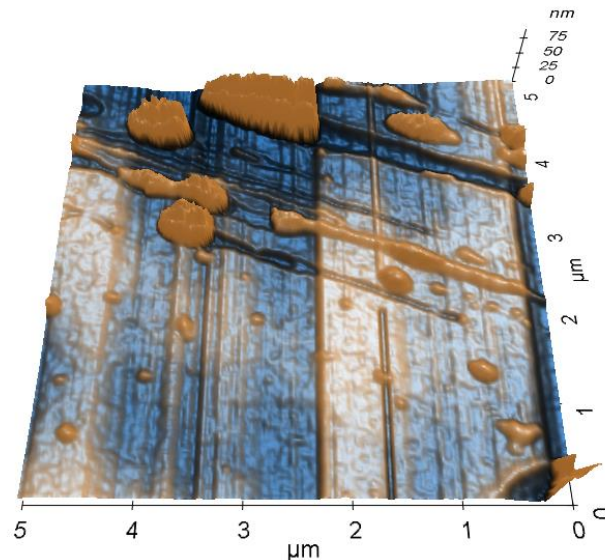


Figura 4.2. Topografía de la membrana MB1

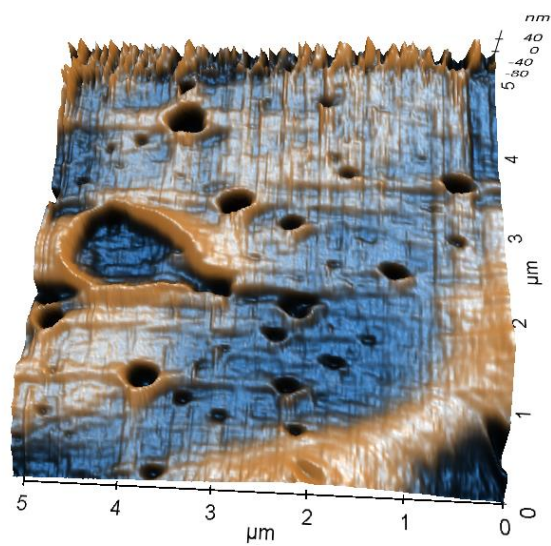


Figura 4.3. Topografía de la membrana MB2

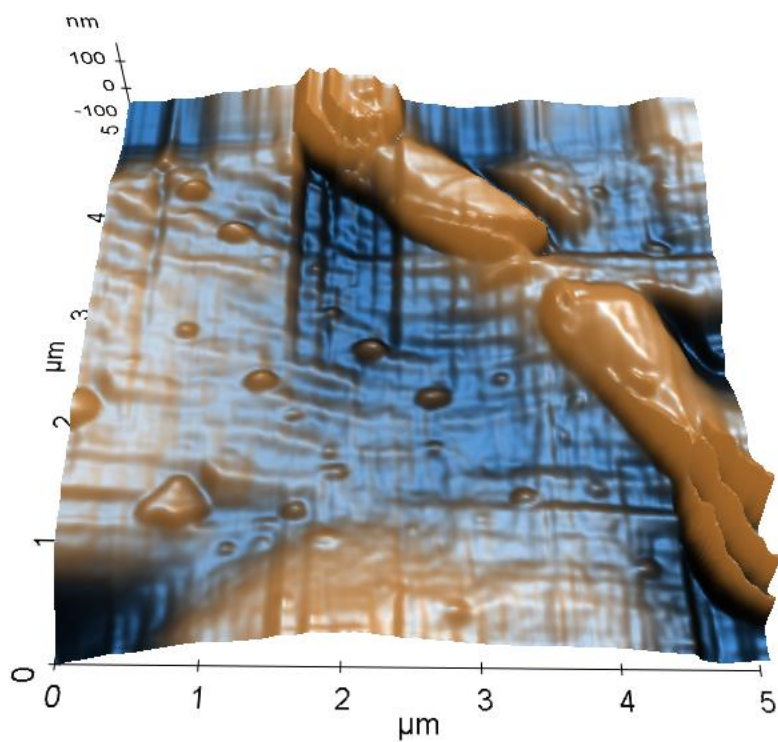


Figura 4.4. Topografía de la membrana MB3

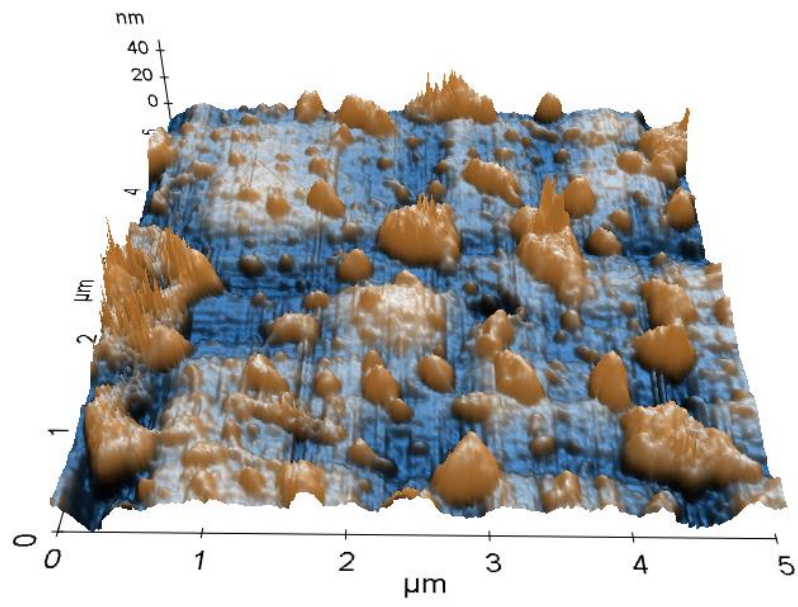


Figura 4.5. Topografía de la membrana MB4

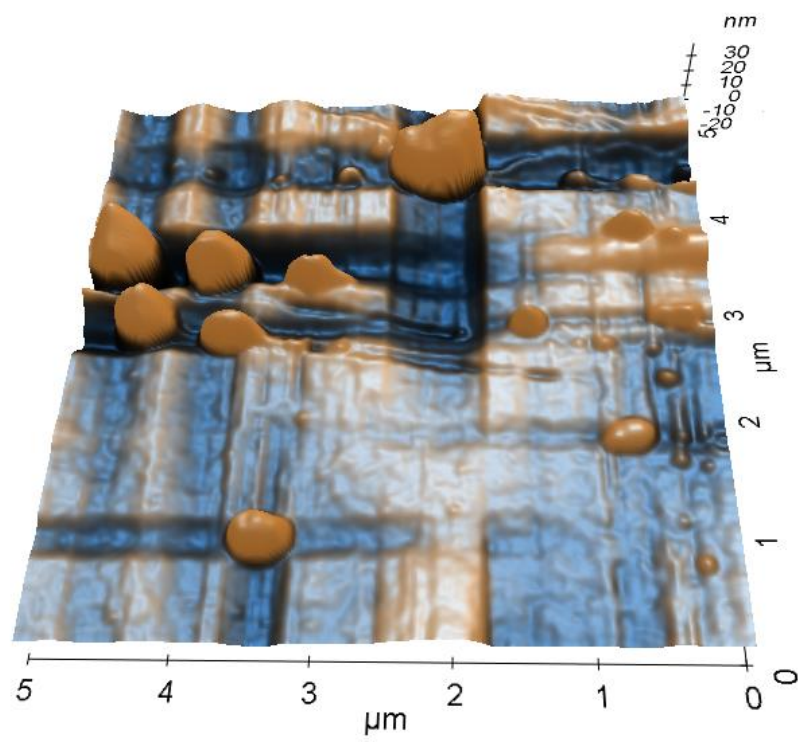


Figura 4.6. Topografía de la membrana MB5

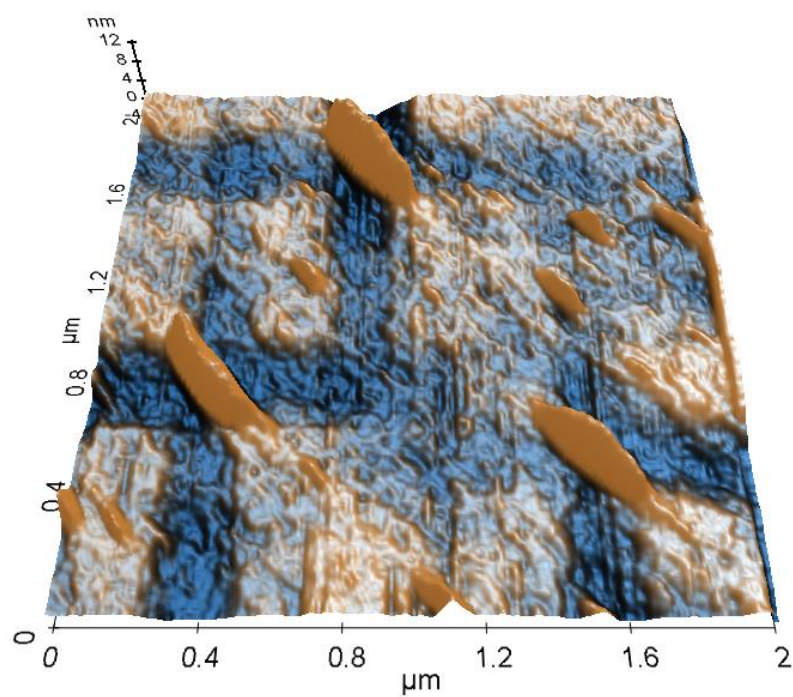


Figura 4.7. Topografía de la membrana MB6

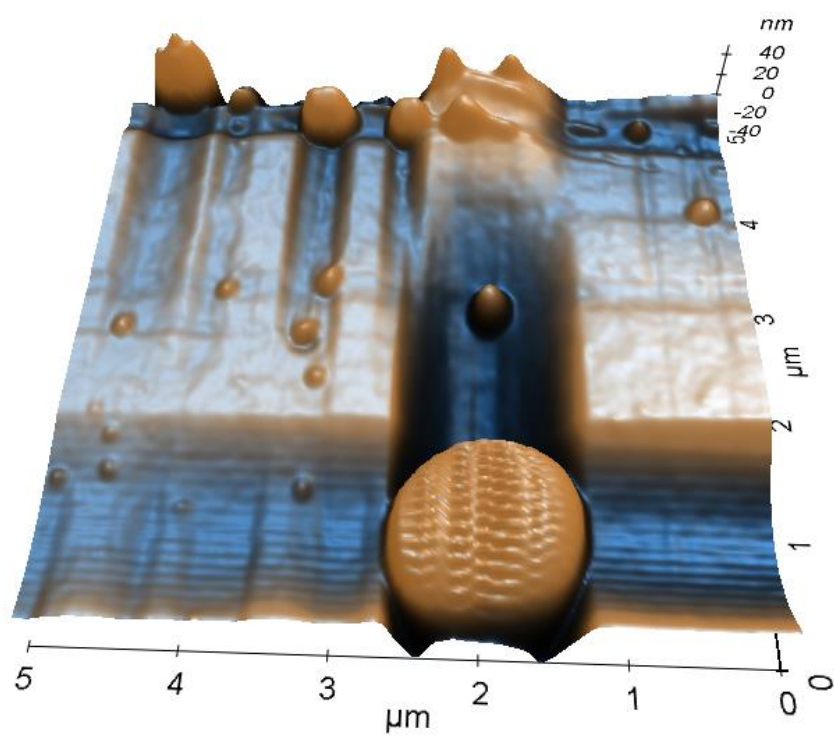


Figura 4.8. Topografía de la membrana MB8

4.1.1.6. Microscopia electrónica de barrido (SEM)

A continuación, se presentan las micrografías de la sección transversal de las membranas de la serie MB-CP (Figuras 4.9 a 4.11). Debido a la disponibilidad del equipo, solo se pudieron analizar tres muestras. Se puede observar la “huella digital” que deja el solvente durante el proceso de evaporación, mismo que da origen a la membrana. En el caso de la membrana MB1-CP, no se observan macrohoyos en la sección transversal; sin embargo, estos son visibles en la membrana MB3-CP, la cual posee un mayor contenido de sólidos totales (6.66 %) y en particular un mayor porcentaje del polímero PAA-co-AANA (5 %). Esta observación podría ser corroborada en caso de tener información de las restantes 6 membranas.

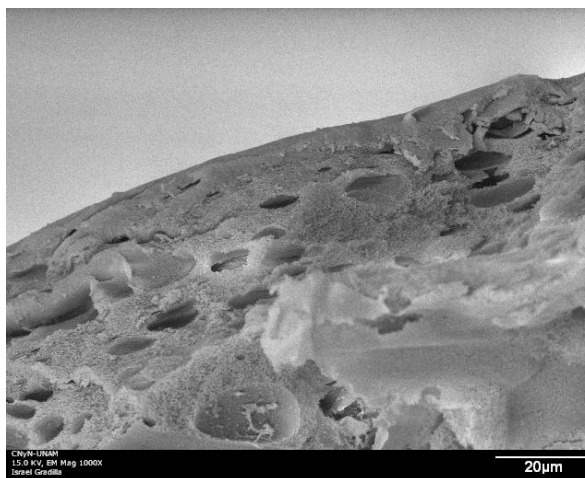


Figura 4.9. Sección transversal de la membrana MB1

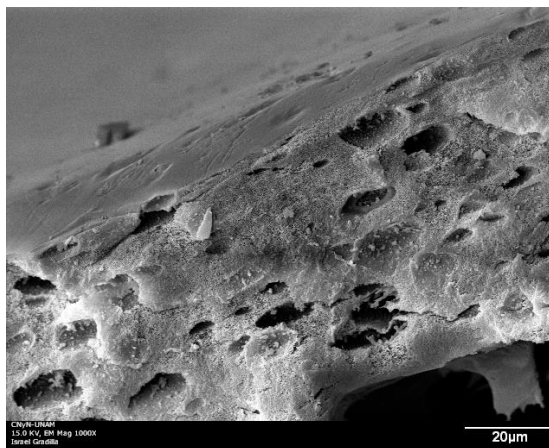


Figura 4.10. Sección transversal de la membrana MB2

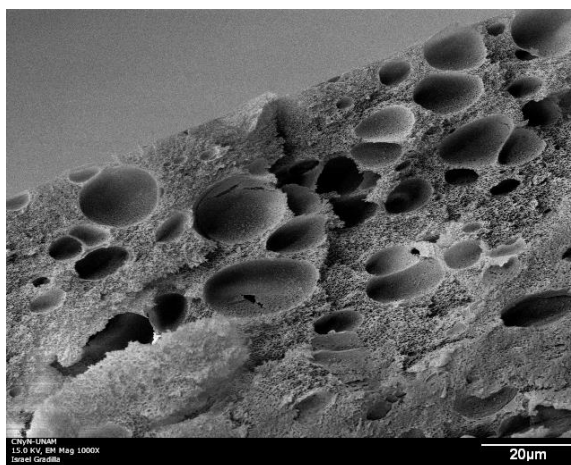


Figura 4.11. Sección transversal de la membrana MB3

4.1.1.7. Porcentaje de absorción

Este parámetro está expresado de manera porcentual. Se utilizó como índice de refracción inicial para etanol al 70 %, un valor de 1.3627 (Tabla 4.6). Como puede observarse, la composición de la solución de colado empleada en la síntesis de las membranas, no afecta el grado de absorción. Para el caso de las membranas con espaciador de Policarbonato, se presenta una absorción promedio de 0.0318 ± 0.0032 ; para el caso del

espaciador de teflón, el promedio de absorción fue de 0.0431 ± 0.0100 ; mientras que para el caso del espaciador de acrílico, se presentó una absorción de 0.03943 ± 0.0063 .

Tabla 4.6. Porcentajes de absorción para membranas de tipo MB.

MB1P: 0.0366	MB2P: 0.0367	MB3P: 0.0293
MB1T: 0.0073	MB2T: 0.0367	MB3T: 0.0293
MB1A: 0.0514	MB2A: 0.044	MB3A: 0.0513
MB4P: 0.0293	MB5P: 0.0293	MB6P: 0.0293
MB4T: 0.044	MB5T: 0.044	MB6T: 0.066
MB4A: 0.0367	MB5A: 0.044	MB6A: 0.0367
MB7P: 0.0293	MB8P: 0.0367	MB9P: 0.0293
MB7T: 0.044	MB8T: 0.0367	MB9T: 0.044
MB7A: 0.0293	MB8A: 0.0367	MB9A: 0.0367

Teflón (T) 125 μm , Policarbonato (P) 254 μm , Acrílico (A) 2200 μm

Puede observarse que las membranas con espaciador de teflón (125 μm , el más delgado), presentan el mayor porcentaje de absorción, pero también la mayor desviación estándar. Desafortunadamente, debido a que son muy delgadas, su resistencia mecánica es menor lo cual trae como consecuencia que se fracturarán durante el experimento.

4.1.2. Membranas tipo MC

4.1.2.1. Espesores

Tabla 4.7. Espesores en micrómetros de las membranas tipo MC.

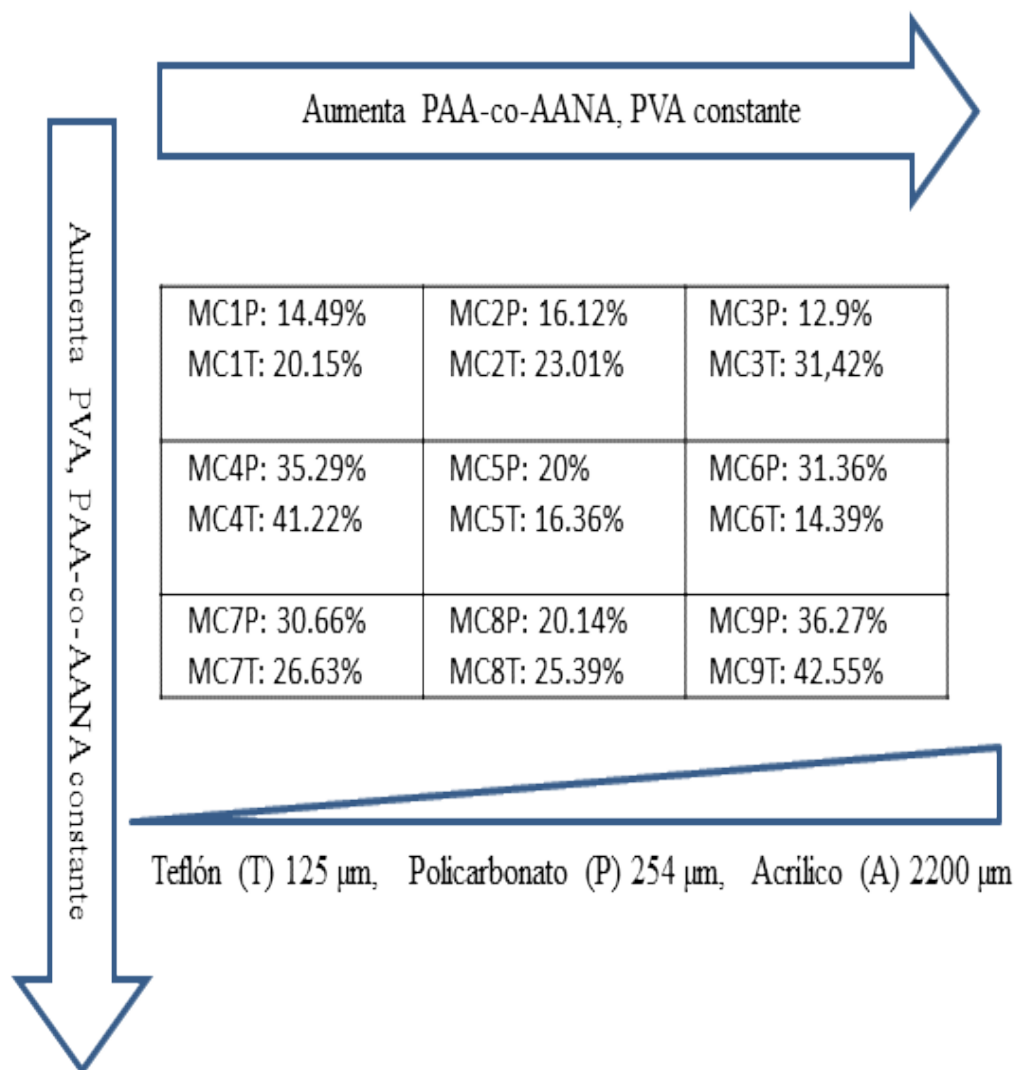
MC1P: 130 MC1T: 140	MC2P: 140 MC2T: 140	MC3P: 140 MC3T: 140
MC4P: 170 MC4T: 150	MC5P: 130 MC5T: 150	MC6P: 210 MC6T: 190
MC7P: 170 MC7T: 180	MC8P: 150 MC8T: 170	MC9P: 160 MC9T: 150

Teflón (T) 125 μm , Policarbonato (P) 254 μm , Acrílico (A) 2200 μm

En la Tabla 4.7 se muestran los espesores de las membranas tipo MC. Estos resultados fueron muy bajos, se esperaban espesores más grandes y por lo tanto estas membranas no fueron utilizadas para el proceso de filtración. Puede observarse, que el espesor de las membranas preparadas con policarbonato (254 μm), es incluso más delgado que el mismo espaciador. No fue posible utilizar el espaciador de Acrílico, debido a que se observó una interacción química entre el espaciador y la solución. Por otra parte, cuando se intentó prepararlas en caja Petri, fue difícil separar la membrana de la caja, teniendo como consecuencia que la membrana se fracturará.

4.1.2.2. Porcentaje de hinchamiento

Tabla 4.8. Hinchamiento en % de las membranas de tipo MC.



La Tabla 4.8 muestra los valores calculados de hinchamiento de cada una de las membranas con respecto a la solución de etanol al 70 % a la cual fueron sometidas. En este experimento se notó que las membranas estaban presentando un problema al ser expuestas por 24 horas en la mezcla etanol/agua, ya que las membranas se estaban desprendiendo del soporte. Los resultados del hinchamiento no se acercaban al 50 % como en el caso de las membranas de tipo MB. En este experimento se notó la ventaja que tienen las membranas MB sobre las MC.

4.1.2.3. Porcentaje de absorción

Tabla 4.9. Porcentajes de absorción para membranas de tipo MC.

MC1P: 0.044 MC1T: 0.0367	MC2P: 0.0293 MC2T: 0.0367	MC3P: 0.0293 MC3T: 0.022
MC4P: 0.022 MC4T: 0.0293	MC5P: 0.0293 MC5T: 0.044	MC6P: 0.0367 MC6T: 0.0293
MC7P: 0.0293 MC7T: 0.0367	MC8P: 0.0367 MC8T: 0.0293	MC9P: 0.022 MC9T: 0.0367

Teflón (T) 125 μm , Policarbonato (P) 254 μm , Acrílico (A) 2200 μm

Los valores indicados en la Tabla 4.9 están expresados de manera porcentual. Después de este experimento y al comparar los resultados con las membranas MB, las membranas MC se dejaron de utilizar, debido a que no iban a soportar el proceso de filtración. Los resultados de esta prueba fueron muy bajos a comparación de las otras membranas (MB).

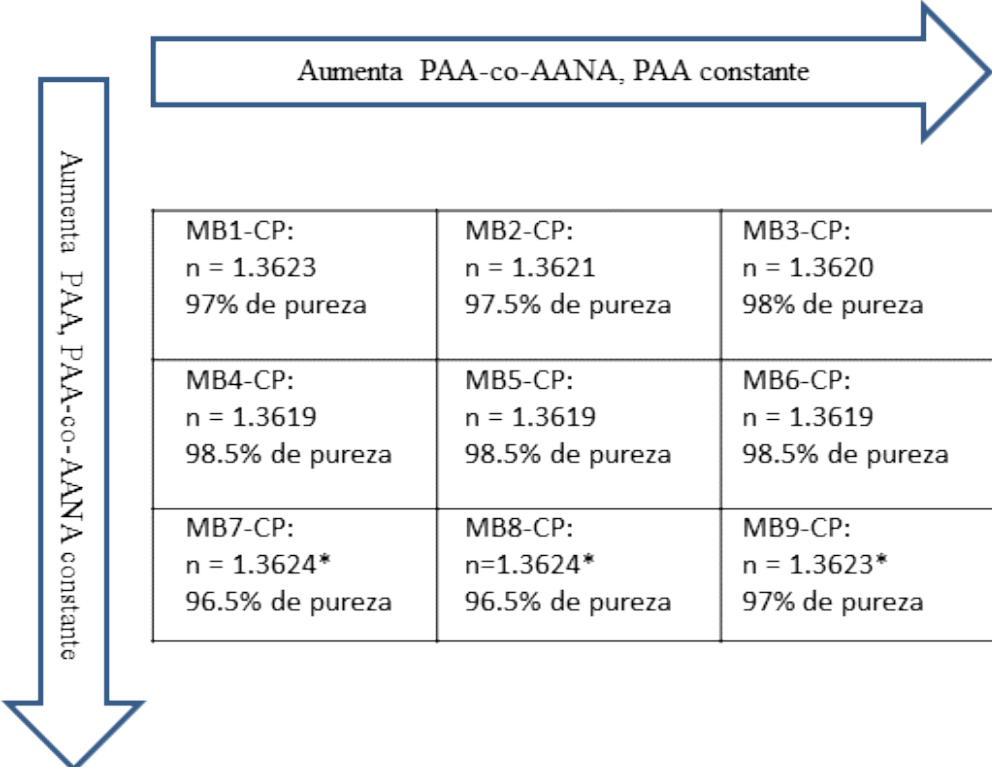
4.2. Proceso de filtración de la mezcla agua/etanol.

El proceso a través del cual se lleva a cabo la concentración del alcohol, se considera como de solubilidad/difusividad. En este caso el agua presente en la solución alcohol/agua, interactúa con la membrana, formando un gel, posteriormente el alcohol, insoluble en la membrana, se difunde a través de ella. En la Tabla 4.10 se tiene la

concentración final de etanol, de acuerdo a la membrana indicada y su índice de refracción.

Los valores están expresados en porcentajes de concentración y unidades de refracción.

Tabla 4.10. Índice de refracción y porcentaje de pureza del proceso de filtración de la mezcla agua/etanol utilizando membranas de tipo MB a 20 psi y 25° C.



MB1-CP: n = 1.3623 97% de pureza	MB2-CP: n = 1.3621 97.5% de pureza	MB3-CP: n = 1.3620 98% de pureza
MB4-CP: n = 1.3619 98.5% de pureza	MB5-CP: n = 1.3619 98.5% de pureza	MB6-CP: n = 1.3619 98.5% de pureza
MB7-CP: n = 1.3624* 96.5% de pureza	MB8-CP: n=1.3624* 96.5% de pureza	MB9-CP: n = 1.3623* 97% de pureza

Los resultados de las membranas MB1 a MB6 sintetizadas en caja Petri fueron muy buenos ya que presentaron una alta pureza en especial las membranas equimolares MB4, MB5 y MB6. Las membranas de mayor grosor y concentración (MB7, MB8 y MB9) presentaron problemas, estas requerían de una mayor presión (25 a 30 psi) para poder tener un mayor flujo, pero al incrementar la presión se comenzaron a formar burbujas en la membrana, haciendo que la pureza disminuyera. En todos los casos puede observarse que un incremento en la concentración de PAA-co-AANA, provocó un incremento en el porcentaje de pureza del alcohol permeado.

5. CONCLUSIONES

En este trabajo se han sintetizado membranas de distinta naturaleza al variar las combinaciones de polímeros, concentración y temperatura y tiempo de secado, lográndose la obtención de una membrana semipermeable capaz de concentrar etanol a partir de una mezcla etanol/agua, a un grado superior a la de los métodos convencionales, tales como destilación fraccionaria y pervaporación.

En las membranas MB (PAA-co-AANA/PAA), no se observó relación entre el espesor-grado de hinchamiento-porcentaje de absorción, en relación con el contenido de sólidos o la composición de las membranas sintetizadas; sin embargo, presentan diversos grados de rugosidad superficial y presentan un patrón de poros en su sección transversal, el cual depende del contenido de agua en la solución de colado.

La membrana MB5-CP es la que presentó la mayor estabilidad, flujo y selectividad. Las membranas MB1-CP, MB2-CP y MB3-CP, son las que tienen menor cantidad de polímero por lo tanto las más baratas, y arrojaron resultados desde 97 a 98 % de pureza y un buen flujo. El incremento de porcentaje de PAA-co-AANA, eleva el porcentaje de alcohol recuperado. Debido a la relación de flujo, selectividad y estabilidad química, la membrana MB5-CP es el sistema sintetizado con mejores propiedades físico-químicas.

6. REFERENCIAS

REF. WEB 1.

http://www.icex.es/icex/cda/controller/pageICEX/0,6558,5518394_5519005_6366453_4604603_0_-1,00.html (Accesado en Mayo 2012)

REF. WEB 2.

[http://www.cma.gva.es/comunes_asp/documentos/agenda/val/62665-INTRODUCCIÓN A LA TECNOLOGÍA DE MEMBRANAS\(v2\).pdf](http://www.cma.gva.es/comunes_asp/documentos/agenda/val/62665-INTRODUCCIÓN A LA TECNOLOGÍA DE MEMBRANAS(v2).pdf) (Accesado en Mayo 2012)

REF. WEB 3.

[http://www.escet.urjc.es/~ihierro/estructuradelamateria/Tema %209.pdf](http://www.escet.urjc.es/~ihierro/estructuradelamateria/Tema%209.pdf) (Accesado en Mayo 2012)

REF. WEB 4.

<http://es.wikipedia.org/wiki/Permeabilidad> (Accesado en Mayo 2012)

REF. WEB 5.

<http://www.emagister.com/curso-agua-desalacion-3-4/clasificacion-membranas-funcion-distintos-parametros> (Accesado en Mayo 2012)

REF. WEB 6.

[http://es.wikipedia.org/wiki/Etanol_\(combustible\)](http://es.wikipedia.org/wiki/Etanol_(combustible)) (Accesado en Mayo 2012)

REF. WEB 7. <http://www.e-mta.eu/es/un-nuevo-sistema-de-control-del-aire-en-biorreactores-de-membranas-permite-un-ahorro-energetico-del-20/> (Accesado en Mayo 2013)

REF. WEB 8. <http://www.madrimasd.org/blogs/remtavares/2009/06/21/120546> (Accesado en Mayo 2013)

Pavia, Donald L.; Introduccion a la Espectroscopia, **2009**, A1-A7, Cengage Learning, Belmont, CA.

Adoor, S. G.; Prathab, B.; Manjeshwar, L. S.; Aminabhavi, T. M. Mixed matrix membranes of sodium alginate and poly(vinyl alcohol) for pervaporation dehydration of isopropanol at different temperatures. *Polymer*, **2007**, *48*, 5417-5430.

Araki, S.; Kiyohara Y.; Imasaka S.; Tanaka S.; Miyake Y. Preparation and pervaporation properties of silica–zirconia membranes, *Desalination*, **2011**, *266*, 46-50.

Ariyaskul, A.S.; Huang, R.Y.M.; Douglas, P.L.; Pal, R.; Feng, X.; Chen, P.; Liu, L. Blended chitosan and polyvinyl alcohol membranes for the pervaporation dehydration of isopropanol, *J. Membrane Sci.*, **2006**, *280*, 815-823.

Baker, R. W. Membrane Technology and Applications. Second Ed., Wiley, New York, **2007**. Pp 1-27.z

Bolto, B.; Hoang, M.; Xie, Z. A review of membrane selection for the dehydration of aqueous ethanol by Pervaporation, *Chem. Eng. Process*, **2011**, *50*, 227-235.

Cardew, P.T.; Burshe, M.C.; Sawant, S.B.; Joshi, J.B.; Pangarkar, V.G. Dehydration of ethylene glycol by pervaporation using hydrophilic IPNs of PVA, PAA and PAAM membranes, *J. Membrane Sci.*, **1998**, *13*, 1-5.

Casado, L.; Mallada, R.; Téllez, C.; Coronas, J.; Menéndez, M.; Santamaria, J. Preparation, characterization and pervaporation performance of mordenite membranes, *J. Membrane Sci.*, **2003**, *216*, 135-147.

Cao, X.; Zhang, T.; Nguyen, Q. T.; Zhang, Y. Y.; Ping, Z. A novel hydrophilic polymer-ceramic composite membrane 1 Acrylic acid grafting membrane, *J. Membrane Sci.*, **2008**, *312*, 15-22.

Castricum, H.L.; Kreiter, R.; Veen, H.M.V.; Blank, D.H.A.; Vente, J.F.; Elshof, J. E. High-performance hybrid pervaporation membranes with superior hydrothermal and acid stability, *J. Membrane Sci.*, **2008**, 324, 111-118.

Chen, J.; Chen, X.; Yin, X.; Ma, J.; Jiang, Z. Bioinspired fabrication of composite pervaporation membranes with high permeation flux and structural stability, *J. Membrane Sci.*, **2009**, 344, 136-143.

Chen, S.H.; Liou, R.M.; Hsu, C.S.; Chang, D.J.; Yu, K.C.; Chang, C.Y. Pervaporation separation water/ethanol mixture through lithiated polysulfone membrane, *J. Membrane Sci.*, **2001**, 193, 59-67.

Devi, D.A.; Smitha, B.; Sridhar, S.; Aminabhavi, T.M. Dehydration of 1,4-dioxane through blend membranes of poly(vinyl alcohol) and chitosan by pervaporation, *J. Membrane Sci.*, **2006**, 216, 138-147.

Dhanuja, G.; Smitha, B.; Sridhar, S. Pervaporation of isopropanol–water mixtures through polyion complex membranes, *Sep. Purif. Technol.*, **2005**, 44, 130-138.

Dong, Y. Q.; Zhang, L.; Shen, J.N.; Song, M.Y.; Chen, H.L. Preparation of poly(vinyl alcohol)-sodium alginate hollow-fiber composite membranes and pervaporation dehydration characterization of aqueous alcohol mixtures, *Desalination*, **2006**, 193, 202-210.

Gimenes, M.L.; Liu, L.; Feng, X. Sericin/poly(vinyl alcohol) blend membranes for pervaporation separation of ethanol/water mixtures, *J. Membrane Sci.*, **2007**, 295, 71-79.

Guo, R.; Hu, C.; Pan, F.; Wu, H.; Jiang, Z. PVA–GPTMS/TEOS hybrid pervaporation membrane for dehydration of ethylene glycol aqueous solution, *J. Membrane Sci.*, **2006**, 281, 454-462.

Guo, R.; Ma, X.; Hu, C.; Jiang, Z. Novel PVA-silica nanocomposite membrane for pervaporative dehydration of ethylene glycol aqueous solution, *Polymer* **2007**, *48*, 2939-2945.

Haggin, J. New Generation of Membranes Developed for Industrial Separations, *C&EN News*, **1982**, *50*, 9-15

Hasegawa, Y.; Abe, C.; Nishioka, M.; Sato, K.; Nagase, T.; Hanaoka, T. Formation of high flux CHA-type zeolite membranes and their application to the dehydration of alcohol solutions, *J. Membrane Sci.*, **2010**, *364*, 328-324.

Hilmioglu, N.D.; Yildirim, A.E.; Sakaoglu, A.S.; Tulbentci, S. Acetic acid dehydration by pervaporation, *Chem. Eng. Process*, **2001**, *40*, 263-267.

Huang, R.Y.M.; Pal, R.; Moon, G.Y. Characteristics of sodium alginate membranes for the pervaporation dehydration of ethanol-water and isopropanol-water mixtures, *J. Membrane Sci.*, **1999**, *160*, 101-113.

Huang, Z.; Shi, Y.; Wen, R.; Guo, Y.H.; Su, J.F.; Matsuura, T. Multilayer poly(vinyl alcohol)-zeolite 4A composite membranes for ethanol dehydration by means of pervaporation, *Sep. Purif. Technol.*, **2006**, *51*, 126-136.

Hyder, M.N.; Chen, P. Pervaporation dehydration of ethylene glycol with chitosan-poly(vinyl alcohol) blend membranes: Effect of CS-PVA blending ratios, *J. Membrane Sci.*, **2009**, *304*, 171-180.

Hyder, M.N.; Huang, R.Y.M.; Chen, P. Composite poly(vinyl alcohol)-poly(sulfone) membranes crosslinked by trimesoyl chloride: Characterization and dehydration of ethylene glycol-water mixtures, *J. Membrane Sci.*, **2009**, *326*, 363-371.

Jacangelo, J.G.; Patania, N.L.; Trussell, R.R. Membranes in water treatment, *Civil Engineering*, **1989**, *59*, 68-71

Kai, W.U.; Xu, Z.L.; Wei, Y.M. Sodium alginate-polyvinyl alcohol/polysulfone (SA-PVA/PSF) hollow fiber composite pervaporation membrane for dehydration of ethanol water solution, *J Shanghai Univ*, **2008**, *12*, 163-170.

Kalyani, S.; Smitha, B.; Sridhar, S.; Krishnaiah, A. Blend membranes of sodium alginate and hydroxyethylcellulose for pervaporation-based enrichment of t-butyl alcohol, *Carbohydr. Polym.*, **2006**, *64*, 425-432.

Khajavi, S.; Jansen, J.C.; Kapteijn, F. Application of hydroxy sodalite films as novel water selective membranes, *J. Membrane Sci.*, **2009**, *362*, 153-160.

Kondo, M.; Kita, H. Permeation mechanism through zeolite NaA and T-type membranes for practical dehydration of organic solvents, *J. Membrane Sci.*, **2010**, *361*, 223-231.

Lai, C.L.; Huang, S.H.; Lin, W.L.; Li, C.L.; Lee, K.R. Influence of the aminothiols structure on pervaporation dehydration of poly(thiol ester amide) composite membranes, *J. Membrane Sci.*, **2010**, *361*, 206-212.

Li, B.B.; Xu, Z.L.; Qusay, F.A.; Li, R. Chitosan-Poly (vinyl alcohol)/poly (acrylonitrile) (CS-PVA/PAN) composite pervaporation membranes for the separation of ethanol-water solutions, *Desalination*, **2006**, *193*, 171-181.

Liu, Y.L.; Su, Y.H.; Lee, K.R.; Lai, J.Y. Crosslinked organic-inorganic hybrid chitosan membranes for pervaporation dehydration of isopropanol-water mixtures with a long-term stability, *J. Membrane Sci.*, **2005**, *251*, 233-238.

Lokesh, B.G.; Rao, K.S.V.K.; Reddy, K.M.; Rao, K.C.; Rao, P.S. Novel nanocomposite membranes of sodium alginate filled with polyaniline-coated titanium dioxide for dehydration of 1,4-dioxane/water mixtures, *Desalination*, **2008**, *120*, 166-172.

Magalad, V.T.; Gokavia, G.S.; Rajub, K.V.S.N.; Aminabhavi, T.M. Mixed matrix blend membranes of poly(vinyl alcohol)–poly(vinyl pyrrolidone) loaded with phosphomolybdic acid used in pervaporation dehydration of ethanol, *J. Membrane Sci.*, **2010**, *354*, 150-161.

Mandal, M.; Sant, S.B.; Bhattacharya, P.K. Dehydration of aqueous acetonitrile solution by pervaporation using PVA-iron oxide nanocomposite membrane, *Colloids Surf.*, **2011**, *209*, 11-21.

Mandal, S.; Pangarkar, V.G. Pervaporative dehydration of 1-methoxy propanol with acrylonitrile based co-polymer membranes prepared through emulsion polymerization: a solubility parameter approach and study of structural impact, *J. Membrane Sci.*, **2002**, *209*, 53-66.

Mao, Z.; Cao, Y.; Jie, X.; Kang, G.; M. Zhou; Yuan, Q. Dehydration of isopropanol–water mixtures using a novel cellulose membrane prepared from cellulose/N-methylmorpholine-N-oxide/H₂O solution, *Sep. Purif. Technol.*, **2010**, *72*, 28-33.

Moon, G.Y.; Pal, P.; Huang, R.Y.M. Novel two-ply composite membranes of chitosan and sodium alginate for the pervaporation dehydration of isopropanol and ethanol, *J. Membrane Sci.*, **1999**, *256*, 17-27.

Navajas, A.; Mallada, R.; Tellez, C.; Coronas, J.; Menendez, M.; Santamaria, J. Study on the reproducibility of mordenite tubular membranes used in the dehydration of ethanol, *J. Membrane Sci.*, **2007**, *299*, 166-173.

Patil, M.B.; Veerapur, R.S.; Patil, S.A.; Madhusoodana, C.D.; Aminabhavi, T.M. Preparation and characterization of filled matrix membranes of sodium alginate incorporated with aluminum-containing mesoporous silica for pervaporation dehydration of alcohols, *Sep. Purif. Technol.*, **2007**, *54*, 34-43.

Peters, T.A.; Benes, N.E.; Keurentjes, J.T.F. Hybrid ceramic-supported thin PVA pervaporation membranes: Long-term performance and thermal stability in the dehydration of alcohols, *J. Membrane Sci.*, **2008**, *311*, 7-11.

Rao, P.S.; Smitha, B.; Sridhar, S.; Krishnaiah, A. Preparation and performance of poly(vinyl alcohol)/polyethyleneimine blend membranes for the dehydration of 1,4-dioxane by pervaporation: Comparison with glutaraldehyde cross-linked membranes, *Sep. Purif. Technol.*, **2006**, *48*, 244-254.

Razavi, S.; Sabetghadam, A.; Mohammadi, T. Dehydration of isopropanol by PVA-APTEOS/TEOS nanocomposite membranes *Chem. Eng. Res. Des.*, **2011**, *89*, 148-155.

Sairam, M.; Naidu, B.V.K.; Nataraj, S K.; Sreedhar, B.; Aminabhavi, T.M. Poly(vinyl alcohol)-iron oxide nanocomposite membranes for pervaporation dehydration of isopropanol, 1,4-dioxane and tetrahydrofuran, *J. Membrane Sci.*, **2006**, *283*, 65-73.

Sekulic, J.; Luiten, M.W.J.; Elshof, J.E.T.; Benes, N.E.; Keizer, K. Microporous silica and doped silica membrane for alcohol dehydration by pervaporation, *Desalination*, **2002**, *148*, 19-23.

Shah, D.; Kissick, K.; Ghorpade, A.; Hannah, R.; Bhattacharyya, D. Pervaporation of alcohol–water and dimethylformamide–water mixtures using hydrophilic zeolite NaA membranes: mechanisms and experimental results, *J. Membrane Sci.*, **2000**, *179*, 185-205.

Sommer, S.; Melin, T. Influence of operation parameters on the separation of mixtures by pervaporation and vapor permeation with inorganic membranes. Part 1: Dehydration of solvents, *Chem. Eng. Sci.*, **2005**, *60*, 4509-4523.

Song, K.M.; Hong, W.H. Dehydration of ethanol and isopropanol using tubular type cellulose acetate membrane with ceramic support in pervaporation process, *J. Membrane Sci.* **1997**, *123*, 27-33.

Takegami, S.; Yamada, H.; Tsujii, S. Dehydration of water/ethanol by pervaporation using modified poly (vinyl alcohol) membrane, *Polym. J.*, **1992**, 123, 1239-1250.

Tanaka, K.; Yoshikawa, R.; Ying, C.; Kita, H.; Okamoto, K. I. Application of zeolite T membrane to vapor-permeation-aided esterification of lactic acid with ethanol, *Chem. Eng. Sci.*, **2002**, 57, 1577-1584.

Titus, M.P.; Llorens, J.; Tejero, J.; Cunill, F. Description of the pervaporation dehydration performance of A-type zeolite membranes: A modeling approach based on the Maxwell–Stefan theory, *Catal. Today*, **2006**, 118, 73-84.

Tingul, L.; Chan, K.; Matsuura, T.; Sourirajan, S. Determination of interaction forces and average pore size and pore size distribution and their effects on fouling of ultrafiltration membranes. *Ind. Eng. Chem, Prod, Res. Dev.* **1984**, 23, 116-124.

Tsai, H.A.; Ye, Y.L.; Lee, K.R.; Huang, S.H.; Suen, M.C.; Lai, J.Y. Characterization and pervaporation dehydration of heat-treatment PAN hollow fiber membranes, *J. Membrane Sci.* **2011**, 368, 254-263.

Vasudevan, V.; Ponangi, R.; Vane, L.M. A novel hydrophilic polymer membrane for the dehydration of organic solvents, *Eur. Polym. J.*, **2006**, 42, 3390-3393.

Wang, J.; Tsuru T. Cobalt-doped silica membranes for pervaporation dehydration of ethanol/water Solutions, *J. Membrane Sci.*, **2011**, 369, 13-19.

Xia, S.; Dong, X.; Zhu, Y.; Wei, W.; Xiangli, F.; Jin W. Dehydration of ethyl acetate–water mixtures using PVA/ceramic composite pervaporation membrane, *Sep. Purif. Technol.*, **2011**, 77, 53-59.

Zhang, Q.G.; Liu, Q.L.; Jiang, Z.Y.; Chen, Y. Anti-trade-off in dehydration of ethanol by novel PVA/APTEOS hybrid membranes, *J. Membrane Sci.*, **2007**, 208, 237-245.

Zhang, Q.G.; Liu, Q.L.; Zhu, A.M.; Xiong, Y.; Ren, L. Pervaporation performance of quaternized poly(vinyl alcohol) and its crosslinked membranes for the dehydration of ethanol, *J. Membrane Sci.*, **2009**, 335, 68-75.

Zhang, X.H.; Liu, Q.L.; Xiong, Y.; Zhu, A.M.; Chen, Y.; Zhang, Q.G. Pervaporation dehydration of ethyl acetate/ethanol/water azeotrope using chitosan/poly(vinyl pyrrolidone) blend membranes, *J. Membrane Sci.*, **2009**, 327, 274-280.

Zhou, L.; Wang, T.; Nguyen, Q.T.; Li, J.; Long, Y.; Ping, Z. Cordierite-supported ZSM-5 membrane: Preparation and pervaporation properties in the dehydration of water-alcohol mixture, *Sep. Purif. Technol.* **2005**, 44, 266-270.

Zhu, G.; Li, Y.; Zhou, H.; Liu, J.; Yang, W. Microwave synthesis of high performance FAU-type zeolite membranes: Optimization, characterization and pervaporation dehydration of alcohols, *J. Membrane Sci.* **2009**, 337, 47-54.

7. APENDICE I. Algunas bandas de absorción características del Infrarrojo. Las intensidades se expresan como: fuerte (s); media (m); débil (w) y variable (v). Fuente: Pavia, Donald L.; Introduccion a la Espectroscopia, 2009, A1-A7, Cengage Learning, Belmont, CA.

