

143



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA



**EXAMENES PROFESIONALES
FACULTAD DE QUIMICA**

**"CRITERIOS TERMODINAMICOS PARA LA SELECCION DE
UNA MEMBRANA POLIMERICA, EMPLEADA EN EL PROCESO
DE PERVAPORACION PARA LA SEPARACION DE
MMA, ISB Y PRP"**

T E S I S

**QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:
INGENIERO QUIMICO
P R E S E N T A :
ARTURO SANCHEZ GALINDO**



MEXICO, D. F.

279001

2000



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

JURADO ASIGNADO

Presidente: Profesor: Joaquin Palacios Alquisira
Vocal: Profesor: Jesus Torres Merino
Secretario. Profesor: Josefina Adriana Verdejo Coss y Leon
1er. Suplente. Profesor: Marco Antonio Uresti Maldonado
2do Suplente. Profesor: Martín Rivera Toledo

**SITIO DONDE SE DESARROLLO EL TEMA:
FACULTAD DE QUÍMICA "D", CIUDAD UNIVERSITARIA.**

ASESOR



DR. JOAQUIN PALACIOS ALQUISIRA.

SUSTENTETANTE



ARTURO SÁNCHEZ GALINDO.

DEDICATORIAS.

Especialmente a mis padres: Teresa Galindo Rangel y Daniel Sánchez Lozano por haberme dado la vida, por el amor, apoyo y confianza que me han brindado ¡Muchas gracias!

A mis hermanos; Pily, Pablo y Pedro, por su cariño, comprensión y apoyo que me han brindado desde siempre y para siempre. Muchas gracias.

A mis familiares y amigos por los momentos compartidos.

A mis compañeros de la Facultad de Química, en especial a la generación 1994 de Ingeniería Química por los momentos inolvidables.

A quien haga uso de esta tesis

AGRADECIMIENTOS.

A dios, porque aunque no lo vemos, percibimos su presencia a través de la perfección de lo que ha hecho y que nos inspira cada día.

A la Universidad Nacional Autónoma de México por la preparación que da a todos sus alumnos.

A mi asesor el Doctor Joaquin Palacios Alquisira por incluirme en su grupo de trabajo, por su apoyo y todas sus enseñanzas.

A la Ingeniera María Cristina Avilés Alcántara del departamento de Perforación del IMP, por sus atenciones y apoyo desinteresado.

A mis compañeros de clases: Azucena, Martha, Armando, Manuel, Daniel, etc. por su amistad y buen sentido del humor.

A mis profesores y sinodales que contribuyeron a enriquecer este trabajo con sus acertadas observaciones.

ÍNDICE.

Descripción del problema a tratar	I
Objetivos	II

CAPÍTULO I	ANTECEDENTES	Pag.
1.1	Subproductos de la depolimerización térmica de PMMA	1
1.2	Conceptos y descripción general de proceso de pervaporación	2
1.3	Antecedentes de la pervaporación	3
1.4	Procesos de separación de líquidos por medio de membranas poliméricas	6
1.5	Clasificación y tipos de membranas	10
1.6	Descripción detallada del proceso de pervaporación	12
1.7	Modelo de Solución-Difusión como el mecanismo de transferencia de masa en la pervaporación	17
1.8	Mecanismo de transferencia de calor en el proceso de pervaporación	20
1.9	Sistemas dependientes de la concentración	22
1.10	Transporte de un líquido puro	25
1.11	Transporte de una mezcla de líquidos	26
1.12	Aplicaciones de la pervaporación	27
1.13	Consideraciones para el diseño y modelado de módulos de pervaporación	29
1.14	Caracterización de membranas asimétricas	34
1.15	“Termopervaporación”	36
1.16	Diseño experimental para el proceso de pervaporación	39

CAPÍTULO II MODELOS Y ECUACIONES PARA LA PERVAPORACIÓN

2.1	Introducción	40
2.2	Ecuaciones del modelo de Solución-Difusión en el proceso de pervaporación para una mezcla binaria	42
2.3	Modelado de la solubilidad de mezclas líquidas multicomponentes sobre membranas poliméricas.	46
2.4	Modelo de difusividad de mezclas líquidas multicomponentes sobre membranas poliméricas.	49
2.5	Modelo para explicar la permeación de una mezcla líquida multicomponente a través de una membrana polimérica.	51
2.6	Predicción de la solubilidad de mezclas líquidas en la capa activa densa de la membrana, usando el modelo generalizado UNIQUAC.	55
2.7	Análisis sobre la validez y limitaciones de la teoría de Flory-Huggins y teorías relacionadas con el proceso de pervaporación	58

CAPÍTULO III

CÁLCULOS

3.1	Criterios termodinámicos para la selección de la membrana adecuada en la separación de la mezcla: MMA/ISB/PRP.	66
3.2	Mecanismo de transporte de masa en el proceso de pervaporación	67
3.3	Propiedades fisicoquímicas de los compuestos a separar	68
3.4	Parámetros de solubilidad de diversos penetrantes y membranas	69
3.5	Parámetros de interacción polímero-compuestos a separar	70
3.6	Isotermas de absorción de Flory-Huggins a 25°C	71
3.7	Correlación entre el coeficiente de difusión a dilución infinita con el volumen molar del penetrante	74
3.8	Cálculo del coeficiente de difusión en los sistemas: PMPS/MMA y PMPS/W	76
3.9	Cálculo del coeficiente de plasticidad	81
3.10	Criterio para el mojado de la membrana en contacto con los compuestos a separar.	90
3.11	Aplicación de las ecuaciones del modelo de Solución-Difusión en el cálculo de coeficientes de partición K_i , permeabilidades P_i , fluxes J_i y factores de separación SF_j^i , para una mezcla binaria.	94

CAPÍTULO IV

ANÁLISIS DE RESULTADOS Y CONCLUSIONES

4.1	Análisis de resultados	101
4.2	Conclusiones generales	107
	Bibliografía	109

LISTA DE SÍMBOLOS.

a	actividad.
c	concentración en la membrana.
D	coeficiente de difusión de los penetrantes a través del polímero (m^2/s)
D _o	coeficiente de difusión a dilución infinita(m^2/s).
J	velocidad de permeación (m/s)
ISB	isobutirato de metilo
K	coeficiente de partición
l	espesor de la membrana (m)
MMA	metacrilato de metilo
P	permeabilidad (m^2/s)
PDMS	poli(dimetilsiloxano)
PMPS	poli(metilpropilsiloxano)
PRP	propionato de metilo
SF	factor de separación
T	temperatura absoluta (K)
W	impurezas (ISB, PRP y otros)

Lctras griegas:

χ	parámetro de interacción polímero-penetrantes.
δ	parámetro de solubilidad (Cal/cm^3) ^{1/2}
ϕ	fracción en volumen
γ	coeficiente de plasticidad
γ	tensión superficial(dina/cm)
γ	coeficiente de actividad
μ	potencial químico.

Subíndices.

s	disolvente
i	componente permeable i
p	polímero
m	membrana
MMA	metacrilato de metilo
W	impurezas (ISB, PRP y otros)

DESCRIPCIÓN DEL PROBLEMA A TRATAR.

Este trabajo se refiere al tema de separación de mezclas líquidas mediante el proceso de pervaporación aplicado a una mezcla de compuestos derivados del ácido acrílico, los cuales son: el metacrilato de metilo MMA, el isobutirato de metilo ISB y el propionato de metilo PRP que son los productos principales del proceso de degradación térmica de los recortes del poli(metacrilato de metilo) PMMA.

El monómero que deseamos purificar es el MMA que se obtiene en el proceso de degradación térmica en una concentración aproximada del 95% en peso, por lo que necesitamos purificarlo eliminando los otros dos compuestos presentes mediante la tecnología de pervaporación como una alternativa de purificación que no requiere de una gran cantidad de energía en forma de calor, cuando se compara con destilación, lo que hace que la pervaporación tenga una gran eficiencia.

La composición, el flujo, la temperatura y la presión de la mezcla a separar son datos reportados en el proceso de degradación térmica del PMMA {1}, estos datos son los siguientes:

Fraciones en peso: MMA =0.951, PRP=0.01046, ISB=0.00665, Otros=0.0318

Fraciones en volumen: MMA =0.9495, PRP=0.01097, ISB=0.00679, Otros =0.003251

Flujo : 200 kg/h. Temperatura :50°C. Presión: vacío(5-10 mmHg).

Los objetivos de este proyecto son entonces: Estudiar la fisicoquímica que envuelve el proceso de pervaporación y aplicar algunos modelos propuestos, adecuados al problema. Además, establecer y aplicar los principales criterios termodinámicos para la selección de la membrana adecuada que permita purificar el MMA.

OBJETIVOS.

- Calcular los parámetros termodinámicos más importantes en el proceso de pervaporación, como son: parámetros de interacción polímero-disolvente χ , coeficiente de plasticidad γ , coeficientes de difusión polímero-penetrante D_i , coeficientes de partición K_j^i , al separar una mezcla de MMA, ISB y PRP.
- Correlacionar las propiedades macroscópicas para el MMA, ISB y PRP con las propiedades de flujo a través de una membrana polimérica.
- Correlacionar los parámetros termodinámicos calculados, con las propiedades de flujo a través de la membrana para cada uno de los compuestos a separar.
- Establecer algunos criterios para la selección de una membrana útil para la separación de la mezcla de los compuestos: MMA, ISB y PRP.

Capítulo 1.

ANTECEDENTES.

1.1 SUBPRODUCTOS DE LA DEPOLIMERIZACIÓN TÉRMICA DEL POLI(METACRILATO DE METILO) PMMA.

La pirólisis del PMMA a altas temperaturas al vacío se produce mediante un mecanismo de rupturas aleatorio al azar; pero además se obtiene un monómero acompañado de otros compuestos{11,12}. Manring {13} reporta que al menos se producen 16 compuestos en la pirólisis de PMMA a 350°C a parte del MMA, de los cuales los más abundantes son el isobutirato de metilo y el propionato de metilo. Madorsky{11}, concuerda con lo anterior reportando los mismos compuestos en pirólisis llevadas a cabo a 450°C. Los datos obtenidos por Manring se muestran en la Tabla 1.1:

COMPUESTO	PORCENTAJE EN PESO		
	Lo=20	Lo=79	Lo=170
PROPIONATO DE METILO(PRP)	1.524	0.665	0.493
ISOBUTIRATO DE METILO(ISB)	3.667	1.046	0.691
METACRILATO DE METILO(MMA)	89.7	95.1	98.7
OTROS (APROX. 13)	5.098	3.18	0.116

Tabla No 1.1 Productos obtenidos de la degradación térmica del PMMA.

Los resultados de la tabla anterior indican que la cantidad de MMA obtenida se incrementa con el peso molecular. Manring{13} estima que la fracción de polímero convertida a monómero se puede calcular como:

$$\% \text{ MMA} = (X - 2.5) / X_o \quad \dots 1.1$$

Donde X= Número de moléculas de monómero originales/ Número de macromoléculas en el sistema y X_o =Número de macromoléculas originales

Es decir que en cada degradación de una cadena, el 2.5% de fragmentos no se convierten en MMA. Esta ecuación es válida únicamente hasta el 50% de la degradación del polímero.

1.2 CONCEPTOS Y DESCRIPCIÓN GENERAL DEL PROCESO DE PERVAPORACIÓN.

El transporte de moléculas penetrantes sobre membranas poliméricas es importante en muchas áreas tecnológicas {7,9}. La permeabilidad (P) es la cantidad más importante para cuantificar el transporte de moléculas a través de polímeros. La permeabilidad de un polímero depende del tipo de molécula penetrante; si definimos que la permeabilidad es el transporte de moléculas penetrantes de algún tipo, expresando la cantidad (Q) como los moles de dicho penetrante a través de los canales del polímero, para un área superficial de membrana (A) con un espesor (l), durante el tiempo (τ) con una diferencia de presiones parciales entre las dos superficies del polímero en contacto con la muestra (Δp), entonces:

$$P = (Q l) / (A \tau \Delta p) \quad \dots 1.2$$

Para que una membrana polimérica funcione como una barrera plástica, debe contar con una gran resistencia al transporte de moléculas penetrantes y su permeabilidad debe ser nula.

La selectividad de una membrana cuando entra en contacto con dos tipos diferentes de moléculas gaseosas, esta dada por la relación de permeabilidades a las que esas moléculas son permeables en esa membrana. Por ejemplo PO_2/PN_2 es la selectividad de una membrana usada para separar una mezcla de oxígeno y nitrógeno.

Tanto una barrera como una membrana selectiva son definidas en términos de la permeabilidad, entonces, ambas son propiedades determinadas por los mismos fenómenos de transporte.

¿Qué es la pervaporación?

La pervaporación se caracteriza por la imposición de una membrana selectiva entre una fase líquida y una fase vapor, con una transferencia de masa selectiva a través de la membrana hacia la cara del vapor.

Es decir, un componente de una mezcla líquida que sea lo suficientemente volátil, al entrar en contacto con una membrana selectiva adecuada éste podrá permear la membrana y pasar del otro lado en forma de vapor con la ayuda de un vacío aplicado en la parte correspondiente al permeato, de aquí el nombre de per-vaporación.

Puesto que las diferentes especies de una mezcla líquida, fluyen a distintas velocidades a través de la membrana, una sustancia de baja concentración en la corriente de entrada puede ser enriquecida altamente en la parte del permeato.

1.3 ANTECEDENTES DE LA PERVAPORACIÓN.

La primera publicación de gran importancia para el desarrollo de la pervaporación fue realizada en la década de los años 50^a por Bining y asociados para la American Oil Company (Amoco) en Texas. Una patente desarrollada por Bining en la American Chemical Society Meeting en (1958), reporta la utilización de una membrana de pervaporación para la deshidratación del azeotrópo ternario de isopropanol-etanol-agua proveniente de la parte superior de una columna de destilación{14}.

Otras investigaciones que contribuyeron significativamente al desarrollado fueron realizadas por Sanders y Choo en (1960), {15} para Ionic Inc, quienes desarrollaron estudios paralelos con la licencia de Amoco, para diversos tipos de mezclas a separar. Se publicaron resultados para la separación de mezclas binarias acuosas con etanol, isopropanol, metil etil cetona, dioxano, acetonitrilo y formaldehido. Muchas mezclas de hidrocarburos fueron separadas, incluyendo n-heptano/iso-octano y los isómeros del xileno. Los tipos de membranas utilizados por Sanders y Choo, no fueron revelados.

Michaels en (1962), {16} investigó para el Institute Technology of Massachusetts el comportamiento de membranas de poli(etileno) usadas para la separación de mezclas formadas por los isómeros del xileno.

Renon y Teysie en (1963), {17} investigaron para el Instituto del Petróleo de Francia la separación de mezclas orgánico-orgánico usando la pervaporación.

Sweeney y Rose en (1965), {18} usaron de la compañía Applied Science Laboratories. Inc., en Pennsylvania una gran variedad de membranas para examinar la permeación y separación de mezclas binarias bajo el modo de pervaporación. Se documentaron las separaciones de mezclas orgánicas binarias de: etanol/acetona, acetona/n-hexano y etanol/n-hexano a través de diversas membranas como: poli(etileno), poli(propileno), poli(cloruro de vinilo), acetato de celulosa, celofán, etc.

Un trabajo significativo para la pervaporación fue la revisión del trabajo de Sweeney y Rose hecha por Li, Long y Henley en 1965 y el desarrollo de un documento escrito por Long en 1965 para la Esso Research and Engineering Company.

La crisis energética de los años 70^a fortalece el interés en las tecnologías de separación que poseen una alta eficiencia energética. La pervaporación avanzó rápidamente, en primer lugar en Europa, donde se demostró su utilidad para la recuperación de combustibles mezclados con agua.

A mediados de 1970, la GTF en Alemania Oriental comercializó un proceso económico para la deshidratación de etanol y la producción del compuesto altamente puro, rivalizando esta técnica con la destilación azeotrópica.

En la década de los años 80^{as}, fueron desarrolladas múltiples opciones de membranas, todas ellas basadas en las propiedades de las membranas asimétricas compuestas y buscando que estas fueran estables química y térmicamente. En la Tabla 1.2 se muestran algunas de las membranas asimétricas que fueron desarrolladas en los años 80^{as} {47,48} para la separación de mezclas orgánicas, cada una exhibe altas selectividades, entre 10 y 1000, para separaciones específicas.

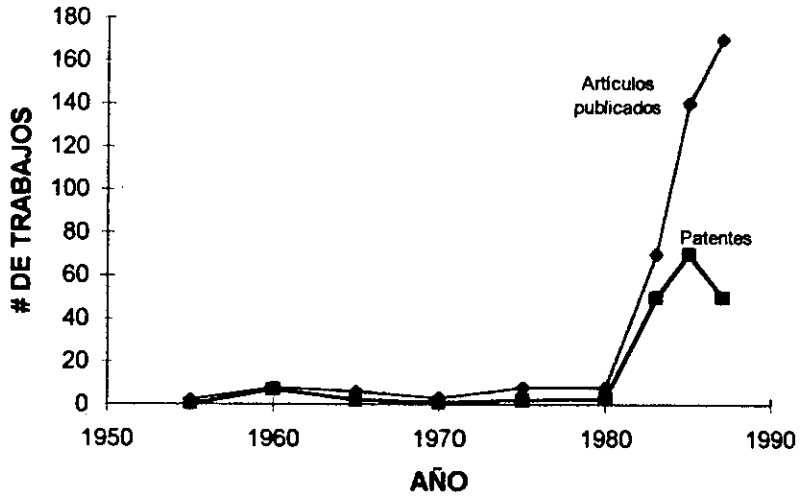
Membranas	Selectividades.
Compuestas de PVA:	agua>> metanol > etanol > otros orgánicos.
Compuestas de silicón:	metanol>etanol>aldehidos>cetonas>>agua. parafinas>oleofinas.
Estéres de celulosa modificados:	aromáticos > parafinas. oleofinas > parafinas. dienos >oleofinas. n-parafinas > parafinas ramificadas.

Tabla No. 1.2 Membranas asimétricas compuestas desarrolladas para separar mezclas orgánicas

Actualmente existen plantas comerciales que usan el proceso de pervaporación para la recuperación de disolventes, remoción de aguas de compuestos orgánicos de desecho, dealcoholización de vinos y licores, así como muchas más de deshidratación de etanol. De hecho una planta de 150,000 L/día para la deshidratación de etanol fue puesta en marcha en 1988 en Beteneville, Francia{4}.

Tanto el interés industrial como académico en la pervaporación se vio incrementado drásticamente en los últimos años de la década de los años 80^{as}. Un índice para medir el grado de actividad en este campo es el número de publicaciones técnicas y patentes. En reciente estudio Slater y Hickey en (1989) identificaron más de 775 referencias entre los años de 1917 a 1989 que se refieren a trabajos en el área de pervaporación. De estos trabajos el 37 % son patentes y el resto esta compuesto por artículos técnicos. Aproximadamente el 70% de dichas patentes y artículos de pervaporación fueron escritos entre los años de 1984 a 1989. La Gráfica 1.1, reproducida a partir de los datos reportados en la referencia{4}, muestra el desarrollo de la tecnología de pervaporación a escala mundial.

CRONOLOGÍA DE LA PERVAPORACIÓN



Gráfica 1.1 Cronología de los trabajos de pervaporación a escala mundial, reproducida de la referencia{4}.

1.4 PROCESOS DE SEPARACIÓN DE LÍQUIDOS POR MEDIO DE MEMBRANAS POLIMÉRICAS.

Los procesos de separación por medio de membranas pueden utilizarse de una manera efectiva para la separación de disoluciones líquidas, en competencia o sustitución con los tradicionales procesos físicos tales como destilación, rectificación, extracción líquido-líquido, absorción y cristalización fraccional.

Una aplicación importante de las membranas poliméricas se da en la pervaporación, donde con la ayuda de un vacío aplicado en la parte correspondiente al permeato, se logran separar los componentes de una mezcla líquida sobre la base de una privilegiada solubilidad y difusividad de alguno de los componentes, de manera similar a la separación de gases.

Existen otros procesos tales como la diálisis que es la transferencia de moléculas de soluto a través de una membrana, dicha transferencia ocurre como la difusión del soluto desde una disolución concentrada hacia una disolución diluida, por atracción coulombica entre iones hasta alcanzar la electroneutralidad.

Cuando ocurre una difusión de moléculas de disolvente en la dirección opuesta al fenómeno se le denomina ósmosis inversa. En la ósmosis inversa se separa al soluto de una disolución forzando al disolvente a pasar a través de la membrana aplicando una presión mayor a la osmótica.

La ultrafiltración es un proceso que sirve para separar a los componentes de una disolución en función del tamaño y la forma, aplicando una diferencia de presión y las moléculas más grandes se quedan retenidas y las pequeñas atraviesan la membrana.

La osmosis inversa se presenta para un tamaño de poro de la membrana aproximadamente de 0.1 nm a 1 nm, la ultrafiltración se presenta entre 1nm a 0.1 μ m, la microfiltración de 0.01 μ m a 1 μ m, la diálisis y electrodiálisis de 0.1 nm a 0.1 μ m. La separación de gases y líquidos tiene un intervalo para los espacios entre las cadenas del polímero de la membrana desde 1 nm hasta algunos cuantos μ m

Donde: 1nm = 1 nanometro = 10^{-9} m y 1 μ m = 1 micrometro = 10^{-6} m.

Las membranas que se utilizan en los procesos de separación de gases o de pervaporación son membranas clasificadas como densas o no porosas, el mecanismo de transporte de masa que ocurre en estas es el de Disolución-Difusión y la fuerza impulsora de estos procesos es una diferencia de concentración de los penetrantes a través de la membrana {2}.

Los procesos microfiltración, ultrafiltración, osmosis inversa y piezodialisis son procesos en los que se emplean membranas clasificadas como porosas donde la fuerza impulsora es una diferencia de presiones entre ambos lados de la membrana y el mecanismo que siguen es el cribado. A continuación se muestran los resúmenes para cada proceso, distinguiendo aquellos que utilizan una diferencia de concentración de los que emplean una diferencia de presión aplicada a la membrana para impulsar al proceso.

PROCESOS DE SEPARACIÓN POR MEDIO DE UNA MEMBRANA, BASADOS EN UN GRADIENTE DE PRESIÓN COMO FUERZA IMPULSORA.

A continuación se presenta los resúmenes de las características más importantes de cada proceso de separación que emplea membranas y que utiliza una diferencia de presión en la membrana como fuerza impulsora, obtenidos de la referencia{2}:

Membrana :	Simétrica porosa.
Espesor :	10 - 150 μm .
Diámetro de poro:	0.05 - 10 μm .
Fuerza impulsora:	Presión (2 bar)
Principio de separación:	Mecanismo de cribado.
Material de la membrana:	Polimérica o de cerámica.
Aplicaciones principales:	- Esterilización (farmacéutica y de alimentos). - Membrana de bioreactor (biotecnología). - Agua ultrapura - Clarificación de bebidas.

Tabla No 1.3 Sumario de microfiltración

Membrana :	Asimétrica porosa.
Espesor :	150 μm .
Diámetro de poro:	1-100 nm.
Fuerza impulsora:	Presión (1-10 bar)
Principio de separación:	Mecanismo de cribado.
Material de la membrana:	Polimérica, poli(sulfona), poli(acrilonitrilo) ó de cerámica(óxido de circonio, óxido de aluminio).
Aplicaciones principales:	- Productos lácteos(leche, suero, hechura de queso). - Alimentos(almidón de patatas y proteínas) - Metalurgia(recuperación de electropintado) - Farmacéutica (Enzimas, antibióticos, pirogenos).

Tabla No 1.4 Sumario de ultrafiltración.

Membrana :	Asimétrica o compuesta.
Espesor :	Subcapa 150 μm ; capa superficial 1 μm
Diámetro de poro:	2nm
Fuerza impulsora:	Presión : en agua salada : 15-25 bar en agua de mar: 40 -80 bar
Principio de separación:	Solución -Difusión.
Material de la membrana:	Triacetato de celulosa, poli(amidas aromáticas), poli(éter urea).
Aplicaciones principales:	- Desalinación de agua salada y agua de mar. - Concentración de jugos alimenticios y azúcares - Concentración de leche.

Tabla No 1.5 Sumario de hiperfiltración

Membrana :	Asimétrica o compuesta.
Espesor :	Subcapa 150 μm ; capa superficial 1 μm
Diámetro de poro:	2nm
Fuerza impulsora:	Diferencia de concentración (presión osmótica).
Principio de separación:	Solución -Difusión.
Material de la membrana:	Triacetato de celulosa, poli(amidas aromáticas), poli(éter urea).
Aplicaciones principales:	- Producción de agua pura.

Tabla No 1.6 Sumario de Osmosis inversa.

Membrana :	Mosaico de membranas (con una región de intercambio de catión y una región de intercambio de anión)
Espesor :	200 -900 μm
Diámetro de poro:	No porosa.
Fuerza impulsora:	Presión, superior a 100 bar.
Principio de separación:	Transporte de iones (atracción coulombica y electroneutralidad).
Material de la membrana:	Membrana intercambiadora catión/anión.
Aplicaciones principales:	- Enriquecimiento de sales.

Tabla No 1.7 Sumario de Piezodialisis.

PROCESOS DE SEPARACIÓN POR MEDIO DE UNA MEMBRANA, BASADOS EN UN GRADIENTE DE POTENCIAL QUÍMICO COMO FUERZA IMPULSORA.

A continuación se presentan los resúmenes de las características más importantes de cada proceso que emplea membranas y que utiliza una diferencia de concentraciones a través de la membrana como fuerza impulsora del proceso:

Membrana :	Compuesta o asimétrica con un elastómero o un polímero cristalino en la capa superior.
Espesor :	Desde 0.1 hasta unos cuantos μm (para la capa superior).
Diámetro de poro:	Porosa o no porosa.
Fuerza impulsora:	Vacío en la cara de permeato a la membrana o presión superior a 100 bar en la cara de entrada.
Principio de separación:	Solución-difusión (membrana no porosa). Flujo Knudsen (membrana porosa).
Material de la membrana:	Elastómeros: poli(dimetilsiloxano), poli(dimetilpenteno). polímeros cristalinos: poli(imida), poli(sulfona).
Aplicaciones principales:	- Recuperación de H_2 ó He - Separación de CH_4/CO_2 , O_2/N_2 , $\text{H}_2\text{S}/\text{Aire}$. - Remoción de H_2O (secado). - Remoción de vapores orgánicos del aire.

Tabla No 1.8 Sumario de Separación de gases.

Membrana :	Compuesta o asimétrica con un elastómero o un polímero cristalino en la capa superior.
Espesor :	Desde 0.1nm hasta unos cuantos μm (para la capa superior).
Diámetro de poro:	No porosa.
Fuerza impulsora:	Presión de vapor o diferencia de actividad.
Principio de separación:	Solución-difusión .
Material de la membrana:	Elastómeros y polímeros cristalinos.
Aplicaciones principales:	- Deshidratación de solventes orgánicos - Remoción de componentes orgánicos de agua(alcoholes, aromáticos, hidrocarburos clorados). - Polar/no polar (ej. alcoholes/aromáticos o alcoholes/alifáticos). - Separación de isómeros(ej. C-8 :o-xileno, m-xileno, p-xileno)

Tabla No. 1.9 Sumario de Pervaporación.

1.5 CLASIFICACIÓN Y TIPOS DE MEMBRANAS.

Es difícil dar una definición exacta que involucre todos los aspectos de una membrana, una definición general podría ser: Una barrera selectiva entre dos fases, donde el término "selectiva" es inherente al proceso donde se emplee la membrana. Dicha definición no menciona nada acerca de la estructura de la membrana.

Las membranas pueden ser naturales(biológicas) o sintéticas, homogéneas o heterogéneas, gruesas o delgadas o estar cargadas o neutras.

Para obtener mayor información sobre las membranas estas pueden clasificarse de acuerdo con diferentes puntos de vista. La primera clasificación es que las membranas pueden ser naturales(biológicas) o sintéticas. Las membranas biológicas pueden a su vez subdividirse en membranas que resultan esenciales para la vida o membranas que no resultan esenciales para la vida tales como liposomas, vesículas o fosfolípidos que tiene creciente importancia en actuales procesos de separación, especialmente en medicina y biomedicina. Las membranas sintéticas pueden subdividirse en orgánicas e inorgánicas.

Otra gran clasificación de las membranas es por su morfología o estructura. Dentro de esta clasificación dos tipos de membrana pueden distinguirse como son: las membranas simétricas o asimétricas, ambos tipos de membrana se pueden observar en la Figura 1.1. Las membranas simétricas (porosas o no porosas) son películas de un mismo material con un espesor de 10 a 200 μm , donde los poros tienen formas y tamaños parecidos entre ellos.

Se ha encontrado una gran cantidad de aplicaciones para membranas asimétricas{2}. Las membranas asimétricas consisten de una capa muy delgada y densa (no porosa) de 0.1 a 0.5 μm de espesor soportada por una subcapa porosa con un espesor de 50 a 150 μm . Estas membranas combinan la gran selectividad de la capa densa con la gran velocidad de permeación con la capa muy fina.

También es posible obtener membranas compuestas, estas en realidad son capas de membranas asimétricas de diferentes materiales poliméricos, cada capa puede obtenerse independientemente. Generalmente la capa soporte se obtiene con anterioridad como una membrana asimétrica en la que se deposita una capa fina densa. Diferentes métodos pueden usarse para alcanzar obtener estas membranas, tal como revestir por un baño, polimerización interfacial, polimerización in-situ y polimerización en plasma.

1.6 DESCRIPCIÓN DETALLADA DEL PROCESO DE PERVAPORACIÓN.

Un modelo matemático que resulta conveniente para describir la pervaporación es “dividir” el proceso en dos etapas como se muestra en la Figura 1.2. La primera etapa es la evaporación del líquido de entrada para formar una de vapor fase hipotética saturado sobre la cara de entrada de la membrana. La segunda etapa es la permeación de esta fase hipotética de vapor saturado a través de la membrana debido a la aplicación de un vacío sobre la cara de permeato. Se debe mencionar que en un experimento o proceso real de pervaporación no se tiene la fase hipotética vapor saturado en la alimentación sino únicamente líquido y que el “dividir” la fase de entrada en líquido + vapor saturado, es únicamente para explicar el efecto de la volatilidad del líquido y el efecto de la selectividad de la membrana sobre la separación total del líquido, como se muestra en las siguientes ecuaciones:

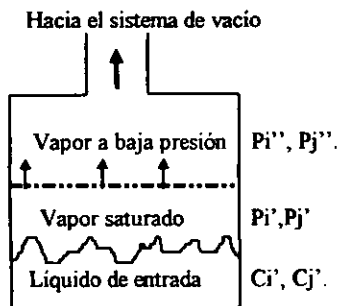


Fig. 1.2 Descripción del proceso de pervaporación.

Donde C_i' y C_j' son las concentraciones del líquido de entrada, P_i' y P_j' son las presiones parciales del vapor saturado de entrada y P_i'' y P_j'' son las presiones parciales del vapor permeado.

La etapa de evaporación del líquido de entrada para producir un vapor saturado puede definirse por β_{evap} , como la relación de las presiones parciales P_i' y P_j' de los componentes i y j en fase vapor en equilibrio en la disolución de entrada y las concentraciones de los componentes correspondientes al líquido de entrada:

$$\beta_{evap} = \frac{P_i' / P_j'}{C_i' / C_j'} \quad \dots 1.3$$

La segunda etapa, permeación de los componentes i y j a través de la membrana esta directamente relacionada con la permeación convencional de gases. La separación alcanzada en esta etapa β_{mem} puede definirse como la relación de los componentes de vapor permeado a la relación de los componentes del vapor de entrada.

$$\beta_{mem} = \frac{P_i'' / P_j''}{P_i' / P_j'} \quad \dots 1.4$$

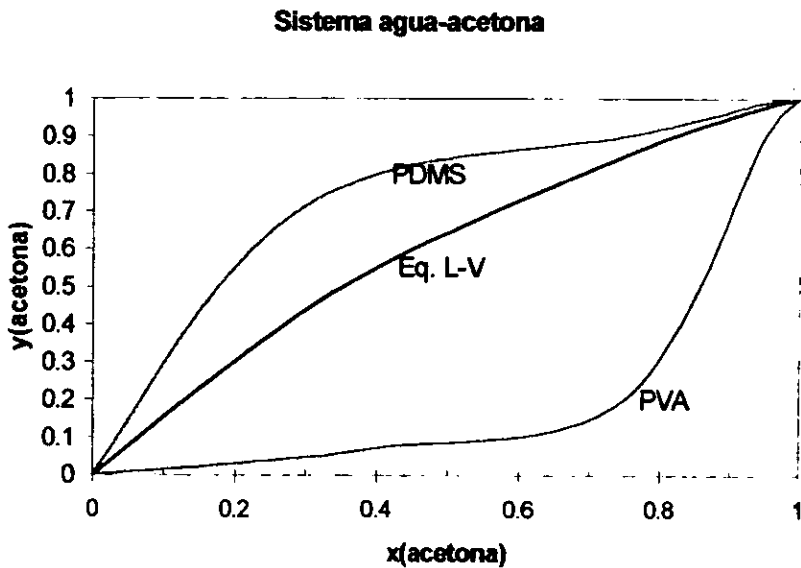
Utilizando las definiciones dadas en las ecuaciones 1.3 y 1.4, se puede escribir la ecuación para separación total alcanzada en la pervaporación, como:

$$\beta_{pervap} = \beta_{evap} \beta_{mem}$$

....1.5

La ecuación 1.5 muestra que la separación alcanzada en la pervaporación es proporcional al producto de la separación alcanzada por evaporación del líquido y la separación alcanzada por la permeación de los componentes a través de la membrana. Para alcanzar una buena separación ambos términos necesitan ser grandes.

En general la pervaporación es más apropiada para remover componentes volátiles de componentes relativamente no volátiles, en este caso β_{evap} es grande. No obstante si la membrana es suficientemente selectiva, β_{mem} es grande y los componentes no volátiles pueden entonces permear la membrana. La selectividad para un proceso de pervaporación varía considerablemente de acuerdo con el tipo material y el modo de preparación de las membranas y esto tiene un efecto crítico sobre la separación total obtenida. El intervalo de resultados que se pueden obtener para una misma disolución y diferentes membranas se muestra en la Gráfica 1.2, para la separación de acetona-agua usando membranas de poli(dimetilsiloxano) PDMS y de poli(alcohol vinílico) PVA.



Gráfica.No.1.2 Comparación del comportamiento de dos membranas con una misma mezcla a separar

Los dos tipos de membrana muestran una drástica diferencia de sus propiedades. La membrana de PDMS remueve acetona selectivamente, mientras que la membrana de PVA remueve agua selectivamente. Esta diferencia ocurre por que la membrana de PDMS es hidrófoba mientras que la de PVA es hidrófila

En la pervaporación se tiene una corriente líquida compuesta por dos o más componentes los cuales se ponen en contacto con la superficie de una membrana conveniente. La membrana puede ser un polímero cristalino o un elastómero y estar contenida en diferentes geometrías, entre las cuales las más comunes son: hojas planas, hojas tubulares y en espirales.

La pervaporación es el único proceso de membrana en el que la disolución a separar sufre un cambio de fase a diferencia de otras técnicas de separación mediante membranas. La pervaporación es muy usada actualmente para remover pequeñas cantidades de contaminantes de agua en grandes afluentes o para purificar disoluciones orgánicas, resultando un proceso eficiente por el bajo consumo de energía.

A continuación se muestra en la Figura 1.3 una representación en forma de diagrama de flujo para el proceso de pervaporación en donde se aplica una reducción de presión es en la parte posterior de la membrana. El mecanismo que ocurre para alcanzar la separación de la mezcla líquida es por una disolución de los componentes de la mezcla en la membrana, posteriormente una difusión en la misma y subsecuentemente una evaporación en la parte correspondiente al permeato, este último paso estimulado por un gradiente de presión entre el líquido de entrada y el vapor permeado. El permeato en fase vapor es condensado y recuperado como corriente de producto, la disminución en la presión en el permeato puede conseguirse empleando una corriente de gas o usando una bomba de vacío.

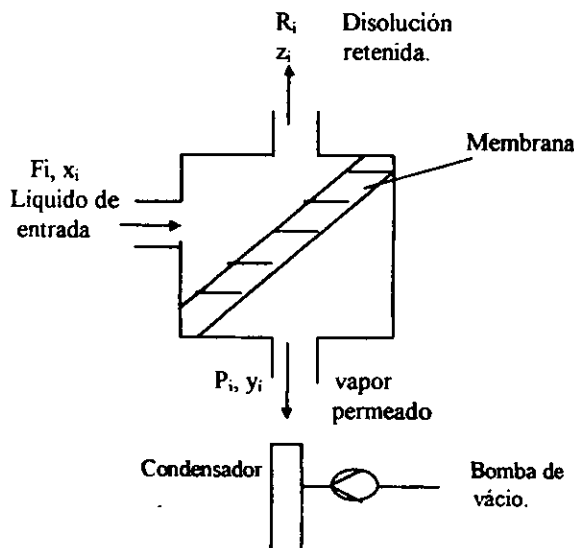


Fig. 1.3 Representación del proceso de pervaporación.

Donde x_i representa la concentración de entrada en fase líquida y y_i representa la concentración del permeato en fase vapor.

Esencialmente la pervaporación es un proceso que se lleva a cabo de tres etapas:

- Absorción selectiva sobre la superficie de entrada a la membrana.
- Difusión selectiva a través de la membrana.
- Desorción en fase vapor sobre la cara de permeato de la membrana.

La pervaporación es un proceso complejo en el cual ocurren las transferencias de masa y de calor. La membrana actúa como una barrera entre la fase líquida y la fase vapor, lo cual implica una fase de transición presente entre el camino de entrada y de permeato. Para que ocurra la separación es necesario suministrar una pequeña cantidad de calor para que se exista la vaporización. Puesto que se tiene la presencia de un líquido y un vapor se puede considerar que la pervaporación es como una clase de proceso de destilación extractiva en el que la membrana actúa como un tercer componente. Sin embargo el principio de destilación es basado sobre el equilibrio líquido-vapor mientras que la separación en pervaporación se basa sobre la diferencia en solubilidad y difusividad de los componentes.

El transporte de masa puede describirse por el mecanismo de Solución-Difusión donde la selectividad es determinada por la absorción selectiva y/o difusión selectiva. En realidad la membrana puede usarse para la separación de gases o para pervaporación. Sin embargo la afinidad de un líquido hacia un polímero es generalmente mucho más grande que la de un gas hacia un polímero por lo que la solubilidad es mucho mayor en el caso de la pervaporación. El efecto anterior se presenta también en el caso de vapores orgánicos cuando exhiben altas permeabilidades tal como en el caso del gas penetrante de nitrógeno en PDMS{2}. En la separación de gases, la selectividad hacia una mezcla puede ser estimada por la relación de los coeficientes de permeabilidad de los gases puros y estos son valores constantes. Sin embargo para mezclas líquidas las características de separación son muy diferentes en comparación con un líquido puro puesto que hay fenómenos de acoplamiento e interacciones termodinámicas en una mezcla de líquidos.

La solubilidad de gases en materiales poliméricos (a $T < T_g$) puede describirse por la ley de Henry. La gran solubilidad de líquidos implica que la ley de Henry no es obedecida por lo que comúnmente se usa la teoría de Flory-Huggins para proveer una adecuada descripción de la solubilidad de mezclas líquidas sobre polímeros.

La permeabilidad de un componente i en una mezcla de componentes i y j se pueden expresar como una función de la difusividad D y la solubilidad S . Los líquidos se diferencian principalmente de los gases porque la solubilidad y difusividad no son constantes y son fuertemente dependientes de la composición de entrada.

$$P_i = D_i(C_i C_j) S_i(C_i C_j) \quad \dots 1.6$$

En la ecuación 1.6 se indica que los coeficientes de permeabilidad no son constantes y dependen en gran medida de la concentración de la mezcla líquida{44}.

Un ejemplo que muestra tal efecto es el siguiente: Al usar el poli(alcohol vinílico) PVA para la separación de mezclas etanol-agua se observa que cuando se tiene una baja concentración de alcohol (menor del 10% en peso) la membrana se hincha notablemente y la selectividad en la membrana es muy baja. Pero cuando se tiene una baja concentración de agua (menor del 10% en peso) este polímero muestra una alta selectividad hacia el agua y exhibe un flujo a través de la membrana, razonablemente adecuado.

1.7 MODELO DE SOLUCIÓN-DIFUSIÓN COMO UN MECANISMO DE TRANSFERENCIA DE MASA EN LA PERVAPORACIÓN.

Generalmente se considera que el transporte de moléculas penetrantes a través de membranas densas o no porosas sigue el modelo de Solución-Difusión bajo condiciones isotérmicas {2, 9, 20}.

Una membrana puede ser definida como una barrera permeable y selectiva entre dos fases homogéneas. En el proceso de pervaporación una molécula o partícula es transportada a través de una membrana de una fase a otra mediante una fuerza que actúa sobre la molécula o partícula. La existencia de esta fuerza impulsora es determinada por un gradiente de potencial ΔX y este puede aproximarse por la diferencia de potencial a través de la membrana dividida entre el espesor de la membrana l . Así, la fuerza impulsora aplicada a través de la membrana crea un gradiente de potencial químico en la fase líquida de entrada.

$$\text{Fuerza impulsora} = \Delta X / l \quad \dots 1.7$$

Las diferencias de potencial más importantes son: la diferencia de potencial químico $\Delta\mu$ y la diferencia de potencial eléctrico ΔE . El potencial electroquímico es la suma del potencial químico y el potencial eléctrico. Otras posibles fuerzas tales como campo magnético, centrífugo y de gravedad no se consideran en este caso.

En la pervaporación la fuerza impulsora es un gradiente de concentraciones o actividades en ambas caras de la membrana. El perfil de concentración del penetrante a través de la membrana se muestra en la Figura 1.4.

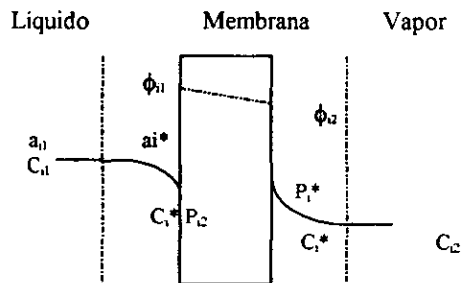


Fig. 1.4. Perfil de concentración a través de la membrana.

Donde ϕ_{i1} y ϕ_{i2} son las fracciones en volumen de componente i antes y después de atravesar la membrana, a_{i1}^* es la actividad de entrada a la membrana y P_1^* es la presión del vapor de salida de la membrana del componente i , C_{i1}^* es la concentración del componente i en la membrana.

En el transporte pasivo los componentes o partículas son transferidas de un potencial alto a un potencial bajo. Si fuerzas externas no se aplican al sistema, se alcanza el equilibrio cuando la diferencia de potencial químico es cero. Cuando cuenta con el equilibrio y la fuerza impulsora que se aplica es constante se obtiene un flujo constante a través de la membrana. Existe una relación de proporcionalidad entre el flujo a través de la membrana (llamado flux) J y la fuerza impulsora ΔX .

$$\text{Flux } J = A \Delta X \quad \dots 1.8$$

Donde A es un factor de proporcionalidad.

Un ejemplo de tal relación de proporcionalidad es la primera ley de Fick, la cual relaciona el flux másico con la diferencia de concentraciones en el sistema polímero-penetrante.

$$J_i = - D_i dC_i/dx \quad \dots 1.9$$

Estas ecuaciones generales son fenomenológicas y se requiere conocer la naturaleza física y química de la membrana o lo relativo al transporte para cada estructura de la membrana. Tal información está determinada en el factor de proporcionalidad A . Donde A es una medida de la resistencia ejercida por la membrana cuando existe una fuerza actuando sobre el componente, en el caso de la primera ley de Fick esta constante de proporcionalidad es la difusión media.

Otras formas de transporte pasivo es el transporte “facilitado” o transporte “acarreador-medio”. Este es el transporte de un componente a través de una membrana, el cual se mejora (aumenta) por la presencia de un acarreador móvil. El acarreador interactúa específicamente con uno o más componentes con un mecanismo adicional de difusión interna libre y que incrementa el transporte neto. Los acarreadores son transportados asimismo por un gradiente de potencial químico entre el acarreador y el medio.

El transporte activo se presenta cuando se adiciona energía al sistema, por ejemplo por medio de una reacción química que también produce un gradiente de potencial químico. El transporte activo se presenta en membranas de células vivas donde la energía la provee el trifosfato de adenosina ATP.

El transporte en el caso de mezclas multicomponentes no puede describirse por una simple ecuación fenomenológica puesto que los fluxes y las fuerzas impulsoras se presentan en forma acoplada. Es decir los componentes individuales no son permeados de forma independiente el uno del otro. Por ejemplo, una diferencia de presión a través de la membrana no resulta únicamente en un flux de disolvente sino que también resulta en un gradiente de concentración para el soluto.

Cuando se aplica el mecanismo de Solución-Difusión, es decir bajo la condición de isotermicidad, la permeabilidad se puede describir en procesos que presentan transporte activo, por medio de la ecuación: $P(T) = P_0 \text{Exp}(-E_p/RT)$.

Donde E_p es la energía de activación para la difusión en el polímero a la temperatura de transición, P_0 es el valor de la permeabilidad a presión y temperatura estándar.

Existen correlaciones útiles para el cálculo de la energía de permeación E_p basadas en las técnicas de contribución de grupos{7}, únicamente para el caso de separación de gases donde se tiene una solubilidad lineal o ley de Henry.

El tamaño y forma de moléculas penetrantes, sus solubilidades y otras propiedades claves determinan las permeabilidades relativas de un penetrante en un polímero elástico.

Tres propiedades juegan un papel clave en la determinación de permeabilidades de moléculas a través de una membrana asumiendo que se lleva a cabo un mecanismo Solución-Difusión, estas son:

- El volumen libre para que las moléculas del penetrante avance longitudinalmente.juega el papel más importante en la difusividad.
- Las fuerzas cohesivas entre moléculas de polímero unidas.
- La solubilidad que es afectada muy significativamente por las interacción entre la molécula penetrante y las unidades estructurales del polímero.

1.8 MECANISMO DE TRANSFERENCIA DE CALOR EN EL PROCESO DE PERVAPORACIÓN

La pervaporación difiere de otros procesos de membrana, debido a que el proceso involucra un cambio de fase o una vaporización del permeato. La entalpia de vaporización del líquido de alimentación necesaria para obtener el permeato vapor, se debe suministrar por el calor sensible del líquido de entrada bajo condiciones adiabáticas. Entonces la vaporización resulta en una disminución en la temperatura de entrada.

Este efecto térmico es despreciable en experimentos a escala laboratorio con una celda de membrana del tipo sábana. Únicamente para un módulo de membranas con una gran relación de área por unidad de volumen, la caída de temperatura durante la pervaporación puede tener un efecto substancial sobre la transferencia de masa.

Si para este proceso se cuenta con este efecto de caída de temperatura, entonces la pervaporación podría ser aplicada como en un equipo de transferencia de calor. Un módulo de pervaporación tubular es similar a un tipo de intercambiador de calor, únicamente lo que cambia es el material de dichos tubos.

Sheng y Mora midieron y analizaron la caída de temperatura de una corriente de alimentación de etanol/agua a través de un módulo de fibras huecas de coprophan. Rautenbach{49} calculó la distribución de temperatura sobre el líquido a través de los canales de una membrana del tipo sábana usando un modelo semi-empírico. Los cálculos de este último reporte pueden comprobarse en la separación de benceno y ciclohexano usando una membrana de polietileno {44}.

El modelo de solución-difusión es comúnmente aceptado para la pervaporación como el mecanismo de transferencia de masa. Este modelo necesita relacionar ecuaciones y muchos parámetros empíricos. Un modelo alternativo es el modelo de la presión de la fase vapor como fuerza directora, el cual debe ser aplicado para membranas que no sufren hinchamiento al contacto con el líquido de entrada{45}. Este modelo simple describe el flux de pervaporación basado sobre la permeabilidad del vapor y presión de la fase vapor como fuerza directora. El modelo de la fase vapor como fuerza impulsora del proceso puede ser una estimación lo suficientemente rápida y simple para calcular el flujo de calor durante el proceso de pervaporación

Comparando datos experimentales de la pervaporación con procesos de membrana convencionales tales como ultrafiltración u ósmosis inversa, los fluxes en pervaporación son generalmente bajos($< 20 \text{ kg/m}^2 \text{ h}$){45}. Sin embargo, las selectividades pueden ser muy altas, incluso exceden 1000.

El resultado es un inusual proceso de membrana en el que el perfil de concentración no es típico, mientras que el perfil de temperatura es típico(lineal) en pervaporación{45}, como se muestra en las Figura 1.5:

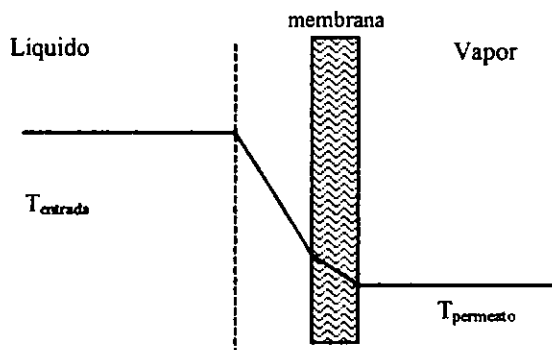
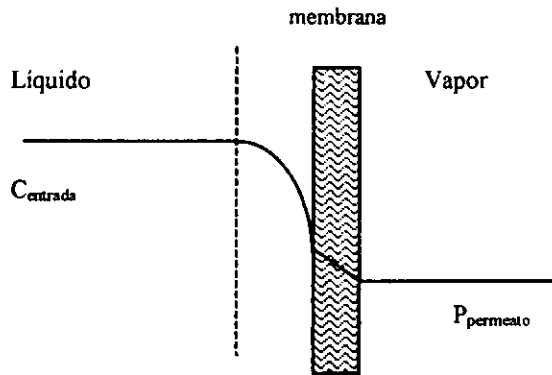


Fig. 1.5 Perfil de concentración y de temperatura a través de la membrana.

1.9 SISTEMAS DEPENDIENTES DE LA CONCENTRACIÓN.

Si únicamente se considera el tamaño de la molécula, es de esperarse que las grandes moléculas orgánicas en estado vapor tengan bajos coeficientes de permeabilidad comparados con dichos coeficientes para un gas simple.

Sin embargo, los coeficientes de permeabilidad de varios componentes en poli(dimetilsiloxano) PDMS, listados Tabla 1.10 indican que las permeabilidades de moléculas orgánicas grandes tales como el tolueno o tricloroetano son 4 ó 5 veces más grandes en magnitud que para aquellas moléculas pequeñas tales como el nitrógeno {2}.

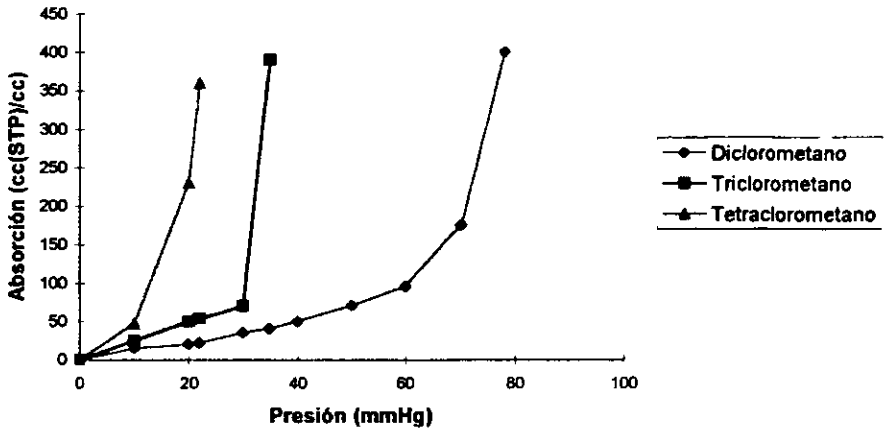
COMPONENTE	PERMEABILIDAD (barrier)
Nitrógeno	280
Oxígeno	600
Metano	940
Dioxido de carbono	3200
Etanol	53,000
Cloruro de metileno	193,000
1,2 -dicloroetano	269,000
Tetraclorocarbono	290,000
Cloroformo	329,000
1,1,2-tricloroetano	530,000
Tricloroetileno	740,000
Tolueno	1,106,000

Tabla No 1.10. Permeabilidades de varios componentes en poli(dimetilsiloxano) a 40°C.

Estas grandes diferencias en permeabilidades surgen de las diferencias en los grados de interacción polímero-penetrante y consecuentemente en la solubilidad del sistema polímero-penetrante. A grandes solubilidades se obtiene un incremento el volumen libre para el movimiento de las moléculas penetrantes. Es decir, la solubilidad de estos compuestos no es ideal debido a que los coeficientes de solubilidad son función de la concentración real (o de la actividad) del penetrante en el medio polimérico. También, a grandes solubilidades los coeficientes de difusión son dependientes de la concentración del penetrante en el medio polimérico en tales casos la difusividad se incrementa cuando se incrementa la concentración de penetrante. Estos son casos de sistemas no ideales donde la solubilidad no es muy bien descrita por la ley de Henry y los coeficientes de difusión no son una constante.

Información de la dependencia de los coeficientes de solubilidad con la concentración para sistemas no ideales, se obtiene a partir de las isotermas de absorción de Flory-Huggins o de otros modelos para sistemas polímero-disolvente. La Gráfica 1.3 describe la solubilidad del diclorometano (CH_2Cl_2), triclorometano(CHCl_3) y tetraclorometano (CCl_4) en poli(dimetilsiloxano) PDMS, como una función de la presión parcial del vapor permeado.

Isotermas de absorción a 40°C



Gráfica No 1.3 Isotermas de absorción de clorometanos en PDMS a 40 °C.

Las curvas de la Gráfica No 1.3 indican una relación no lineal existente entre la concentración y la presión parcial del vapor permeado, por lo que la ley de Henry no se aplica para estos sistemas que exhiben grandes interacciones. Las desviaciones intensas del coeficiente de solubilidad del comportamiento ideal se presentan principalmente a grandes actividades {2}.

Un modelo más conveniente para describir la solubilidad de vapores orgánicos y líquidos en polímeros es el modelo termodinámico de Flory-Huggins, en el que la actividad a_i del penetrante dentro del polímero está dada por la siguiente ecuación:

$$\ln a_i = \ln(p_i / p_o) = \ln \phi_i + [1 - (V_i / V_p)] \phi_p + \chi \phi_p^2 \quad \dots 1.10$$

Donde ϕ_i y ϕ_p son la fracción en volumen del penetrante y del polímero respectivamente, V_i y V_p son el volumen molar del penetrante y del polímero respectivamente y χ es el parámetro de interacción entre el polímero y el penetrante. Cuando el parámetro de interacción es grande $\chi > 2$ la interacción es pequeña, altas interacciones existen para pequeños valores $0.5 < \chi < 2.0$ y altas permeabilidades se pueden esperar cuando $\chi < 0.5$, pero en estos casos el polímero puede disolverse.

No existe un comportamiento que describe la dependencia del coeficiente de difusión con la concentración para diversos sistemas polímero-penetrantes, por lo que se proponen diversas relaciones empíricas para ciertos sistemas polímero-penetrante.

Una relación empírica frecuentemente usada es el modelo generalizado de Long{40}:

$$D_i = D_o \text{ Exp } (\gamma\phi_i) \quad \dots 1.11$$

Donde D_o es el coeficiente de difusión a disolución infinita, ϕ_i es la fracción volumen del penetrante y γ es una constante exponencial. D_o se puede relacionar con el tamaño molecular del penetrante, D_o es grande para pequeñas moléculas (agua) y pequeño para grandes moléculas (benceno), como se muestra en la Tabla No 1.11.

	$V_m(\text{cm}^3/\text{mol})$	$D_o(\text{cm}^2/\text{s})$
Agua	18	1.2 E-7
Etanol	41	1.5 E-9
Propanol	76	2.1 E-12
Benceno	91	4.8 E-13

Tabla No 1.11 Efecto del tamaño de penetrante sobre D_o en poli(acetato de vinilo).

La cantidad γ se considera como una constante de plasticidad que indica la acción plastificante del penetrante para incrementar o disminuir los espacios para el movimiento libre del penetrante. Para gases simples, los cuales difícilmente muestran interacción con el polímero $\gamma = 0$ y la ecuación 1.11 se reduce a un coeficiente de difusión constante.

La dependencia del coeficiente de difusión con la concentración se describe adecuadamente por la teoría de volumen libre de Fujita{37}, la cual asume que al introducirse un penetrante en un polímero, dicho penetrante incrementa el volumen libre del polímero. En esta teoría se demuestra que existe una relación entre el $\ln D_i$ y la fracción volumen del penetrante en el polímero ϕ_i , esta relación es muy similar a la descrita por la ecuación 1.11.

La relación entre el coeficiente de difusión medido u observado D_i dado por la ecuación 1.11 y el coeficiente de difusión termodinámico D_T derivado de la teoría de volumen libre de

Fujita es:

$$D_i = D_T \left(\frac{\partial \ln a_i}{\partial \ln \phi_i} \right) \quad \dots 1.12$$

La diferencia entre ambos coeficientes de difusión se incrementa a grandes concentraciones del penetrante, es decir cuando $\phi_i \rightarrow 1$. El factor $(d \ln a_i / d \ln \phi_i)$ se puede obtener por diferenciación de la ecuación 1.10 respecto a $\ln \phi_i$, obteniéndose la siguiente expresión:

$$\frac{\partial \ln a_i}{\partial \ln \phi_i} = 1 - (2\chi + 1) \frac{V_i}{V_p} \phi_i + 2\chi \phi_i^2 \quad \dots 1.13$$

Cuando las fracciones en volumen $\phi_i \Rightarrow 0$, se tiene que:

$$\left(\frac{\partial \ln a_i}{\partial \ln \phi_i} \right) \Rightarrow 1 \quad \dots 1.14$$

Entonces el coeficiente de difusión termodinámico es igual al coeficiente de difusión medido u observado para sistemas ideales.

1.10 TRANSPORTE DE UN LÍQUIDO PURO.

Para abordar el problema de un sistema multicomponente es necesario estudiar primero el problema para un sólo componente.

Los sistemas dependientes de la concentración del líquido a separar pueden describirse también por la primera ley de Fick, incorporando en esta los coeficientes de difusión en función de concentración del líquido a separar, como puede ser la ecuación 1.11.

$$D_i = D_{oi} \text{Exp}(\gamma\phi_i) \quad \dots 1.11$$

Donde D_{oi} es el coeficiente de difusión a $\phi_i \Rightarrow 0$ y γ es una constante de plasticidad que expresa la influencia de la acción plasticificante del líquido sobre las cadenas de polímero. Sustituyendo la ecuación 1.1 en la primera ley de Fick e integrando a través de la membrana usando las condiciones a la frontera.

$$\begin{aligned} \phi_i &= \phi_i^m & \text{a } x &= 0 \\ \phi_i &= 0 & \text{a } x &= l \end{aligned}$$

Encontrando la siguiente ecuación:

$$J_i = \frac{D_{oi}}{\gamma l} \text{Exp}(\gamma C_i^m - 1) \quad \dots 1.15$$

Esta ecuación del flux de un líquido puro a través de la membrana nos indica que los parámetros que determinan el flux son: D_{oi} , γ y l , los cuales son constantes y la variable principal es la concentración dentro de la membrana (ϕ_i^m). Esta concentración se incrementa cuando la velocidad de permeación se incrementa. Esto implica que la velocidad de permeación para un líquido puro transportado es determinada principalmente por la interacción entre la membrana polimérica y penetrante. Para un penetrante dado, el flux a través de una membrana polimérica dada, se incrementa si la afinidad entre el penetrante y el polímero se incrementa.

Efecto de la cristalinidad.

Existe un gran número de polímeros que son semi-cristalinos, es decir que contienen una fracción cristalina y una amorfa. La presencia de pequeños cristales influye muy poderosamente en el funcionamiento de la membrana para el transporte de líquidos y gases. La difusión tiene lugar en regiones amorfas mientras que los pequeños cristales son considerados como impermeables, la cantidad de cristalinidad influye directamente sobre la velocidad de difusión y por lo tanto sobre el flux {2}.

El coeficiente de difusión se puede describir en función de la cristalinidad, como se muestra en siguiente ecuación:

$$D_i = D_{io} (\phi_i^n / B) \quad \dots 1.16$$

Donde ϕ_i es la fracción cristalina presente, B es una constante y n es un factor exponencial ($n < 1$). La resistencia a la difusión es una función de la cristalinidad.

1.11 TRANSPORTE DE UNA MEZCLA DE LÍQUIDOS.

El transporte de una mezcla de líquida binaria o multicomponente a través de una membrana polimérica es mucho más complejo que el caso de un líquido puro{10}. Para una mezcla líquida binaria el flux puede ser descrito en términos de la solubilidad y la difusividad.

Dos fenómenos más se pueden distinguir en el transporte multicomponente: i) Flujo acoplado y ii) Interacción termodinámica{2}.

El flujo acoplado puede describirse por el no-equilibrio termodinámico, las siguientes ecuaciones son obtenidas para una mezcla líquida binaria:

$$-J_i = A_{ii} d\mu_i/dx + A_{ij} d\mu_j/dx \quad \dots 1.17$$

$$-J_j = A_{ji} d\mu_i/dx + A_{jj} d\mu_j/dx \quad \dots 1.18$$

El primer término sobre la ecuación 1.1 describe el flux del componente i debido a su propio gradiente, el segundo término describe el flux del componente i debido al gradiente del componente j.

Si el acoplamiento no ocurre, entonces $A_{ij}=A_{ji}=0$ y las ecuaciones de flux se reducen a simples relaciones lineales.

Estas relaciones lineales asumen que los componentes permeados a través de la membrana son independientes el uno del otro. Generalmente este no es el caso y esto puede ser demostrado por comparación de datos de componente puro con aquellos de la mezcla. Puede ser posible que para un componente puro se tenga una muy pequeña permeabilidad, por ejemplo el agua en poli(sulfona) y el agua muestre una gran permeabilidad en presencia de un segundo componente, por ejemplo etanol. El segundo componente tiene una gran afinidad hacia el polímero y consecuentemente, se obtiene una gran solubilidad para la mezcla a separar, permitiendo la permeación de agua.

Los fenómenos de acoplamiento descritos anteriormente, son cuantitativamente difíciles de predecir teóricamente.

Cuando las interacciones termodinámicas (absorción preferencial) se consideran para un transporte selectivo, es posible obtener información indirecta acerca del flujo acoplado.

1.12 APLICACIONES DE LA PERVAPORACIÓN.

La pervaporación es un proceso de separación complejo y las características de separación pueden estar influenciadas en gran medida por la composición del líquido a separar. Este proceso es usado comúnmente para separar o remover una pequeña cantidad de un componente en una mezcla líquida.

Cuando se usan membranas altamente selectivas únicamente el calor de vaporización del permeato puro debe suministrarse para lograr la separación. La pervaporación es por lo tanto muy atractiva cuando la mezcla líquida exhibe una composición azeotrópica. Una destilación ordinaria no puede ser usada para separar tales mezclas. Mezclas de un disolvente orgánico con agua exhiben un azeotrópo en la región de composición del disolvente orgánico puro, por lo que la pervaporación es un proceso muy ventajoso de para la deshidratación de este tipo de mezclas. Otras mezclas orgánicas también muestran azeotrópo. La Tabla 1.12 muestra una serie de mezclas azeotrópicas con su correspondiente composición del azeotrópo y que se pueden separar mediante la pervaporación {2}.

MEZCLAS	AZEOTRÓPO (% EN PESO)
Agua/Etanol	4.4/95.6
Agua/ i-propanol	12.2/87.8
Agua/t-butanol	11.8/88.2
Agua/tetrahidrofurano	5.9/94.1
Agua/dioxano	18.4/81.6
Metanol/acetona	12.0/88.0
Etanol/hexano	21.0/79.0
n-propanol/ciclohexano	20.0/80.0

Tabla No 1.12 Mezclas azeotrópicas que se pueden separar por pervaporación

Más aplicaciones de la pervaporación se presentan en procesos químicos industriales tales como los alimentos o industrias farmacéuticas o para concentrar productos sensibles al calor; en problemas de contaminación es usada la pervaporación para remover contaminantes volátiles orgánicos del agua, en aplicaciones analíticas para enriquecer un componente dado para una detección cuantitativa. El número de aplicaciones posibles es muy largo por lo que se usa una clasificación de estas, en términos de mezclas acuosas o no acuosas que a su vez se pueden subclasificar.

-Mezclas acuosas: Dos principales clases se pueden distinguir: a) Cuando una pequeña cantidad de agua es removida de un disolvente orgánico (deshidratación) y b) Cuando una pequeña cantidad de disolvente orgánico se remueve de agua.

- a) **Deshidratación:** Remoción de agua de alcoholes u otros disolventes orgánicos. Trazas de agua se pueden remover (ejemplo: hidrocarburos clorados/agua).

b) Remoción de componentes orgánicos de agua: Alcohol de caldos de fermentación.
Contaminantes orgánicos volátiles (aromáticos, hidrocarburos clorados) de agua de desecho.

-Mezclas no acuosas: Una subclasificación de estas puede hacerse.

a) Polar/no polar: Alcoholes/aromáticos (metanol/tolueno).
Alcoholes/alifáticos (etanol/hexano).

b) Aromaticos/ alifáticos: Benceno/ciclohexano.
Tolueno/hexano.

c) Saturados / insaturados: Butano/buteno

d) Isómeros: C-8 (o-xileno, p-xileno, m-xileno, estireno , etilbenceno).

A continuación en la Tabla 1.13 se muestra una lista de membranas usadas en la pervaporación para separar mezclas líquidas orgánicas{2}:

Material de la membrana	Concentración de la entrada % mol	T °C	Presión del permeato KPa	Selectividad	Flux(Kg/m ² -h)
Propileno	Acetona 50% Butanol 50%	30	1 a 31	-----	0 a 0.025
PTFE/PVP	Butanol 10% Ciclohexano 90%	25	<0.1	23.5	0.3
PTFE/PVP	Cloroformo 65% n-hexano 35%	25	-----	3.9	2.65
PVA	Isopropanol 8% Tolueno 92%	60	-----	>900	<0.01
Polietileno	Isopropanol (25- 70%) Benceno(30 a 75%)	42-60	-----	-----	0.01-2.0

Tabla No 1.13. Algunos sistemas de pervaporación utilizados para la separación de mezclas orgánicas.

1.13 CONSIDERACIONES PARA DISEÑO Y MODELADO DE MÓDULOS DE PERVAPORACIÓN.

Grandes áreas de membrana son normalmente requeridas para las aplicaciones industriales. Los módulos para contener las membranas son la parte principal para los diseños de diferentes tipos de pervaporadores.

Puesto que la membrana tiene la habilidad para transportar un componente más fácilmente que otros, tanto la composición de entrada como la velocidad de flujo incidente en el módulo cambia como una función de la longitud del módulo{2}.

Un gran número de diseños de módulos es posible y todos se basan en dos tipos de configuración de la membrana: i) En forma de sabana extendida y ii) En forma tubular. Módulos de plato y bastidor y de espiral enrollados comprenden membranas en sabana extendida, mientras que módulos de fibras huecas y de capilares comprenden módulos basados sobre configuración de membrana tubular. La diferencia entre estos dos últimos tipos de módulos son las dimensiones de los tubos empleados, como se muestra en la Tabla 1.14.

Configuración	Diámetro(mm)
Tubular	>10.0
Capilar	0.5-10.0
Fibras huecas	<0.5

Tabla No 1.14. Diámetros correspondientes a cada configuración de membranas tubulares

La superficie de área por unidad de volumen es función del área del tubo, como se observa en la Tabla 1.15

Radio del tubo(mm)	Area por unidad de volumen(m^2/m^3).
5	360
0.5	3600
0.05	36000.

Tabla No 1.15 Relación entre el radio de la membrana con el área de la membrana por unidad de volumen.

Las tres principales configuraciones de membranas son: la de sabana extendida, la de espiral y la de fibras huecas, cada una tiene ventajas y limitaciones, como son: una gran variedad de magnitudes relativas al área activa de la membrana por unidad de volumen del separador, la minimización en la caída de presión en la corriente permeante, la integridad de la membrana y también la manufactura del módulo y el reemplazamiento de membranas.

Tipos de módulos.

Las membranas en hojas planas actualmente se utilizan para la caracterización de permeabilidades de membranas, principalmente. Sin embargo se comercializan módulos de membranas para la producción y enriquecimiento de oxígeno del aire, se venden para aplicaciones médicas individuales por la Oxigen Enrichement Company. La fabricación de tales módulos es relativamente fácil particularmente para tamaños pequeños. En este módulo la membrana es montada y soportada directamente a los extremos del módulo y el área de permeación esta definida por las paredes de estos soportes. Anteriormente los módulos se producían en forma de platos de filtro prensa y tenían un arreglo complejo. El mayor inconveniente de este tipo de arreglo es la pequeña área de membrana la cual puede ser acomodada en un separador de tamaño razonable y su estructura requiere una incomoda forma de platos.

La configuración de membranas en espiral puede ser adoptada para incrementar el área de membrana por unidad de volumen del separador, aprovechando la facilidad de fabricación de membranas planas. Los módulos en espiral están constituidos esencialmente de membranas planas las cuales están soportadas por un bastidor y por espaciadores los cuales soportan y protegen la membrana de una ruptura. Los flujos de las corrientes de entradas pasan en dirección axial a la espiral y los flujos de las corrientes permeantes son perpendiculares al espiral y estas corrientes son colectadas en el centro del separador. El ancho de la membrana es usualmente menor de 5 ft y el espacio entre las caras de las membranas esta en el rango de 1 mm. La caída de presión no es muy significativa para velocidades de flujo moderadas. La longitud es usualmente menor de 8 ft y el espesor de las membranas esta en un rango de 0.2 mm para caídas de presión relativamente pequeñas. La facilidad de preparación de membranas planas, la baja caída de presión en la corriente permeante y la baja caída de presión en la corriente entrante promueven la popularidad de las membranas en espiral para el diseño actual de separadores.

Si el material de la membrana es enrollado en fibras huecas de paredes asimétricas, el área activa por unidad de volumen de separador se incrementa desde $100 \text{ ft}^2/\text{ft}^3$ hasta unos cuantos miles de ft^2/ft^3 ($10,000 \text{ m}^2/\text{m}^3$), en contraste con las membranas planas, las fibras huecas son soportadas por sí mismas. Las presiones internas o externas a las que pueden operar las fibras huecas son determinadas por el material de los módulos, de la membrana y la relación entre ID y OD y los detalles de la estructura de la membrana asimétrica.

Un riguroso análisis de esfuerzo mecánico no es posible para una estructura de poros no definidos en la fibra hueca. Un análisis aproximado puede hacerse asumiendo que la fibra hueca es homogénea, elástica e isotrópica como el sugerido por Stern, Varga y Hwang{50}.

Si la fibra está hecha por polimeros cristalinos, se tiene una deformación pequeña de la fibra y es posible operar en un rango de presión para evitar la ruptura de la fibra. La fibra hueca puede ser inestable cuando es presurizada externamente, también puede haber presurización interna de la fibra debido a una dilatación{8}.

Los diámetros internos y externos de las fibras están en un intervalo de 100-500 μm y de 500-1000 μm respectivamente y las longitudes que están reportadas son hasta 16 ft. La gran área de membrana por unidad de volumen del separador y el auto-soporte de las fibras huecas las hacen una configuración muy deseable. La optimización de las dimensiones de la fibra (diámetro y longitud) es un problema particular en estos sistemas.

Cuando se opera a altas velocidades de permeación las caídas de presión en la fibra pueden ser considerables.

A) Módulo de plato y bastidor: Dos membranas son instaladas en un bastidor en forma de emparedado con un espaciado apropiado. Entre cada membrana existe una corriente de entrada que fluye en forma paralela a la membrana y el permeato se obtiene en la cara de la membrana de forma perpendicular a esta, como se observa en la Figura No 1.6. La superficie de membrana por unidad de volumen para este módulo es alrededor de 100-400 m^2/m^3 .

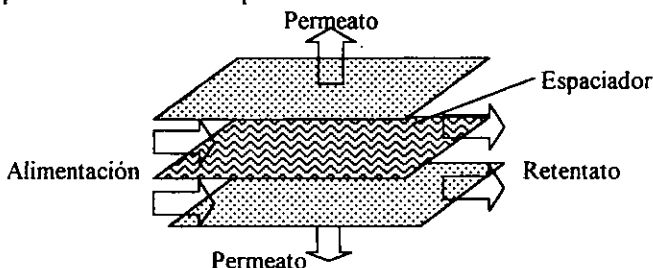


Fig. 1.6 Representación esquemática del módulo de plato y bastidor.

B) Módulo de espiral enrollado: Se tienen membranas instaladas en forma de emparedado enrollado a un tubo central. Los flujos de entrada son axiales a través del módulo cilíndrico y los flujos de permeato son radiales hacia el tubo central, como se observa en la Figura 1.7. El área por unidad de volumen es de 300 a 1000 m^2/m^3 . Usualmente, estos módulos en espiral enrollado son ensamblados a un tubo a presión y son conectados en serie mediante un tubo central de permeato.

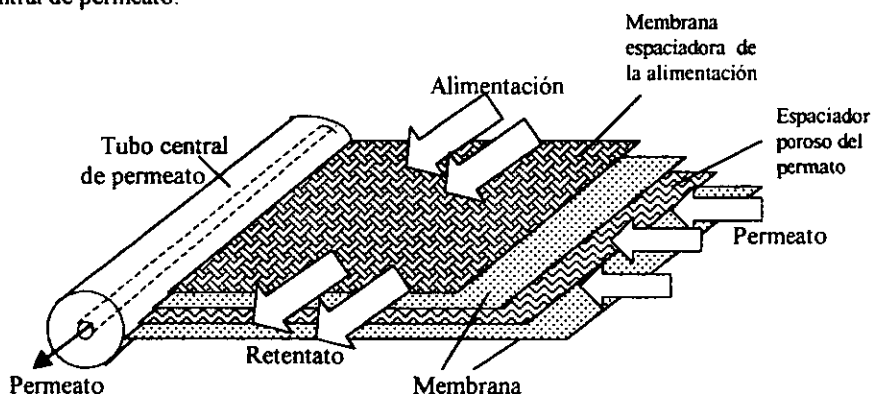


Fig No 1.7. Representación esquemática del módulo de espiral enrollado

C) Módulo tubular: Las membranas tubulares son ensambladas dentro de un tubo con un diámetro generalmente de más de 10 cm hecho de acero inoxidable, de plástico o cerámica según el uso del pervaporador. La disolución de entrada siempre fluye a través de las membranas tubulares y los flujos de permeato fluyen hacia el exterior de la membrana tubular y se colecta en la cubierta del módulo, como se observa en la Figura No 1.8. Sin embargo el área por unidad de volumen del módulo tubular es bastante pequeña, no mayor de $300\text{m}^2/\text{m}^3$.

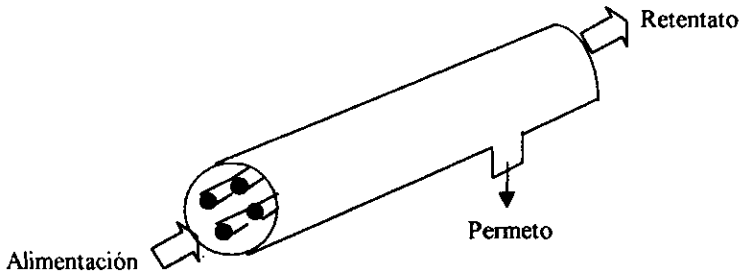


Fig No1.8. Representación esquemática del módulo tubular.

Los módulos capilares consisten de un gran número de capilares ensamblados en el módulo. Dos tipos de arreglo de módulos se pueden distinguir: i) donde la disolución de entrada pasa a través de los huecos del capilar, mientras que el permeato es colectado sobre la cara de afuera de los capilares y ii) donde la disolución de entrada entra al módulo en el casco, sobre la cara externa de los capilares y el permeato pasa por los poros hacia dentro de la fibra.

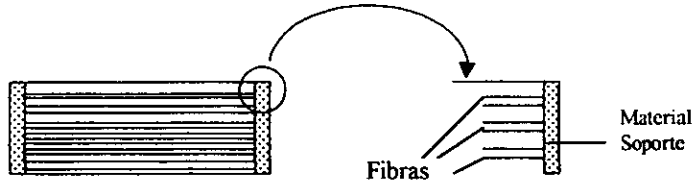
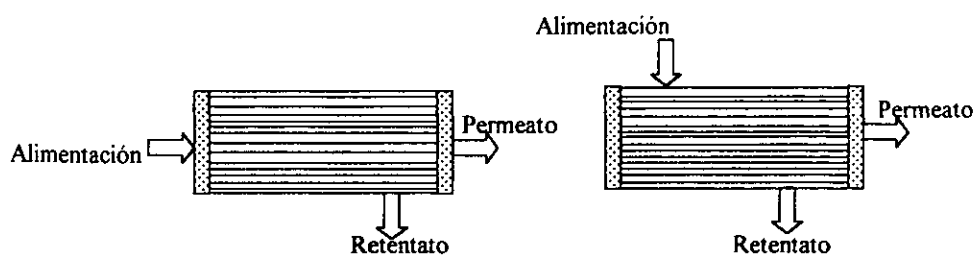


Fig 1.9. Representación esquemática del módulo capilar.

D) Módulo de fibras huecas: La diferencia entre el módulo capilar y el módulo de fibras huecas es simplemente cuestión de dimensiones de los tubos de membrana. En hiperfiltración los flujos de entrada entran paralelamente a lo largo de la fibra por la cara exterior, mientras que los flujos de permeato se obtienen a través de la cara interna del cilindro de cada fibra. La configuración del módulo de fibras huecas tiene una gran área por unidad de volumen la cual puede lograr valores de $30,000\text{ m}^2/\text{m}^3$.

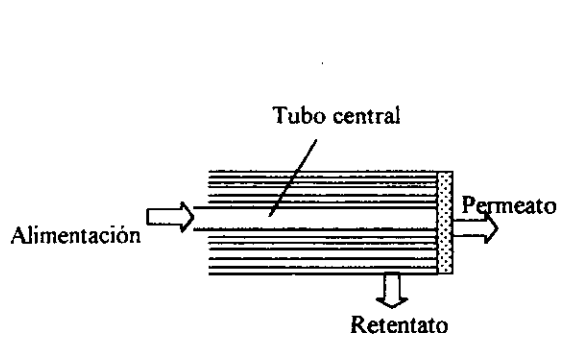
El módulo de fibras huecas es usado cuando la corriente de entrada es relativamente limpia, como en separación de gases y pervaporación. Los módulos de fibras huecas también

pueden usarse en el caso de desalinación de agua o para otras corrientes de alimentación relativamente limpias. En separación de gases el módulo puede ser del tipo en donde la alimentación entra por la parte de afuera de las fibras y el permeato de obtiene en la cara interna de éstas, para evitar gran caída de presión en la cara interna de la fibra, mientras que en pervaporación es más desventajosos el uso de este tipo. Estos módulos se ilustran a continuación en la Figura No 1.10

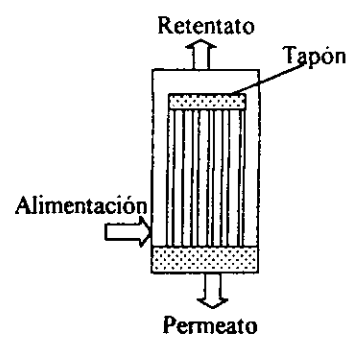


a) Construcción del módulo de fibras huecas con la alimentación dentro de los capilares

b) Construcción del módulo de fibras huecas con la alimentación a fuera de los capilares.



c) Construcción especial del módulo de fibras huecas para hiperfiltración



d) Construcción especial del módulo de fibras huecas para separación gases

Fig. No 1.10 Representación esquemática de varios tipos de módulos de fibras huecas.

1.14 CARACTERIZACIÓN DE MEMBRANAS ASIMÉTRICAS{8}.

Las membranas asimétricas se caracterizan principalmente por tener dos capas de polímero, una capa fina de espesor de hasta 1000 Angstrom A° de membrana densa o no porosa y una capa porosa de mayor espesor (50 a 100 μm) del mismo material que funciona como soporte de la primer capa, además se caracterizan porque los poros no tienen una forma bien definida, sino que dichos poros tienen diferentes formas con un tamaño parecido entre ellos. La porosidad y morfología de membranas asimétricas son las características más importantes para el análisis de estas membranas. El porcentaje de espacio vacío en la membrana se puede estimar mediante la ecuación:

$$\% \text{ de volumen vacío} = \frac{(w_2 / \rho_2) \times 100}{(w_2 / \rho_2) + (w_1 / \rho_1)} \quad \dots 1.19$$

Donde ρ_1 se refiere a la densidad del polímero seco y w_2 y ρ_2 al peso y densidad del líquido que invade los poros de la membrana.

Determinación del tamaño de poro promedio.

La expresión para el flux molar de un gas a través de poros de longitud l en presencia de una diferencia de presión entre dos puntos de entrada y de salida de la membrana está dada por la ecuación:

$$\text{Flux}(J) = K \Delta p / l \quad \dots 1.20$$

Donde K es el coeficiente de permeabilidad del gas en m^2/s , Δp es la diferencia de presiones entre ambas caras de la membrana y l es el espesor de la membrana.

Cuando las propiedades de porosidad son razonablemente uniformes, el coeficiente de permeabilidad se calcula reorganizando la ecuación 1.20. Para un tamaño de poro mediano o fino el flujo de moléculas de gas muestra que las interacciones en los poros son debidas al flujo viscoso gas-gas las cuales son las más considerables. En tales casos se observa que el coeficiente de permeabilidad calculado depende de la presión promedio $[p' = (p_1 + p_2)/2]$ y es representado por la siguiente ecuación:

$$K = K_o + (B_o / \eta) p' \quad \dots 1.21$$

Donde K_o es la permeabilidad de Knudsen para un poro perfectamente cilindrico y B_o es un término característico de porosidad del sólido y η es la viscosidad del gas.

Evidentemente si graficamos K vs. p' es posible evaluar K_o y B_o . En tales casos Moreover, Yosada y Tsai desarrollaron una relación para el tamaño de poro promedio m_x mediante la ecuación 1.22:

$$m_x = \frac{16B_o}{3K_o} \left(\frac{2RT}{\pi M} \right)^{1/2} \quad \dots 1.22$$

Donde R es la cte. de los gases, T es la temperatura absoluta y M es el peso molecular del polímero investigado o determinado con anterioridad

Cabasso y colaboradores hicieron notar que al usar nitrógeno como el gas que permea a 25 °C, una medida de porosidad efectiva puede ser calculada por la ecuación 1.23.

$$\epsilon/q^2 = 2.5 B_0 / m_x^{1.2} \quad 1.23$$

Los parámetros ϵ es la porosidad actual y q es una medida de la tortuosidad de los poros para estructuras complejas. Para el caso de poros perfectamente cilíndricos q es simplemente igual a 1.

Uno puede obtener los valores promedio de estos parámetros en el caso de materiales porosos no homogéneos, los parámetros K_0 , B_0 , ϵ/q^2 son físicamente complejos y son expresados como valores promedio para toda la superficie.

Las técnicas para la caracterización de las propiedades promedio requiere de adoptar experimentos detallados lo cual incluye el diseño de celdas de prueba, tales experimentos son descritos por Yasada y Tsai y Cabasso. En particular si los poros en toda la superficie son razonablemente cilíndricos, el diámetro de poro promedio y la fracción de área superficial puede ser obtenida por medio de m_x y ϵ/q^2 respectivamente. Evidentemente si la tortuosidad es significativa esta técnica no es adecuada.

Tanto el porcentaje de porosidad, diámetro del poro, espesor, porcentaje en volumen de hinchamiento, esfuerzo a la tensión, etc., dependen de la forma en que se preparen las membranas y cada compañía fabricante (GR, GFT, Sartorius, etc) las preparan con diferentes características. En los casos en que la membrana sea muy frágil como en el caso de los poli(siloxanos) se suelen preparar las membranas, incorporando agentes reticulantes al hacer la polimerización.

1.15

"TERMOPERVAPORACIÓN".

Un gradiente de potenciales químicos entre ambas cara de la membrana puede deberse a un precalentamiento del liquido de alimentación. Algunas veces a dicho proceso se le ha llamado "termopervaporación" y es factible de realizar para el diseño de sistemas de pervaporación (Aptel 1976; Aptel y Neel 1986) {51}. Como se muestra en la Figura 1.11, el gradiente de temperaturas que impulsa al proceso requiere de un precalentamiento para incrementar la temperatura de entrada substancialmente arriba de la temperatura del permeato. Un condensador es también necesario en la corriente de salida para remover los permeatos condensables del gas inerte incondensable.

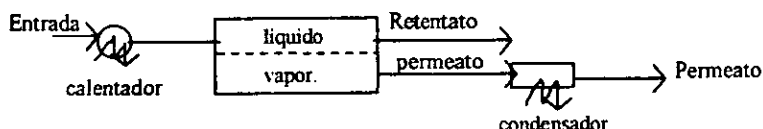


Fig No 1.11 Pervaporación impulsada por un gradiente de temperaturas.

Debido a la necesidad de manejar grandes volúmenes de permeato, junto con una escasa fuerza impulsora (sin utilizar demasiada energía en el precalentamiento), este modo de pervaporación no es económicamente adecuada para alguna posible aplicación industrial.

La pervaporación también puede ser impulsada por un acarreador, es decir usando una corriente líquida inmiscible con el permeato, la cual se vaporiza repentinamente para acarrear el permeato, como se observa en la Figura 1.12. Este proceso no se utiliza comercialmente puesto que la fuerza que impulsa al proceso es escasa, costosa y todos los sistemas son dependientes entre si.

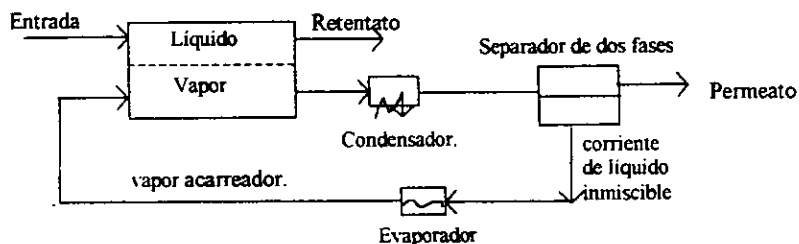


Fig.No. 1.12 Pervaporación con acarreador líquido inmiscible.

Otro modo de operación a considerar es cuando la fuerza impulsora es un vacío, el cual es generado por un condensador de la corriente de permeato, como se observa en la Figura 1.13. La diferencia es que el condensador multifase es empleado para producir una fase que pueda ser reciclada a la alimentación y una fase de permeato la cual es concentrada. Lo valioso de este proceso es que el separador multifase multiplica grandemente el factor de separación total del proceso.

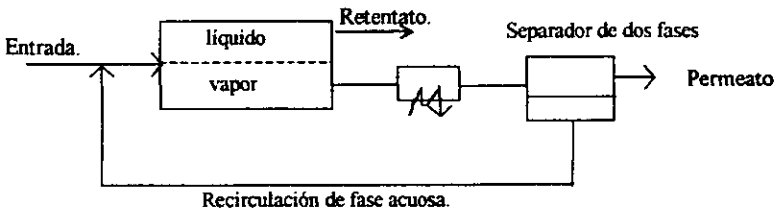


Fig. No 1.13 Pervaporación con dos fases en el permeato y reciclado parcial

Un sistema típicamente usado a escala industrial es mostrado en la Figura 1.14. La eliminación de gas inerte es realizada con una bomba de vacío, lo cual nos proporciona un proceso de pervaporación económico.

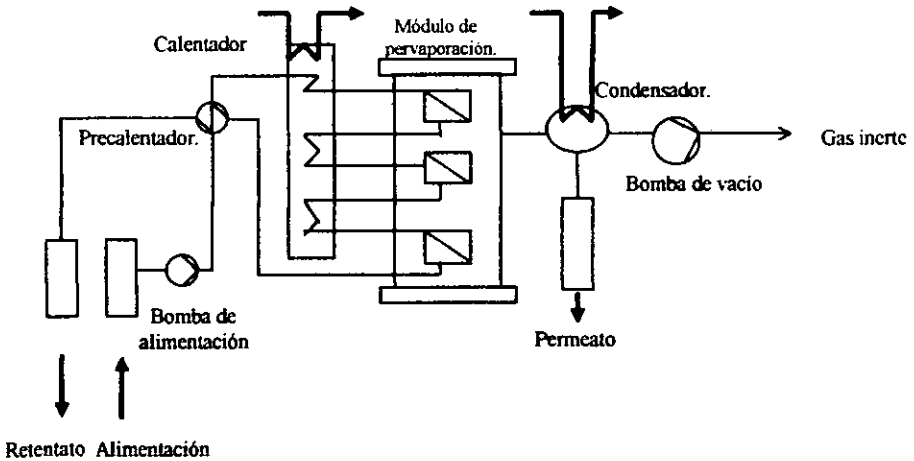


Fig. No 1.14 Sistema de pervaporación a escala industrial.

La caída de temperatura ΔT entre la mezcla de entrada y la salida del pervaporador bajo condiciones adiabáticas puede ser calculado por la siguiente ecuación propuesta por Aptel y Neel en 1986{51}:

$$\Delta T = \frac{J\Delta H_{v,B} + (\Delta H_{v,A} - \Delta H_{v,B})w_{A,P}}{Q_F [C_B + (C_A - C_B)w_{A,F}]} \quad \dots 1.24$$

Donde J es el flux promedio que pasa por la membrana, $\Delta H_{v,A}$ y $\Delta H_{v,B}$ son los calores latentes de vaporización por unidad de masa de los componentes A y B respectivamente ; $w_{A,P}$ es la fracción en masa promedio del componente a en el permeato, $w_{A,F}$ es la fracción en masa del componente A en la entrada; Q_F es el flujo d entrada por unidad de área de membrana en la entrada del pervaporador, C_A y C_B son las capacidades caloríficas de los componentes A y B respectivamente. En general los calores de vaporización son mucho más grandes que las capacidades caloríficas. Si la diferencia entre los calores de vaporización es pequeña y las capacidades caloríficas también son pequeñas, entonces la ecuación anterior puede ser aproximada como sigue (Aptel y Neel 1986):

$$\Delta T \cong \frac{J\Delta H_{v,B}}{Q_F C_B} \quad \dots 1.25$$

Para aplicar la ecuación 1.24 se requiere en primer lugar proponer un flux total que este dentro del intervalo $J < 20 \text{ kg/ m}^2$ debido a que en experimentos de pervaporación se ha observado que el flux se encuentra dentro de este intervalo{8}, fijar una temperatura de entrada de la mezcla líquida a separar y posteriormente calcular las calores latentes de vaporización y las capacidades caloríficas de los dos componentes a la temperatura de entrada.

De manera general se observa en la ecuación 1.25 que a mayor temperatura de entrada se tiene un ΔT mayor y por lo tanto un flux mayor.

1.16 DISEÑO EXPERIMENTAL PARA EL PROCESO DE PERVAPORACIÓN.

El equipo usado para los experimentos de permeación se muestra en la Figura 1.15. el cual consta de las siguientes partes para mediciones y recipientes, de acuerdo con la referencia {20}.

El equipo consta de un baño a temperatura constante (5), dentro del que se encuentra un recipiente (2) conteniendo la mezcla líquida a separar a una temperatura constante (T_1), dicho recipiente se encuentra conectado a un manómetro de alta precisión (6), la mezcla pasa posteriormente a un módulo con termostato (1) el cual contiene una membrana en forma de sábana extendida. Posteriormente la corriente de permeato se divide en dos corrientes, una corriente contiene los productos condensables que pasan a una trampa fría o condensador (3) que se encuentra conectada a un desecador (7) mientras que la otra corriente contiene los productos incondensables, los cuales pasan a la otra trampa fría (3). El flujo o movimiento de las corrientes de permeatos son impulsados mediante una bomba de vacío (4) que se encuentra conectada a un manómetro (8) para controlar el vacío de la bomba.

Los fluxes de vapor pueden ser determinados por el peso de los vapores condensados en la trampa de vapor, conociendo el área de la membrana polimérica utilizada y el tiempo transcurrido en acumularse la masa de vapores condensables.

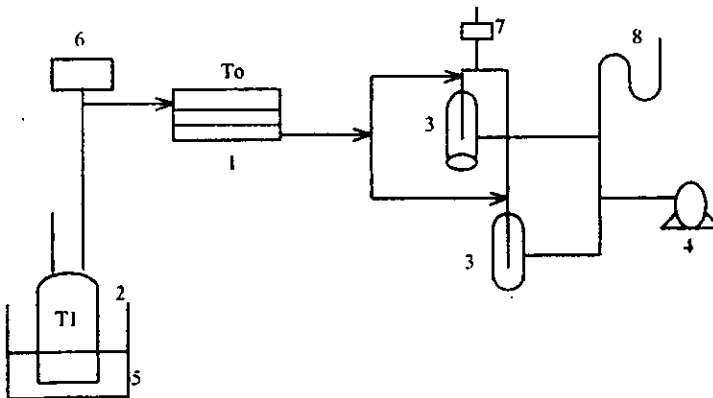


Fig. No.1.15 Sistema para la determinación experimental del flux de permeación

CAPÍTULO 2

PERVAPORACIÓN MODELOS Y ECUACIONES.

2.1 INTRODUCCIÓN.

El presente capítulo tiene como objetivo principal la revisión de la literatura especializada en el tema de pervaporación para así conocer más ampliamente el tema, dicha literatura consta principalmente de artículos o libros donde se hace una revisión minuciosa de los fenómenos de solubilidad y difusividad en sistemas de pervaporación.

El mecanismo generalmente aceptado para la separación de mezclas líquidas orgánicas por pervaporación es el mecanismo de Solución-Difusión {20,40,48}, el cual describe de manera adecuada el proceso de pervaporación en la separación de mezclas orgánicas tales como hidrocarburos o hidrocarburos halogenados.

Para tener una gran rapidez de permeación, el material polimérico de la membrana que se emplea en el proceso de pervaporación se encuentra generalmente en estado viscoelástico {44} para así obtener una gran solubilidad, en contraste con el proceso de separación de gases donde la membrana usada se encuentra generalmente en estado cristalino o semicristalino. Por lo que la ecuación de la ley de Henry no es obedecida en el proceso de pervaporación, es decir, la relación entre la concentración de un componente y su actividad en el sistema no es de tipo lineal.

En el proceso de pervaporación se ha observado que la difusividad de las especies líquidas en la membrana, depende en gran medida de la solubilidad o concentración de los componentes a separar en la membrana.

La permeación de mezclas líquidas también difiere de la permeación de un solo componente debido a que la solubilidad y la difusividad de un componente en una mezcla líquida puede ser influenciado significativamente por la permeación de otros componentes. Esto puede observarse en los resultados de los experimentos de permeación hechos por Huang y Lin(1968), donde se observa que las mezclas permean considerablemente más rápido que cualquiera de los componentes puros para un sistema benceno/hexano/polietileno. Estos inesperados resultados de permeación pueden atribuirse al incremento en la velocidad de

difusión de las especies lentas retenidas debido a la presencia de las otras especies coexistentes. Conclusiones similares sobre el acoplamiento de permeación fueron encontradas por Fels y Huang (1971), Suzuki y Onazato (1982), Rautenbach y Albercht (1985), Brun (1985), Rhim y Huang (1991), Yeom y Huang (1992) y Heintz y Stephan (1994).

Una relación lineal entre solubilidad y actividad cuando no hay interacciones entre penetrantes es usualmente asumida para el modelado de la solubilidad. Mulder y Smolders (1984), Rhim y Huang (1991) y Yeom y Huang (1992) usan la ecuación de Flory-Huggins para describir la solubilidad de una mezcla líquida binaria sobre la membrana. Recientemente Heintz y Stephan (1994) calcularon solubilidades de mezclas líquidas-polímero, mediante el uso del modelo UNIQUAC.

En el modelado de difusión de una mezcla líquida a través de una membrana polimérica se han usado relaciones lineales o exponenciales, donde se relaciona la difusividad de algún componente con su concentración en el sistema polímero/penetrante. Todas estas relaciones son empíricas. Sin embargo Fels y Huang (1971) ampliaron el modelo de volumen libre de Fujita para la difusión de mezclas líquidas en polímeros y muestran buenos resultados entre los cálculos y la parte experimental. El modelo de volumen libre para la permeación de mezcla líquidas es muy usado con propósitos prácticos.

Greenlaw (1977) y Long (1965) investigaron mezclas líquidas que conducen casi a la idealidad. Una relación lineal entre permeabilidad y concentración puede adoptarse en estos casos. Mulder y Smolders (1984) propusieron una relación de tipo exponencial entre el coeficiente de difusión y la concentración de mezclas agua-etanol, sólo que esta no considera interacciones mutuas entre los penetrantes y la membrana.

Brun (1985) desarrolla un complicado modelo exponencial de seis coeficientes, el cual se basa en el modelo de volumen-libre. Mediante el uso del modelo de volumen libre de Fujita, Fiels y Huang (1971) desarrollaron un modelo para predecir la velocidad de permeación de una mezcla líquida binaria, Rhim y Huang (1991) propusieron una modificación para mejorar, esta se hizo mediante el empleo de los parámetros de interacción de Flory-Huggins para estimar las interacciones entre los penetrantes y la membrana.

Una mejora adicional se hizo recientemente por Yeom y Huang (1992) para estimar el acoplamiento de los fluxes. Huang y Wei (1994) aplican esta mejora del modelo para mezclas etanol-agua a través de membranas de látex. Sin embargo en este modelo las concentraciones de los penetrantes en la cara del permeato se asumen como infinitamente diluidas; datos de solubilidad de los penetrantes individuales medida por experimentos de absorción pueden usarse como condiciones de frontera para la cara de entrada y los parámetros de volumen libre y difusividades pueden obtenerse de datos de pervaporación para un sólo componente.

2.2 ECUACIONES DEL MODELO DE SOLUCIÓN-DIFUSIÓN EN UN PROCESO DE PERVAPORACIÓN DE UNA MEZCLA BINARIA.

2.2.1 Cálculo del coeficiente de partición K_i , el factor de separación SF_i y la permeabilidad P_i , mediante el modelo de Solución-Difusión para una mezcla binaria.

A continuación se muestra un modelo sencillo de Solución-Difusión desarrollado por Matsura Takeshi (1995) {54}, para la separación de una mezcla líquida binaria mediante el proceso de pervaporación.

El gradiente de potencial químico a través de la membrana es considerado como la fuerza impulsora para la transferencia de masa en el proceso de pervaporación. El gradiente de potencial químico de las especies A y B puede escribirse como:

$$\nabla\mu_A = RT \nabla \ln a_{Am} + V_A \nabla P \quad \dots 2.1$$

$$\nabla\mu_B = RT \nabla \ln a_{Bm} + V_B \nabla P \quad \dots 2.2$$

Donde $\nabla\mu$ es el gradiente de potencial químico a través de la membrana para cada componente, a_{Am} y a_{Bm} se refieren a la actividad de los componentes A y B en la membrana, V , se refiere al volumen molar de dichos componentes, ∇p es el gradiente de presiones entre ambas caras de la membrana y T es la temperatura del sistema

Antes de integrar las dos ecuaciones (2.1) y (2.2) se hicieron las siguientes consideraciones: que la presión de la disolución de entrada permanece constante a través de la membrana y que la caída de presión entre ambas caras de la membrana es de forma discontinua, como se muestra en la Figura 2.1, por consiguiente, el segundo término del lado derecho de las ecuaciones anteriores se ignora y las ecuaciones de flux quedan de la siguiente forma:

$$J_A = - D_{Am} C_{Am} / l \quad \dots 2.3$$

$$J_B = - D_{Bm} C_{Bm} / l \quad \dots 2.4$$

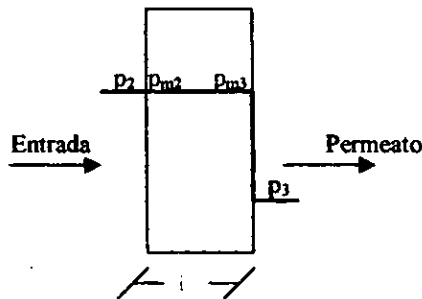


Fig.No 2.1 Gradiente de presiones en el interior de la membrana.

El equilibrio termodinámico que se establece entre ambas caras de la membrana se puede representar mediante las siguientes ecuaciones:

$$\begin{aligned}\mu_{A2} &= \mu_{Am2} && \dots 2.5 \\ \mu_{A3} &= \mu_{Am3} && \dots 2.6 \\ \mu_{B2} &= \mu_{Bm2} && \dots 2.7 \\ \mu_{B3} &= \mu_{Bm3} && \dots 2.8\end{aligned}$$

Los subíndices 2 y 3 de las ecuaciones anteriores, se refieren a la cara de la membrana en contacto con la disolución de entrada y a la cara de la membrana en contacto con el permeato respectivamente. Además se sabe que:

$$\mu = \mu_0 + RT \ln a + \int V dp \quad \dots 2.9$$

Donde μ_0 es el potencial químico del compuesto puro a una presión de referencia, el equilibrio termodinámico entre ambas caras de la membrana de las especies A y B se puede escribir como

$$a_{Am2} = a_{A2} \exp \{-V_A(p_{m2}-p_2) / RT\} \quad \dots 2.10$$

$$a_{Am3} = a_{A3} \exp \{-V_A(p_{m3}-p_3) / RT\} \quad \dots 2.11$$

$$a_{Bm2} = a_{B2} \exp \{-V_B(p_{m2}-p_2) / RT\} \quad \dots 2.12$$

$$a_{Bm3} = a_{B3} \exp \{-V_B(p_{m3}-p_3) / RT\} \quad \dots 2.13$$

Con la consideración de que la presión de la disolución de entrada, p_2 , prevalece a través de la membrana, y dicha presión decrece hasta la frontera entre la membrana y el permeato, entonces las ecuaciones (2.10-2.13) se pueden escribir de la siguiente forma:

$$a_{Am2} = a_{A2} \quad \dots 2.14$$

$$a_{Am3} = a_{A3} \exp \{-V_A(p_{m3}-p_3) / RT\} \quad \dots 2.15$$

$$a_{Bm2} = a_{B2} \quad \dots 2.16$$

$$a_{Bm3} = a_{B3} \exp \{-V_B(p_{m3}-p_3) / RT\} \quad \dots 2.17$$

Las actividades son iguales al producto del coeficiente de actividad y la concentración; entonces:

$$c_{Am2} = (\gamma_{A2}/\gamma_{Am2})c_{A2} \quad \dots 2.18$$

$$c_{Am3} = (\gamma_{A3}/\gamma_{Am3}) \exp \{-V_A(p_2-p_3)/RT\} \quad \dots 2.19$$

$$c_{Bm2} = (\gamma_{B2}/\gamma_{Bm2})c_{B2} \quad \dots 2.20$$

$$c_{Bm3} = (\gamma_{B3}/\gamma_{Bm3}) \exp \{-V_B(p_2-p_3)/RT\} \quad \dots 2.21$$

Definiendo el coeficiente de partición K , como la relación de coeficientes de actividad para cada componente y sustituyéndolo en las ecuaciones (2.18-2.21), obtenemos:

$$c_{Am2} = K_{A2} c_{A2} \quad \dots 2.22$$

$$c_{Am3} = K_{A3} \exp \{-V_A(p_2-p_3)/RT\} \quad \dots 2.23$$

$$c_{Bm2} = K_{B2} c_{B2} \quad \dots 2.24$$

$$c_{Bm3} = K_{B3} \exp \{-V_B(p_2-p_3)/RT\} \quad \dots 2.25$$

$$c_{Bm3} = K_{B3} \exp [-V_B (p_2-p_3)/RT] \quad \dots 2.25$$

Introduciendo las anteriores ecuaciones en las ecuaciones (2.3) y (2.4), obtenemos:

$$J_A = (D_{Am}/l) \{K_{A2} c_{A2} - K_{A3} c_{A3} \exp[-V_A(p_2-p_3)/RT]\} \quad \dots 2.26$$

$$J_B = (D_{Bm}/l) \{K_{B2} c_{B2} - K_{B3} c_{B3} \exp [-V_B(p_2-p_3)/RT]\} \quad \dots 2.27$$

O también:

$$J_A = (P_A/l) \{ c_{A2} - \alpha_A c_{A3} \exp[-V_A(p_2-p_3)/RT]\} \quad \dots 2.28$$

$$J_B = (P_B/l) \{ c_{B2} - \alpha_B c_{B3} \exp [-V_B(p_2-p_3)/RT]\} \quad \dots 2.29$$

Donde

$$P_A = D_{Am} K_{A2} \quad \dots 2.30$$

$$P_B = D_{Bm} K_{B2} \quad \dots 2.31$$

Además:

$$\alpha_A = K_{A3}/K_{A2} \quad \dots 2.32$$

$$\alpha_B = K_{B3}/K_{B2} \quad \dots 2.33$$

Si se asume que el coeficiente de actividad es constante a través de la membrana:

$$\alpha_A = \gamma_{A3}/\gamma_{A2} \quad \dots 2.34$$

$$\alpha_B = \gamma_{B3}/\gamma_{B2} \quad \dots 2.35$$

En el caso de la pervaporación la alimentación esta en fase líquida, mientras que el permeato esta en fase vapor, arreglando las ecuaciones (2.28) y (2.29), obtenemos:

$$J_A = (P_A c_{A2}/l) \{1 - (\gamma_{A3} c_{A3}/\gamma_{A2} c_{A2}) \exp[-V_A(p_2-p_3)/RT]\} \quad \dots 2.36$$

$$J_B = (P_B c_{B2}/l) \{1 - (\gamma_{B3} c_{B3}/\gamma_{B2} c_{B2}) \exp [-V_B(p_2-p_3)/RT]\} \quad \dots 2.37$$

Donde:

$$\gamma_{AC_A} = p_A/p_A^* \quad \dots 2.38$$

$$\gamma_{BC_B} = p_B/p_B^* \quad \dots 2.39$$

Donde p_A y p_B son las presiones parciales del vapor de los componentes A y B, p_A^* y p_B^* son las presiones de saturación del vapor de los componente A y B respectivamente. Las ecuaciones (2.38) y (2.39) son válidas en ambas caras de la membrana, entonces las ecuaciones(2.36) y (2.37) se pueden escribir como:

$$J_A = (P_A c_{A2}/l) \{1 - (p_{A3}/p_{A2}) \exp[-V_A(p_2-p_3)/RT]\} \quad \dots 2.40$$

$$J_B = (P_B c_{B2}/l) \{1 - (p_{B3}/p_{B2}) \exp [-V_B(p_2-p_3)/RT]\} \quad \dots 2.41$$

La presión parcial calculada en una fase de vapor imaginaria hasta que satisface la ecuación (2.40). El volumen molar V_A es considerado muy parecido al del líquido, entonces el penetrante se encuentra como en una fase condensada dentro de la membrana. Entonces el término $V_A(p_2-p_3) / RT$ es muy pequeño debido al valor de pequeño de V_A y la exponencial de dicho término es prácticamente la unidad. Aplicando dicha aproximación se obtiene lo siguiente:

$$J_A = (P_A c_{A2}/l) [1 - (p_{A3}/p_{A2})] \quad \dots 2.42$$

$$J_B = (P_B c_{B2}/l) [1 - (p_{B3}/p_{B2})] \quad \dots 2.43$$

Si el factor de separación se define como:

$$SF_B^A = (X_{A3}/X_{A2}) / (X_{B3}/X_{B2}) \quad \dots 2.44$$

Donde

$$X_{A3}^* = J_A/J_A + J_B \quad \dots 2.45$$

$$X_{B3}^* = J_B/J_B + J_A \quad \dots 2.46$$

Entonces la ecuación (2.44) puede escribirse como:

$$SF_B^A = J_A c_{A2} / J_B c_{B2} \quad \dots 2.47$$

Introduciendo la ecuaciones (2.42) y (2.43) en la (2.44), obtenemos la siguiente ecuación:

$$SF_B^A = P_A/P_B [1 - (p_{A3}/p_{A2}) / 1 - (p_{B3}/p_{B2})] \quad \dots 2.48$$

Además, cuando la presión sobre la cara de permeato es cercana a cero, p_{A3} y p_{B3} son prácticamente igual a cero, de donde se obtienen las siguientes ecuaciones:

$$J_A = P_A c_{A2}/l \quad \dots 2.49$$

$$J_B = P_B c_{B2}/l \quad \dots 2.50$$

Y entonces

$$SF_B^A = P_A/P_B \quad \dots 2.51$$

$$SF_A^B = P_B/P_A \quad \dots 2.52$$

2.3 MODELADO DE LA SOLUBILIDAD DE MEZCLAS LÍQUIDAS MULTICOMPONENTES SOBRE MEMBRANAS POLIMÉRICAS.

El cambio en la energía de Gibbs para el proceso de absorción puede considerarse que consiste de las siguientes contribuciones: Entropía combinatoria, volumen libre, interacciones entálpicas y factores elásticos {44}.

$$\Delta G = \Delta G^c + \Delta G^{fv} + \Delta G^{int} + \Delta g^{el} \quad \dots 2.53$$

Para un penetrante dado la fracción en volumen en el sistema penetrante-polímero, la actividad del penetrante a_i para el componente i puede evaluarse por la ecuación fundamental de la termodinámica:

$$RT \ln a_i = \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial n_i} \right)_{n_j, j \neq i} \quad \dots 2.54$$

Donde n_i es el número de moles del componente i .

Factor de entropía combinatoria: Este factor comprende las diferencias en forma y tamaño de diferentes moléculas. La teoría de rejilla de Flory-Huggins es usualmente asumida por ser adecuada. De acuerdo con esta teoría el cambio en la energía libre de Gibbs combinatoria debido al mezclado, esta dada por la siguiente expresión:

$$\Delta G^c = RT \sum_{j=1}^p n_j \ln \phi_j \quad \dots 2.55$$

Donde ϕ_j es la fracción en volumen del componente j , y el subíndice p designa al componente del polímero.

De acuerdo con la teoría de rejilla, las fracciones en volumen de penetrantes y polímeros son:

$$\phi_i = \frac{n_i}{\sum_{j=1}^q n_j + mn_p} \quad \dots 2.56$$

$$\phi_p = \frac{nm_p}{\sum_{j=1}^p n_j + mn_p} \quad \dots 2.57$$

Donde q es igual a $p-1$, y m es el número de segmentos en una molécula de polímero. La actividad combinatoria del penetrante i puede calcularse asumiendo que m puede ser infinito, se calcula como:

$$\ln a_i = \ln \phi_i + 1 - \sum_{j=1}^q \phi_j \quad \dots 2.58$$

Factor de volumen libre: Este factor aparece de las diferencias estructurales entre el penetrante y molécula de polímero. La expresión final de actividad del componente i para la contribución de volumen libre es:

$$\ln a_i^f = \frac{3C \ln(V_i^{-1/3} - 1)}{V_m^{-1/3} - 1} - C \left(\frac{V_i}{V_m} - 1 \right) \left(\frac{1}{V_i^{-1/3}} \right)^{-1} \quad \dots 2.59$$

Donde 3C es el número de grados externos de libertad por molécula de penetrante o para hidrocarburos penetrantes de cuatro a diez carbonos es alrededor de 1.1.

$V_i = v_i / v_i^*$ y $V_m = v_m / v_m^*$ donde v_i y v_m son los volúmenes específicos del componente i y de la mezcla polímero-penetrante respectivamente, y v_i^* y v_m^* son los volúmenes específicos "hard-core" del componente i y de la mezcla polímero-penetrante.

Asumiendo que los volúmenes son aditivos, v_m puede obtenerse por:

$$v_m = \sum_{j=1}^p w_j v_j \quad 2.60$$

v_m^* fue calculado por Flory (1970):

$$1/v_m^* = \sum_{j=1}^p w_j v_j^* \quad \dots 2.61$$

Donde w_j es la fracción en peso del componente j (penetrante o polímero) en el sistema de mezcla multipenetrante-polímero.

Factor de interacción entálpica: Este efecto se presenta para interacción entre dos moléculas vecinas es el intercambio de entalpia.

El parámetro de interacción de Flory-Huggins, usado generalmente para caracterizar las interacciones entre moléculas penetrantes y los segmentos del polímero. Para el sistema multipenetrante-polímero, si únicamente se considera la interacción entre dos cuerpos, es decir el efecto de interacción entre tres moléculas o más es despreciado, el cambio de energía libre sobre el mezclado debido a los efectos de interacción es dado por:

$$\Delta G^{int} = \frac{1}{2} \sum_{k=1}^p \sum_{j=1}^p \Delta G_{kj}^{int} = \frac{1}{2} \sum_{k=1}^p \sum_{j=1}^p RT \chi_{kj} \phi_k \phi_j n_t \quad \dots 2.63$$

Donde χ_{kj} es el parámetro de interacción del componente k y j; $\chi_{kj} = \chi_{jk}$ y $\chi_{kk} = 0$, n_t es el número total de moles en los sitios de rejilla en la teoría de entrecruzamiento de Flory-Huggins y expresarse por:

$$n_t = \sum_{j=1}^q n_j + m n_p \quad \dots 2.64$$

Por sustitución y asignando m como infinito, la actividad del penetrante con el efecto de interacción se obtiene como:

$$\ln a_i^{\text{int}} = \sum_{k=1}^p \sum_{j=1}^p (\chi_{kj} - \frac{1}{2} \chi_{kj}) \phi_k \phi_j \quad \dots 2.65$$

Otro modelo que aprovecha los efectos de interacción para la solubilidad del penetrante en el polímero es el método de contribución de grupos UNIFAC. Este método considera una mezcla líquida como una solución de grupos funcionales antes que una solución de moléculas. Entonces para el método UNIFAC la actividad de interacción es:

$$\ln a_i^{\text{int}} = \sum_k v_k' (\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k^i) \quad \dots 2.66$$

Donde v_k' es el número de grupo k en la molécula i, Γ_k es la actividad de interacción del grupo k en la mezcla polímero-penetrante, y Γ_k^i es la actividad de interacción del grupo k en el componente puro i

Factor elástico: Este efecto se presenta en polímeros semicristalinos tales como poli(etileno), aunque el dominio cristalino no es accesible para moléculas penetrantes. Esta acción de impedimento en el dominio cristalino resulta en una adición a la contribución de energía libre. La teoría de Michael-Haussein usada para efectos de absorción en poli(etileno). Una extensión de esta teoría para absorción multicomponente resulta en la siguiente ecuación:

$$\ln a_i^{\text{el}} = \frac{\left[\frac{\Delta H}{R} \left[\frac{1}{T} - \frac{1}{T_m} \right] + \ln a_p^c + \ln a_p^f + \ln a_p^{\text{int}} \right] \frac{V_i}{V_u}}{\left[\frac{3}{2f\phi} - 1 \right]} \quad \dots 2.67$$

Donde V_i es el volumen molar del penetrante i, V_u es el volumen molar de la unidad de polímero repetida, ΔH_p es el calor molar de fusión por unidad de polímero cristalino, T_m es el punto de fusión del polímero, ϕ es la fracción de cadena elástica cristalina efectiva bajo dominio amorfo y $a_p^c, a_p^f, a_p^{\text{int}}$ son las actividades de la unidad repetida de polímero combinatoria, de volumen libre y de interacción entálpica respectivamente

2.4 MODELO DE DIFUSIVIDAD DE MEZCLAS LÍQUIDAS MULTICOMPONENTES SOBRE MEMBRANAS POLIMÉRICAS.

A continuación se muestra el modelo híbrido de difusividad de Doong y Ho{44} para penetrantes multicomponentes a través de membranas poliméricas. Este modelo híbrido combina las características del modelo de volumen libre y el modelo molecular. En este artículo los efectos de temperatura sobre el flux y la selectividad se investigaron comparando los resultados experimentales con las predicciones hechas mediante el modelo.

Para la difusión de un sólo penetrante en un polímero, el modelo de volumen libre usado con éxito para correlacionar datos en términos de la dependencia de temperatura y concentración. La siguiente relación es generalmente usada para describir la difusividad del penetrante en un polímero:

$$D = g(T) \exp(-b/f_v) \quad \dots 2.68$$

Donde $g(T)$ es una función arbitraria de la temperatura absoluta, b es un parámetro característico del tamaño del penetrante y f_v es la fracción de volumen libre disponible en el sistema penetrante-polímero. Diferentes interpretaciones de volumen libre resultan en diferentes versiones o modelos de volumen libre. Fujita y sus colaboradores usan una función lineal de la temperatura y tratan a b como un parámetro ajustable. El volumen libre f_v puede calcularse por la siguiente ecuación:

$$f_v = f_{vg} + \alpha(T - T_g) + \beta\phi \quad \dots 2.69$$

Donde f_{vg} es la fracción de volumen libre de polímero seco a T_g , α es el coeficiente de expansión térmica del polímero, β es el parámetro que representa la contribución del penetrante para el incremento sobre el volumen libre del sistema.

Vrentas y Duda usan una función exponencial de la temperatura para $g(T)$ y el volumen molar del penetrante a una temperatura de 0 K para b . El volumen libre del sistema puede calcularse por el peso promedio de volumen libre del penetrante y el volumen libre del polímero, el cual se asume igualmente distribuido en todas las unidades de salto del polímero y penetrante. El tamaño de la unidad de salto del polímero es un parámetro ajustable.

Recientemente Doong y Ho proponen un modelo híbrido el cual usa el modelo molecular de Pace y Datyner para calcular $g(T)$. La expresión para la difusividad de un sólo penetrante en el modelo híbrido es:

$$D = \frac{1}{6} L^2 v \exp\left(-\frac{w_1 V_1^* + w_2 V_2^* \xi}{V_f + \beta w_1}\right) \quad \dots 2.70$$

Donde L es la distancia de salto del penetrante y ν es la frecuencia de salto promedio, la cual se calcula por el espesor molecular del penetrante y parámetros de detalle molecular del polímero que comprenden el espaciamiento de cadenas de polímero y la relación entre el volumen molar del penetrante V_1^* a 0 K y el volumen molar de la unidad de salto V_2^* a 0 K, V_f es el volumen libre por gramo de polímero seco y β es el coeficiente de concentración del penetrante para incrementar el volumen libre del sistema penetrante-polímero. Los tres parámetros ajustables son: L , V_2^* y β .

La generalización de la ecuación anterior para un sistema multicomponente es directa:

$$D_{im} = \frac{1}{6} L_i \nu \exp\left(-\frac{V_i^* M_i}{V_f M_m}\right) \quad \dots 2.71$$

El peso molecular promedio para el sistema es:

$$M_m = \frac{1}{\sum_{j=1}^p \frac{w_j}{M_j}} \quad \dots 2.72$$

$$M_p = V_{pi}^* / V_p^* \quad \dots 2.73$$

Donde V_{pi}^* es el volumen molar de la unidad de salto de polímero a 0 K para la difusión de un sólo componente i en el polímero. Como muestra la ecuación anterior, el peso molecular de la unidad de salto M_p es dependiente sobre el penetrante i e independiente de otros penetrantes. La misma expresión de volumen libre de Fujita se puede extender para un sistema multicomponente:

$$V_f = V_{fp} + \sum_{j=1}^p \beta_j w_j \quad \dots 2.74$$

sustituyendo las ecuaciones 2.72 y 2.74 en la ecuación 2.71 resulta la siguiente expresión:

$$D_{im} = \frac{1}{6} L_i^2 \nu_i \exp\left[-\frac{V_i^* M_i \sum_{j=1}^p w_j / M_j}{V_{fp} + \sum_{j=1}^p \beta_j w_j}\right] \quad \dots 2.75$$

Los tres parámetros del modelo de difusividad para el penetrante i , L_i , V_{pi}^* y β_i son parámetros del modelo de difusividad de un sólo componente, los cuales son determinados por datos de absorción y difusividad de un sólo componente, en la ecuación 2.70.

2.5 MODELO PARA EXPLICAR LA PERMEACIÓN DE UNA MEZCLA LÍQUIDA MULTICOMPONENTE A TRAVÉS UNA MEMBRANA POLIMÉRICA.

A continuación se muestra el modelo de Doong y Ho{44} para el cálculo del flux másico de mezclas líquidas multicomponentes a través de membranas poliméricas

Las relaciones básicas para la permeación multicomponente se escriben bajo la forma generalizada de Fick:

$$N_i = - \sum_{k=1}^q D_{im}^v \frac{\partial (w_i \rho_i)}{\partial z} \quad , \quad i = 1, 2, \dots, q \quad \dots 2.76$$

Donde N_i es el Flux del penetrante i , ρ es la densidad del sistema multipenetrante-polimero, z es la distancia de la membrana por la cara de entrada, w_i es la fracción en peso del penetrante i en el sistema y D_{ik}^v es el coeficiente de difusión multicomponente. El acoplamiento entre los fluxes de penetrantes, es decir la dependencia del flux del penetrante i sobre la fuerza directora del penetrante k , es interpretado muy bien por medio de la ecuación 2.76. Una simplificación puede hacerse suponiendo que cada flux de difusión es proporcional a cada gradiente de concentración como la fuerza directriz, entonces:

$$N_i = - \sum_{k=1}^q D_{im}^v \frac{\partial (w_i \rho_i)}{\partial z} + w_i \sum_{j=1}^q N_j \quad \dots, \quad i = 1, 2, \dots, q \quad \dots 2.77$$

Donde D_{im}^v es la difusividad mutua del penetrante en el sistema y puede ser considerada como una difusividad binaria efectiva del penetrante i en el polímero. Sin embargo, D_{im}^v puede ser una función de la concentración del penetrante en el sistema.

Las siguientes consideraciones se tomaron para aplicar el modelo matemático que describe este proceso de permeación:

1. Se asume siempre un mecanismo de Solución-Difusión.
2. La resistencia de transferencia de masa entre los fluidos y la superficie de la membrana son despreciables.
3. Las superficies de la membrana están en equilibrio con las fases de entrada y de salida a la membrana. Estas solubilidades o concentraciones en las interfaces de la membrana se calculan directamente por las actividades (presiones parciales para el permeato) justo en la cara de salida de la membrana, de acuerdo con la relación para el equilibrio de absorción.

Una relación de densidades entre el sistema polimero penetrante y el líquido entrante es la siguiente:

$$w_i \rho = \phi_i \rho_i \quad \dots 2.78$$

Donde ϕ_i es la fracción en volumen del penetrante i en el sistema multipenetrante-polimero

La difusividad mutua D_{im}^v en la ecuación 2.77 puede relacionarse con la difusividad termodinámica intrínseca mediante la siguiente ecuación:

$$D_{im}^v = (1 - \phi_i) \frac{\partial \ln a_i}{\partial \ln \phi_i} D_{im} \quad \dots 2.79$$

Donde a_i es la actividad del penetrante i en el sistema. El flux másico N_i para el penetrante i se obtiene al sustituir la ecuación 2.78 y la 2.79 en la 2.77, obteniendo la siguiente expresión:

$$N_i = -\rho(1 - \phi_i) \frac{\partial \ln a_i}{\partial \ln \phi_i} D_{im} \frac{\partial \phi}{\partial z} + w_i \sum_{j=1}^q N_j \quad i=1,2,\dots, q \quad \dots 2.80$$

El primer término es debido a la difusión y el segundo es debido al flujo volumétrico. El término de flujo volumétrico se puede despreciar únicamente cuando la concentración en la membrana es muy baja $\phi_i \rightarrow 0$.

La ecuación 2.80 se puede arreglar para obtener la siguiente expresión, definiendo la relación de fluxes S_i ,

$$D \frac{\partial \phi_i}{\partial z} = \left[w_i \left(\sum_{j=1}^{q-1} S_j + 1 \right) - S_i \right] N_q \quad i=1,2,\dots,q-1 \quad \dots 2.81$$

Donde $S_i = N_i/N_q$

$$D_{im}^v = \rho_i (1 - \phi_i) \frac{\partial \ln a_i}{\partial \ln \phi_i} D_{im} \quad \dots 2.82$$

$$D_{qm}^v \frac{\partial \phi_q}{\partial z} = \left[w_q \left(\sum_{j=1}^{q-1} S_j + 1 \right) - S_i \right] N_q \quad \dots 2.83$$

Para facilitar la solución de estas ecuaciones, la ecuación 2.81 es dividida por la ecuación 2.83:

$$\frac{\partial \phi_i}{\partial \phi_q} = \frac{D_{qm}^v}{D_{im}^v} \frac{w_i \left(\sum_{j=1}^{q-1} S_j + 1 \right) - S_i}{w_q \left(\sum_{j=1}^{q-1} S_j + 1 \right) - 1} \quad \dots 2.84$$

Durante la permeación, el espesor de la membrana se incrementa debido al hinchamiento. Si este hinchamiento se supone isotrópico, se tiene la siguiente ecuación:

$$dz = (1/\phi_p^{1/3}) dz' \quad \dots 2.85$$

Donde ϕ_p es la fracción en volumen del polímero, z' es la distancia original a la membrana seca y z es la distancia a la membrana hinchada. Asignando $Z = N_q z'$, la ecuación 2.83 puede expresarse como:

$$\frac{\partial Z}{\partial \phi_q} = - \frac{\phi_p^{1-3} D'_{pm}}{w_q \left(\sum_{j=1}^{q-1} S_j + 1 \right) - 1} \quad \dots 2.86$$

Las ecuaciones 2.84 y 2.86 constituyen ecuaciones diferenciales ordinarias simultáneas las cuales pueden resolverse numéricamente. Las condiciones a la frontera son:

$$\begin{aligned} Z=0 & \quad \phi_{if} = F(a_{if}) \\ Z=N_q l & \quad \phi_{ip} = F(a_{ip}) \end{aligned}$$

Donde l es espesor de la membrana seca, y la función F es una relación adecuada entre la solubilidad del penetrante y la actividad, F es también usada en el cálculo de: $\frac{\partial \ln a_i}{\partial \ln \phi_i}$.

2.5.1 ALGORITMO DE SOLUCIÓN.

Para una concentración de entrada, por ejemplo valores dados de y_{if} y una presión de vacío en la cara del vapor permeado P_v , en la solución de este modelo se encuentran los flujos de penetrante y sus respectivas selectividades. Se requieren iteraciones para resolver las ecuaciones 2.84 y 2.86 porque las condiciones de frontera están dadas en ambas caras de la membrana y las relaciones de flux (S_i) en las ecuaciones, son desconocidas. El siguiente procedimiento es usado para resolver el problema:

1. La actividad en el líquido de entrada a_{if} se calcula con el método UNIFAC ecuaciones 2.58 y 2.59, especificando la composición de entrada.
2. Las solubilidades de penetrante ϕ_{if} (ó w_{if}) a la cara de entrada de la membrana son calculadas por el método de solubilidad descrito anteriormente para a_{if} .
3. Se asume una composición fija de penetrantes en fase vapor en la cara de permeato y_{ip} , para q componentes se requiere conocer $q-1$ componentes independientes.
4. Las solubilidades de penetrantes ϕ_{ip} (ó w_{ip}) en la cara de permeato de la membrana se calculan de la misma manera como en la etapa 2. Las actividades en la cara de permeato son calculadas para la presión de vacío P_v y se asume la composición del punto 3.
5. La relación de flux másico se calculan por: $S_i = M_i y_{ip} / M_q y_{qp} = 1, 2, \dots, q-1$ donde M_i y M_q son los pesos moleculares del penetrante i y q respectivamente.
6. Con ϕ_p como una variable independiente, la ecuación 2.84 se resuelve por una rutina Runge-Kutta para obtener las concentraciones del penetrante ϕ_i para las especies 1 a $q-1$, los límites de integración son ϕ_{if} a ϕ_{ip} .

7. Las concentraciones obtenidas en la cara de permeato de la membrana se comparan con aquellas calculadas en el punto 4. Una corrección de la composición fijada en la cara de permeato es sugerida, y los puntos 4 a 7 son repetidos. El método de Newton es usado para explorar esta nueva composición fija y para facilitar la convergencia en este esquema de iteración.
8. El flux másico N_q para el penetrante q es resuelto por la ecuación 2.86 con respecto a la concentración correcta ϕ_p , de ϕ_{qr} a ϕ_{qp} .
9. Los fluxes másicos de los otros componentes pueden entonces calcularse por S_i . La selectividad α_{ij} se puede determinar como sigue: $\alpha_{ij} = (y_{ip}/y_{jp}) / (y_{ir}/y_{jr})$.

2.6 PREDICCIÓN DE LA SOLUBILIDAD DE MEZCLAS EN LA CAPA ACTIVA DENSA DE LA MEMBRANA, USANDO EL MODELO GENERALIZADO UNIQUAC.

Recientemente Heintz y Stephan(1994), {55} desarrollaron un modelo basado en la teoría de Maxwell-Stefan, en el cual la solubilidad de la mezcla penetrante se puede modelar por UNIQUAC.

El modelo de UNIQUAC aplicado a un proceso de pervaporación da excelentes resultados en el caso de mezclas líquidas polares y membranas hidrofílicas, lo cual se hizo comparando las solubilidades predichas con el modelo para mezclas orgánico-acuosas en membrana de PVA, con los datos experimentales para 6 mezclas orgánico-acuosas diferentes.

Para describir el equilibrio de fases se requiere de un modelo el cual sea suficientemente flexible para explicar los intensos efectos no ideales. Se intenta esto usando el modelo de Flory-Huggins o teorías de asociación. En el presente artículo se aplica el modelo UNIQUAC originalmente propuesto por Abrams y Prausnitz el cual es usado frecuentemente para la descripción de equilibrio líquido-líquido y líquido-vapor. El modelo UNIQUAC requiere únicamente de parámetros de interacción binarios para la descripción de mezclas multicomponentes.

La condición para el equilibrio de fases termodinámico entre un líquido multicomponente o un gas multicomponente y la membrana hinchada con esta mezcla es la igualdad de potencial químico μ_i en ambas fases para cada componente.

$$\mu_i \text{ (en la cara de salida de la membrana)} = \mu_i \text{ (en la cara de entrada de la membrana)} \dots 2.88$$

Como $\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln(a_i)$, la ecuación anterior es equivalente para las actividades, es decir:

$$a_i \text{ (en la cara de salida de la membrana)} = a_i \text{ (en la cara de entrada de la membrana)} \dots 2.89$$

La actividad termodinámica a_i del componente i en una mezcla líquida multicomponente consiste de n componentes de bajo peso molecular con fracciones en peso $w_1 \dots w_i \dots w_n$ es dada por:

$$\ln a_i(w_1, \dots, w_i, \dots, w_n) = \ln \Phi_i + \frac{Z}{2} q_i \ln \frac{\Theta_i}{\Phi_i} + l_i - \sum_{j=1}^n \Phi_j \frac{r_j}{r_i} l_j - q_i \ln \sum_{j=1}^n \Theta_j \tau_{ij} + q_i \sum_{j=1}^n \Theta_j \tau_{ij} - q_i \sum_{k=1}^n \Theta_k \tau_{ik} \dots 2.87$$

Donde F_i , Θ_i y Θ_i^* son las fracciones en volumen y en superficie respectivamente.

$$\Phi_i = \frac{w_i / \rho_i}{\sum_{j=1}^n w_j / \rho_j} \quad \dots 2.90$$

$$\Theta_i = \frac{\Theta_i(q_i / r_i)}{\sum_{j=1}^n \Phi_j(q_j / r_j)} \quad \dots 2.91$$

$$\Theta_i^* = \frac{\Phi_i(q_i / r_i)}{\sum_{j=1}^n \Phi_j(q_j^* / r_j)} \quad \dots 2.92$$

$$y \quad l_i = Z/2 (r_i - q_i) - (r_i - 1) \quad \dots 2.93$$

τ_{ij} , τ_{ij} y τ_{ii} son los parámetros de interacción binarios entre i, j y k. Entonces necesitamos $n(n-1)$ parámetros t para describir una mezcla de n componentes con el modelo UNIQUAC, r_i y q_i son parámetros adimensionales relativos al tamaño molecular y superficie del componente i relativo al tamaño y superficie de un segmento CH_2 en polietileno respectivamente, Z es el número de coordinación y se asume como igual a 10. La ecuación de actividad es una modificación de la versión original del modelo extendida por la adición de un término q_i^* (superficie efectiva de una molécula), el cual es necesario en el caso de sistemas que contienen moléculas con puentes de hidrogeno.

La siguiente ecuación se refiere a la actividad de la mezcla de bajo peso molecular disuelta en el material polimérico:

$$\ln a_i^*(w_1, w_2, w_n, w_m) = \ln \Phi_i + \frac{Z}{2} q_i \ln \frac{\Theta_i}{\Phi_i} + l_i - r_i \Phi_m \left(\frac{Z}{2} \left(1 - \frac{q}{r} \right) - 1 \right) + q_i^* - q_i^* \ln \sum_{j=1}^m \Theta_j \tau_{ij} - q_i^* \sum_{j=1}^m \frac{\Theta_j^* \tau_{ij}}{\sum_{k=1}^m \Theta_k^* \tau_{kj}} \quad \dots 2.94$$

Los parámetros q_i , q_i^* y la relación q_m/r_m de la membrana del material polimérico se pueden estimar por datos de estructura moléculas o por medio de valores en la literatura. τ_{im} y τ_{mi} pueden ajustarse por datos experimentales de isothermas de absorción de componentes puros en la membrana polimérica a utilizarse. Una isoterma de absorción del vapor es un trazo de la fracción en peso del solvente en la membrana hinchada contra valores de actividad del vapor y es obtenida experimentalmente usando una balanza de muelle de cuarzo.

Asumiendo un comportamiento ideal, la actividad termodinámica de un componente en fase vapor es dada por: $a_i = p_i/p_i^\circ$. Si la ecuación para la actividad en la membrana es usada para un sólo componente ($n=1$) y el valor de $a_i = p_i/p_i^\circ$ es sustituido en el lado izquierdo de la ecuación 2.94, los valores de τ_{im} y de τ_{mi} pueden ajustarse por isothermas de absorción usando esta ecuación.

Los datos de compuestos orgánicos se comportan muy bien de acuerdo con la teoría UNIQUAC. Sin embargo el aspecto de las isotermas de absorción del agua no pueden describirse apropiadamente por la ecuación de actividad en la membrana.

Considerando una mezcla líquida multicomponente, con composición $w_1, \dots, w_i, \dots, w_n$, tenemos que tanto a_i sobre el lado izquierdo y sobre el lado derecho de la ecuación 2.90, pueden sustituirse por a_i y a_i^* en la ecuación 2.89 respectivamente, proporcionando un sistema de n ecuaciones no lineales con valores con valores w_i ($i = 1, \dots, n$) de n componentes en la membrana hinchada. Una vez que todos los componentes puros y todos los parámetros de interacción son conocidos y no se tienen parámetros adicionales para ser ajustados por equilibrio de fases entre la mezcla multicomponente y una membrana hinchada, la ecuación puede resolverse numéricamente.

El flux molar parcial de cada componente J_i en la capa activa de la membrana se obtiene por integración de la primera ley de Fick para difusión:

$$J_i = \frac{\bar{P}}{\delta^a M_i} \int_{w'_{ip}}^{w'_{if}} D_i(w'_1, w'_2, \dots, w'_n) d'w_i \quad \dots 2.95$$

Donde δ es el espesor de la capa activa, ρ es su densidad, M_i es el peso molecular del componente i , w'_{if} y w'_{ip} son valores de fracciones en peso en la frontera adyacente a la cara de entrada de la membrana y del permeato respectivamente y D_i es el coeficiente de difusión del componente i en la membrana.

Cuando efectos de acoplamiento en el flujo difusivo de las componentes (disolventes) a través de la membrana activa son despreciables y $w_{ip} = 0$, la ecuación anterior puede escribirse de la siguiente forma:

$$J_i = \frac{\bar{P}}{\delta^a M_i} w'_{if} S_{if} D_i \quad \dots 2.96$$

donde \bar{D}_i es el coeficiente de difusión promedio del componente i :

$$\bar{D}_i = \frac{\int D_i(w_i) dw_i}{w'_{if} S_{if}} \quad \dots 2.97$$

donde S_{if} es el coeficiente de solubilidad sobre la cara de entrada: $S_{if} = w'_{if} / w_{if}$

Y $D_i(w_i)$ es el coeficiente de difusión dependiente de la concentración.

El procedimiento para calcular las solubilidades w'_{if} usando el modelo de UNIQUAC proporciona valores confiables de S_{if} , en el caso de mezclas líquidas polares y membranas hidrofílicas como el poli(alcohol vinílico).

2.7 ANALISIS SOBRE LA VÁLIDEZ Y LIMITACIONES DE LA TEORÍA DE FLORY-HUGGINS Y TEORÍAS RELACIONADAS, PARA EL PROCESO DE PERVAPORACIÓN {19}.

2.7.1 Absorción de disolventes orgánicos en membranas no porosas de silicón

Diversos estudios muestran que membranas no porosas de materiales elastoméricos muestran un interesante comportamiento para la extracción de sustancias orgánicas por pervaporación, debido a que existe buena afinidad con estos disolventes {20,21,22}. El poli(dimetilsiloxano) PDMS ofrece probablemente el mejor comportamiento para este tipo de pervaporación debido a sus propiedades de gran hidrofobicidad y gran permeabilidad.

La ecuación original de Flory-Huggins ecuación 2.99 así como versiones más complejas derivadas posteriormente por diferentes autores (con parámetro de interacción variable, contribución elástica, modificación a la contribución entrópica, etc), pueden examinarse con los resultados experimentales para la absorción de varios disolventes orgánicos y mezclas acuosas en membranas no porosas de PDMS. Las ecuaciones más sencillas de Flory-Huggins al parecer ofrecen excelentes resultados para disolventes adecuados del PDMS (por ejemplo; hidrocarburos e hidrocarburos clorados), ninguna de las modificaciones a las teorías de Flory-Huggins conducen a una buena interpretación de datos para disolventes poco adecuados tales como cetonas y alcoholes a menos que se usen tres parámetros ajustables para el término de contribución entálpica. Una ecuación semi-empírica de potencia (tipo Freundlich) es la que mejor se ajusta para este último caso.

2.7.2 Estudio de las teorías relacionadas con la teoría de Flory-Huggins.

a) Sistemas acuosos considerados como sistemas binarios.

En el caso de un sistema ternario (polímero-agua-disolvente) la ecuación de Flory-Huggins esta dada como:

$$\ln a_s = \ln \phi_s + (1 - \phi_s) - \left(\frac{V_s}{V_p} \right) \phi_w - \left(\frac{V_s}{V_p} \right) \phi_p + \{ (\chi_{sw} \phi_w + \chi_{sp} \phi_p) (\phi_w - \phi_p) \} - \chi_{wp} \left(V_s / V_p \right) \phi_w \phi_p \quad \dots 2.98$$

Donde los subíndices s, p y w denotan al disolvente, al polímero y al agua respectivamente, a denota la actividad, ϕ a la fracción volumen del i-esimo componente, V al volumen molar y χ al parámetro de interacción de Flory-Huggins. La ecuación 2.98 puede aplicarse cuando la relación V_s/V_p y los parámetros de interacción χ se conocen.

Los valores de χ_{sp} y χ_{wp} pueden determinarse por experimentos de hinchamiento de la membrana, mientras que χ_{sw} puede ser estimado por ajuste de datos de equilibrio líquido-vapor para la ecuación binaria de Flory-Huggins. Cuando la fracción en volumen de un componente ϕ_i es muy pequeña comparada con el otro (por ejemplo cuando $\phi_w \ll \phi_s$), la ecuación 2.98 se reduce a la ecuación binaria de Flory-Huggins:

$$\ln a_s = \left[\ln \phi_s + \left(1 - \frac{V_s}{V_p} \right) \phi_p \right] + \chi \phi_p^2 \quad \dots 2.99$$

Tal criterio se cumple cuando la membrana de PDMS es hinchada por disoluciones acuosas. Debido a su gran hidrofobicidad el PDMS prevé que el porcentaje en volumen del agua sea a lo más del 0.3 % mientras que el porcentaje en volumen del disolvente orgánico puede alcanzar de 26-53 %.

b) Teoría clásica de Flory-Huggins.

Esta teoría es válida para numerosos sistemas polímero-disolvente, especialmente para materiales elastoméricos hinchados por disolventes adecuados (por ejemplo benceno-hule natural) {23} la actividad de un disolvente en un polímero esta dada por la ecuación 2.44:

$$\ln a_s = \left[\ln \phi_s + \left(1 - \frac{V_s}{V_p} \right) \phi_p \right] + \chi \phi_p^2 \quad \dots 2.99$$

El término entre corchetes corresponde a la contribución entrópica, mientras que el término que incluye el parámetro de interacción polímero-disolvente χ corresponde a la contribución entálpica. El volumen molar del disolvente es frecuentemente considerado como despreciable comparado con el volumen molar del polímero, quedando la ecuación de Flory-Huggins más simple:

$$\ln a_s = (\ln \phi_s + \phi_p) + \chi \phi_p^2 \quad \dots 2.100$$

Comparando los resultados de la ecuación 2.99 con la 2.100 se observa que la influencia del valor V_s/V_p es despreciable.

La ecuación 2.100 brinda excelentes resultados para moléculas apolares como cloroformo y tetracloruro de carbono y grandes discrepancias para metanol, etanol y los isómeros del butanol.

Los valores del parámetro de interacción determinados por experimentos de hinchamiento de PDMS y los determinados teóricamente se comparan en la Tabla 2.1 para diversos compuestos, observándose que para disolventes apolares el parámetro de interacción predicho teóricamente es apenas adecuado.

$$\ln a_1 = \left[\ln \phi_1 + \left(1 - \frac{V_1}{V_p} \right) \phi_p \right] + \chi \phi_p^2 \quad \dots 2.99$$

Tal criterio se cumple cuando la membrana de PDMS es hinchada por disoluciones acuosas. Debido a su gran hidrofobicidad el PDMS prevé que el porcentaje en volumen del agua sea a lo más del 0.3 % mientras que el porcentaje en volumen del disolvente orgánico puede alcanzar de 26-53 %.

b) Teoría clásica de Flory-Huggins.

Esta teoría es válida para numerosos sistemas polímero-disolvente, especialmente para materiales elastoméricos hinchados por disolventes adecuados (por ejemplo benceno-hule natural) {23} la actividad de un disolvente en un polímero esta dada por la ecuación 2.44:

$$\ln a_1 = \left[\ln \phi_1 + \left(1 - \frac{V_1}{V_p} \right) \phi_p \right] + \chi \phi_p^2 \quad \dots 2.99$$

El término entre corchetes corresponde a la contribución entrópica, mientras que el término que incluye el parámetro de interacción polímero-disolvente χ corresponde a la contribución entálpica. El volumen molar del disolvente es frecuentemente considerado como despreciable comparado con el volumen molar del polímero, quedando la ecuación de Flory-Huggins más simple:

$$\ln a_1 = (\ln \phi_1 + \phi_p) + \chi \phi_p^2 \quad \dots 2.100$$

Comparando los resultados de la ecuación 2.99 con la 2.100 se observa que la influencia del valor V_1/V_p es despreciable.

La ecuación 2.100 brinda excelentes resultados para moléculas apolares como cloroformo y tetracloruro de carbono y grandes discrepancias para metanol, etanol y los isómeros del butanol.

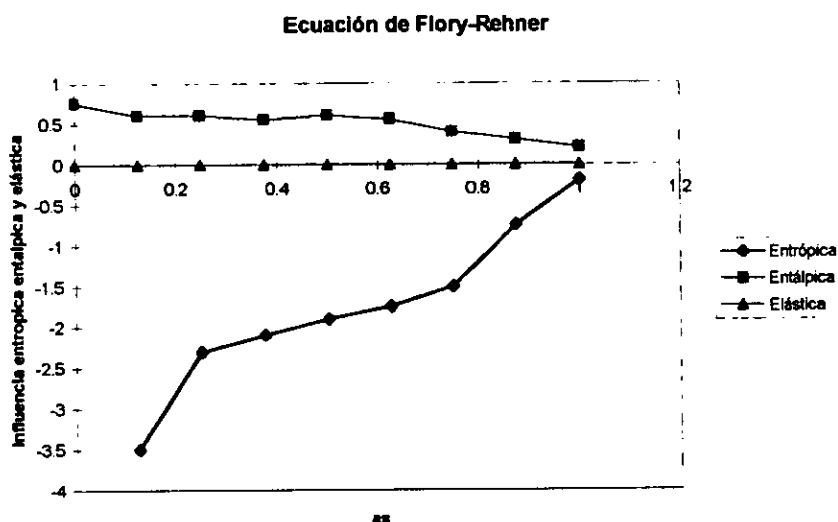
Los valores del parámetro de interacción determinados por experimentos de hinchamiento de PDMS y los determinados teóricamente se comparan en la Tabla 2.1 para diversos compuestos, observándose que para disolventes apolares el parámetro de interacción predicho teóricamente es apenas adecuado.

Swandi y Stern{25} reconocen con anterioridad que la contribución elástica puede ser no necesaria para describir correctamente isothermas de absorción de hidrocarburos halogenados en muestras de PDMS, incluso considerando que esas moléculas producen un considerable hinchamiento de la matriz. El hinchamiento de la matriz de PDMS inducido por disolventes no adecuados da una modificación a la contribución elástica despreciable.

Otras razones tienen que ser involucradas para explicar las desviaciones observadas.

d) Modificación de la contribución entrópica.

Un análisis detallado de los términos de contribución entálpica, entrópica y elástica se muestra en la Gráfica 2.1, para datos de t-butanol. En esta gráfica se observa que la contribución entrópica es la que ejerce mayor influencia, mientras que los términos entálpicos y especialmente el elástico no varían considerablemente con la actividad del disolvente (el término elástico incluso puede despreciarse puesto que permanece muy cercano a cero).



Gráfica No. 2.1 Influencia de la contribución entrópica, entálpica y elástica, esta última mediante la ecuación de Flory-Rehner Ecuación (2.102).

Considerando que la contribución entrópica juega el papel más significativo en el cálculo de la actividad, otras dos modificaciones formuladas se probaron para este término. La primera fue recientemente propuesta por Bitter {26} y toma en cuenta una posible diferencia entre el número de coordinación del disolvente Z_s y del polímero Z_p , conduciéndonos a la siguiente expresión:

$$\ln a_s = \ln \left(\frac{z_s}{z_{sv}} \phi \right) + 1 - \left(\frac{V_s z_s}{V_{sv} z_{sv}} \right) \phi_s + \chi \phi_p^2 \quad \dots 2.103$$

donde:
$$z_{sv} = \sum_{i=1}^n (\phi_i z_i) \quad \text{y} \quad V_{sv} = \sum_{i=1}^n (\phi_i V_i)$$

Para un sistema binario únicamente nos resta por conocer tres incógnitas Z_s , Z_p y V_p , las cuales pueden ser usadas como parámetros de ajuste, se tiene un mejor ajuste para valores a baja actividad del disolvente como se observa en la gráfica de arriba. Desgraciadamente grandes desviaciones ocurren a mayores valores de actividad puesto que valores irreales de fracción en volumen del polímero son necesarios para alcanzar el ajuste.

La otra modificación al cálculo de la contribución entrópica, es propuesta por Lichtenthaler {27}, la cual se basa en tomar en cuenta las diferencias superficie/volumen entre el polímero y el disolvente; esta consideración conduce a la siguiente expresión:

$$\ln a_s = \left[\ln \phi_s + \left(1 - \frac{V_s}{V_p} \right) \phi_p - k \ln(\phi_s - k' \phi_p) + (1 - k') \phi_p \right] + \chi \phi_p^2 \quad \dots 2.104$$

Donde k y k' son funciones relacionadas al tamaño y forma de la molécula. Si no se considera V_s/V_p , se obtiene una ecuación con dos incógnitas (k y k') las cuales pueden ajustarse con los valores experimentales. Poca precisión es obtenida para los disolventes que son no adecuados para el PDMS.

e) Modificaciones a las contribuciones entrálpicas.

La mala concordancia entre resultados teóricos y experimentales en el caso de disolventes que forman asociaciones por puentes de hidrógeno tales alcoholes y cetonas podría deberse a valores de parámetros de interacción no fidedignos para cada fracción en volumen del polímero (hinchamiento), estos son reportados con anterioridad para numerosos sistemas especialmente cuando el parámetro de interacción no excede 0.7 y cuando se tienen sistemas con compuestos polares {28,29}.

Desarrollos polinomiales de χ vs ϕ_p pueden probarse para datos experimentales. Un ajuste de tipo lineal como: $\chi = \chi_0 + \chi_1 \phi_p$ produce un mal ajuste para datos experimentales. Seeley llega a conclusiones similares con otros sistemas PDMS-disolvente. Únicamente con una expresión cuadrática como: $\chi = \chi_0 + \chi_1 \phi_p + \chi_2 \phi_p^2$ se obtiene una mejora significativa en el error residual promedio de χ .

2.7.3 Teorías alternativas relacionadas con la absorción en sistemas polímero-disolvente.

a) Ecuaciones derivadas de adsorción de gases.

Leyes clásicas derivadas de estudios de adsorción de gases (BET, Freundlich) son reportadas con anterioridad para la descripción adecuada de isothermas de absorción para sistemas polímero-disolvente{30,31}, isothermas del tipo Langmuir son descartadas por grandes discrepancias del modelo. La ley de BET considerada por algunos autores como una de las mejores ecuaciones para describir para describir disoluciones poliméricas, no resulta satisfactoria para nuestros sistemas estudiados, mientras que con la ley de potencia de Freundlich se obtiene un valor correcto para el ajuste en el caso de disolventes que presenten asociación con el polímero, dicha expresión tiene la siguiente forma:

$$\phi_s = K a_s^n \quad \dots 2.105$$

Donde K es una constante semi-empírica y n es un término de correlación para la ecuación de absorción de Gibbs que se aplica a la interacción mutua de moléculas absorbidas

La interpretación del valor de n puede deberse a que la capa de moléculas absorbidas siguen la siguiente ecuación de estado:

$$FA = RT/n \quad \dots 2.106$$

Donde F es la diferencia de presión en la superficie y A es el área ocupada por una mol de adsorbato.

Para gases n es usualmente menor que 1, es decir que las fuerzas de las moléculas absorbidas son repulsivas; los valores de n obtenidos por las isothermas de absorción para disolventes asociados tales como alcoholes y cetonas en PDMS son mayores que la unidad, lo cual sugiere la existencia de fuerzas atractivas entre las moléculas absorbidas. En tal evento las moléculas absorbidas son agregadas a la superficie del polímero, tal tendencia para la agregación en los alcoholes consiste en la habilidad de formar puentes de hidrógeno entre sus moléculas.

Puede notarse que el valor de la K corresponde a la fracción en volumen máxima del disolvente ϕ_{max} , es decir el valor al cual la actividad del disolvente en la membrana es igual a uno y puede ser determinada fácilmente por experimentos de hinchamiento de la membrana en un disolvente puro ($a_s=1$)

El hecho más importante sin embargo es que la ecuación de Freundlich da por mucho el mejor valor de ajuste para disolventes tales como alcoholes y cetonas, mientras que el ajuste con la ecuación de Flory-Huggins no es adecuado.

b) Criterio de agrupamiento de Zimm y Lundberg.

Kriwood y Buff desarrollaron un método para determinar el grado de agrupamiento o "mezclado no al azar" en sistemas de dos componentes. Este tratamiento también fue aplicado a mezclas polímero-disolventes por Zimm y Lundberg{32} y Starwather{33}, los cuales muestran que la ecuación de Flory-Huggins subestima claramente la heterogeneidad de los sistemas.

La base del análisis de Zimm es el cálculo del número de moléculas de un disolvente no adecuado en la vecindad de una molécula de un polímero dado, la concentración de moléculas de disolvente no adecuado, esta dado por:

$$G_{11} = -(1 - \phi_s) \left(\frac{\partial(a_s / \phi_s)}{\partial a_s} \right)_{T,P} - 1 \quad \dots 2.107$$

Cuando se aplica a la ecuación de Flory-Huggins, el tamaño del grupo en un sistema polímero-disolvente puede ser mostrado como:

$$G_{11} + 1 = \left(\frac{1}{1 - 2\chi\phi_s} \right) \quad \dots 2.108$$

En esta expresión se ve claramente que el tamaño promedio del grupo o asociación es grande para un disolvente no adecuado, es decir para un valor grande de χ y pequeño para un disolvente adecuado. Además, cuando ϕ_s tiende a $\chi/2$ el agrupamiento se convierte en infinitamente grande, y ocurre separación de fase.

Si χ varía con ϕ_s la expresión de arriba se convierte en:

$$G_{11} + 1 = \frac{1}{1 - 2\chi\phi_s + (1 - \phi_s) \left(\frac{\partial\chi}{\partial \ln\phi_s} \right)_{T,P}} \quad \dots 2.109$$

2.7.4 Conclusiones.

El análisis de isothermas de absorción para diferentes disolventes en silicón conducen a las siguientes conclusiones:

- (i) En el caso de disolventes adecuados con un valor típico de $\chi < 0.8$, la ecuación de Flory-Huggins en su expresión más sencilla (sin contribución elástica, parámetro de interacción constante, relación de volúmenes molares despreciable) da una excelente descripción proporcionando χ ajustado semi-empíricamente. El valor χ obtenido de este modo muestra una concordancia semi-cuantitativa con el valor calculado por varios métodos (hinchamiento, calor de mezclado, parámetro de solubilidad). Observaciones similares fueron hechas anteriormente para otros elastómeros{34} así como para otros polímeros cristalinos{35}.

- (ii) En el caso de disolventes no adecuados con valor típico de $\chi > 0.8$, la teoría de Flory-Huggins, en cualquier grado de refinamiento no describe adecuadamente las isothermas
- (iii) Las isothermas de tipo hiperbólico obtenidas en el caso de disolventes no adecuados pueden ser ajustadas por una expresión del tipo Freundlich. Los valores del exponente obtenido sugieren la existencia de fuerzas atractivas entre moléculas absorbidas y este efecto es confirmado sobre la base del criterio de agrupamiento de Zimm y Lundberg.

La interpretación de datos basados sobre la isothermas de Freundlich, sugiere que las moléculas de disolventes polares son poderosamente agregadas (agrupadas) en la matriz del polímero poli(dimetilsiloxano) a través de fuerzas intermoleculares como los puentes de hidrógeno.

Capítulo 3.

CÁLCULOS.

3.1 CRITERIOS TERMODINÁMICOS PARA LA SELECCIÓN DE LA MEMBRANA ADECUADA PARA LA SEPARACIÓN DE LA MEZCLA: MMA/ISB/PRP.

En este capítulo se presentan una serie de criterios termodinámicos útiles en la selección de la membrana adecuada para la pervaporación de la mezcla de compuestos que deseamos separar. Dichos criterios termodinámicos se listan a continuación:

- 1 Calcular los parámetros de interacción de diversos polímeros con cada uno de los compuestos a separar.
- 2 Obtener las isotermas de absorción para el MMA y para las impurezas (W) en el sistema PMPS/MMA/W.
- 3 Calcular los coeficientes de difusión a dilución infinita (D_0) para el MMA y W en el sistema PDMS/MMA/W.
- 4 Calcular los coeficientes de difusión D_i para los sistemas PMPS/MMA y PMPS/W.
- 5 Calcular los coeficientes de plasticidad (γ) del PMPS en presencia del MMA y W.
- 6 Calcular la relación de mojado γ/γ_c para el MMA, el ISB y el PRP en PMPS.
- 7 Calcular los coeficientes de partición K_i , coeficientes de permeabilidad P_i , factores de separación SF_i , y fluxes J_i para el MMA y para W siguiendo el modelo de Solución-Difusión.

3.2 MECANISMO DE TRANSPORTE DE MASA EN EL PROCESO DE PERVAPORACIÓN.

El proceso de pervaporación se caracteriza por la imposición de una membrana polimérica entre una fase líquida y una fase vapor, a través de la membrana ocurre una transferencia selectiva de masa desde la fase líquida hacia la fase vapor. Es decir, para una mezcla líquida a separar, el componente que sea más soluble en la membrana y que se difunda con mayor facilidad podrá atravesar la membrana en forma de vapor con la ayuda de un vacío sobre la cara del vapor permeado.

En la Figura 3.1 se puede observar de forma esquemática el sistema de pervaporación que se requiere para la separación de la mezcla de los siguientes compuestos: MMA/ISB/PRP. Dicho sistema cuenta con la membrana adecuada para permitir el paso de las impurezas e ir reteniendo al MMA, de tal manera que el MMA retenido cuenta con una alta pureza.

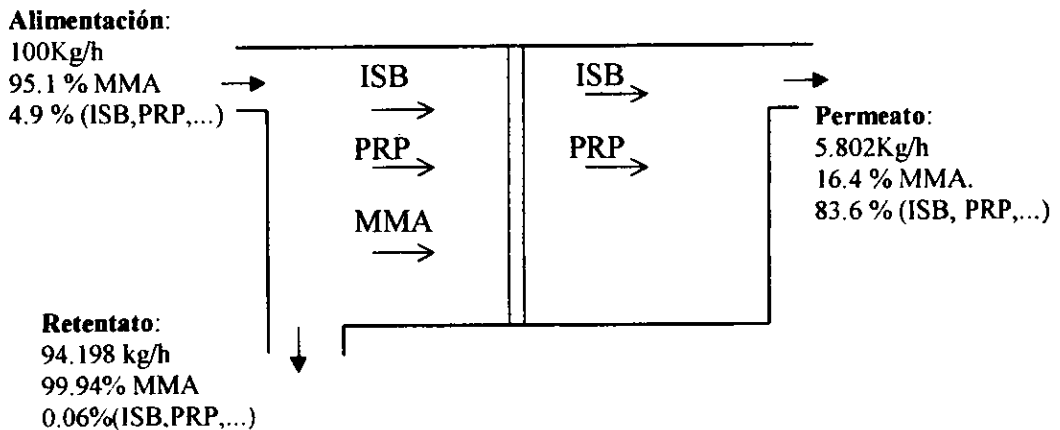


Fig. No 3.1 Representación esquemática del módulo de pervaporación adecuado para la separación de la mezcla MMA ISB PRP.

3.3 PROPIEDADES FISICOQUÍMICAS DE LOS COMPUESTOS A SEPARAR.

A continuación se presenta la Tabla 3.1 la cual contiene una serie de propiedades fisicoquímicas que están relacionadas con el comportamiento de difusión, de solubilidad y de mojado para cada uno de los compuestos al entrar en contacto con una membrana polimérica, dichas propiedades fueron obtenidas de la referencia{5}.

PROPIEDAD	COMPUESTO.		
	PRP	MMA	ISB.
Nombre			
Estructura	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{COOCH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{C}=\text{CH}_2 \\ \\ \text{COOCH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{COOCH}_3 \end{array}$
Peso molecular(g/mol)	88.106	100.117	102.133
Temp. ebullición (K)	352	373.45	375.9
Vol. molar (cm ³ /mol)	96.94	114.049	114.5
Densidad ²⁰ (kg/m ³)	914.8	936	891
Diámetro de colisión(A°)	5.42	5.6	5.739
Tensión superficial(N/cm ²)	23.6	27.19	25.51
Viscosidad. (N/s m ²)	0.477	0.543	0.6
Constante dieléctrica	6.21	2.9	5.6

Tabla No 3. Propiedades fisicoquímicas importantes de los penetrantes puros.

3.4 PARÁMETROS DE SOLUBILIDAD DE DIVERSOS PENETRANTES Y MEMBRANAS.

Un criterio termodinámico para la elección de un disolvente adecuado de un polímero es el uso de los parámetros de solubilidad tanto del polímero (δ_p) como del disolvente (δ_s), cuando los parámetros de solubilidad son iguales se tendrá una disolución total del polímero. De manera general, cuando el parámetro de solubilidad del disolvente se encuentra dentro del intervalo: $\delta_p - 1.1 < \delta_s < \delta_p + 1.1$, se tiene un disolvente adecuado para ese polímero. A continuación se muestra la Tabla 3.2 conteniendo diversos parámetros de solubilidad ordenados de acuerdo a la polaridad y obtenidos de la referencia {52}, en dicha tabla se marcan con negritas los polímeros para los cuales los compuestos que se desean separar serán disolventes adecuados.

COMPUESTO	$\delta_s(\text{Cal/cm}^3)^{1/2}$	$\delta_p(\text{Cal/cm}^3)^{1/2}$
n-hexano	7.28	
Ciclohexano	8.215	
CCl ₄	8.606	
MMA	8.6573	
ISB	9.0948	
PRP	9.1041	
Benceno	9.193	
Cloroformo	9.29	
Acetona	9.926	
Metanol	14.523	
Agua	23.423	
Poli(dimetil siloxano)		7.3
Poli(metil propil siloxano)		7.775
Poli(metil octil siloxano)		7.97
Polietileno		7.9
Poli(fenil octil siloxano)		9.633
Etilcelulosa		9.78
Nitrato de celulosa		11.246
Poli(óxido de etileno)		11.735
Acetato de celulosa		11.735

Tabla No 3.2 Parámetros de solubilidad para diferentes penetrantes y membranas polares y no polares.

3.5 PARÁMETROS DE INTERACCIÓN POLÍMERO-COMPUESTOS A SEPARAR.

Otro criterio termodinámico utilizado para la elección de un disolvente adecuado para un polímero es el uso del parámetro de interacción polímero-disolvente χ . Cuando el valor de χ es cero, se dice que se tiene una disolución total. En la referencia {20} se dice que cuando el valor de χ es mayor de 0.35 y menor de 0.8, se tiene un disolvente adecuado para el sistema de pervaporación: PDMS/diversos disolventes.

El valor de χ se puede determinar mediante el uso de la ecuación semi-empírica de Bristow, de acuerdo con la referencia{19}.

$$\chi = \chi_s + \chi_h = 0.35 + (V_s/RT)(\delta_s - \delta_p)^2 \quad \dots\dots 3.1$$

A continuación se muestra la Tabla 3.3 con los valores de χ calculados mediante la ecuación 3.1 para cada uno de los polímeros con los compuestos a separar. En dicha Tabla se puede observar con negritas aquellos polímeros que muestran una gran interacción con las impurezas (ISB y PRP) y una interacción menor con el MMA, de tal manera que las impurezas puedan hinchar al polímero mas rápidamente que el MMA y por lo tanto dichas impurezas puedan atravesar la membrana más fácilmente que el MMA.

MEMBRANA	Parámetro de Interacción (χ)		
	Con MMA	Con PRP	Con ISB
Poli(óxido de etileno)	1.6919	1.4836	2.1788
Acetato de celulosa	1.6919	1.4836	2.1788
Nitrato de celulosa	1.2375	1.100	1.6438
<i>Poli(dimetil siloxano)</i>	<i>0.75282</i>	<i>0.98501</i>	<i>0.9795</i>
<i>Poli(metil propil siloxano)</i>	<i>0.6853</i>	<i>0.639</i>	<i>0.50029</i>
<i>Poli(metil octil siloxano)</i>	<i>0.5935</i>	<i>0.5604</i>	<i>0.4412</i>
Polietileno	0.54384	0.68724	0.68359
Etilcelulosa	0.4403	0.4247	0.5933
Poli(fenil octil siloxano)	0.4057	0.395	0.5333

Tabla No 3.3 Parámetros de interacción de diferentes membranas con cada penetrante del sistema a separar a 25 °C.

3.6 ISOTERMAS DE ABSORCIÓN DE FLORY-HUGGINS A 25°C.

A continuación se muestra la ecuación de Flory-Huggins para un sistema binario polímero-disolvente, la cual se utilizó para calcular las isotermas de absorción del sistema PMPS/MMA y PMPS/W.

Donde el término W se utilizó para definir a las impurezas como son: el ISB y el PRP principalmente.

$$\ln a_s = \ln(\phi_s) + (1 - V_s/V_p)\phi_p + \chi\phi_p^2 \quad .3.2$$

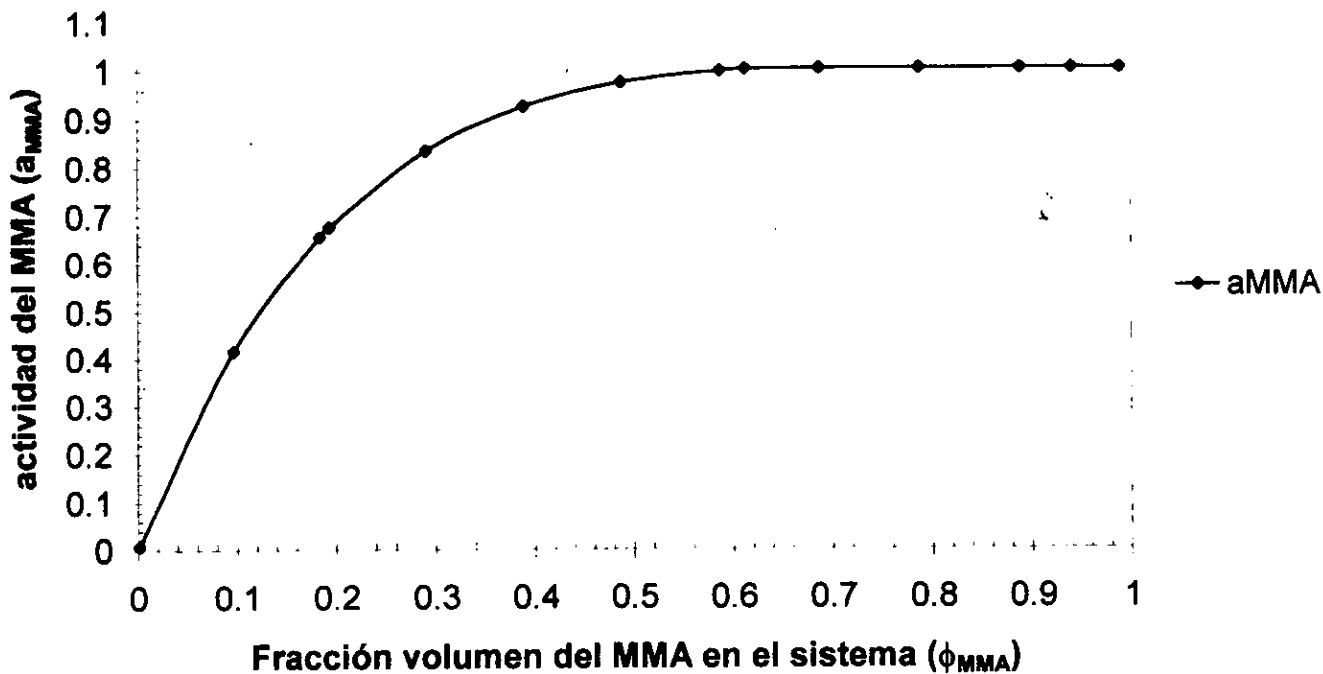
Los parámetros de interacción se calcularon mediante la ecuación de Bristow:

$$\chi = \chi_s + \chi_h = 0.35 + (V_s/RT)(\delta_s - \delta_p)^2 \quad \dots 3.1$$

Obteniendo los siguientes valores: $\chi_{sp} = 0.685$ y $\chi_{wp} = 0.569$

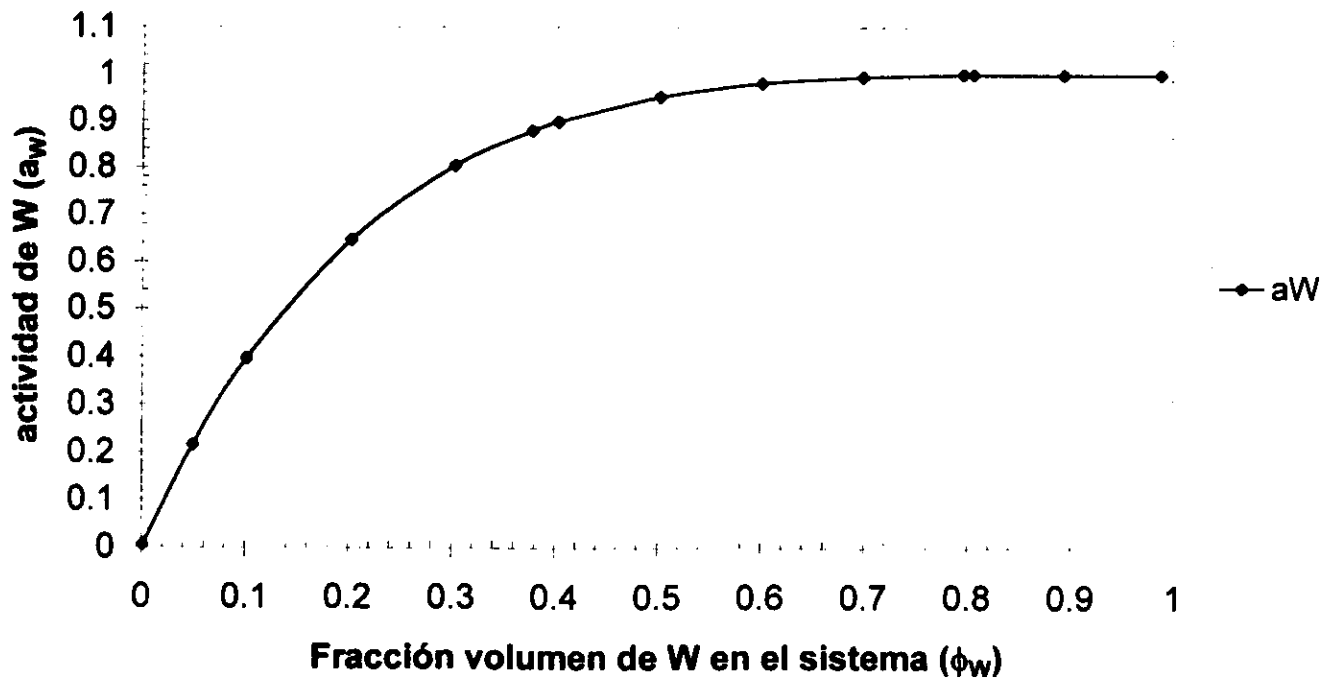
Se calcularon los valores de la actividad del disolvente en el sistema polímero-disolvente a_s , de acuerdo con la ecuación 3.2 para el MMA y las impurezas W. Los resultados se pueden observar a continuación en las Gráficas 3.1 y 3.2.

Isoterma de absorción del MMA para un sistema binario, a 25°C



Gráfica No 3.1 Isotermas de absorción de Flory-Huggins para el MMA en el sistema PMPS/MMA.

Isoterma de absorción de W para un sistema binario, a 25°C.



Grafica No 3.2 Isotermas de absorción de Flory-Huggins para W, en el sistema PMPS/W.

3.7 CORRELACIÓN ENTRE EL COEFICIENTE DE DIFUSIÓN A DILUCIÓN INFINITA CON EL VOLUMEN MOLAR DEL PENETRANTE

Un parámetro muy importante para cuantificar la difusión de un penetrante a través de una membrana es el coeficiente de difusión a dilución infinita $D_{0,i}$. Se ha observado en diversas investigaciones para el vapor permeado a través membranas polimericas{20} una relación de tipo lineal entre el $\ln D_{0,i}$ y el volumen molar del penetrante V_s , para diversos sistemas polímero/ penetrante:

$$\ln D_{0,i} = A V_s + B \quad \dots 3.3$$

Donde A y B son la pendiente y la ordenada al origen para una línea recta y V_s es el volumen molar del penetrante i.

Diversos valores de $D_{0,i}$ son reportados en la referencia{20} para el sistema PDMS/ diversos penetrantes

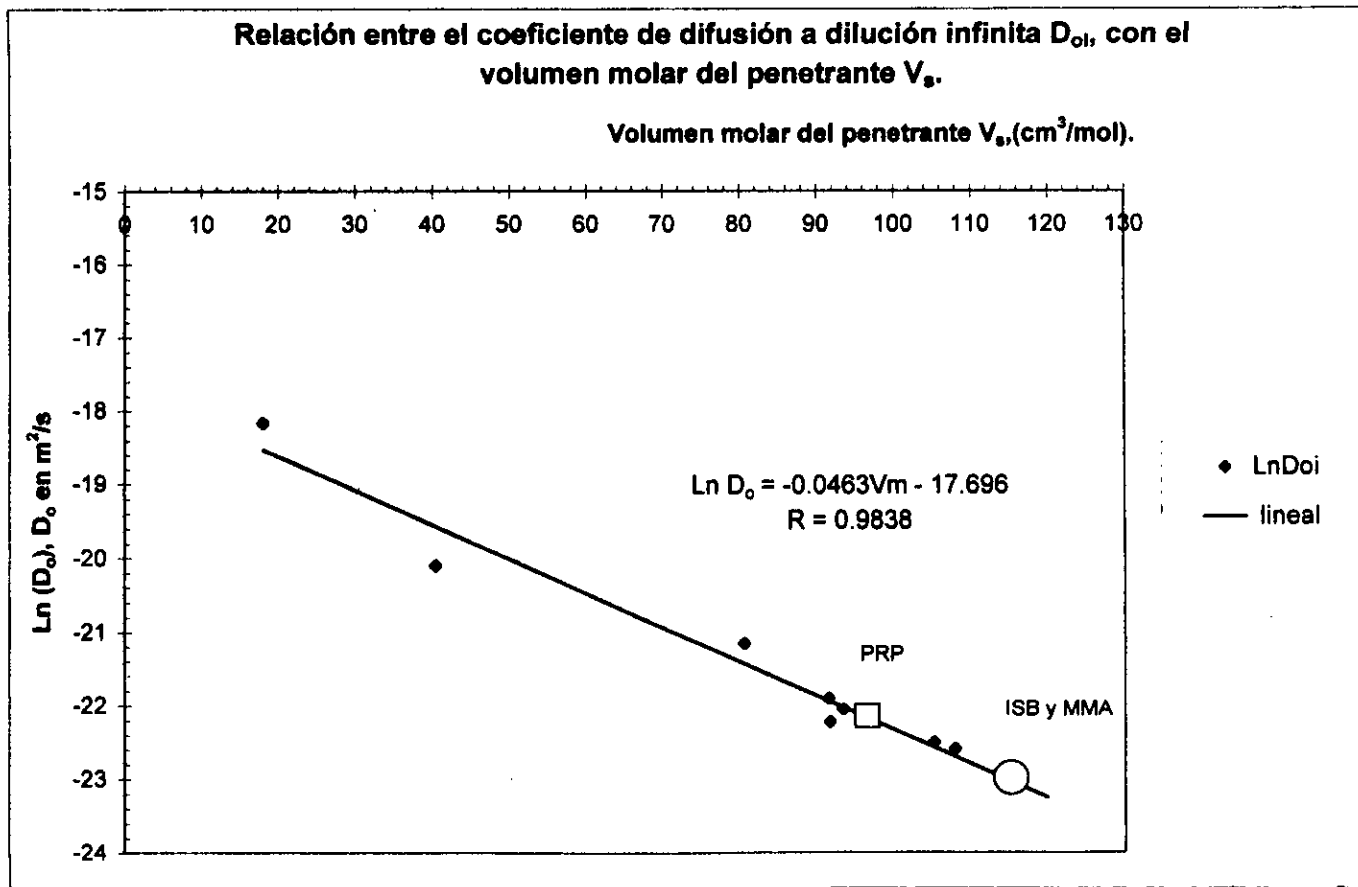
A continuación se muestra la Gráfica 3.3, en donde se presentan los valores reportados de $\ln D_{0,i}$ vs. Volumen molar del penetrante, a estos puntos se les aplicó un ajuste de línea recta, donde la ecuación de dicha línea recta corresponde a la ecuación 3.3.

Para conocer los valores de $D_{0,i}$ de los compuestos se hicieron las interpolaciones sobre la línea recta de la Gráfica 3.3, encontrándose que el valor de $D_{0,i}$ del PRP es mayor a los valores $D_{0,i}$ del MMA y del ISB, debido a que el volumen molar del PRP es el menor de los tres compuestos; los valores de $D_{0,i}$ para el MMA y el ISB son muy parecidos debido a que sus volúmenes molares son muy cercanos entre si, dichos valores se muestran a continuación, los cuales fueron obtenidos por interpolación en la Gráfica 3.3:

Compuesto	$D_0 \times 10^{10}$ m^2/s	Vol. Molar cm^3/mol
PRP	2.3199	96.94
MMA	1.05057	114.046
ISB	1.03406	114.5
W	1.65995	

Tabla No 3.4 Valores de $D_{0,i}$ para los compuestos a separar mediante una membrana de PDMS.

Donde $D_{0,W}$ fue obtenido como el valor promedio entre $D_{0,PRP}$ y $D_{0,ISB}$.



Gráfica No 3.3 Dependencia del coeficiente de difusión a dilución infinita D_{oi} con el volumen molar del penetrante V_s .

3.8 CÁLCULO DEL COEFICIENTE DE DIFUSIÓN EN LOS SISTEMAS: PMPS/MMA Y PMPS/W.

Una expresión usada para relacionar la dependencia del coeficiente de difusión con la concentración de alguno de los componentes en una mezcla líquida binaria{55}, es la siguiente:

$$D_{i,j} = D_{a,i} [d \ln a_i / d \ln \phi_i] \quad \dots 3.4$$

El término entre paréntesis del lado derecho de la ecuación 3.4 se puede calcular diferenciando la ecuación de Flory-Huggins binaria (ecuación 3.2) con respecto a $\ln \phi_s$:

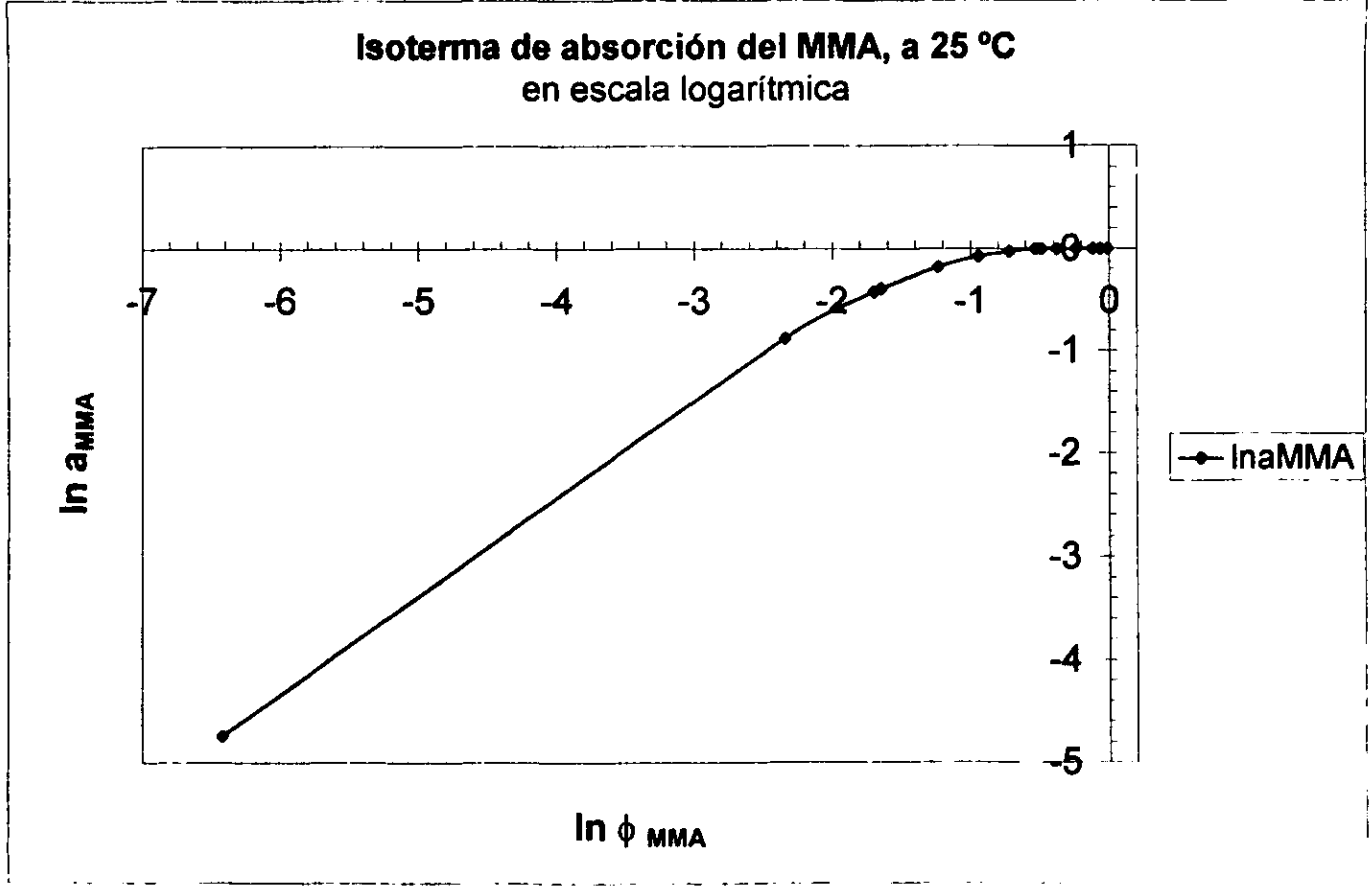
$$\ln a_s = \ln(\phi_s) + (1 - V_s/V_p)\phi_p + \chi\phi_p^2 \quad \dots 3.2$$

Obteniéndose la expresión 3.5, la cual, se reporta en la referencia{2}, donde se menciona que cuando el sistema se acerca a la idealidad, es decir, cuando la fracción en volumen de penetrante es muy pequeña $\phi_i \rightarrow 0$, entonces, $[d \ln a_i / d \ln \phi_i] \rightarrow 1$.

$$[d \ln a_i / d \ln \phi_i] = 1 - (2\chi + 1 - V_s/V_p)\phi_s + 2\chi\phi_s^2 \quad \dots 3.5$$

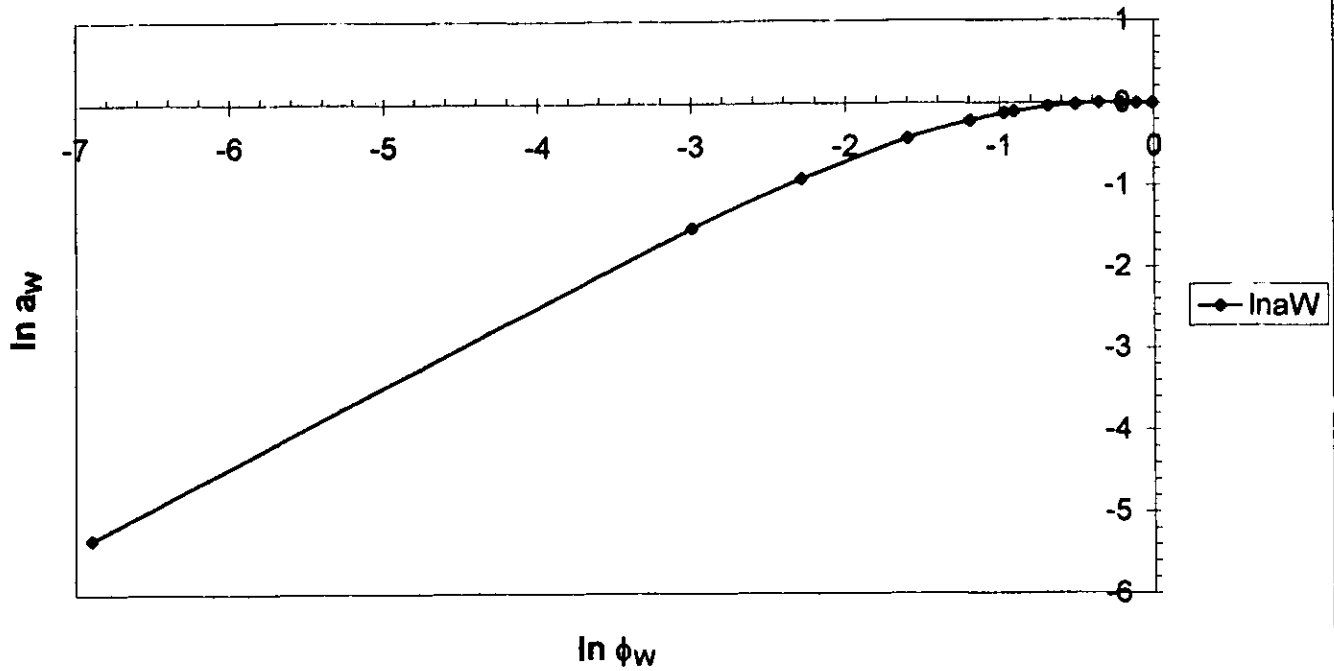
Otra forma para conocer el valor de $[d \ln a_i / d \ln \phi_i]$ es gráficamente mediante las pendientes de las Gráficas de $\ln a_i$ vs. $\ln \phi_i$, las cuales se presentan en las Gráficas 3.4 y 3.5.

Ambas opciones para conocer el valor de $[d \ln a_i / d \ln \phi_i]$ se hicieron con el fin de encontrar el valor del coeficiente de difusión D_i y del coeficiente de plasticidad γ , que describan de manera más adecuada el comportamiento para nuestro sistema de pervaporación, es decir, que muestren tener la mejor correlación entre el coeficiente de difusión y la concentración del penetrante. Los resultados se muestran a continuación en las Tablas 3.5 y 3.6:



Gráfica 3.4 Isoterma de absorción del MMA de acuerdo con el modelo Flory-Huggins para el sistema PMPS/MMA.

Isoterma de absorción de W, a 25°C en escala logarítmica



Gráfica 3.5 Isoterma de absorción de W de acuerdo con el modelo de Flory-Huggins para el sistema PMPS/W

Primero se utilizó la ecuación (3.5) para el cálculo de $[d\ln a_i / d\ln \phi_i]$ y de D_i , obteniendo la siguiente Tabla de resultados:

ϕ_{MMA}	$d \ln a_{MMA} / d \ln \phi_{MMA}$	D_{MMA}	$\ln D_{MMA}$	ϕ_w	$d \ln a_w / d \ln \phi_w$	D_w	$\ln D_w$
0.98943	-0.00416	----	----	0.00101	0.99784	1.673E-10	-22.5108
0.94049	-0.01758	----	----	0.05003	0.89582	1.505E-10	-22.6187
0.88863	-0.02463	----	----	0.10194	0.79375	1.313E-10	-22.7396
0.78743	-0.01716	----	----	0.20325	0.61225	1.265E-10	-22.9992
0.68684	0.01808	1.899E-12	-26.9894	0.30392	0.45506	7.632E-11	-23.2960
0.61195	0.06233	6.548E-12	-25.7517	0.37894	0.35294	5.920E-11	-23.5501
0.58687	0.08059	8.466E-12	-25.4949	0.40395	0.32174	5.396E-11	-23.6427
0.48752	0.16985	1.784E-11	-24.7493	0.50335	0.21184	3.553E-11	-24.0606
0.38878	0.28537	2.997E-11	-24.2305	0.60211	0.12495	2.095E-11	-24.5885
0.29066	0.42664	4.482E-11	-23.8283	0.70023	0.06062	1.016E-11	-25.3117
0.19316	0.59316	6.231E-11	-23.4988	0.79772	0.01844	3.093E-12	-26.5018
0.18344	0.61118	6.420E-11	-23.4688	0.89457	-0.00202	----	----
0.09627	0.78445	8.241E-11	-23.2193	0.94276	-0.00424	----	----
0.00163	0.99614	1.046E-10	-22.9803	0.94276	-0.00424	----	----

Tabla No 3.5 Valores de D_i y de $[d\ln a_i / d\ln \phi_i]$ obtenidos mediante la ecuación 3.5 y valores de los coeficientes de difusión D_i a diferentes concentraciones del penetrante para los sistemas: PMPS/MMA y PMPS/W.

ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA

A continuación se presentan en la Tabla 3.6 los valores de $[d \ln a_i / d \ln \phi_i]$, los cuales se obtuvieron de las pendientes de las Gráficas de $\ln a_i$ vs $\ln \phi_i$, para el MMA y para las impurezas W.

ϕ_{MMA}	$\ln \phi_{MMA}$	$\ln a_{MMA}$	$d \ln a_{MMA} / d \ln \phi_{MMA}$	D_{MMA} m^2/s	ϕ_w	$\ln \phi_w$	$\ln a_w$	$d \ln a_w / d \ln \phi_w$	D_w m^2/s
0.98943	-0.01063	0.00		0.00	0.00101	-6.89780	-5.33036	0.97349	1.632E-10
0.94049	-0.06135	0.00	0.00	0.00	0.05003	-2.99509	-1.53110	0.85029	1.426E-10
0.88863	-0.11807	0.00	0.00	0.00	0.10194	-2.28334	-0.92589	0.71145	1.193E-10
0.78743	-0.23898	0.00	0.00	0.00	0.20325	-1.59332	-0.43498	0.53702	9.005E-11
0.68684	-0.37565	0.00	0.00	0.00	0.30392	-1.19099	-0.21892	0.40483	6.789E-11
0.61195	-0.49110	0.00	0.00	0.00	0.37894	-0.97038	-0.12961	0.33740	5.658E-11
0.58687	-0.53295	-0.00286	0.06828	7.173E-12	0.40395	-0.90645	-0.10805	0.26695	4.476E-11
0.48752	-0.71843	-0.02596	0.12456	1.309E-11	0.50335	-0.68647	-0.04932	0.16786	2.815E-11
0.38878	-0.94474	-0.07750	0.22774	2.393E-11	0.60211	-0.50731	-0.01925	0.09179	1.539E-11
0.29066	-1.23560	-0.18144	0.35736	3.754E-11	0.70023	-0.35634	-0.00539	0.03820	6.406E-12
0.19316	-1.64425	-0.39128	0.51349	5.395E-11	0.79772	-0.22600	0.00	0.03395	5.694E-12
0.18344	-1.69587	-0.42237	0.60230	6.328E-11	0.80744	-0.21389	0.00	0.00	0.00
0.09627	-2.34059	-0.87716	0.70540	7.411E-11	0.89457	-0.11141	0.00	0.00	0.00
0.00163	-6.41918	-4.73774	0.94655	9.944E-11	<i>0.98915</i>	-0.01091	0.00		0.00

Tabla No 3.6 Valores de $[d \ln a_i / d \ln \phi_i]$ obtenidos gráficamente y valores de los coeficientes de difusión a diferentes concentraciones del penetrante, para los sistemas: PMPS MMA y PMPS W.

3.9 CÁLCULO DEL COEFICIENTE DE PLASTICIDAD (γ).

Una ecuación que describe adecuadamente el comportamiento del coeficiente de difusión con la concentración del penetrante {2, 20, 40} en sistemas polímero-penetrante es:

$$D_i = D_{o,i} \text{Exp}(\gamma\phi_i) \quad \dots 3.6$$

Linearizando la ecuación 3.6, obtenemos:

$$\text{Ln}D_i = \text{Ln}D_{o,i} + \gamma\phi_i \quad \dots 3.7$$

Donde γ es el coeficiente de plasticidad característico de cada sistema polímero-penetrante. El valor del coeficiente γ es el criterio más importante en la selección de la membrana polimérica adecuada para lograr la separación de los compuestos.

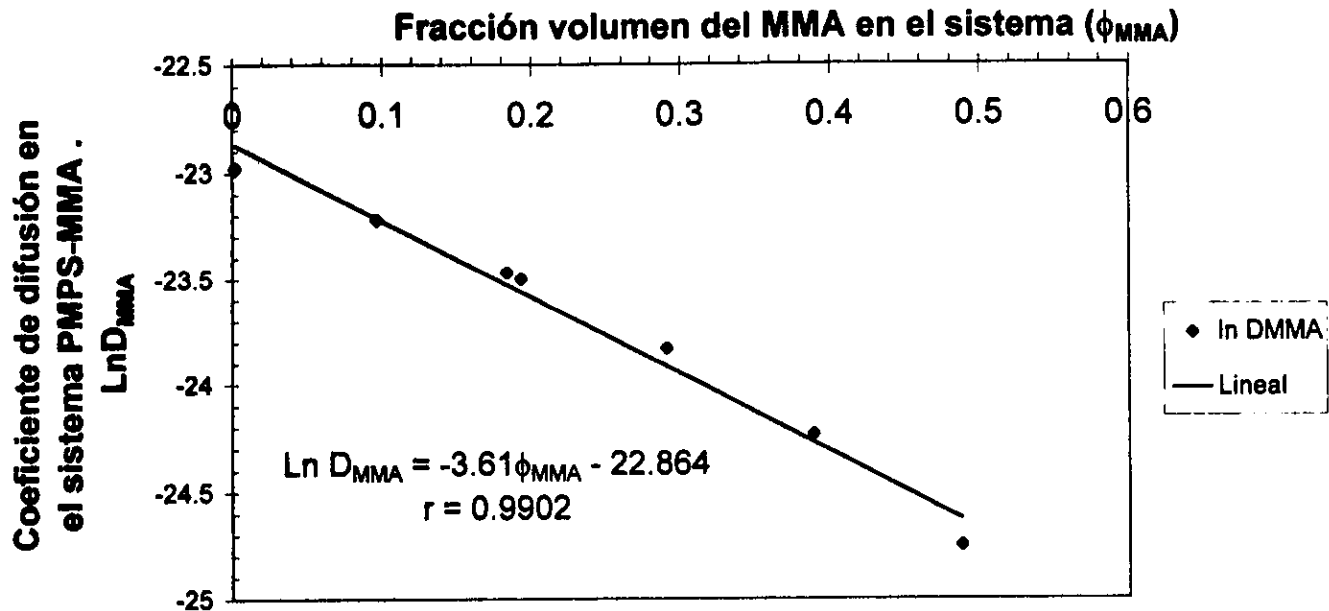
Utilizando los valores de D_i de las Tablas 3.5 y 3.6, calculados anteriormente, se hicieron las Gráficas de $\text{Ln} D_i$ vs. ϕ_i para los sistemas PMPS/MMA y PMPS/W y de acuerdo con la ecuación 3.7 con el fin de conocer los valores de γ a partir de la pendiente de dichas rectas.

Utilizando primeramente los valores de D_i de la Tabla 3.5 fue necesario presentar las gráficas de $\text{Ln} D_i$ vs ϕ_i en dos partes pues muestran diferentes tendencias para bajas y para altas concentraciones del penetrante: La Gráfica 3.6.A corresponde a bajas concentraciones del MMA $0.0016 < \phi_{\text{MMA}} < 0.487$ y la Gráfica 3.6.B corresponde a altas concentraciones del MMA $0.487 < \phi_{\text{MMA}} < 0.6868$.

Se observan las mismas dos tendencias para W: la gráfica 3.7.A corresponde a bajas concentraciones de W $0.00101 < \phi_w < 0.5033$ y la Gráfica 3.7.B corresponde a altas concentraciones de W $0.5033 < \phi_w < 0.79772$. Dichas gráficas se presentan a continuación:

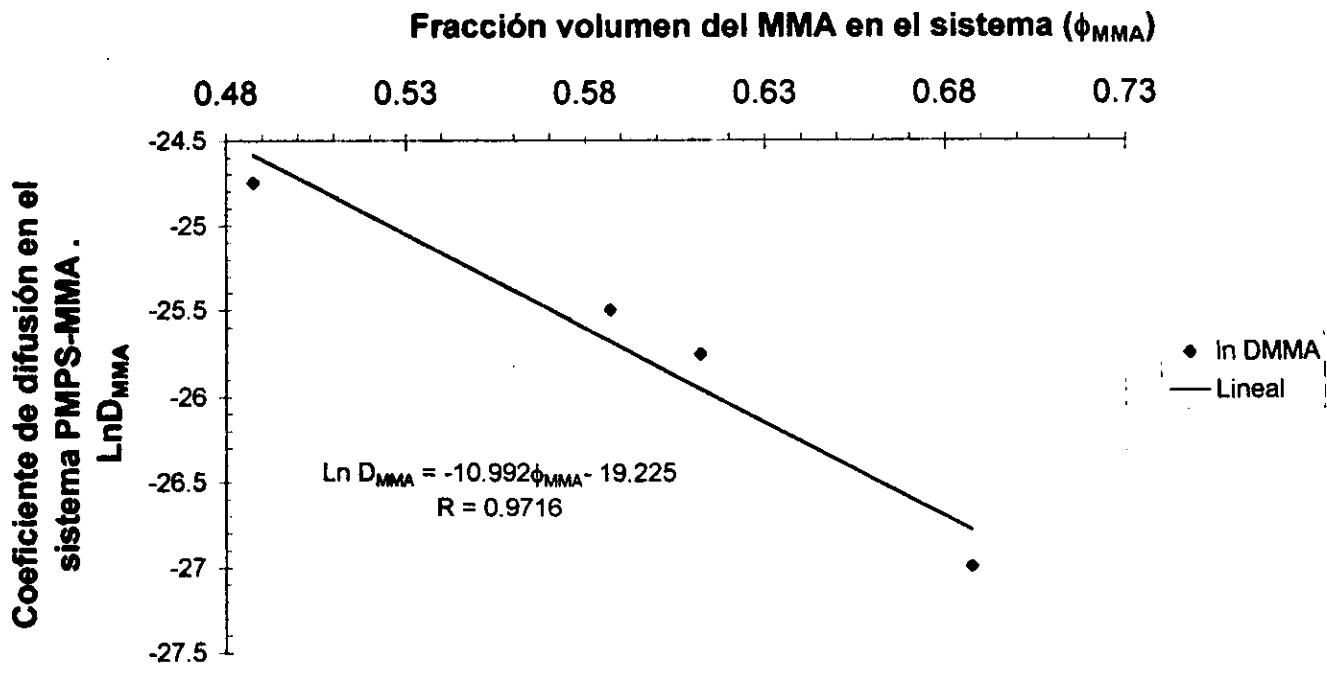
Posteriormente utilizando los valores de D_i de la Tabla 3.6, se obtuvieron las siguientes Gráficas de $\text{Ln} D_i$ vs ϕ_i : La Gráfica 3.8 corresponde al MMA y la Gráfica 3.9 a W, en ambas Gráficas se observa una sola tendencia en todo el intervalo de concentraciones del penetrante. Dichas Gráficas también se muestran a continuación:

**Dependencia del coeficiente de difusión D_{MMA} con la concentración del MMA, para bajas concentraciones:
 $0.00163 < \phi_{MMA} < 0.487$**



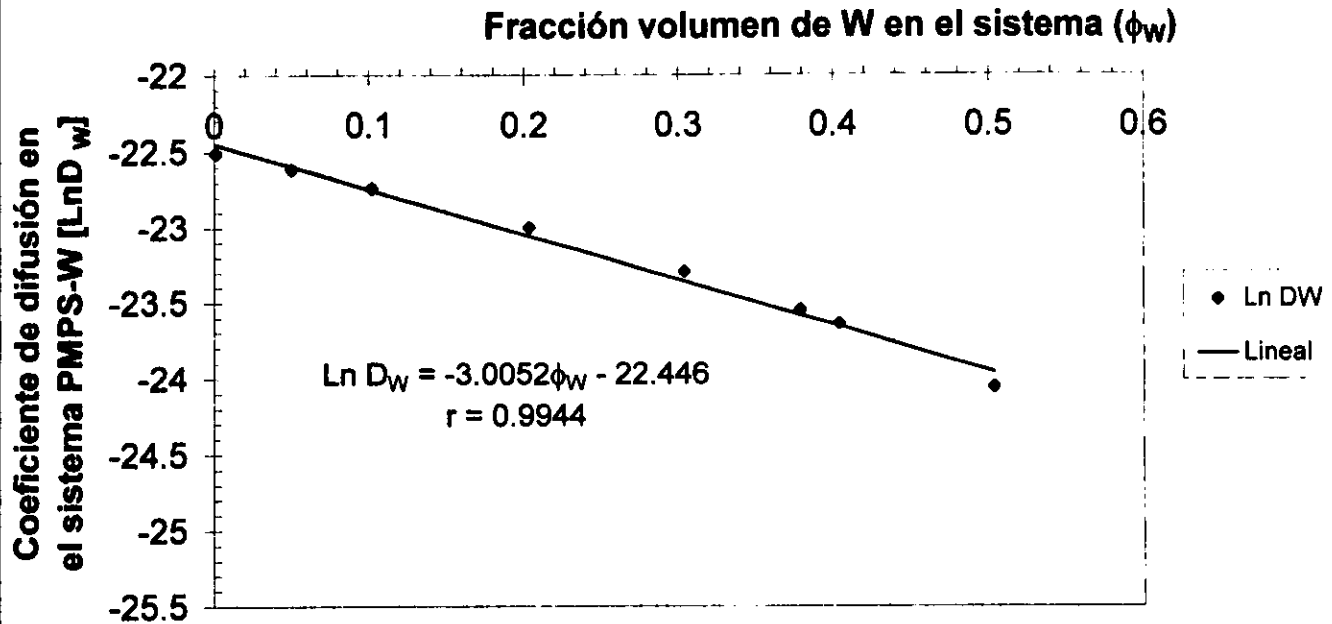
Gráfica No 3.6. A. Variación del coeficiente de difusión D_{MMA} , obtenidos de la ecuación 3.5, con la concentración del penetrante en el sistema PMPS/MMA.

Dependencia del coeficiente de difusión D_{MMA} con la concentración del MMA, para altas concentraciones:
 $0.4875 < \phi_{MMA} < 0.68687$



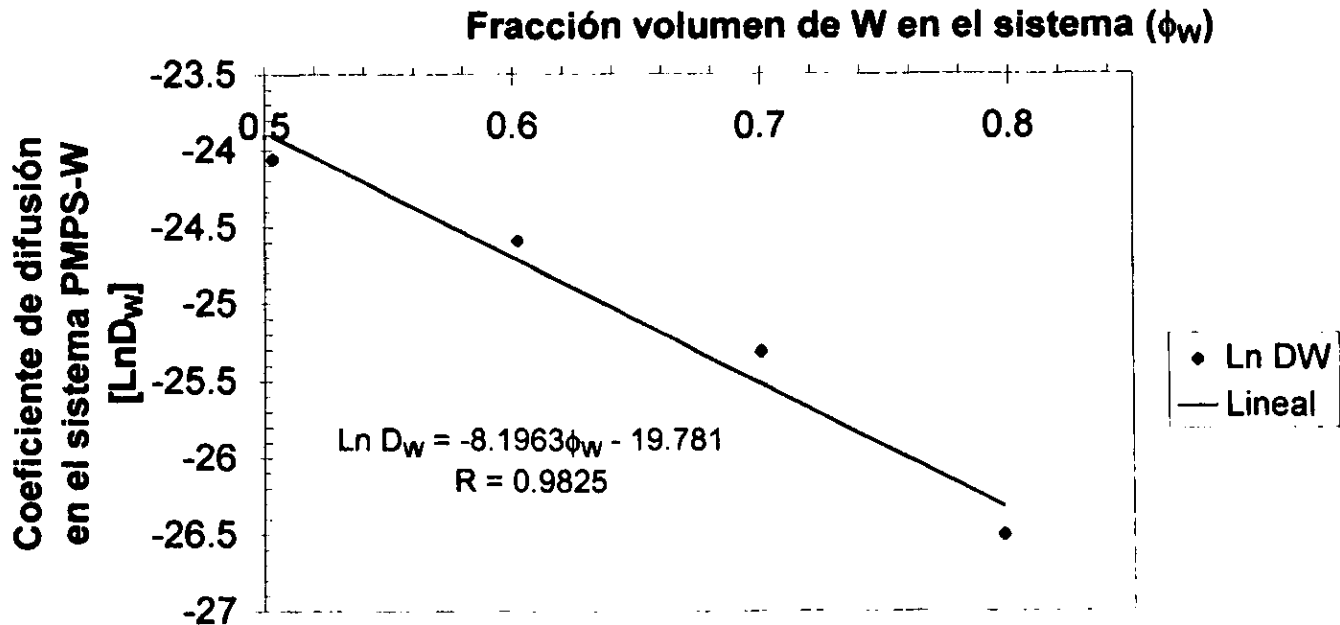
Gráfica 3.6.B. Variación del coeficiente de difusión D_{MMA} , obtenidos de la ecuación 3.5, con la concentración del penetrante en el sistema PMS/MMA.

**Dependencia del coeficiente de difusión D_w con la concentración de W, para bajas concentraciones:
 $0.00101 < \phi_w < 0.5033$**

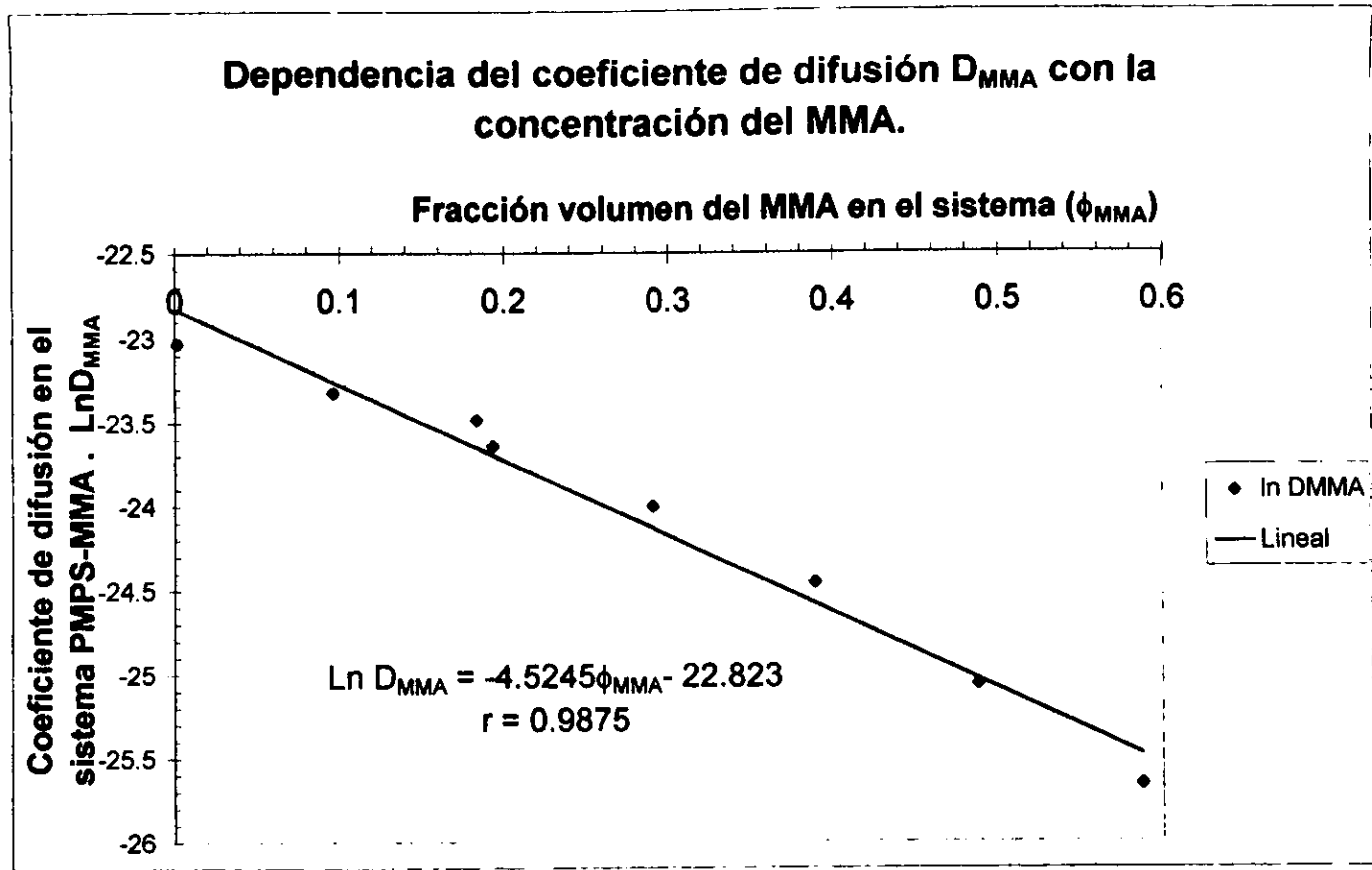


Gráfica No 3.7.A. Variación del coeficiente de difusión D_w , obtenidos de la ecuación 3.5, con la concentración del penetrante en el sistema : PMPS/W.

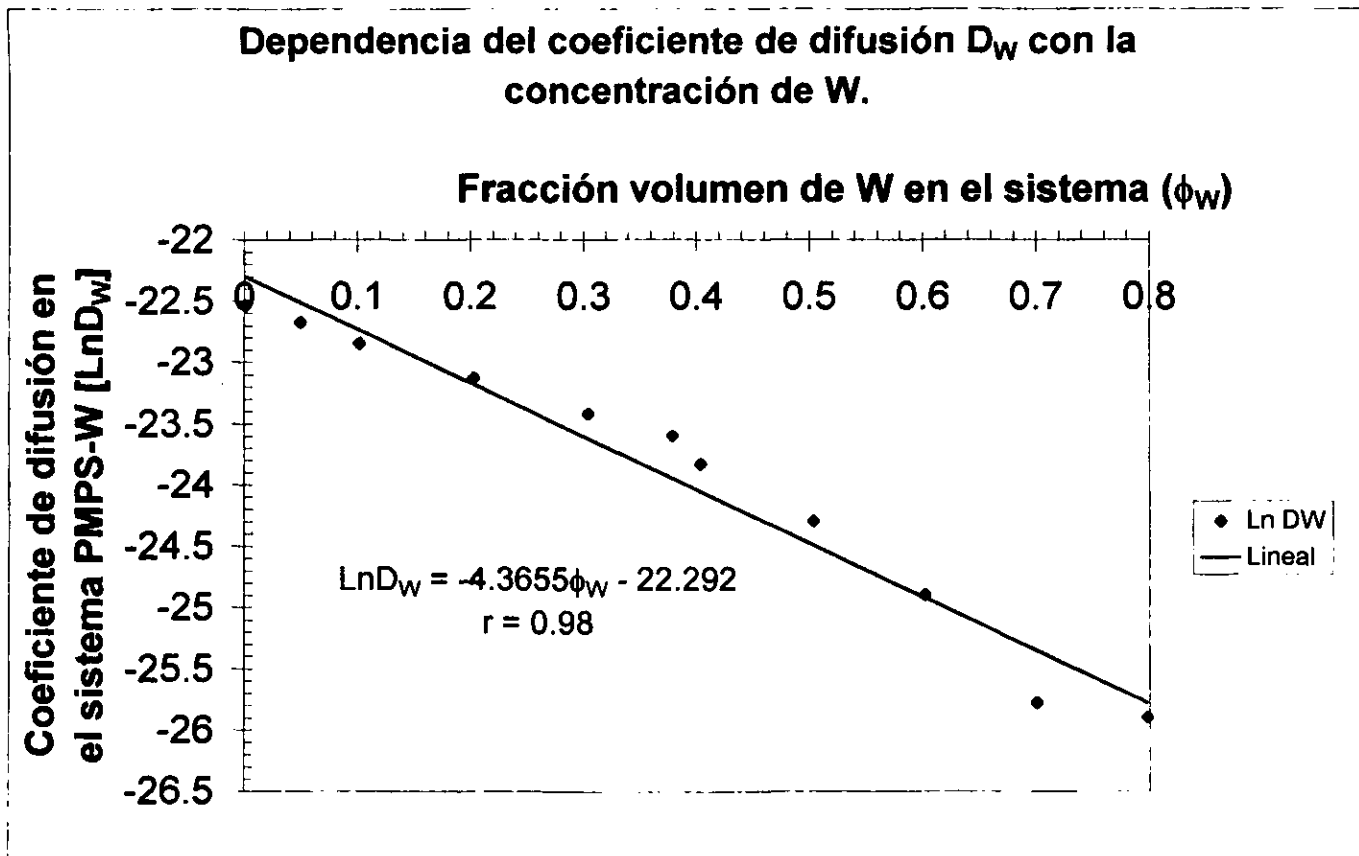
Dependencia del coeficiente de difusión D_w , con la concentración de W, para altas concentraciones:
 $0.5033 < \phi_w < 0.7977$



Gráfica 3.7.B. Variación del coeficiente de difusión D_w , obtenidos de la ecuación 3.5, con la concentración del penetrante en el sistema PMPS/W.



Gráfica 3.8. Variación del coeficiente de difusión D_{MMA} , obtenidos mediante las pendientes de la Gráfica 3.4, con la concentración del penetrante en el sistema: PMPS/MMA.



Gráfica 3.9. Variación del coeficiente de difusión D_w , obtenidos mediante las pendientes de la Gráfica 3.5, con la concentración del penetrante en el sistema : PMPSW.

En la Tabla 3.7 se comparan los valores de γ y de $D_{o,i}$ reportados en la referencia {20} para diversos penetrantes en PDMS con los valores de γ y $D_{o,i}$ obtenidos en las Gráficas 3.6.A a 3.9 y el la Gráfica 3.3 respectivamente, correspondientes a los sistemas PMPS/W y PMPS/MMA.

Polímero	Disolvente	$D_{o,i} \times 10^{10}$ (m^2/s)	γ
PDMS	CHCl ₃	6.51	0.21
PDMS	t-BuOH	2.66	-1.43
PDMS	s-BuOH	2.25	-2.89
PDMS	n-BuOH	3.11	-7.92
PDMS	MeOH	17.7	-168.7
PDMS	H ₂ O	129.05	-2074.8
PMPS	MMA	1.050	-3.61 (gráfica 3.6.A)
PMPS	MMA	1.050	-10.992 (gráfica 3.6.B)
PMPS	W	1.659	-3.005 (gráfica 3.7.A)
PMPS	W	1.659	-8.196 (gráfica 3.7.B)
PMPS	MMA	1.050	-4.524 (gráfica 3.8)
PMPS	W	1.659	-4.365 (gráfica 3.9)

Tabla No 3.7 Valores de $D_{o,i}$ y γ para diversos penetrantes en PDMS y PMPS.

De manera general, se puede observar en la Tabla 3.7, que los valores de γ son valores pequeños y positivos o valores negativos, lo cual implica que estas membranas sufren un hinchamiento moderado que no tiene como objetivo el disolver la membrana, sino únicamente hincharla para incrementar el "volumen libre" sobre el polímero lo suficiente para que el penetrante pueda atravesar la membrana. También podemos observar nuevamente que a medida que aumenta el volumen molar del penetrante el valor de $D_{o,i}$ disminuye. También se observa en la Tabla 3.7 que a medida que aumenta la polaridad del penetrante el valor de γ disminuye para los datos del sistema PDMS/diversos penetrantes reportados en la referencia {20}.

Los valores de γ para el PMPS en presencia del MMA y de W calculados mediante las Gráficas 3.6.A a 3.7.A tienen un valor muy parecido entre si, pero las impurezas W, tendrán una acción plastificante sobre el PMPS ligeramente mayor que el MMA, lo cual implica que W podrá hinchar y pasar más rápidamente la membrana de PMPS para bajas concentraciones de ambos penetrantes. En los valores de γ calculados mediante las Gráficas 3.6.B a 3.7.B para el intervalo de altas concentración de los penetrantes se observa, que en dicho intervalo de concentración la plasticidad disminuye, es decir, que el polimero tiende a rechazar en cierta manera a los compuestos a separar.

En los valores de γ calculados en las Gráficas 3.8 a 3.9, se observa que son menores a los valores de las Gráficas 3.6.A y 3.7.A y mayores a los valores de las Gráficas 3.6.B y 3.7.B, pero se observa el mismo comportamiento es decir, el valor de γ para el sistema PMPS/MMA es siempre mayor al valor γ para el sistema PMPS/W, lo cual indica que los valores de γ calculados en las Gráficas 3.6.A a 3.7.B concuerdan con los de las gráficas 3.8 y 3.9 por lo que los valores de $\gamma = -4.524$ para el MMA y de $\gamma = -4.365$ para las impurezas son los valores promedio y los que describen de manera adecuada todo el intervalo de concentraciones de los penetrantes a través del PMPS.

3.10 CRITERIO PARA EL MOJADO DE LA MEMBRANA EN CONTACTO CON LAS SUBSTANCIAS PROBLEMA.

La relación de tensiones superficiales γ/γ_c , permite predecir el mojado de un material sólido (membrana) de tensión superficial crítica γ_c por un líquido de tensión superficial γ . La membrana de polímero sólido no es mojada cuando la relación $\gamma/\gamma_c > 1$. A continuación se muestran valores de tensión γ_c para membranas hidrofóbicas e hidrofílicas. También se muestran los valores de γ para los compuestos a separar a 20°C, ambos valores se tomaron de la referencia {46}.

Material	$\gamma_c(\text{dina/cm})^{20^\circ\text{C}}$	$\gamma(\text{dina/cm})^{20^\circ\text{C}}$
Teflón	18.5	
PDMS	28	
Polipropileno	29	
Poliétileno	31	
Poliestireno	33	
PVA	37	
PMMA	39	
PVC	40	
PET	43	
MMA		27.19
ISB		25.51
PRP		23.64

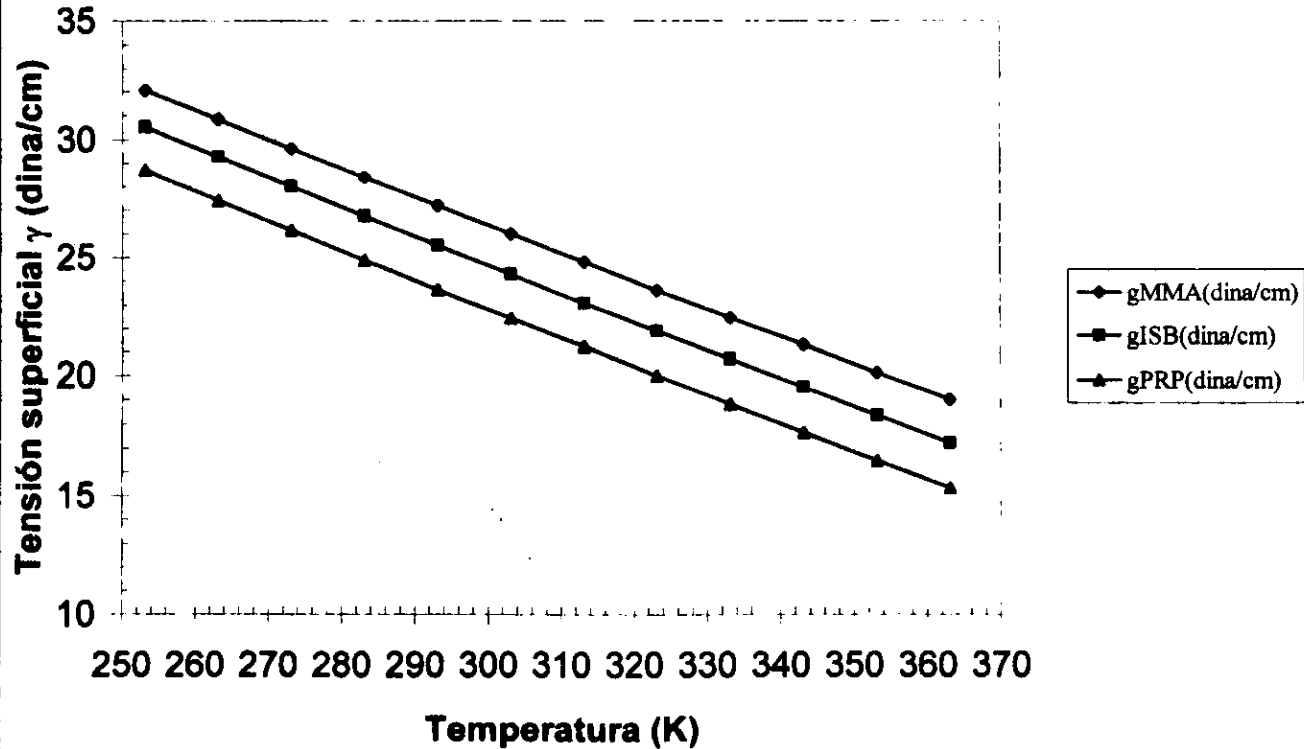
Tabla No 3.8. Valores de γ para muestras compuestos a separar y γ_c para diferentes polímeros a 20°C.

A continuación se muestra la Gráfica de γ vs T y la Gráfica de γ/γ_c vs T para cada compuesto a separar mediante una membrana de PDMS, las cuales se prepararon con los valores de γ calculados con la ecuación 3.8 y el valor de γ_c para el PDMS considerado como constante e igual al valor reportado en la Tabla 3.8.

$$\gamma = A(1-T_r)^B \quad \dots 3.8$$

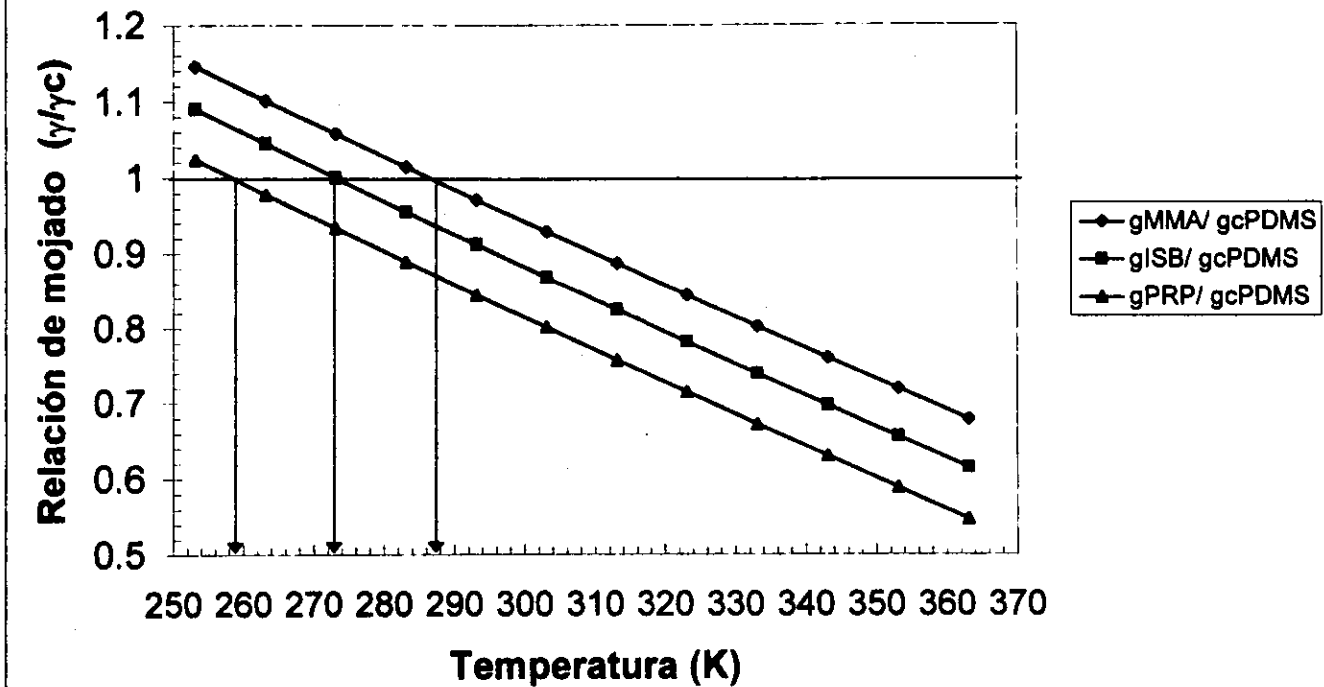
Donde A y B son constantes características de cada compuesto a separar y T_r es la temperatura reducida.

**Variación de la Tensión Superficial con la temperatura,
para cada compuesto a separar.**



Gráfica No 3.10. Variación de la Tensión superficial de los compuestos a separar, con la temperatura.

Variación de la relación de mojado con la temperatura en el sistema: PDMS/compuestos a separar.



Gráfica No 3. 11. Variación de la relación de mojado(γ/γ_c) a varias temperaturas, para el sistema: PDMS/MMAW.

En la Gráfica 3.10 se puede observar que la tensión superficial disminuye de manera lineal con el aumento en la temperatura y que las pendientes para cada compuesto a separar son muy parecidas entre sí. El compuesto que muestra la mayor tensión superficial es el MMA seguido del ISB y finalmente el PRP, para una misma temperatura.

En la Gráfica 3.11. se observa que la relación γ/γ_c disminuye de forma lineal conforme aumenta la temperatura. También se observa que el PRP es el compuesto que moja al PMPS a una menor temperatura, en comparación con el ISB y el MMA. Es decir, dicho compuesto alcanza el valor de $\gamma/\gamma_c=1$ a una menor temperatura. El PRP alcanza dicho valor a 259K (-14°C), el ISB a 273K y el MMA a 287 K (14°C).

Este criterio permite la selección de una temperatura de trabajo óptima para la separación de los compuestos de la mezcla a separar. Es decir, si queremos que el MMA quede retenido es conveniente trabajar a una temperatura a la que el MMA no moje al PMPS, mientras que el ISB y el PRP si lo mojen. Dicha temperatura deberá estar entre 273 K (0°C) y 287K (14°C) o para temperaturas mayores a 14°C (como lo es la temperatura ambiente 20 a 25°C), el MMA alcanzara a mojar a la membrana de PMPS pero siempre en menor proporción que el ISB y el PRP, lo que permitirá que estos últimos atraviesen la membrana con mayor facilidad que el MMA.

3.11 APLICACIÓN DE LAS ECUACIONES DEL MODELO DE SOLUCIÓN -DIFUSIÓN EN EL CÁLCULO DE COEFICIENTES DE PARTICIÓN K_i , PERMEABILIDADES P_i , FLUXES J_i Y FACTORES DE SEPARACIÓN SF_i^1 , PARA UNA MEZCLA BINARIA.

En nuestro caso tenemos al MMA y a las impurezas W como la mezcla líquida a separar mediante el proceso de pervaporación. Las ecuaciones para dicho modelo, se presentaron en el Capítulo 2.

A continuación se muestra la Tabla No 3.9 con los valores del coeficiente de partición K_i para el MMA y para las impurezas W. En dicha Tabla se muestran diversas concentraciones de los compuestos a separar expresadas en fracción volumen ϕ_i , para las cuales se calculó el valor de su actividad en el sistema PMPS/MMA/W mediante la ecuación de Flory-Huggins (ecuación 3.2) y el coeficiente de actividad correspondiente γ_{im} calculado como: $\gamma_{im} = a_i/\phi_i$.

Posteriormente se calculó el coeficiente de partición K_i , con la relación: $K_i = (\gamma_i/\gamma_{im})$. Se consideró que los coeficientes de actividad γ_{MMA} y γ_W en la disolución de entrada y en la disolución del permeato son iguales a uno, debido a que ambos componentes se comportan como ideales cuando forman disoluciones.

ϕ_P	ϕ_{MMA}	a_{MMA}	γ_{MMAm}	K_{MMA}	ϕ_W	a_W	γ_{Wm}	K_W
0.00956	0.9894	1.00000	1.01068	0.98943	0.0010	0.00486	4.79433	0.20858
0.00948	0.9405	1.00000	1.06328	0.94049	0.0500	0.21630	4.32321	0.23131
0.00942	0.8886	1.00000	1.12532	0.88863	0.1019	0.39618	3.88624	0.25732
0.00932	0.7874	1.00000	1.26995	0.78743	0.2033	0.64728	3.18463	0.31401
0.00924	0.6868	1.00000	1.45594	0.68684	0.3039	0.80338	2.64340	0.37830
0.00911	0.6120	1.00000	1.63412	0.61195	0.3789	0.87843	2.31814	0.43138
0.00917	0.5869	0.99715	1.69908	0.58855	0.4040	0.89759	2.22200	0.45004
0.00913	0.4875	0.97437	1.99864	0.50034	0.5034	0.95188	1.89108	0.52880
0.00911	0.3888	0.92543	2.38033	0.42011	0.6021	0.98094	1.62916	0.61381
0.00910	0.2907	0.83407	2.86955	0.34849	0.7002	0.99462	1.42041	0.70402
0.00912	0.1932	0.67619	3.50072	0.28566	0.7977	1.00000	1.25357	0.79772
0.00912	0.1834	0.65549	3.57333	0.27985	0.8074	1.00000	1.23848	0.80744
0.00916	0.0963	0.41596	4.32077	0.23144	0.8946	1.00000	1.11785	0.89457
0.00922	0.0016	0.00876	5.37328	0.18611	0.9892	1.00000	1.01097	0.98915

Tabla No 3.9 Coeficientes de actividad dentro de la membrana de PMPS y coeficientes de partición para el MMA y W.

Valores del coeficiente de partición K_i , menores que 1 indica que un componente i presente en una disolución líquida al hacer contacto con la membrana de PMPS tendera a pasar hacia la membrana. Si el valor de K_i se aproxima mucho a cero indica que el componente i tiene una tendencia muy grande a pasar hacia la membrana, mientras que cuando K_i se aproxima al valor de uno indica que la tendencia del componente i quedarse en la fase de alimentación.

En la Tabla 3.9 se observa para el MMA que a medida que aumenta su concentración en la alimentación (ϕ_{MMA}), el coeficiente de actividad en la membrana ($\gamma_{MMA,m}$) disminuye, hasta un valor muy cercano a uno (es decir, el sistema se acerca a la idealidad) y el valor de K_{MMA} se aproxima a cero. Lo mismo ocurre con las impurezas W.

A continuación se calcularon las concentraciones del MMA y de W dentro de la membrana de PMPS. El cálculo se hizo a una temperatura de 25°C y de acuerdo con las ecuaciones 2.18 a 2.21.

Un diagrama del modelo considerado se encuentra en la figura 3.2 y los resultados se muestran en la Tabla 3 10.

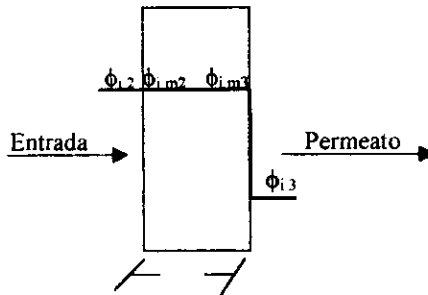


Fig No 3.2. Perfil de concentraciones en contacto con al membrana de pervaporación.

ϕ_{MMA}	K_{MMA}	ϕ_{MMAm2}	ϕ_w	K_w	ϕ_{Wm2}
0.98943	0.98943	0.97897	0.00101	0.20858	0.00021
0.94049	0.94049	0.88452	0.05003	0.23131	0.01157
0.88863	0.88863	0.78967	0.10194	0.25732	0.02623
0.78743	0.78743	0.62005	0.20325	0.31401	0.06382
0.68684	0.68684	0.47175	0.30392	0.37830	0.11497
0.61195	0.61195	0.37448	0.37894	0.43138	0.16347
0.58687	0.58855	0.34541	0.40395	0.45004	0.18180
0.48752	0.50034	0.24393	0.50335	0.52880	0.26617
0.38878	0.42011	0.16333	0.60211	0.61381	0.36958
0.29066	0.34849	0.10129	0.70023	0.70402	0.49298
0.19316	0.28566	0.05518	0.79772	0.79772	0.63636
0.18344	0.27985	0.05134	0.80744	0.80744	0.65196
0.09627	0.23144	0.02228	0.89457	0.89457	0.80026
0.00163	0.18611	0.00030	0.98915	0.98915	0.97842

Tabla No.3.10 Concentraciones del MMA y W dentro de la membrana(PMPS), en la cara en contacto con la disolución de entrada y en la cara en contacto con el permeato.

En la Tabla 3.10 se pueden observar las concentraciones del MMA y de W en la cara interna de la membrana en contacto con la disolución de entrada ϕ_{MMAm2} y ϕ_{Wm2} , las cuales se calcularon con las ecuaciones 2.18 y 2.20. Se debe mencionar que las concentraciones del MMA y de W en la parte interna de la membrana en contacto con la disolución de permeato ϕ_{MMAm3} y ϕ_{Wm3} , de acuerdo con las ecuaciones 2.19 y 2.21 son iguales a cero, ya que la presión en la parte del permeato es muy pequeña, prácticamente cero (debido al vacío)

Para el cálculo de los coeficientes de difusión se aplicó la ecuación 3.6 con los valores de los coeficientes de plasticidad leídos de las gráficas 3.6.A a 3.9.

Para el cálculo de las permeabilidades del MMA y W se usaron las ecuaciones 2.30 y 2.31

Y por último para los fluxes J_i a través de la membrana de PMPS se calcularon con las ecuaciones 2.36 y 2.37. Los resultados se muestran en la Tabla 3.11

ϕ_{MMA}	$D_{MMA}(m^2/s)$	$P_{MMA}(m^2/s)$	$J_{MMA}(m/s)$	ϕ_w	$D_w(m^2/s)$	$P_w(m^2/s)$	$J_w(m/s)$
0.98943	1.6867E-12	1.6688E-12	2.1833E-13	0.00101	1.9942E-10	4.1594E-11	2.4075E-10
0.94049	2.1047E-12	1.9794E-12	4.1736E-13	0.05003	1.610E-10	3.7241E-11	1.0647E-08
0.88863	2.6612E-12	2.3648E-12	8.243E-13	0.10194	1.2836E-10	3.3029E-11	1.9240E-08
0.78743	4.2065E-12	3.3123E-12	3.0483E-12	0.20325	8.2486E-11	2.5901E-11	3.0082E-08
0.68684	6.6305E-12	4.5541E-12	1.082E-11	0.30392	5.3154E-11	2.0108E-11	3.4922E-08
0.61195	9.3045E-12	5.6939E-12	2.7039E-11	0.37894	3.8311E-11	1.6526E-11	3.5786E-08
0.58687	1.0422E-11	6.1341E-12	3.6600E-11	0.40395	3.4348E-11	1.5458E-11	3.5682E-08
0.48752	1.6337E-11	8.1740E-12	3.5555E-08	0.50335	2.2257E-11	1.1769E-11	3.3853E-08
0.38878	2.5536E-11	1.0728E-11	3.4003E-08	0.60211	1.4463E-11	8.8776E-12	3.0544E-08
0.29066	3.9806E-11	1.3871E-11	3.0051E-08	0.70023	9.4243E-12	6.6348E-12	2.6548E-08
0.19316	6.1875E-11	1.7675E-11	2.3276E-08	0.79772	6.1580E-12	4.9124E-12	2.2392E-08
0.18344	6.4656E-11	1.8094E-11	2.2429E-08	0.80744	5.9022E-12	4.7657E-12	2.1988E-08
0.09627	9.5912E-11	2.2198E-11	1.3334E-08	0.89457	4.0350E-12	3.6096E-12	1.8451E-08
0.00163	1.4717E-10	2.7389E-11	2.5549E-10	0.98915	2.6702E-12	2.6412E-12	1.4929E-08

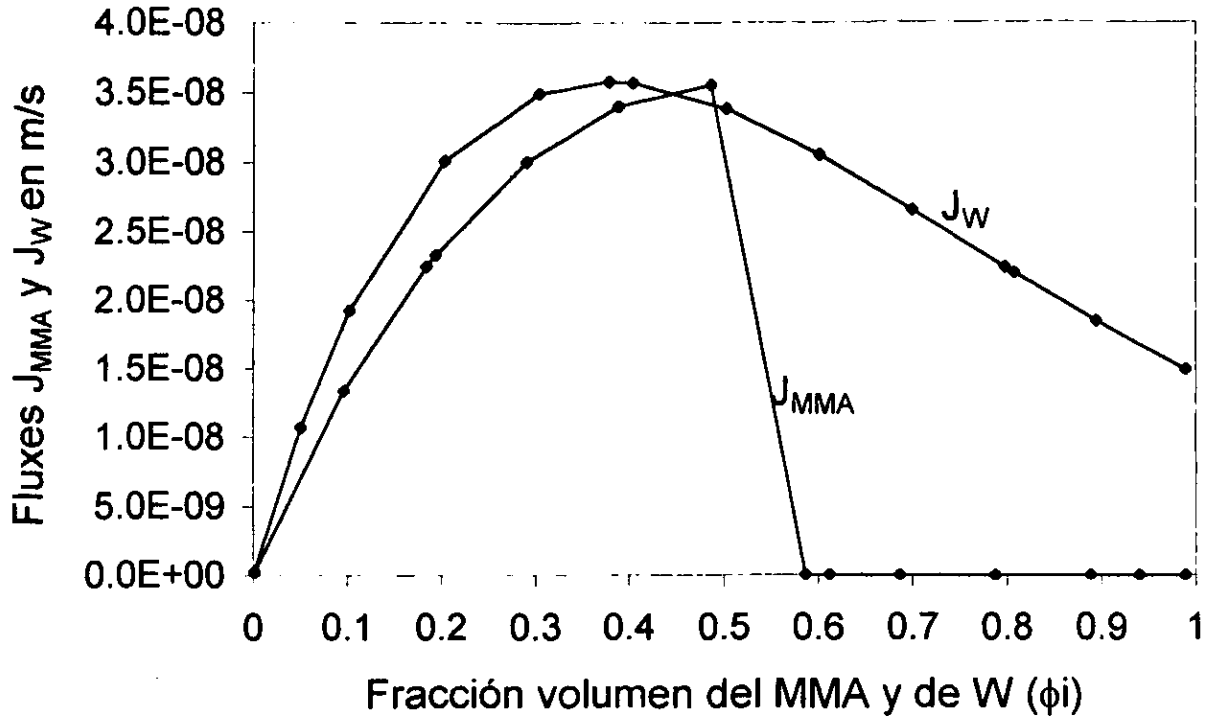
Tabla No 3.11 Flux de cada componente de la mezcla líquida a través de la membrana

En la Tabla 3.11 se observa que a medida que aumenta la concentración a la entrada de cualquiera de los componentes a separar (ϕ_{MMA} y ϕ_w), los coeficientes de difusión disminuyen debido a que los coeficientes de plasticidad son negativos. También las permeabilidades y los fluxes disminuyen.

De manera general se puede observar en la Tabla 3.11 que para concentraciones parecidas de MMA y de W los valores de los coeficientes de difusión, las permeabilidades y los fluxes son mayores para W que para el MMA, lo que indica que las impurezas atraviesan la membrana de PMPS más rápidamente que el MMA.

Con los resultados obtenidos en la Tabla 3.11 se hicieron las Gráficas de ϕ_i vs. J_i para poder observar más claramente el comportamiento del MMA y de W en presencia una membrana de PMPS con un espesor de 175 μm a una temperatura de 25°C y aplicando un vacío de 5 a 10 mmHg, obteniéndose la Gráfica 3.12.

Variación de los fluxes del MMA y W a través de la membrana, con la concentración de cada penetrante.



Gráfica 3.12. Variación de los Fluxes con la concentración de los penetrantes en los sistemas PMPS/MMA y PMPS/W.

En la Gráfica 3.12 se observa que el J_{MMA} tiene un máximo a una concentración de $\phi_{MMA}=0.4875$. Para concentraciones mayores a esta el flux cae bruscamente conforme aumenta la concentración del MMA. Para W se observa que el valor de J_w tiene un máximo a una concentración de $\phi_w=0.3789$ y a concentraciones mas alta de esta el J_w cae en forma menos marcada en comparación con J_{MMA} .

Analizando la Gráfica 3.12, se puede decir que es muy conveniente tener una mezcla de MMA y W que contenga una concentración alta de MMA y baja concentración de impurezas, como es nuestra mezcla problema (MMA=95% w y W= 5%w), pues se tendrá entonces un flujo alto de impurezas y un flujo mucho menor de MMA, lo cual dice que el MMA se retendrá y las impurezas pasaran la membrana de PMPS y así se irán eliminando de la mezcla a purificar.

A continuación, se muestra en la Tabla No.3.12 los factores de separación SF_j para el MMA y W calculados con las ecuaciones 2.51 y 2.52 respectivamente

ϕ_{MMA}	ϕ_w	J_{MMA} (m/s)	J_w (m/s)	SF_{MMA}^w	SF_w^{MMA}
0.98943	0.00101	2.1833E-13	2.4075E-10	1102.6735	0.00091
0.94049	0.05003	4.1736E-13	1.0647E-08	25510.8535	0.00004
0.88863	0.10194	8.2430E-13	1.9240E-08	23341.7511	0.00004
0.78743	0.20325	3.0483E-12	3.0082E-08	9868.5396	0.00010
0.68684	0.30392	1.0820E-11	3.4922E-08	3227.3850	0.00031
0.61195	0.37894	2.7039E-11	3.5786E-08	1323.4834	0.00076
0.58687	0.40395	3.6600E-11	3.5682E-08	974.9350	0.00103
0.48752	0.50335	3.5555E-08	3.3853E-08	0.9521	1.05028
0.38878	0.60211	3.4003E-08	3.0544E-08	0.8983	1.11323
0.29066	0.70023	3.0051E-08	2.6548E-08	0.8834	1.13193
0.19316	0.79772	2.3275E-08	2.2392E-08	0.9621	1.03944
0.18344	0.80744	2.2429E-08	2.1989E-08	0.9804	1.02001
0.09627	0.89457	1.3334E-08	1.8451E-08	1.3837	0.72268
0.00163	0.98915	2.5549E-10	1.4929E-08	58.4334	0.01711

Tabla No. 3.12 Factores de separación de cada componente en la membrana, SF_{MMA}^w y SF_w^{MMA} .

Observando las ecuaciones 2.51 y 2.52 se puede decir que valores del factor de separación SF_{ij} para un componente i en una mezcla binaria (i, j) mayores que 1, indican que el componente i tiene una permeabilidad mayor que el componente j . Cuando el valor del factor de separación es menor que 1 indica que el componente j tiene una permeabilidad mayor que el componente i .

En la Tabla 3.12, se observa que para concentraciones de MMA bajas $\phi_{MMA} < 0.5$, las impurezas tienen un factor separación mayor al del MMA, es decir, $SF_{MMA}^W \gg SF_w^{MMA}$, mientras que para concentraciones del MMA altas, $\phi_{MMA} > 0.5$, el MMA tiene un factor de separación mayor al de las impurezas $SF_w^{MMA} > SF_{MMA}^W$.

Capítulo 4.

DISCUSION Y ANÁLISIS DE RESULTADOS.

4.1 DISCUSIÓN Y ANÁLISIS DE RESULTADOS.

En la Tabla 3.1 se pueden observar los valores de las propiedades fisicoquímicas de los compuestos a separar PRP, ISB y MMA, tales propiedades son de suma importancia en el comportamiento de difusividad, de solubilidad y de absorción de estos compuestos cuando entran en contacto con una membrana polimérica que favorezca el proceso de pervaporación.

A continuación se analiza como cambian los valores de cada propiedad para los tres componentes de la mezcla a separar en el sistema:

Difusividad.

En la Tabla 3.1 se observa que el PRP es el compuesto con el menor peso molecular de los tres, seguido por el MMA y finalmente del ISB, por lo que se espera que el PRP se difunda antes que el MMA y finalmente el ISB, ya que a menor peso molecular el coeficiente de difusión de un compuesto liquido aumenta.

Analizando la temperatura de ebullición en la Tabla 3.1, se observa que el PRP es el compuesto que presenta con la menor temperatura de ebullición, seguido del MMA y finalmente del ISB, por lo que se espera que el PRP se vaporice y se difunda en el polimero primero que los otros compuestos, seguido del MMA y finalmente del ISB, ya que a menor temperatura de ebullición en más fácil que el liquido pase a vapor y se vea favorecida la difusión esto debido a que los coeficientes de difusión de gases son mayores que los de los liquidos.

Analizando ahora el volumen molar y diámetro de colisión, se observa que el PRP es el compuesto que tiene el menor volumen molar y diámetro de colisión, seguido del MMA y finalmente del ISB, por lo que se espera que el PRP se difunda primero, seguido del MMA y finalmente del ISB, ya que a menor volumen molar o diámetro de colisión el coeficiente de difusión de un compuesto liquido aumenta.

Finalmente analizando la viscosidad, se observa que el PRP es el compuesto que cuenta con la menor viscosidad, seguido del MMA y finalmente del ISB, por lo que se espera que el PRP se difunda primero seguido del MMA y finalmente del ISB ya que a menor viscosidad mayor facilidad de transporte esto debido a que la viscosidad actúa como una resistencia al flujo.

Solubilidad.

A continuación se analiza la propiedad que está ligada con la solubilidad de los compuestos. En la Tabla 3.1 se observa lo siguiente:

El PRP es el componente más polar, como lo indica el valor de su constante dieléctrica seguido por el ISB y finalmente el MMA, por lo tanto el MMA puede tener una buena solubilidad en membranas que sean poco polares o no polares, mientras que el PRP tendrá una buena solubilidad con membranas que muestren tener una polaridad semejante a él.

Si se analiza la propiedad que está ligada con absorción o el mojado de los compuestos hacia la membrana polimérica, en la Tabla 3.1 se observa lo siguiente:

El PRP es el componente que muestra el menor valor de la tensión superficial, seguido del MMA y finalmente el ISB, por lo cual el PRP podrá mojar más fácilmente la membrana.

Parámetros de Solubilidad.

En la Tabla 3.2 se observan los valores de los parámetros de solubilidad para los compuestos δ_s y para algunas posibles membranas poliméricas δ_p útiles para la separación. Considerando que un disolvente adecuado para un polímero es aquel que tiene valores de δ_s comprendidos entre el siguiente intervalo{2}: $\delta_p - 1.1 < \delta_s < \delta_p + 1.1$.

En la Tabla 3.2 se encuentra que los compuestos involucrados en la mezcla tienen valores de δ_s entre 8.6 y 9.1, esto indica que el valor de δ_p para un polímero adecuado será entre 7.5 y 10.2. En la Tabla 3.2 se observa que las membranas de: poli(metil propil siloxano) PMPS, poli(metil octil siloxano) PMOS, poli(etileno) PE, poli(fenil octil siloxano) PFOS y Etilcelulosa EC, muestran valores comprendidos dicho intervalo y por lo tanto son polímeros que tienen una buena interacción con los compuestos a separar.

Parámetros de interacción.

En la Tabla 3.3 se observan los valores de los parámetros de interacción polímero-penetrante χ , para diferentes membranas con cada compuesto a separar, calculados en este trabajo. Cabe mencionar que cuando se tiene un valor de χ mayor a otro se tiene una menor interacción polímero-disolvente, como lo indica la ecuación 3.1.

De acuerdo con estudios previos, es deseable tener un valor $\chi < 0.8$ ya que esto indica un disolvente adecuado para la membrana en cuestión en un sistema de pervaporación. También se debe considerar que al tener valores de χ muy cercanos a 0.35, se correrá el riesgo de que la membrana sea disuelta por los compuestos a separar y entonces el sistema de pervaporación desaparezca. Es decir los valores de χ que se desean, se encuentren entre 0.8 y 0.35 pero además como deseamos que el MMA quede retenido por la membrana se debe de buscar la membrana que tenga una menor interacción con el MMA, es decir un valor de χ con el MMA mayor que con el ISB y con el PRP.

En la Tabla 3.3 se puede observar que el PMPS, PMOS, PE, EC y el PFOS son las membranas con valores de χ entre 0.35 y 0.8. Pero las membranas de PMPS y PMOS muestran un valor de χ que es el mayor para el MMA y por lo tanto tiene un grado de interacción menor que con los otros dos compuestos, lo que favorece el proceso de pervaporación debido a que se desea que la membrana retenga al MMA y que permita el paso de las impurezas (ISB y PRP), debido a que el MMA se encuentra en mayor concentración que los otros compuestos en la mezcla, 95 % en peso. Por lo anterior dichas membranas son las más adecuadas para llevar a cabo la separación de la mezcla, sin embargo se selecciono el PMPS por que está es la membrana que corre el menor riesgo de disolverse al entrar en contacto con los compuestos

Dicho criterio de selección de la membrana es el más importante, pues muestra tanto el efecto de la polaridad de las sustancias a separar y del polímero, el de la temperatura y el del tamaño de la molécula penetrante.

Isotermas de absorción.

En cuanto al comportamiento de absorción, en las Gráficas 3.1 y 3.2 se presentan las isotermas de absorción para los sistemas binarios PMPS/MMA y PMPS/W, dichas gráficas se obtuvieron siguiendo el modelo de absorción de Flory-Huggins, en ellas se observa que: Al aumentar el valor de ϕ_{MMA} de 0 a 0.5, el valor de la actividad a_{MMA} aumenta rápidamente y alcanza un valor igual a 1 cuando $\phi_{MMA}=0.6119$. Lo mismo se observa para el sistema PMPS/W, alcanzando el valor de $a_w=1$ para una concentración de $\phi_w=0.80$.

La información proporcionada por dichas isotermas es que a bajas concentraciones de los disolventes, se presenta una absorción selectiva del MMA y de las impurezas W en el PMPS. Cabe mencionar que para concentraciones más altas de $\phi_{MMA}=0.6119$ y de $\phi_w=0.80$, el valor de la actividad de los penetrantes es en todos los casos permanece igual a uno.

Comparando las isotermas de absorción calculadas mediante el modelo de absorción binario de Flory-Huggins para los sistema PMPS/MMA y PMPS/W, con isotermas de absorción para sistemas binarios de PDMS/varios penetrante reportadas en la referencia {19} se observa lo siguiente:

Para los sistemas PDMS/cloroformo y PDMS/2-butanol, se observa que las curvas de las isotermas de absorción son muy parecidas en forma o curvatura a las isotermas de absorción calculadas mediante el modelo de Flory-Huggins binario para los sistemas PMPS/MMA y PMPS/W.

Para el sistema PDMS/cloroformo, el valor de la concentración en la cual la actividad del penetrante es igual a uno es $\phi_{\text{ClCH}_3} = 0.59$, mientras que para el sistema PDMS/2-butanol es $\phi_{\text{2-Butanol}} = 0.4$.

En la referencia {19} también se muestran las isotermas de absorción para otro tipo de disolventes con una mayor polaridad que el cloroformo y el 2-butanol como son el metanol, t-butanol y el agua, todos en presencia de PDMS. En estas isotermas se observa que el modelo de absorción de Flory-Huggins binario no describe adecuadamente el comportamiento de absorción del disolvente en PDMS, las describe mejor el modelo de Kleintjens-Koningsvelt. También se observa que para dichas sustancias el valor de la concentración a la cual la actividad del disolvente en PDMS es igual a uno, es para el metanol $\phi_{\text{Metanol}} = 0.02$, para el t-butanol $\phi_{\text{t-butanol}} = 0.2$ y para el agua $\phi_{\text{Agua}} = 0.002$, lo cual indica que dichos penetrantes son malos disolventes del PDMS. Mientras que el cloroformo y el 2-Butanol pueden considerarse como disolventes adecuados del PDMS, porque la concentración del disolvente a la cual su actividad en la membrana es igual a uno, es mucho mayor para el cloroformo y el 2-butanol que para otros disolventes más polares como son el metanol, el t-butanol y el agua.

Para los sistemas en estudio el sistema PMPS/MMA y el sistema PMPS/W, se puede decir que tanto el MMA como W son disolventes adecuados del PMPS, pues los valores del parámetro de interacción χ son todos menores de 0.8, entonces el modelo de Flory-Huggins binario describe adecuadamente el comportamiento de absorción para estos sistemas.

Coefficientes de Difusión.

En las Gráficas 3.6 a 3.9, se observa que los coeficientes de plasticidad γ tienen valores pequeños y negativos (-3.61 para el MMA y -3.005 para W), para concentraciones bajas del MMA entre $0.00163 < \phi_{\text{MMA}} < 0.4875$ y para W entre $0.00101 < \phi_{\text{W}} < 0.50335$, mientras que para concentraciones altas se observa que los valores de γ aumentan un valor negativo (-10.992 para el MMA y -8.196 para W).

Comparando los valores de coeficientes de difusión D_i , coeficientes de permeabilidad P_i y de flujos J_i para el sistema de pervaporación, presentados en la Tabla 3.11, con valores reportados en las referencias {53,48,20} para diversos sistemas polímero/penetrantes orgánicos se observa lo siguiente:

En la referencia {53} se reportan valores de D_i en función de la concentración del penetrante para sistema PDMS/ C_2HCl_3 a 50°C , estos van desde $1.8 \text{ E-}11 \text{ m}^2/\text{s}$ para una actividad del penetrante en el sistema de 0.01 hasta un valor de $2.5 \text{ E-}11 \text{ m}^2/\text{s}$ para una actividad del penetrante en el sistema de 0.5. Para el sistema PDMS/ CHCl_3 a 50°C se

reporta el valor de $1.4 \text{ E-}10 \text{ m}^2/\text{s}$ para una actividad del penetrante de 0.1 y un valor de $3 \text{ E-}11 \text{ m}^2/\text{s}$ para una actividad del penetrante de 0.7. Para el sistema PDMS/ CCL_4 se reporta un valor de $6 \text{ E-}11 \text{ m}^2/\text{s}$ para una actividad del penetrante de 0.1 y un valor de $2.5 \text{ E-}11 \text{ m}^2/\text{s}$ para una actividad de 0.65. De es

Para nuestra mezcla de compuestos a separar, en la Tabla 3.11 se observan valores de D_i para el sistema PMPS/MMA a 25°C que van desde $9.59\text{E-}11 \text{ m}^2/\text{s}$ para una fracción en volumen del MMA igual a 0.096 y un valor de $2.104 \text{ E-}12 \text{ m}^2/\text{s}$ para una fracción en volumen del MMA igual a 0.94. Para el sistema PMPS/W a 25°C se observan valores de D_i que van desde $1.283 \text{ E-}10 \text{ m}^2/\text{s}$ para una fracción en volumen de W igual a 0.101 y un valor de $4.035 \text{ E-}12 \text{ m}^2/\text{s}$ para una fracción en volumen de W igual a 0.894.

De los valores reportados y de los resultados obtenidos presentes en la Tabla 3.11, se puede observar que conforme aumenta la concentración o actividad del penetrante en el sistema disminuye el valor de D_i .

Coefficientes de Permeabilidad.

En la referencia {48} se reportan valores del coeficientes de permabilidad P_i , en función de la concentración de alimentación del penetrante, para el sistema PVA/agua/etanol a 30°C , dichos valores son los siguientes:

Para una fracción en peso de 0.1 de etanol se reporta un valor de P_{etanol} de $1.3 \text{ gcm}^2/\text{h}$, para una fracción en peso de 0.5 se reporta un valor de P_{etanol} igual a $0.8 \text{ gcm}^2/\text{h}$ y para una fracción en peso de 0.75 de etanol se reporta un valor de P_{etanol} igual a $0.1 \text{ gcm}^2/\text{h}$. En dichos valores de P_{etanol} se observa que a medida que aumenta la concentración de etanol en la alimentación, disminuye el valor de P_{etanol} .

En la Tabla 3.11 se observan valores de P_i para el sistema PMPS/MMA, estos van desde $2.2198 \text{ E-}11 \text{ m}^2/\text{s}$ ($0.0849 \text{ cm}^2/\text{h}$) para una fracción en volumen del MMA igual a 0.096 y un valor de $1.979\text{E-}12 \text{ m}^2/\text{s}$ ($0.00071 \text{ cm}^2/\text{h}$) para una fracción en volumen del MMA igual a 0.94. Para el sistema PMPS/W se observan valores de P_i que van desde $3.302\text{E-}11 \text{ m}^2/\text{s}$ ($0.0189 \text{ cm}^2/\text{h}$) para una fracción en volumen de W igual a 0.101 y un valor de $3.609\text{E-}12 \text{ m}^2/\text{s}$ ($0.00129 \text{ cm}^2/\text{h}$) para una fracción en volumen de W igual a 0.894.

Comparando los valores reportados con los valores de P_i calculados presentes en la Tabla 3.11 se observa que siguen la misma tendencia, aunque se trata de sistemas diferentes.

Flujos a través de membranas J_i .

En la referencia{20} se reportan para diversos sistemas, los siguientes valores de flujos J_i en función de la actividad del penetrante:

Para el sistema PDMS/1-butanol a 40°C se reporta un valor de J igual a $8.3 \text{ E-}8 \text{ m/s}$ para una fracción en volumen a la alimentación $\phi_{1\text{-butanol}} = 0.1$ y un valor de J igual a $1.3 \text{ E-}7 \text{ m/s}$

para una fracción en volumen a la alimentación de $\phi_{1\text{-butanol}}=0.2$. Para el sistema PDMS/2-butanol a 40°C se reporta un valor de J igual a $8.33 \text{ E-}8 \text{ m/s}$ para una fracción en volumen del penetrante $\phi_{2\text{-butanol}}= 0.1$ y un valor de J igual a $2.2\text{E-}7 \text{ m/s}$ para una fracción en volumen del penetrante de $\phi_{2\text{-butanol}}=0.35$. Para el sistema PDMS/2-metil 2-propanol a 40°C se observa un valor de J igual a $5.5\text{E-}8 \text{ m/s}$ para una fracción en volumen del penetrante de 0.1 y un valor de J igual a $3.6\text{E-}7 \text{ m/s}$ para una fracción en volumen del penetrante de 0.5.

En la Tabla 3.11 se observan valores de J_i para el sistema PMPS/MMA, estos van desde $1.333 \text{ E-}8 \text{ m/s}$ para una fracción en volumen del MMA igual a 0.096 y un valor de $4.173\text{E-}13 \text{ m/s}$ para una fracción en volumen del MMA igual a 0.94. Ahora para el sistema PMPS/W se observan valores de J_i que van desde $1.924\text{E-}8 \text{ m/s}$ para una fracción en volumen de W igual a 0.101 y un valor de $1.845\text{E-}8 \text{ m/s}$ para una fracción en volumen de W igual a 0.894.

Comparando los valores reportados con los valores calculados en la Tabla 3.11 para el sistema PMPS/compuestos a separar, se observa que en ambos casos al aumentar la fracción en volumen del penetrante en la alimentación, el flujo J_i aumenta, además los valores para diferentes concentraciones en ambos casos son parecidos en magnitud.

En la Gráfica 3.12 se observa que existen valores máximos de J_i en ambas curvas de J_i vs. ϕ_i , y que se encuentran a una concentración ϕ_{MMA} igual a 0.4875 y ϕ_{W} igual a 0.3789, lo cual indica que no es muy favorable la separación de esta mezcla mediante el uso de una membrana de PMPS, cuando la mezcla tenga fracción en volumen de MMA o de W en la alimentación entre 0.4 y 0.5.

4.2 CONCLUSIONES GENERALES.

En el presente trabajo se estudiaron a fondo los aspectos fisicoquímicos que involucra el proceso de pervaporación, además se establecieron y se aplicaron diversos criterios termodinámicos para la selección de una membrana adecuada para la separación de nuestra mezcla de compuestos, los resultados obtenidos de estos criterios termodinámicos se resumen a continuación:

- El criterio termodinámico que indica cual es la membrana adecuada, es el uso de los parámetros de interacción polímero-penetrante χ , pues dicho criterio considera el efecto de la polaridad de los penetrantes y de la membrana así como el efecto de la temperatura y el del tamaño del penetrante.
- Se pudo determinar que las membranas que resultaron ser las más adecuadas para la separación de la mezcla fueron el poli(metil propil siloxano) y el poli(metil octil siloxano).
- Se observa que al aumentar el volumen molar de la molécula penetrante, el coeficiente de difusión a disolución infinita disminuye en forma semilogarítmica.
- Se observa que el efecto de la temperatura afecta directamente en el valor de χ , ya que al aumentar la temperatura disminuye el valor de χ y dicho incremento en la interacción polímero-penetrante involucra también un aumento en la difusividad en el sistema, lo que da como resultado final un aumento en el flux del penetrante a través de la membrana. También se observa que si la temperatura es mayor 287 K, se tendrá un mejor mojado por parte de los compuestos a separar hacia la membrana de PMPS, lo que con fines de ahorro de energía, es muy conveniente pues la temperatura ambiente en México es mayor a 287 K.
- Los valores de los parámetros de plasticidad calculados se compararon con los reportados en la literatura, observándose que ambos valores son generalmente valores negativos pequeños, lo cual implica tener un hinchamiento moderado de la membrana y no un total hinchamiento o incluso una disolución de esta.

Una vez que se selecciono la membrana, se hicieron las isotermas de absorción de Flory-Huggins, se hizo la correlación de D_0 con V_s , y se encontraron los coeficientes de plasticidad γ , entonces se pudo aplicar el modelo de Disolución-Difusión obteniéndose valores de permeabilidades y de flujos, que están de acuerdo en magnitud y en tendencia con valores reportados en la literatura para diversos sistemas polímero/penetrantes. Los resultados obtenidos en la aplicación de dicho modelo, se resumen a continuación:

- En lo que se refiere al efecto de la concentración del MMA en la alimentación ϕ_{MMA} sobre el flux y la permeabilidad se observa lo siguiente: mientras aumenta el valor de ϕ_{MMA} el coeficiente de difusión D_{MMA} disminuye en forma logarítmica, también lo hace la permeabilidad P_{MMA} . El flux J_{MMA} , muestra un valor máximo para un valor de

$\phi_{MMA}=0.4875$ y para concentraciones mayores a está, el valor de J_{MMA} disminuye drásticamente.

- En lo que se refiere al efecto de la concentración de W en la alimentación ϕ_w sobre el flux y la permeabilidad se observa lo siguiente: mientras aumenta el valor de ϕ_w el coeficiente de difusión D_w disminuye en forma logarítmica también lo hace la permeabilidad P_w y el flujo de W, J_w muestra un valor máximo para un valor de $\phi_w=0.3789$; para concentraciones mayores a está el valor de J_w disminuye en forma poco drástica como lo hace J_{MMA} , lo cual permite que el W se pueda separar del MMA.

- Analizando todos los cálculos y revisiones de la literatura para la integración de este trabajo de tesis, se puede decir que el ahorro de energía empleando el proceso de pervaporación es significativo, pues no es necesario el calentamiento hasta la ebullición de la mezcla a separar como sería el caso de la destilación. Para este proceso de pervaporación la temperatura escogida fue la temperatura ambiente 25°C , observando una adecuada separación de los componentes. Lo cual implica que en la pervaporación la temperatura es prácticamente temperatura ambiente y no se tiene la necesidad del calentamiento de la mezcla líquida, que implica el uso de energéticos como son el combustóleo, gas o diesel, que al quemarlos producen una gran cantidad de contaminantes a la atmósfera.

- Cabe señalar que el reciclado de residuos o recortes de PMMA mediante el proceso de degradación térmica como un proceso para la obtención del monómero MMA se obtiene con la presencia de impurezas como el ISB y el PRP{5}, dicho proceso que va de la mano con el proceso de pervaporación, es decir son procesos complementarios que buscan el reciclado de materiales y de la eliminación del consumo de energéticos respectivamente. Es decir ambas son tecnologías ecológicas, tienen como objetivo principal la eliminación de los contaminantes generados por los desechos sólidos (scrap de PMMA) y por uso de energéticos contaminantes usados para purificar el MMA por destilación.

- Actualmente en México el empleo del proceso de pervaporación no ha sido explotado como un proceso típico de separación de mezclas líquidas, como sucede en países tales como: Alemania, Francia y países europeos principalmente que han ido desarrollando y optimizando cada vez más esta técnica de separación obteniendo buenos resultados principalmente para mezclas alcohol-agua, mezclas de hidrocarburos, etc. Por lo anterior, es importante que en México se trabaje en la investigación del proceso de pervaporación, desde la preparación de membranas hasta el diseño de grandes módulos de pervaporación y aprovechando que en México se tienen temperaturas ambiente de 25°C o mayores, que favorecen que la pervaporación sea más efectiva que en países donde las temperaturas ambiente son menores.

BIBLIOGRAFÍA.

- {1} Tesis: Jacobo Enrique Aviles Palacios. *Simulación de un proceso de recuperación de metil metacrilato a partir de láminas de acrílico de desecho*. Universidad del Estado de México. Abril 1994
- {2} M. V. H. Mulder. *Basic Principles of Membrane Technology*. Kluwer Dordrecht 1990.
- {3} Josef Bicerano. *Computational Modeling of Polymer*. Marcel Dekker 1992.
- {4} W. S. Ho and K.K Sinkar (Eds) *Membrane Handbook*. Chapman and Hall New York 1992.
- {5} *Physical and Thermodynamic Properties of pure Chemical Data Compilation*. Hemisphere Publishing Corporation 1989.
- {6} Joel R. Fried. *Polymer Science and Technology* Prentice Hall PRT 1995.
- {7} Josef Bicerano. *Prediction of Polymer Properties*. Marcel Dekker 1993.
- {8} Ronald W. Rosseau. *Handbook of Separation Process Technology*. John Wiley & Sons.
- {9} A. Joaquin Palacios. *Polymeric Membranes for air separation, future trends in Recent Res. Devel. in Macromol. Res.*, 3(1998)
- {10} E. L. Cussler. *Multicomponent Diffusion*. Series Chemical Engineering Monographs No 3. Elsevier Scientific Publishing company.
- {11} Madorsky S. *Thermal Prediction of Organic Polymer*, vol.7. Interscience New York 1964.
- {12} Jellinek.H. *Degradation and Stabilization of Polymer*, vol. 1. Elsevier New York 1983.
- {13} Marring L. *Macromolecules* 22,4652(1989).
- {14} Binning R.C and Stuckey J.M. 1960 *Method of Separating Hydrocarbons using ethyl cellulose membrane* U.S. patent. 2,958,657.
- {15} Sanders B.H and Choo C.Y. 1960 *Latest advances in membrane permeation*. Petrol Refiner: 135-138
- {16} Michaels A.S, Baddour R.F., BixterH.J., and Choo C.Y 1962. *Conditioned polyethylene as a permselective membrane*. Ind. Chem. Proc Des. Dev. 1:14-25

- {17} Renon H and Teyssie P. 1963 *A novel process for separation: permeation*. Rev. Inst. Franc. Petrol. 18, 996-1011.
- {18} R. F Sweeney and Rose A. *Factor determining rates and separation in barrier membrane permeation*. Ind Eng. Chem. Proc. Des. Dev 4. 240-251.
- {19} E. Favre, Q. Nguyen, P. Schaetzel, R. Clément, & J. Neél, *Sorption of organic solvents into dense silicone membranes*. J. Chem. Soc. Faraday Trans. ,1993. 98 (24) 4339-4346.
- {20} E. Favre, Q. Nguyen, P. Schaetzel, R. Clément, & J. Neél, *Sorption, diffusion and vapor permeation of various penetrants through dense poly(dimethyl siloxane) membranes : a transport analysis*. J. Memb. Sci. 92(1994) 169-184.
- {21} C. M. Bell, F. J. Garner and H. Strathman. *J.Memb. Sci.*, 1988, 36, 315.
- {22} G. H. Koops and C. A. Smolder *Pervaporation Membrane Separation Process* Ed. R. Y. M. Huang . Elsevier, Amsterdam, 1991.
- {23} R. M. Baker, in *Membrane Separation Systems*, Ed. R. W Baker, E. L. Cussler, W. Eykamp, W. J. Koros, R. Riley and H. Strathmann . Notes Data Corporation Park. New York. 1991.
- {24} P. J. Flory and W. R. Krigbaum. *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 1951, 2,383.
- {25} A. M Bueche, *J. Polym. Sci.*, 1951, 15, 97.
- {26} M. S. Swandi and S. A. Stern . *J. Polym. Sci.*, 1973, 11, 663.
- {27} J. G. Bitter. *Transport Mechanism in membrane Separation Process.*, Plenum Chemical Engineering . Plenum. Nueva York 1991
- {28} R. N Lichtenthaler, D. D. Jiu and J. M. Prausnitz. *Ber. Bunsenges.*, 1974, 78, 470.
- {29} C. J. Sheehan and A. L. Bisio. *Rubber Chem. Technol.*, 1966, 39, 149.
- {30} J. M. Prausnitz *Molecular Thermodynamics of Fluid Phase Equilibria.*, Prentice Hall, Englewood Cliffs, New York 1986.
- {31} R. N. Rickles, *Ind Eng. Chem.*, 1966, 58, 19.
- {32} C. E. Rogers, *Physical Chemistry of Organic Steady State* , Ed. D. Fox, M. Labes. and A. Weissberger, Interscience, Nueva York 1965.
- {33} B. H. Zimm and B. M. W Trapnell, *Chemisorption*. Butterworths, London. 1964 vol. V, pp 159 -193.

- {34}H. W. Starkwther, *Structure Solubility Relationships in Polymers*, Ed. F W. Harris and R. H. Seymour, Academic Press, New York 1977
- {35}W. R. Brown , R. B. Jenkins and G.S.Prak, *J.Polym.Sci.*,1973, 41, 45
- {36}F. Gundert and B. A. Wolf *Polymer Handbook VII*, Wiley-interscience, New York 3er. Edn. 1989.
- {37}C. K Yeom and R.Y.M. Huang . *A new method for determining the diffusion coefficient of penetrant through polymeric membrane for state study permaporation experiments* J.Memb. Sci 68 (1992) 11-20
- {38}A. F. Asfour , M. Saleem and D. D. Kee. *Diffusion of saturated hydrocarbons in low density polyethylene(LDPE) films*. J. Appl. Polym. Sci. 38(1989) 1503.
- {39}M. Saleem, A. F. Ashfour and D. D. Kee *Diffusion of organics penetrants through low density polyethylene films: Effect of size and shape of penetrants molecules*. J. Appl. Polym. Sci. 37(1989) 617.
- {40}A. Jonquières, R. Clément, D. Rozard, P. Lonchón. *Pervaporative transport modelling in a ternary system : ethilertiabutyleter/etanol/poliuretanimida*. J. Memb. Sci. 109(1996) 65-76.
- {41}E. J. Yeom and S.C Kim *Computer simulation for the pervaporation process of water etanol mixture through interpenetrating polymer network(IPN)*. J.Memb. Sci. 70(1992) 193.
- {42}S. I. Semenova, H. Uhya, S.I.Siminov. *J. Memb. Sci. (1997) 1-11*.
- {43}R. E. Treybal *Operaciones de transferencia de masa*. 2^{da} edición Mc Graw Hill
- {44}S. J. Doong, W.S.Ho. R. P. Mastondrea "Prediction of flux y selectivity in pervaporation through a membrane" J. Memb. Sci. 107(1995)129-146.
- {45}Akira Ito, Yan Feng, Hideki Sasaki. *Temperature drop of feed liquid during pervaporation* . J. Membrane. Sci 133 (1997) 95-102.
- {46}Rodriguez F. *Principios de sistemas de polimeros* . Manual moderno Mcgraw-hill 1984.
- {47}Hans O.E Karlson and Gun Trägårdh. *Pervaporation of dilute organic-water mixtures* . J. Memb. Sci. 76(1993) 121-146.
- {48}C. K. Yeom and R.Y.M. Huang *Modeling of the pervaporation separation of ethanol-water mixtures through crosslinked poly(vinyl alcohol)*. J. Memb. Sci. 67 (1992) 39-55.

- {49} R. Rauthenbach and R. Albrect. *Separation of organic mixture by pervaporation*. J. Membr. Sci. 7 (1982) 203-207.
- {50} S. A. Stern, T. F. Sinclair. *An improved permeability apparatus of the variable volume type* Modern Plastic Chapter 16.
- {51} P. Aptel and J. Neel, *Pervaporation in P.M. Burgay, H.K. Condale and M. N. de Pinto (Eds) Synthetic Membranes: Science, Engineering and applications*. Reidel, Dordrecht 1986.
- {52} F. Allan, M. Barton. *Handbook of polymer liquid interaction parameter and parameters solubility*. CRC Press.
- {53} C. Dotremont, B. Brabants, K. Geerom, C. Vandecasteele. *Sorption and diffusion of chlorinated hydrocarbons and silicate-filled PDMS membranes*. J. Membr. Sci. 104(1995) 109-117.
- {54} M. T. Matsuura. *Synthetic membranes and membrane separation process*. CRC Press New York 1995.
- {55} A. Heintz, W. Stephan. *A generalized solution-diffusion model of the pervaporation process through composite membranes*. J. Membr. Sci. 89 (1994) 153-169.