



**UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE MÉXICO.**

**“SEPARACIÓN DE UN MONOMERO
RESIDUAL (ESTIRENO) POR EL
MÉTODO DE PERVAPORACIÓN.”**

**T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:
INGENIERO QUÍMICO.
P R E S E N T A:
HANSEL RIVERA HERNÁNDEZ**

MÉXICO, D.F.

2007





Universidad Nacional
Autónoma de México



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: Prof. Antonio Valiente Barderas.

Vocal: Prof. Marco Antonio Uresti Maldonado.

Secretario: Prof. Francisco López-Serrano Ramos.

1er. Suplente: Prof. Genovevo Silva Pichardo.

2º Suplente: Profa. Aida Gutiérrez Alejandre.

Sitio donde se desarrolló el tema:

Facultad de química, laboratorio de polímeros, L-324, edificio “D”

Facultad de química, laboratorio de química de alimentos, L-314, Conjunto
“E”

Centro de Investigación Científica de Yucatán, Laboratorio de Películas,
Unidad de Materiales.

Asesor del tema:

Dr. Francisco López-Serrano Ramos.

Sustentante:

Hansel Rivera Hernández.

AGRADECIMIENTOS.

H.R.H

polymerbyte@correo.unam.mx

altaux@gmail.com

JULIO/2007

Muchas personas hicieron posible llevar a buen termino ésta tesis debido a su desinteresada y honorable ayuda, es por ello que quiero comenzar agradeciendo la gran confianza que me mostró el M.C. Francisco Uresti Maldonado al abrirme las puertas del Laboratorio de Polímeros en el Edificio D y asistirme en todo lo que estuvo a su alcance, lo cual no fue poco; de igual modo es causa de orgullo señalar los encomiables consejos que me dio el profesor Rodolfo Ruiz Trejo pues me acompañaron a la hora de salvar todas aquellas vicisitudes que se iban presentando y por tal razón antes que considerarlo como uno de mis profesores lo veo como un buen amigo.

De igual forma procuro un encarecido reconocimiento al Ing. José María Islas Manzur del CID y al profesor Rodolfo Osuna del Departamento de Química Analítica quienes siempre me orientaron con el mejor de los ánimos y el más excelso candor acerca de las cuestiones involucradas con el cromatógrafo de gases, compartiendo, además de su experiencia práctica, información utilísima que difícilmente hubiera conseguido por mi cuenta.

Sería pecar de indolencia el no agradecer la hospitalidad y paciencia del Dr. Manuel de Jesús Aguilar Vega, el M.C. Wilberth Herrera Kao y el Dr. Felipe Barahona de la Unidad de Materiales en Mérida a quienes aparte de la grata correspondencia electrónica que intercámbianos tuve la invaluable oportunidad de conocer y trabajar bajo su especializada tutoría durante mi estancia en las instalaciones del Centro de Investigación Científica de Yucatán en donde desarrollan su constante labor científica, además hago una especial mención a Wilberth pues me presto tantísimo apoyo y tiempo que espero no resulte decepcionado con este trabajo. También agradezco las atenciones de Mav, Silvia, Ernesto y Miguel a quienes considero estupendas personas y espero volver a ver en un futuro cercano.

Incomparable fue la ayuda brindada por el Dr. Eduardo Bárzana García al permitirme usar los recursos de su Laboratorio de Biotecnología en el Conjunto E y disponer del buen consejo de sus alumnos, al mismo tiempo tuve la fortuna de conocer a Paola, Maribel, Roeb y Miquel quienes con tanta fruición promovieron el mejor de los ambientes de trabajo y me

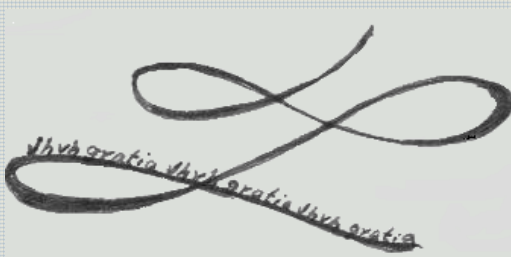
AGRADECIMIENTOS.

Tengo una especial estima por el Dr. Alberto Ruiz-Treviño quien me aceptó en su Laboratorio de Películas Delgadas en la Universidad Iberoamericana y que siempre estuvo dispuesto a ayudarme sin el menor de los obstáculos y con la mayor de las gentilezas; además, dejo constancia de la lozana ayuda de sus alumnas de maestría Betty, Tere y especialmente a Suzanne.

Me llena de satisfacción reconocer la calificada asesoría de la M.In. Martha Roa y a M. I. Pedro García durante los análisis realizados con el GPC del Laboratorio de Polímeros en el Edificio D pues resulta imperioso enfatizar que a pesar de su carga de trabajo se dieron el tiempo para analizar mis muestras logrando solucionar las dificultades técnicas, lo que habla de su gran capacidad y camaradería puesto que la operación del equipo requiere de gran dedicación y pericia.

Es más que justo manifestar mi gratitud al Dr. Eduardo Bucio del Instituto de Ciencias Nucleares por su desprendida y oportuna ayuda en los primeros análisis con el DSC; así también hago un amplio reconocimiento a mi compañero Chalini por asistirme en los análisis de IR pues sé que no le fue fácil y me dejó ver su considerado y bienquisto carácter.

Finalmente, y no por ello con menor aprecio, expreso una franca gratitud a la Dra. Margarita Portilla y a la Dra. Marisela Gutiérrez del laboratorio USAI en el Edificio B quienes sólo mostraron finura y diafanidad a mis, a veces, profusas peticiones. Así también no dejo de dar reconocimiento al Dr. Francisco López-Serrano Ramos por su paciencia, apoyo financiero, y por contactarme con todos éstos distinguidos profesionales de la química quienes compartieron sus vastos conocimientos y sin los cuales jamás hubiera podido concluir éste proyecto, ojala quede reflejado en la calidad del mismo.



Deus gratia Deus gratia Deus gratia

A Dios.

Al ángel que el cielo tuvo a bien
en darme como mamá: Sarita García.

A mi hermano Alejandro
De quien he aprendido muchas cosas,
más de las que pude encontrar
en un libro.

A mi hermana Isset
gracias por tu gran ternura
y comprensión.

A mi estimado amigo Luís Villanueva
quien siempre me dio alicientes palabras.

A la profesora Maria de la Torre Acevez,
Sus clases me ayudaron muchísimo.

A la profesora Lucila Cecilia Méndez Chávez,
espero que siempre podamos seguir
compartiendo nuestras ideas.

A todos mis amigos de la facultad:
Gabriel, Cristian, Robert, Poncho,
Mayra, Chucho, Gilda, Cesar, Julio,
Oscar, Alonso, Edith, Olgita, Bety,
Marisol, Bernardo, Andres

...

*“Nihil est in intellectu quod prius
non fuerit in sensu”*

St. Tomas de Aquino

“Por lo general los individuos saben más de lo que creen, pero menos de lo que presumen...”

*Dr. Rafael Herrera Najera
Fac. Quim.*

*“El deseo es la
esencia misma del
hombre...”*
Benedictus Spinoza.

*“La vida sólo existe
para crear arte”*

Herbert Von Karajan.

Cuando en el imaginario de la colectividad lozano el máximo anhelo es convertirse en un oficinista de primera (ya sea gubernamental o no, ya franca o veladamente) no puede existir lugar para el desarrollo de la creatividad, y bajo tal estado de cosas es el arte de lisonjear y la búsqueda vehemente de la canonjía más cínica lo que sustituye a la legalidad, al espíritu de competencia y a la innovación como elementos de progreso social.

La esencia de ésta grosería nacional surge de la creencia (errónea, como lo demuestra la Historia) de que la libertad (considerada como el falaz hecho de poder creer lo que me venga en gana, incluso de pretender que existen leyes que sea aplican a todos) es la condición necesaria y suficiente para concretar de manera empírica - que es el universo donde viven los individuos y se les puede hacer felices- los fines que la voluntad se crea constantemente - constituyendo ésta el verdadero origen de sus vejaciones y tribulaciones, por cierto- cuando es el proceso inverso lo que se requiere.

Es la libertad una condición social humana y no algo inherente a ella, lo realmente nato es la capacidad de desear (o más bien la voluntad es lo que nos distingue de ser algo más que un animal social, pues incluso puedo desear no serlo y ser llamado antisocial, p. ej) y una sociedad de nuestra época no puede aspirar a ser menos que una civilización bien orientada en sus deseos antes que alzarse como un mercader global de materia prima y trabajo competitivo; se debe ver, pues, el verdadero significado de la economía: producir riqueza, no ricos; éstos son una contingencia y no el fin último en la economía de una civilización contemporánea.

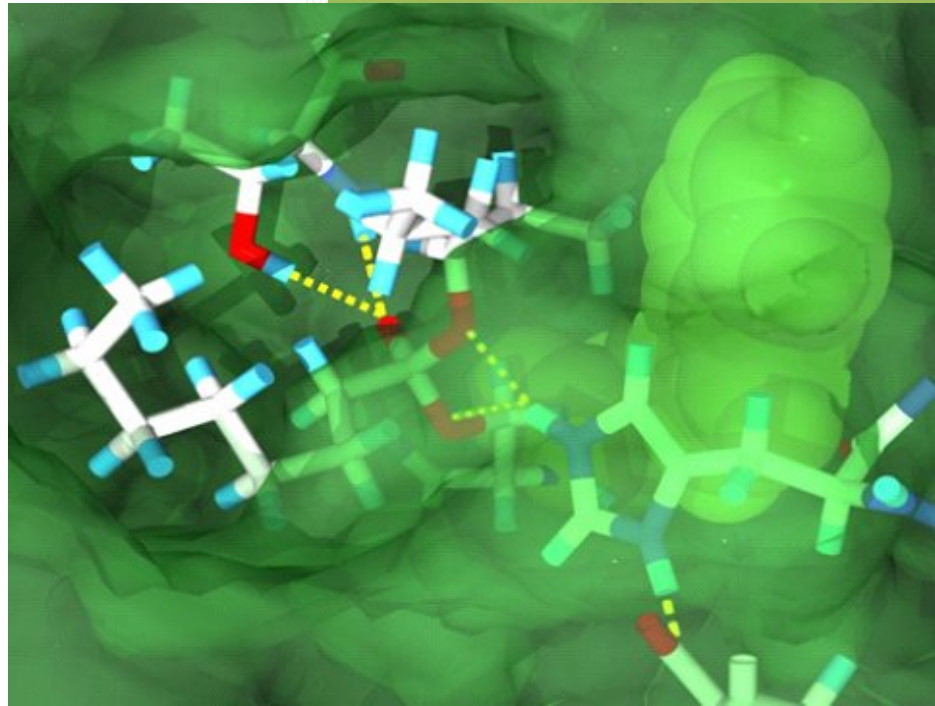
¿Y querer trascender mas allá de la simple satisfacción de nuestros instintos primarios no es la verdadera base hacia tal transición? ¿Pues acaso no es cierto que para satisfacerlos solamente requiero dinero y con ser un buen usurero bastaría?

Buscar y organizar las cualidades y potencial creativo de nuestra sociedad para concretar y articular nuestro concepto de civilización en el sistema económico mundial es el verdadero reto nacional de este siglo.

H.R.H
2007

2007

Separación de un monómero residual (estireno) por el método de pervaporación.



ING. QUIM. HANSEL RIVERA
HERNÁNDEZ.

FACULTAD DE QUÍMICA.

U.N.A.M.

"POR MI RAZA HABLARÁ EL
ESPÍRITU "

INDICE GENERAL.

Índice de Figuras.....	iii.
Índice de Tablas.....	iv.
Índice de Ecuaciones.....	v.
Introducción.....	vi.
Planteamiento del problema.....	viii.

CAPÍTULO UNO: LA PERVAPORACIÓN.

A) Concepto de pervaporación.....	01.
B) Esbozo histórico.....	04.
C) Tecnologías de separación con membranas.....	08.
D) Características tecnológicas.....	12.
a. Pervaporación por acarreo y al vacío.....	12.
b. Proceso híbrido.....	14.
c. Permeación de vapor.....	15.
E) Tipos de membranas.....	16.
a. Membranas por su estructura.....	17.
i. Membranas simétricas.....	17.
ii. Membranas asimétricas.....	19.
b. Membranas por su naturaleza.....	19.
i. Biológicas.....	19.
ii. Sintéticas.....	20.
a. Inorgánicas.....	20.
b. orgánicas.....	21.
c. mixtas.....	22.

CAPÍTULO DOS: MECANISMO DE TRANSPORTE DE MASA.

A) Etapas del transporte de masa.....	24.
a. Transporte hacia la capa limite del líquido de alimentación.....	25.
b. Absorción líquida preferencial.....	26.
c. Difusión preferencial del líquido.....	27.
d. Desorción en la zona de aguas abajo del sistema.....	28.
e. Transporte de los vapores a través del medio poroso.....	28.
f. Transporte del permeado en la capa limite del vacío.....	29.
B) Caracterización de membranas.....	29.
C) Dependencia respecto a la concentración.....	32.

D) Evaluación de materiales poliméricos para pervaporación.....	35.
E) Selección de un polímero adecuado	37.
F) Modificación de la morfología en la membrana.....	42.

CAPÍTULO TRES: QUÍMICA DE LOS POLÍMEROS.

A) Polimerización en emulsión.....	44.
B) Solubilidad de los polímeros.....	51.

CAPÍTULO CUATRO: ALCANCE DEL PROYECTO.

A) Justificación.....	54.
B) Objetivos.....	55.
C) Hipótesis.....	56.
D) Estrategia experimental.....	56.

CAPÍTULO CINCO: METODOLOGIA EXPERIMENTAL.

A) Síntesis de los terpolímeros.....	61.
B) Arreglo experimental para la síntesis en el reactor.....	65.
C) Fabricación de las membranas.....	66.
D) Módulo de pervaporación.....	69.
E) Análisis cromatográfico del permeado.....	69.

CAPÍTULO SEIS: RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

A) Análisis de espectrometría infrarroja.....	75.
B) Análisis calorimétrico.....	78.
C) Análisis del peso molecular.....	83.
D) Experimentos de pervaporación.....	86.
a. Pruebas de membranas con soporte mecánico.....	86.
b. Pruebas de membranas sin soporte mecánico.....	89.

CAPÍTULO SIETE: CONCLUSIONES.

A) Sobre los terpolímeros sintetizados.....	98.
B) Sobre las pruebas de pervaporación.....	98.
C) Sobre la fenomenología del proceso	99.
D) Recomendación.....	99.
Glosario.....	100.
Bibliografía.....	106.

INDICE DE FIGURAS.

Número	Descripción	Página
Figura 1.1	Mecanismo de pervaporación a través de una membrana.	3
Figura 1.2a	Tipos de módulos industriales usados en la pervaporación.	6
Figura 1.2b	Esquemas generales de una unidad de pervaporación al vacío (A) y con gas de arrastre o acarreador (B).	13
Figura 1.3	Principales tipos de membranas.	18
Figura 1.4	Membrana mixta con uso de capa selectiva de polímero.	23
Figura 2.0	Etapas de la transferencia de masa en la pervaporación.	26
Figura 2.1	Etapas teóricas de la selectividad.	30
Figura 2.2a	Capacidad selectiva del proceso de destilación y el de pervaporación.	32
Figura 2.2b	Caracterización de una membrana para la mezcla etanol-agua, donde el componente preferencial es el agua.	34
Figura 5.0	Reactor para polimerización.	66
Figura 5.1	Etapas para la fabricación una membrana compuesta.	68
Figura 5.2	Celda de pervaporación empleada.	70
Figura 5.3	Arreglo experimental para la pervaporación.	71
Figura 5.4	Condiciones generales de operación para el cromatógrafo.	72
Figura 5.5	Curva cromatográfica de calibración para la mezcla estireno-metanol.	73
Figura 6.0	Espectros infrarrojos de los diferentes polímeros sintetizados.	76
Figura 6.1	Análisis infrarrojo del soporte de polipropileno, comparado con el espectro de PP de la base de datos del equipo IR que se usó.	78
Figura 6.2	Termogramas obtenidos del equipo DSC en que se observa la Tg en los diferentes polímeros sintetizados.	82
Figura 6.3	Gráficos de dispersión del peso molecular en los diferentes polímeros sintetizados.	85
Figura 6.4	Defectos en la membrana con soporte que causan su fractura.	88
Figura 6.5	Diferentes formas de entrecruzamiento.	92
Figura 6.6	Posibles unidades repetitivas de los terpolímeros tipo M1 (a) y M2 (b).	93

INDICE DE TABLAS.

Número	Descripción	Página
Tabla 1.1	Algunas Plantas de pervaporación hasta 1987.	6
Tabla 1.2	Algunas Plantas de Permeación de vapor hasta el 2002.	6
Tabla 1.3	Diferentes tipos de tecnologías con membrana polimérica y su campo de aplicación.	10
Tabla 1.4	Ventas de membranas y módulos (mdd).	11
Tabla 1.5	Destilación Vs. Pervaporación en cascada.	11
Tabla 1.6	Destilación y absorción vs. proceso híbrido.	11
Tabla 2.0	Selectividad de membranas Amorfas y cristalinas.	38
Tabla 3.0	Tipos de sistemas físicos que se pueden encontrar en la síntesis de polímeros.	45
Tabla 3.1	Secuencia de reacciones en la polimerización por radicales libres.	46
Tabla 3.2	Tipos de copolímeros según sus coeficientes de reacción.	46
Tabla 3.3	Cálculo del parámetro de solubilidad del PMMA a partir de método de contribución de grupos.	53
Tabla 4.0	Clasificación de los terpolímeros a sintetizar.	57
Tabla 5.0	LISTA DE MATERIAS PRIMAS UTILIZADAS.	59-60
Tabla 5.1	Propiedades químicas y físicas de los monómeros	62
Tabla 5.2	Formulación de la emulsión para la síntesis de los terpolímeros (EN PARTES ACTIVAS).	64
Tabla 5.3	Formulación de la emulsión para la síntesis de los terpolímeros (EN GRAMOS EXPERIMENTALES).	65
Tabla 5.4a	Corrida de estándares (CORRIDA 01).	73
Tabla 5.4b	Corrida de estándares (CORRIDA 02).	73
Tabla 5.5	Datos para la curva de calibración.	73
Tabla 6.0	Tg experimental de cada terpolímero.	80
Tabla 6.1	Mediciones de peso molecular obtenidas de un equipo GPC.	84
Tabla 6.2	Resultados experimentales de permeación con una mezcla de alimentación al 25%v de estireno de membranas con soporte mecánico.	87
Tabla 6.3	Resultados experimentales de permeación con una mezcla de alimentación estireno-metanol con membranas sin soporte mecánico	90
Tabla 6.3a	Efecto de las propiedades del terpolímero sobre selectividad y el flux	95
Tabla 6.3b	Predicción cualitativa del flux y la selectividad para el ensayo con una alimentación al 3% de estireno	95
Tabla 7.0	Comparación del comportamiento global del terpolímero y el neopreno con otras membranas para pervaporación.	99

INDICE DE ECUACIONES.

Número	Descripción	Página
Ecuación 1	Balance molar de energía en la pervaporación.	2
Ecuación 2	Etapa de evaporación en la selectividad.	30
Ecuación 3	Etapa de permeación en la selectividad.	30
Ecuación 4	Selectividad total.	31
Ecuación 5	Grado de polimerización promedio.	50
Ecuación 6	Energía libre se mezclado polímero-soluto sin el parámetro de interacción de Flory-Huggins.	51
Ecuación 7	Energía libre se mezclado polímero-soluto con el parámetro de interacción de Flory-Huggins.	52
Ecuación 8	Ecuación semi-empírica de Bristow para el parámetro de interacción de Flory-Huggins.	52
Ecuación 9	Cálculo del parámetro de solubilidad en una mezcla de solventes.	53
Ecuación 10	Ecuación de Fox.	79

INTRODUCCIÓN.

El problema de la separación de mezclas tiene larga tradición en la industria química y su meta principal es la purificación de uno o más componentes que son de nuestro interés. El grado necesario de dicha purificación depende, en gran medida, del uso final al que esta destinado la sustancia, por ejemplo: en la industria petroquímica basta con tener mezclas de hidrocarburos ligeros, principalmente pentanos y octanos, para permitir su buen aprovechamiento como gasolinas; sin embargo, la producción de metanol requiere de purezas hasta del 99.99 % o más, pues tiene aplicaciones de gran especialidad ya sea en la síntesis de otros reactivos o en la industria médica.

En el campo de la pervaporación la separación de mezclas orgánico/orgánico es una de las de mayor demanda en la industria pero poca investigación se puede encontrar con polímeros o copolímeros elastómeros y/o amorfos a excepción de los trabajos de Brun et al. (1985) con copolímeros NBR y SBR, Kujawski et al. (2003) con zeolita recubierta de PDMS. Así que no hay muchas mezclas orgánicas que se estén investigando y se puede decir que no se encuentra publicado artículo alguno respecto a la mezcla estireno-metanol. De ahí que se plantea como un campo de investigación atractivo cuando se considera que el metanol es uno de los compuesto con la polaridad más cercana al agua, por lo que los resultados obtenidos con aquel pueden servir de referencia para la mezcla agua-estireno, la cual puede tener relevancia en los próximos años, tal y como se discute al final del capítulo uno de este trabajo.

Según lo anterior, el objetivo de esta investigación es la de sintetizar un material polimérico adecuado para la separación selectiva del estireno en una mezcla metanol-estireno mediante el uso de la técnica de pervaporación al vacío.

Por otro lado, se debe considerar este trabajo como una contribución para la divulgación de esta tecnología. Pues no puede ser considerado como innovador ya que el Dr. Aguilar et al. (1998) y su asistente Wilberth Herrera K

Introducción.

del Centro de Investigación Científica de Yucatán ya ha hecho contribuciones a este campo de estudio y más recientemente en la UNAM se registra un estudio de pervaporación que fue realizado por Sánchez (2000).

Finalmente, el contenido de la tesis se ha organizado en siete capítulos; en el primero se podrán encontrar definiciones básicas acerca de la preevaporación, el desarrollo histórico que ha tenido, los distintos tipos de membranas y las diversas tecnologías a base de membranas que existen en el mercado de la separación de mezclas.

En el capítulo dos se discute el mecanismo de transporte de masa involucrado: solución-difusión, se define la selectividad o factor de separación que es uno los conceptos más importantes para la caracterizar el desempeño de un material en pervaporación y al final se hablará de la elección de un material adecuado para esta técnica de separación.

Para el capítulo tres se aborda la técnica de polimerización en emulsión, la cual se emplea para llevar acabo la síntesis de los terpolímeros que se usan en el experimento, además se comenta el concepto de parámetro de solubilidad y del uso del método de contribución de grupos para su cálculo.

Es hasta el capítulo cuatro cuando se detallan el alcance del proyecto, describiendo la estrategia experimental que se sigue en la síntesis de los terpolímeros y se plantean los objetivos específicos así como la hipótesis; quedando, de esta forma, delimitado el problema a resolver.

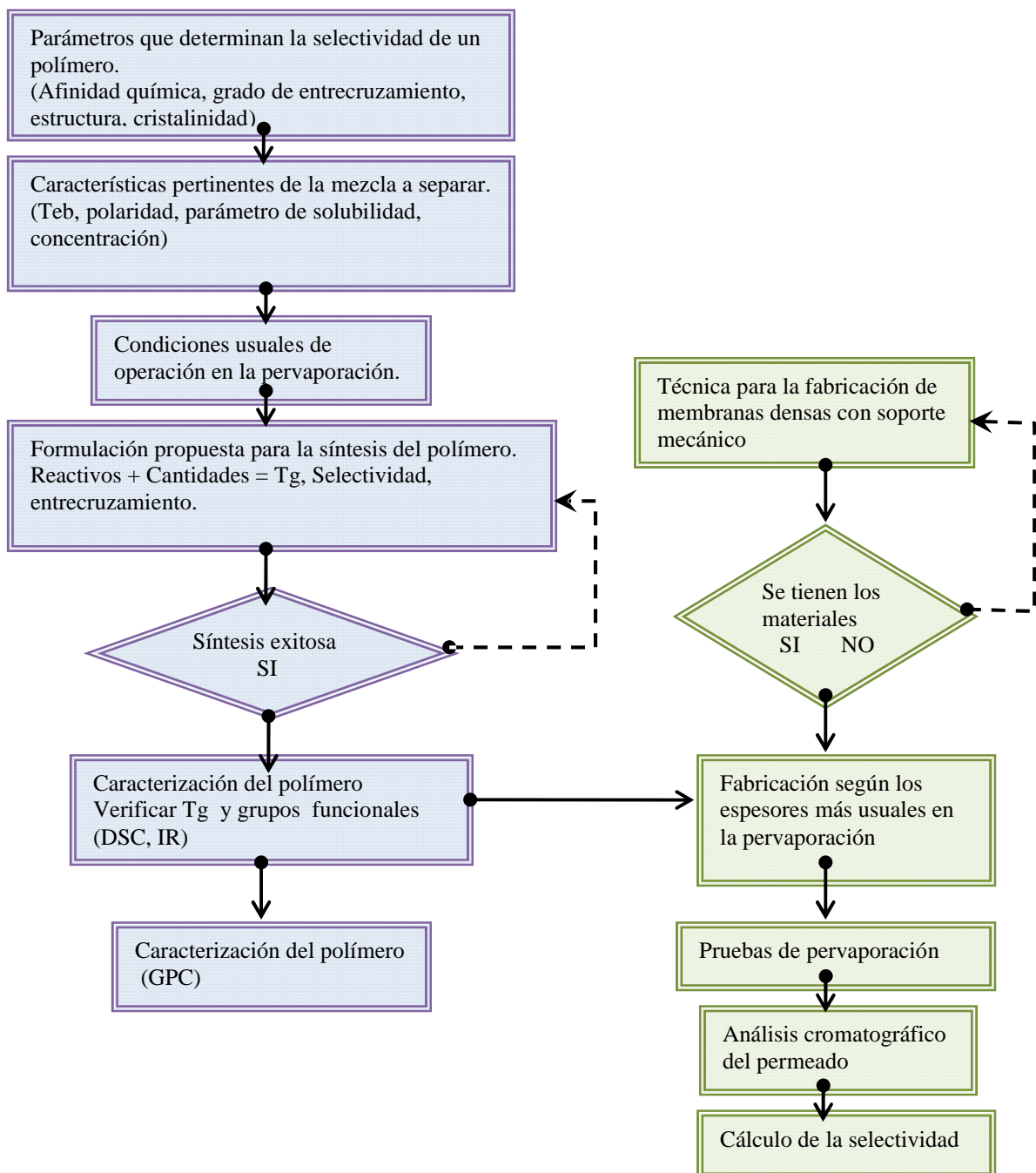
Será hasta el capítulo cinco cuando se describe la formulación considerada para preparar el sistema reaccionante, la fabricación de las membranas así como las características del módulo experimental de pervaporación, además se habla de los resultados obtenidos de las técnicas de caracterización de polímeros que se emplean: IR, DSC, GPC y de los resultados de la cromatografía de gases que se usa para el análisis químico del permeado que resulta del proceso de pervaporación.

Por ultimo, las conclusiones finales se encuentran en el capítulo siete, las cuales hablan acerca de los terpolímeros sintetizados, de las pruebas de pervaporación, fenomenología del proceso y se hace una recomendación final para realizar alguna aplicación futura en la facultad de química.

PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA.

El problema a resolver en esta investigación es la de sintetizar un material polimérico entrecruzado mediante la técnica de polimerización en emulsión que sea adecuado para la separación selectiva del estireno a partir de una mezcla metanol-estireno mediante el uso de la técnica de pervaporación al vacío.

Para ello se plantea el siguiente diagrama de flujo:



Capítulo**1****LA PERVAPORACIÓN.****RESUMEN.**

En este capítulo se puede encontrar definiciones básicas acerca de la pervaporación pero también se menciona el desarrollo histórico que ha tenido dicha tecnología que va desde principios del siglo XX hasta nuestros días, así como los principales tipos de módulos con los que se trabaja en la industria.

Ha sido necesario una sección dedicada a describir los tipos de tecnologías con base en las membranas que existen en el mercado de la separación de mezclas pero a un nivel poco profundo, pues hay una basta cantidad de información que es imposible incluirla, en cambio se ha profundizado más en los diferentes tipos de pervaporación y en la permeación de vapor.

Al final del capítulo se describen los distintos tipos de membranas, en cuanto a su estructura y su naturaleza: orgánica o inorgánica. Pero es hasta el capítulo dos que se puede encontrar una explicación acerca de una clasificación que se relaciona con la mezcla de sustancias a separar en el campo de la pervaporación, así como una descripción del proceso de difusión que ocurre en ellas.

CONCEPTO DE PERVAPORACIÓN.

En un proceso de separación por membrana una corriente de alimentación de dos o más componentes es parcialmente separada por una barrera semipermeable (membrana selectiva) a través de la cual una o varias especies se mueven más rápido que otra(s). El proceso general de separación

se muestra en la Figura 1.1 de la pag. 3, ahí podemos apreciar con más detalle los elementos involucrados en el mismo: se tiene que la mezcla de alimentación es separada en dos partes: A) fase líquida, esta no pasa a través de la membrana y por tanto es rechazada de ella, se le da el nombre de solución retenida o simplemente “retenido” y B) La fase vapor, es una parte de la alimentación que logra atravesar la membrana y que está constituida por los componentes a los cuales es permeable la membrana, se le conoce como corriente permeada o “permeado” el cual puede ser condensado para obtenerlo en fase líquida.

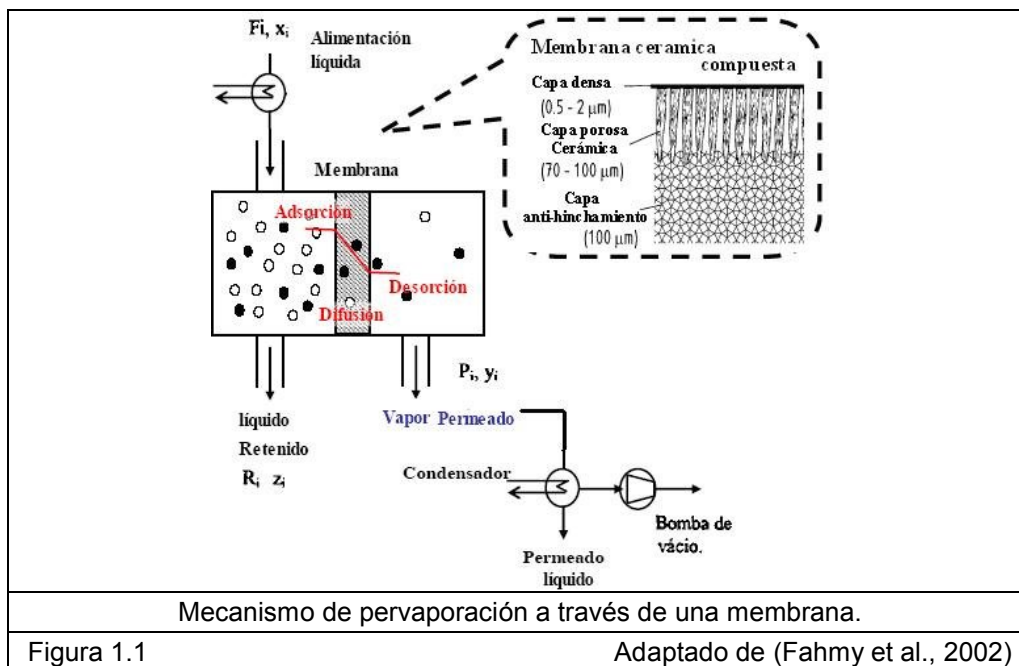
La barrera selectiva suele ser, en la actualidad, un película no-porosa (o “densa”) de un polímero sintético soportado en un material cerámico microporoso y/o un capa de polímero de alto grado de entrecruzamiento que evita un hinchamiento excesivo de la membrana (ver recuadro de la Figura 1.1). Por otro lado, el balance molar de energía en este sistema se plantea en la ecuación (1) sin contar la entalpía de mezclado y los efectos no-ideales en la mezcla líquida de alimentación (Seader, 1998).

$$\begin{aligned}
 & (m_{A_F} C_{P_A} + m_{B_F} C_{P_B})(T_F - T_0) \\
 & = [(m_{A_F} - m_{A_P}) C_{P_A} + (m_{B_F} - m_{B_P}) C_{P_B}](T_R - T_0) \\
 & \quad + (m_{A_P} C_{P_A} + m_{B_P} C_{P_B})(T_P - T_0) + m_{A_P} \Delta H_A^{vap} \\
 & \quad + m_{B_P} \Delta H_B^{vap} \dots\dots\dots (1)
 \end{aligned}$$

En dicha ecuación la entalpía de vaporización ΔH_A^{vap} (J/mol) del componente que permea preferencialmente (A) y el que no permea preferencialmente (B) están evaluadas a la temperatura (K) del Permeado (P), y T_0 es la temperatura de referencia, que suele ser de 293 K. Mientras “Cp” se refiere a la capacidad calorífica (J/mol K) y “m” a los moles de cada sustancia

en la mezcla de alimentación (F), finalmente T_R (K) es la temperatura de la corriente retenida. Para una mayor comprensión del balance se puede recurrir a las corrientes que se dibujan en el la Figura 1.1 de más abajo

Balances mas exactos se pueden encontrar en los trabajos de Marriott y Sorensen (2003) y Cao et al. (2002) para módulos del tipo rollo en espiral, mismos que se pueden ver en la Figura 1.2a de la pag. 6.



Dentro de la Figura 1.1 se puede apreciar un esbozo del mecanismo de transferencia de masa el cual consta esencialmente de los tres pasos que ahí se indican: solubilización del o los componentes permeables en la membrana (adsorción), luego su difusión a través de la membrana y, finalmente, la desorción de estos por el lado del Permeado.

Dado que los pasos que controlan el mecanismo son los dos primeros, a este modelo de transferencia se la conoce como el de solución-difusión. Pero este tema se verá con más detalle en el siguiente capítulo. Basta decir por el momento que la cara de la membrana en donde está la alimentación, generalmente se encuentra a presión atmosférica y en fase líquida, por lo que

se le conoce como región de “aguas arriba”; mientras que el lado del permeado tiene una presión de vacío (con ello se asegura la desorción rápida de las sustancias permeadas y un gradiente de presión alto) y resulta natural designarla como la zona de “aguas abajo” pues se encuentra a una presión más baja.

B) ESBOZO HISTÓRICO.

A principios del siglo XX se comenzaron a reportar observaciones cualitativas acerca del transporte selectivo de masa a través de membranas no-porosas. En ese entonces dicha técnica se conocía como “permeación líquida” pero después fue bautizada con el término de “pervaporación” para poner énfasis en el hecho de que el componente al que es selectiva la membrana, i.e. permeable, ha de sufrir un cambio de fase durante el proceso: de líquido a vapor. Posteriormente Binning et al. (1961) establece que la permeación líquida (pervaporación) es más rápida que la “evapopermeación” (permeación de vapor) y destaca el potencial industrial que había en la pervaporación.

Se puede notar que al considerar la primera planta de pervaporación construida en Japón, ver la Tabla 1.1 de la pag. 6, con una producción de 600 L/día de acetona que equivale a 8 m³/hr de gas de acetona bajo condiciones estándar de presión y temperatura (STP: 0 °C y 1 atm) y se compara con los 10 m³/hr que produce la planta de permeación de vapor, ver en la Tabla 1.2 de la pag. 6, parece contradecir lo dicho anteriormente, pero hay que considerar que se requieren más del doble de módulos de permeación de vapor que de pervaporación por cada m³ de permeado (Lipnizki et al., 1999).

Así, la planta de pervaporación de isopropanol reporta una producción de 6000 L/día, mientras que la permeación de vapor reporta 5 t/día que

equivalen a 6219 L/día, es decir, casi el mismo flujo que el de la planta de pervaporación (*), ¿Por qué no usar la pervaporación en vez de la permeación de vapor? La respuesta requiere de un estudio técnico-económico para cada caso en específico y de la forma en que se entrega el residuo a tratar (Van Veen, 2004).

Continuando con la historia, fue hasta los años de 1958 -1964 cuando se comienzan a registrar patentes y se hacen estudios acerca de la fenomenología del proceso; también se desentraña la naturaleza molecular del fenómeno con el grupo de investigación de Mitchaels et al. (1962).

Aptel et al. (1976) con sus experimentos demuestra que los azeótropos del etanol, tetrahidrofurano (THF) y dioxano con el agua se pueden romper con la alta selectividad que ofrecen los grupos funcionales de membranas de politetrafluoroetilen (PTFE).

Con base en estos resultados en el año de 1982-3 de inicia la operación de una planta piloto de pervaporación para etanol-agua, ubicada en Sao Pablo, Brasil, a cargo de la compañía alemana G.F.T. En mayo de 1987 la compañía francesa Le Carbone Lorraine, con licencia de G.F.T –actualmente G.F.T. forma parte de Le Carbone Lorraine- construye la primera planta a gran escala de pervaporación para la deshidratación de alcohol con una producción de 150,000 L/día y posibilidad de ampliarse a 400,000 L/día usando 200 m² de membrana polimérica de polivinilalcohol (PVA). Después en 1988/89 la compañía estadounidense MTR comercializa las primeras membranas elastoméricas para remover compuestos orgánicos diluidos en agua y le seguiría Zenon Enviromental Inc en Canadá (U.S EPA, 1998).

(*) Lo cual sugiere que el tamaño de planta económicamente viable, durante los años 1980, es de aprox. 6000 L/día

Año	Lugar	Operación	Producción (L/día)
1984	Nueva Zelanda Alemania	Deshidratación de isopropanol	100
		Etanol anhidro	6000
		Deshidratación de mezclas de alcoholes	100
1985	U.K. EE.UU. Alemania.	Deshidratación de varios solventes	5000
		Deshidratación de isopropanol y etanol	6000
		Secado de cloroformo	300
1986	U.K. EE.UU.	Deshidratación de isopropanol	6000
		Deshidratación de etanol	2500
1987	Alemania. Japón Japón Brasil	Deshidratación de mezclas de solventes	12000
		Deshidratación de acetona	600
		Deshidratación de acetona	1800
		Deshidratación de etanol	150000

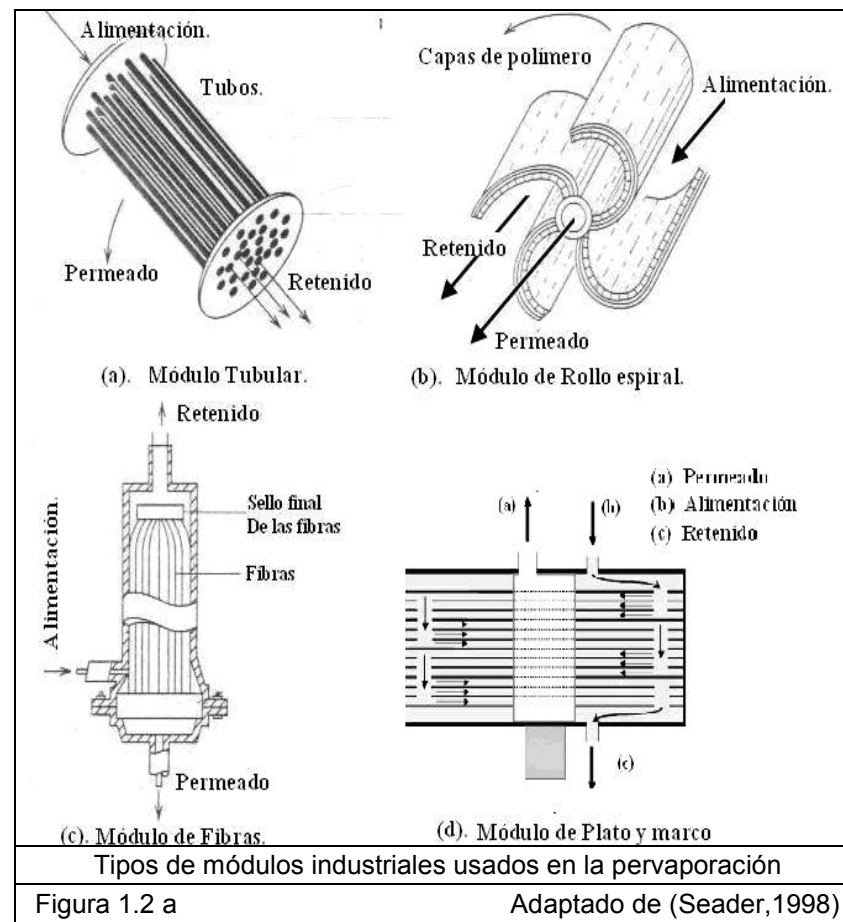
Algunas Plantas de pervaporación , hasta 1987

Tabla 1.1 Adaptado de (Huang, 1991)

Tipo de separación	Compuesto	Capacidad
Instaladas por Sterling Co. en Europa		
Secado de gas	Hidrocarburos	150 kg/h
Extrac. De VOC's del aire	Acetona	10 m ³ (STP)/h
	Cloruro de metileno	70-1700 m ³ (STP)/h
Extrac. De VOC en gases ligeros	Gas natural	700 m ³ (STP)/h
Instaladas por Sulzer Chemtech Co. en EE.UU.		
Secado de solventes	Isopropanol	5 t/día
Extrac. de VOC del aire	Metanol/metilacetona	300 m ³ /h
Purificación de mezclas	Metanol/metil borano	25 t/día

Algunas Plantas de Permeación de vapor, hasta el 2002

Tabla 1.2 Adaptado de (Jonquières et al., 2002).



Así, diferentes compañías se unen al mercado. En Canadá, ZENON Environmental Inc. con sus módulos de enrollado espiral, ver su esquema en la Figura 1.2a pag. 6, y con membranas bajo licencia de Texaco Co., en Inglaterra KALSEP que es una subsidiaria de British Petroleum, con sus módulos tubulares y materiales compuestos: soporte de acrilatos y capa activa de polisulfona. Todos ellos para la separación de VOC's (compuestos volátiles orgánicos).

Ya en 1990 Smolder pone de manifiesto el entusiasmo que se ha acumulado hasta entonces: "...año tras año la pervaporación se hace más popular como una técnica de separación que puede llegar a reemplazar muchas de las unidades de destilación....." (Huang, 1991). En efecto, muchas unidades pervaporadoras de etanol fueron instaladas (con capacidades entre los 2 - 15000 L/día) en todo Europa del este y EE.UU (Huang, 1991) pero aun no se ve cercano el día en que la visión de Smolders se cumpla, ver volumen de ventas hasta 1998 en la Tabla 1.4 en la pag. 11, pues aunque hay un constante uso de la pervaporación en varios procesos, se sabe que la capacidad instalada, hoy en día, es poca y no pasa de 120 plantas (Jonquières et al., 2002)

Por otro lado ya desde los años ochenta se reportaban investigaciones acerca de materiales inorgánicos que podían mejorar la permeabilidad (Huang, 1991; Hennepe et al., 1987) conocidos como zeolitas, obteniéndose buenos resultados de selectividad para el metanol y el propanol. Las aplicaciones resultan igual de variadas que para membranas poliméricas.

Durante este siglo se siguen desarrollando membranas compuesta pues el modelo matemático de solución-difusión ya es aceptado por la mayoría de

los investigadores (Schaetzel et al., 2004) de ahí que se ha optado por la fabricación de materiales compuestos dado que se ha acumulado una adecuada comprensión del comportamiento de estos últimos materiales:

- Membranas con soporte cerámico y una capa activa de material polimérico altamente selectivo (Yoshida y Cohen, 1999)
- Dos capas de polímeros (Jiraratananon et al., 2002).

Así, los mercados líderes en la comercialización de la pervaporación son EE.UU., Alemania y Japón, siendo Sulzer Chem Tech la que posee el 80% del mismo. Y las tecnologías que resultan ser competitivas son la permeación de vapor (Jonquière et al., 2002), pervaporación con módulos de fibras huecas y de enrollado espiral (Smitha et al., 2004), así como los sistemas híbridos:

- Pervaporación – destilación (Lipnizki et al., 1999).
- Permeación de vapor-destilación (Fahmy et al., 2001).

¿Podrá resurgir la pervaporación con el mismo entusiasmo que se dio a mediados de los años 1970(ver la sig. sección)?

C) TECNOLOGIAS DE SEPARACION CON MEMBRANAS.

El campo de la tecnología de separación mediante membranas es amplio y muy importante, la Tabla 1.3 en la pag. 10 da cuenta de la gran variedad de las mismas; de ahí que no es posible una explicación a fondo de cada una, sin embargo Seader (1998) hace un buen análisis de las mismas y se puede consultar un artículo publicado por Brüsckhe et al. (1995) en el cual se establece una comparación, en términos de costo, para la separación de la mezcla isopropanol-agua (IPA) según las diversas tecnologías a base de membranas y más recientemente Drioli et.al. (2001) presenta un resumen de

las actividades en materia de instalación de plantas y centros de investigación a lo largo de Europa e Israel.

Ahora, como se dijo en el apartado histórico de este trabajo, desde inicios del siglo XX se han estado desarrollando procesos de separación mediante membranas alcanzando en algunos casos aplicaciones a escala industrial (Drioli, 2001), ver volumen de ventas en la Tabla 1.4 en la pag. 11, tal es el caso de:

- (i) Microfiltración y ultrafiltración en corrientes acuosas, así como en la concentración y recuperación de productos de gran valor.
- (ii) Ósmosis inversa en la producción de agua desmineralizada o potable.
- (iii) Electrodialisis para la concentración o remoción de iones disueltos.
- (iv) Permeación de gas para remover o recuperar gases.
- (v) Pervaporación para la deshidratación de compuestos orgánicos diluidos con el uso de módulos en cascada (ver ejemplo industrial del isopropilalcohol en la Tabla 1.5 en pag. 11), separación de mezclas orgánico-orgánico (Jonquière et al., 2002) y especialmente en la separación de mezclas azeotrópicas (Brüschke, 1995).

Éste último caso ha demostrado ser la opción más atractiva económicamente cuando se le acopla con la destilación, proceso que se conoce como híbrido (Lipnizki et al., 1999). Además de ser de alta demanda en la industria química, representa un ahorro considerable (entre 30-40%) comparado con el uso exclusivo de la destilación azeotrópica o de la absorción (ver la Tabla 1.6 de la pag. 11). Baker (2004) presenta la evolución histórica de la pervaporación y hace algunas predicciones hasta el año 2020.

Proceso	Aplicaciones	Tamaño de poros	Materiales	Estructura	Selectividad por:	Gradiente directriz
Osmosis inversa	Purificación de agua (tratamiento terciario) Desalinización de agua	3 Å - 2 nm	Poliamidas Acetato de celulosa	asimétrica	difusión	P hidrostática (100-200 bar)
Diálisis	Hemodiálisis Separación de sulfato de níquel del ácido sulfúrico	0.1-10 µm		Microporosa simétrica	difusión	concentración
Electrodialisis	Desalinización de soluciones iónicas: Producción de sal partir agua oceánica Electrolisis para la producción de sosa	No porosa	Sulfatos con PS entrecruzado	Membrana de intercambio iónico o catiónico	Carga eléctrica y tamaño de partícula	Potencial eléctrico
Micro filtración	Separación de microorganismos: bacterias, levaduras Esterilización de drogas Purificación de antibióticos	0.1-10 µm	Nitrato de celulosa PTFE	Simétrica microporosa	Tamaño de partícula	P hidrostática (0.1-1 bar)
Ultrafiltración	Separación de macromoléculas: Clarificación de jugo de fruta Purificación de vacunas	1-10 µm	Polisulfonas Polímeros acrílicos PTFE	asimétrica o simétrica microporosa	Tamaño de partícula	P hidrostática (0.5-5 bar)
Hiperfiltración	Separación de solutos de bajo peso molecular: sal, glucosa, lactosa Concentración de leche Desalinización de agua	2 nm	Acetato de celulosa Poliamidas aromáticas	asimétrica	Solubilidad y difusividad	P hidrostática (10-60 bar)
Pervaporación	Remoción de VOC's del agua Separación de mezclas azeotrópicas Deshidratación de solventes	No porosas	Copolímeros PVA, PE cerámicos	Asimétricas y simétricas densas	Solubilidad y difusividad	Concentración P vacío (1atm)
Permeación de gas	Separación de CO ₂ y H ₂ y de hidrocarburos y aire; Celdas de combustible Recolección de metano del biogas	No porosa	polisulfonas	simétrica homogénea	Solubilidad y difusividad	Concentración P hidrostática (1-2 atm)
Membranas líquidas	Recuperación de zinc del agua Recuperación del níquel de soluciones electrolíticas	No porosa	---	asimétricas	Reactividad y difusividad	Transporte facilitado
Diferentes tipos de tecnologías con membrana polimérica y su campo de aplicación. NOTA: Una membrana es no porosa, cuando contienen volúmenes libres de 5-10 angstroms (Hwang <i>et al.</i> , 1975)						
Tabla 1.3						(Seader, 1998)

Proceso.	1998	Crecimiento Anual (%)
Micro filtración	900	8
Ultrafiltración	500	10
Osmosis inversa	400	10
Electrodialisis	110	5
Electrolisis	70	5
Separación Gas	230	15
Pervaporación	>10	5
otros	30	10
Ventas de membranas y módulos (mdd)		
Tabla 1.4 (Drioli, 2001)		

Deshidratación de isopropilalcohol hasta 99.9%w Alimentación de 30%w de alcohol ;Seis módulos de fibra hueca; Membrana PVA/PAN gama alumina		
	Destilación con etilenglicol(*)	Pervaporación (*)
Investigación	38.55	31.14
Operación	45.50	26.49
TOTAL	84.05	57.63
(*) Costos Euros/t de isopropilalcohol,; Lyondell Chemical Netherlands BV inc.		
Destilación Vs. Pervaporación en cascada		
Tabla 1.5 (Van Veen ,2004)		

Deshidratación de isopropanol con alimentación al 88%w (Jonquières et al.,2002)			
	Destilación (*)	Absorción (*)	Proceso híbrido (*)
Evaporación	17	3.3	3.9
Condensación	17	-----	----
Agua de enfriamiento	---	3.3	3.9
Bombas, etc...	2	22	4
TOTAL	36	29	12
(*) costos Marcos alemanes/100 Kg de isopropanol; Bakish Material Corporation y BMVT Co.			
Deshidratación de metanol del 99.4 hasta 99.9%v (Drioli et al.,2001)			
	Destilación (*) (+)	Absorción (*)	Proceso híbrido(*)
Vapor	120.00	80.00	12.80
Agua de enfriamiento	15.00	10.00	4.00
Electricidad	8.00	5.20	17.60
Entrenamiento	9.60	---	---
Membranas o empaque molecular	---	50.00	30.60
TOTAL	152.60	145.20	64.0
(*) costos en USD \$/100 Kg de metanol, no indica que compañía realiza el estudio. (+) azetrópica con ciclohexano			
Destilación y absorción vs. proceso híbrido			
Tabla 1.6			

Propone que para tal año el mercado petroquímico será el principal usuario y promotor de la pervaporación para la separación de mezclas tipo aromáticos/alifáticos, lo cual es comprensible si se considera que es una de las industrias de mayor capitalización y tradición en el uso de tecnologías de separación. Sin embargo resulta poco probable dicho escenario cuando se toma en cuenta lo siguiente:

- El uso de tecnologías de combustible fósil está en declive.
- Se espera una alta volatilidad de los precios del petróleo para los próximos 10 años que oscila entre 50-105 dolares/barril para el WTI (Vargas et al., 2005), lo cual hace menos posible las inversiones en el mejoramiento de las instalaciones petroquímicas.
- La industria farmacéutica es la mayor generadora de VOC's y tiene, por ende, la mayor parte de los posibles clientes (TIFAC, 2005).
- Los reglamentos ambientalistas cada vez son más estrictos en materia de aguas residuales, compuestos VOCs y gases de bajo peso molecular como CO₂ y NO_x.(Arellano et al.,2002)

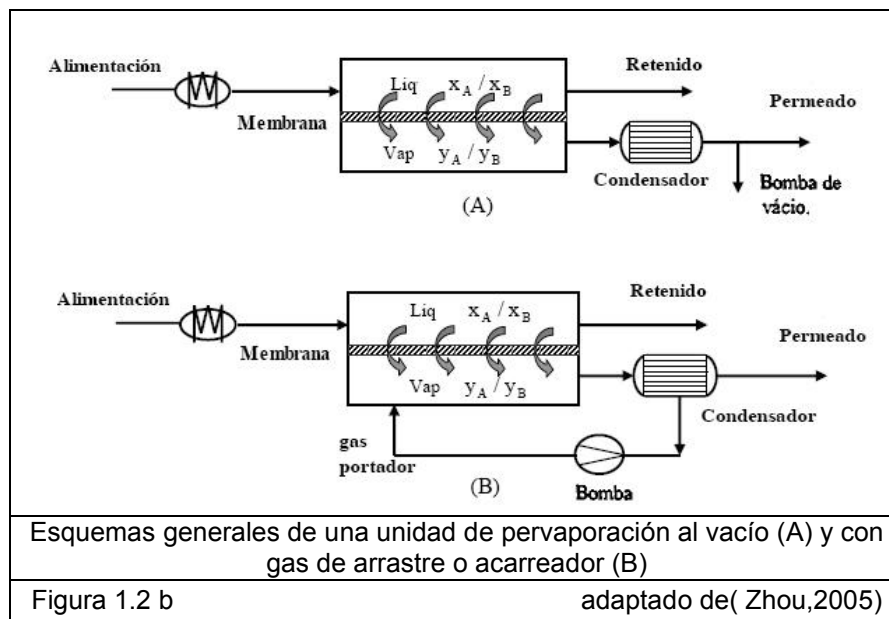
D) CARACTERÍSTICAS TECNOLÓGICAS

a. Pervaporación por acarreo y al vacío.

La Figura 1.1 y 1.2b de la pag. 3 y 13 respectivamente, describen una técnica de pervaporación, la denominada “al vacío” que consiste en aplicar una presión de vacío a la cara denominada como “aguas abajo” con la finalidad de mantener una presión de vapor tal que permita una rápida desorción del permeado, mientras que la corriente de alimentación (y el retenido, por consiguiente) permanecen a la presión barométrica o cualquier otra, según que la alimentación provenga o no de otro proceso. De esta forma se asegura el

máximo gradiente de presión y concentración, ya que en la zona aguas abajo se tendría una concentración del permeado que se acerca a cero y, por ende, se obtiene el máximo flux de masa.

Así es como la selectividad de la membrana y la diferencia de presiones son las únicas fuerzas directrices del sistema. Esta técnica es la más usada a nivel industrial y de laboratorio.



También se ha usado la técnica de “gas acarreador” para mantener una baja presión con valor constante del lado del permeado, de tal suerte que se puede usar aire a contracorriente o emplear nitrógeno como gas de arrastre (Huang, 1991).

En la Figura 1.2 b. se puede ver que con el uso de un gas acarreador se evita el uso de una bomba de vacío, sin embargo se debe implementar una etapa posterior para que se recupere el posible gas que se haya solubilizado en el permeado por efecto de la condensación. Este sistema ha mostrado deficiencia, pues la magnitud del gradiente de presión no es muy alta, además de que es más costoso el mantenimiento y la instrumentación para controlar el proceso.

b. Proceso híbrido.

Un proceso híbrido es aquel grupo de diferentes unidades operativas (diferentes por su principio bajo el que se fundamentan) que se interrelacionan para optimizar una misma tarea, logrando superar las limitaciones técnicas de al menos uno de los componentes y obtener resultados que no es posible alcanzar con las unidades por separado. (Lipnizki et al., 1999)

En el caso de la separación de mezclas el proceso híbrido está formado por una torre de destilación y una o varias unidades de pervaporación al vacío, logrando vencer las concentraciones azeotrópicas, las cuales son una limitante técnica en las torres de destilación y permitiendo el uso del proceso híbrido en todos los tipos de mezclas e intervalos de concentración (Lipnizki et al., 1999). , A pesar de que un proceso de destilación en si mismo puede romper un punto azeotrópico existen inconvenientes, bien conocidos, como son:

- Adición de un tercer solvente que tienen que ser recuperado por una segunda torre o por otro equipo(s).
- Variaciones de presión.
- Un alto número de platos en la columna.
- Complejidad del proceso y uso intensivo de energía, lo que hace costoso el proceso.

El proceso híbrido pervaporación-destilación permite mitigar estos problemas al hacer innecesario el uso de un tercer solvente y reducir el número de platos cuando se conecta la unidad pervaporadora entre un plato inferior y uno superior (Zhou, 2005), además reduce la complejidad del proceso al ser

posible usar la unidad pervaporadora antes de la destilación para romper el azeótropo, o como unidad refinadora después de la torres de destilación.

Se ha demostrado que el proceso híbrido reduce los costos de investigación y operación principalmente en las áreas de energía, entre un 30-40% - ver Tabla 1.6 en pag.11- y de tratamiento de agua residual (Ishida et al., 1985). Aunque al ir aumentando el tamaño de la planta los costos de investigación tienden a igualar a los del proceso convencional, mientras que los ahorros en gastos operativos se van incrementando. Por ejemplo, en el caso de la deshidratación de isopropanol el ahorro es de 20%, 45% y 48% al pasar de una producción 500kg/hr, 2000 kg/h y 4200 kg/h, respectivamente, operando 8000 horas al año y con un ciclo de vida de la membrana de tres años (Lipnizki et al., 1999). En general, se puede esperar un ahorro entre el 10-40% (Shanley et al., 1994; Brueschke, 1995).

c. Permeación de vapor.

Es un proceso análogo a la pervaporación pero aquí la alimentación se hace en forma de vapor saturado y no en fase líquida, lo que permite un ahorro de energía pues ya no hay que pre-calentar la mezcla como en la pervaporación; además de que el equipo puede ser alimentado con las corrientes que salen de la destilación y la polarización por concentración en las membranas es despreciable.

De ahí que las aplicaciones comerciales se dirijan hacia la recuperación de sustancias volátiles que se encuentran en una corriente de aire u otro gas. Tales como (Jonquières et al., 2002):

- Industria petroquímica. Recuperación de monómeros (etileno, propileno, cloruro de vinilo...) en los pasos de secado dentro del proceso de

polimerización, lo cual es ventajoso dada la gran toxicidad de algunos de ellos, como el cloruro de vinilo, además de que resulta un proceso muy limpio.

- Industria del gas natural. Eliminación de hidrocarburos, hasta C_3 , H_2S y CO_2
- Recuperación de gas LP del aire a P y T ambiente, evitando el uso de sistemas criogénicos, altamente costosos.

Una de las principales desventajas es la condensación que se puede presentar en la alimentación, la cual es inducida por cambios en la concentración de la corriente retenida, así como de la presión y la temperatura; además, se ha demostrado que su rendimiento es menor al de la pervaporación principalmente en el valor del flux que es varios ordenes inferior a la pervaporación (Uchityl et al., 2002). Ver flujos de tratamiento en plantas de pervaporación y permeación de vapor en la Tabla 1.1 y 1.2 en la pag. 6.

E) TIPOS DE MEMBRANAS.

Las membranas usadas en la pervaporación son del tipo sintéticas, es decir, se excluye el uso de membranas biológicas y aun así queda una variedad extremadamente alta que difiere tanto en composición como en estructura química y física.

Por otro lado, el término filtro puede ser interpretado como un tipo de membrana, pero en general están destinados a la separación de partículas de 1-10 micras o más que se encuentran en suspensión, mientras que las membranas tienden a ser usados para la separación de moléculas en mezcla homogéneas.

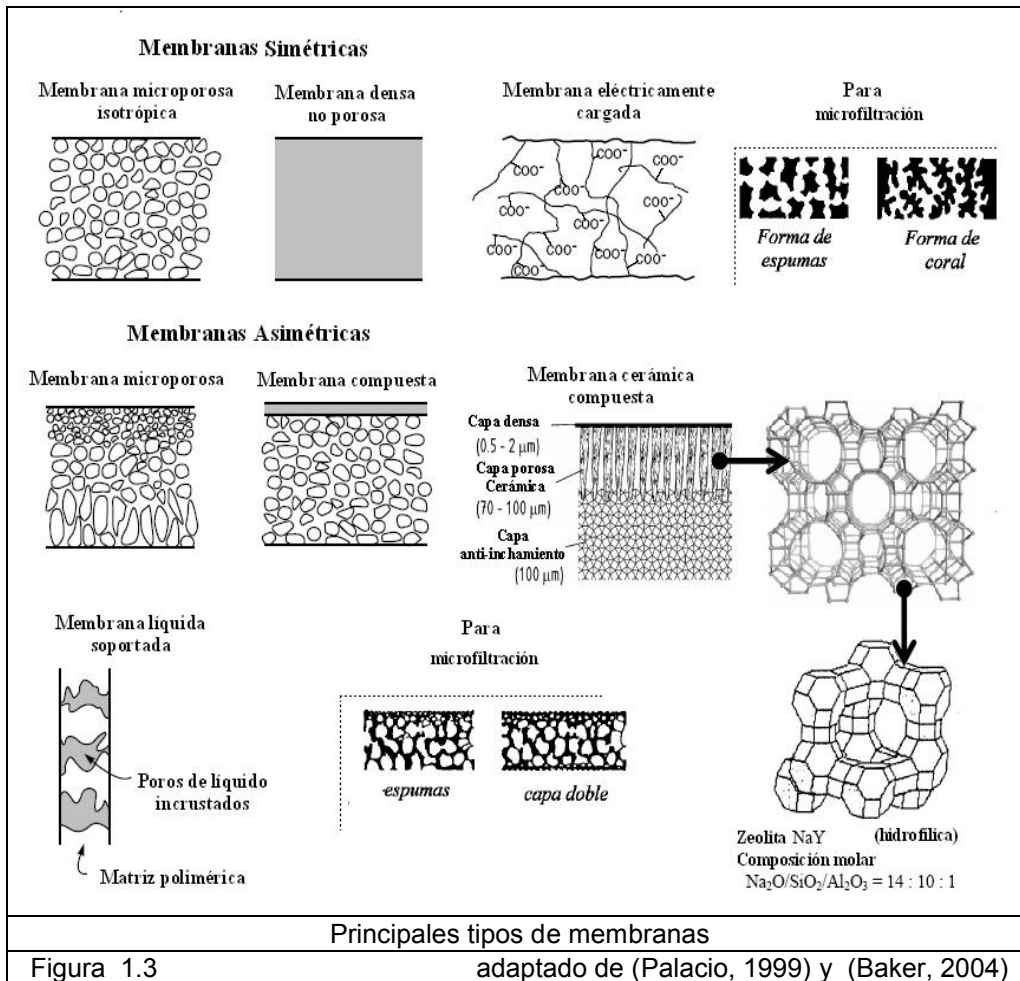
La estructura básica de los principales tipos de membranas se puede ver en la Figura 1.3 de la pag. 18 y pueden establecerse dos grandes categorías: membranas densas y porosas, ya sean de tipo simétrico o no. Por ejemplo en la microfiltración se usan las estructuras porosas y para la pervaporación y permeación de gases se tiende a utilizar membranas compuestas: una capa porosa y otra densa (Palacio, 1999).

a. Membranas por su estructura.

Se pueden clasificar en membranas simétricas y asimétricas.

i. Membranas simétricas.

- a) Microporosas: tienen una función y estructura similar a los filtros convencionales, son acanaladas, con poros interconectados y distribuidos al azar, sin embargo, el diámetro de estos puede ser de 0.01-10 micras que es lo que los distingue respecto a los filtros convencionales. Así, la separación de solutos por membranas microporosas nos permite hacer una clasificación de acuerdo al tamaño de las partículas, tal es el caso de la ultra y microfiltración, esta última ya es aplicada para la determinación de la distribución del peso molecular en los polímeros según una cierta calibración (Roa, 2003; Seader, 1998).
- b) Densas o no porosas: consisten en películas de material selectivo con poros que van de 5-10 Å (Hwang et al., 1975) a través del cual los permeados son transportados gracias a un gradiente de concentración, presión o potencial eléctrico. El transporte está determinado por la solubilidad y la difusión de los compuestos dentro de la membrana.



Su principal ventaja es que pueden separar moléculas de tamaño similar, siempre que su concentración y solubilidad difieran. Las aplicaciones son la permeación de gases, la pervaporación y la osmosis inversa, en las cuales también se puede usar una estructura anisotrópica (Seader, 1998).

- c) Eléctricamente cargadas: pueden ser densas o finamente microporosas, ya que el transporte se logra porque en las paredes hay acarreadores que mueven cargas eléctricas, es decir: iones; cuando los iones de la pared son positivos, se les llama membranas de intercambio aniónico, y cuando ocurre lo contrario son conocidas como membranas de intercambio catiónico. Aquí lo importante es la selectividad por carga eléctrica, y no por tamaño o solubilidad de la molécula, siempre que el tamaño de poro

sea el apropiado para dejar fluir los iones. La concentración de los iones es importante pues puede afectar el flujo de los mismos al momento de querer atravesar los poros, fenómeno bien conocido en las celdas electrolíticas para la producción de sosa (polarización por carga) (Pletcher, 1990)

ii. Membranas asimétricas

Este tipo de membranas son las preferidas en la industria puesto que ofrecen mayor flux de masa y obedecen la ley de Fick (debido a que el transporte del compuesto es inversamente proporcional al espesor) usualmente se usan películas lo más delgadas posible y van de 20 hasta 80 o incluso 100 micras según se encuentren soportadas o no, y según las propiedades mecánicas de la misma.

Dado que la separación está determinada exclusivamente por la capa activa, los soportes o sustratos sólo obedecen a funciones de soporte mecánico (Palacio, 1990).

b. Membranas por su naturaleza.

Se pueden clasificar en biológicas y sintéticas.

i. Biológicas

Son las que forman parte de los seres vivos, i.e. membranas celulares, y su función es delimitar los órganos funcionales o cavidades: canal alimentario, aparato respiratorio, etc. Se sabe que su comportamiento es de tipo activo, es decir, el transporte se lleva acabo por medio de acarreadores móviles altamente selectivos (Holtzman et al., 1988).

ii. Sintéticas

Se entiende por materiales sintéticos a los que son manufacturados por algún medio técnico, sus aplicaciones van desde la separación de partículas: inorgánicas y biológicas, hasta la de iones: celdas de combustible y electrodiálisis, ver las diversas aplicaciones de las membranas en la Tabla 1.3 pag. 10. Se suelen agrupar en tres subcategorías:

a) Inorgánicas: bajo este nombre se clasifica a las membranas que no son fabricadas con polímeros naturales o sintéticos sino con materiales de alta cristalinidad y que suelen poseer estabilidad térmica, mecánica y química.

i. Membranas metálicas: se obtienen por sinterizado de polvos de metales (Wf, Mo, Ni, Fe, Al, Pt, Cu, At, Au, etc...) Su principal aplicación se da en la purificación o separación de gases con alta difusividad como lo es el H₂ y en catálisis gaseosa a temperaturas elevadas (1000 °C). Este tipo de membranas se fabrican tanto en forma de lamina plana como en módulos de enrollado espiral y membranas tubulares de acero inoxidable con tamaño de poro entre 0.001 – 1 micras (Casado,2005; V. Cugini et al., 2005)

ii. Membranas de vidrio: se preparan a partir de SiO₂ y en función de los aditivos añadidos (B, S, Na, etc) se modifican las propiedades, este tipo de membranas se pueden obtener por prensado de partículas de vidrio o por separación térmica de una fase vítrea homogénea y otras dos fases, para después tratar cada una de ellas. La principal ventaja radica en la facilidad para formar fibras huecas que se aplican principalmente a la permeación de gases con bajo peso molecular (H₂, O₂, Ne, Ar) o en instrumentos de medición, e.g. pH-metro.

iii. Membranas cerámicas: se fabrican por combinación de un metal (Al, Ti, Zr) con un no metal para formar óxidos, nitruros o carburos. Las más utilizadas son las que están hechas a base de óxidos metálicos en especial los de aluminio (Al_2O_3) y zirconio (ZrO_2). Los métodos de fabricación son muy diversos: sinterizado, deshidratación de geles, anodizado sobre una capa de metal (Shah, 2001).

Pueden soportar temperaturas de hasta 800 °C valor muy superior al que pueden soportar las de tipo polimérico (300 °C) hecho que permite aumentar la solubilidad de la especie de interés gracias a temperaturas de operación mayores. Además, la limpieza es más fácil pues se pueden esterilizar con vapor de agua. A pesar de que otra de sus ventajas es el elevado módulo de tensión que les permite soportar altas presiones.

Si ya éstas propiedades resultan buenas hay que sumarle la capacidad de resistir a casi todos los disolventes orgánicos con los que usualmente se trabaja en la industria y a grandes variaciones de pH, además presentan poca afinidad por las moléculas biológicas, como proteínas, grasas y azúcares, lo que impide que se ensucien fácilmente, alargando su periodo de vida útil en comparación con la de materiales poliméricos.

b) Orgánicas o poliméricas: constituyen el tipo más ampliamente aplicado en la industria de la separación de mezclas puesto que poseen una mayor gama de aplicación y de industrias dedicadas a fabricarlas. Sus propiedades van a depender tanto de la naturaleza física como de la estructura química del

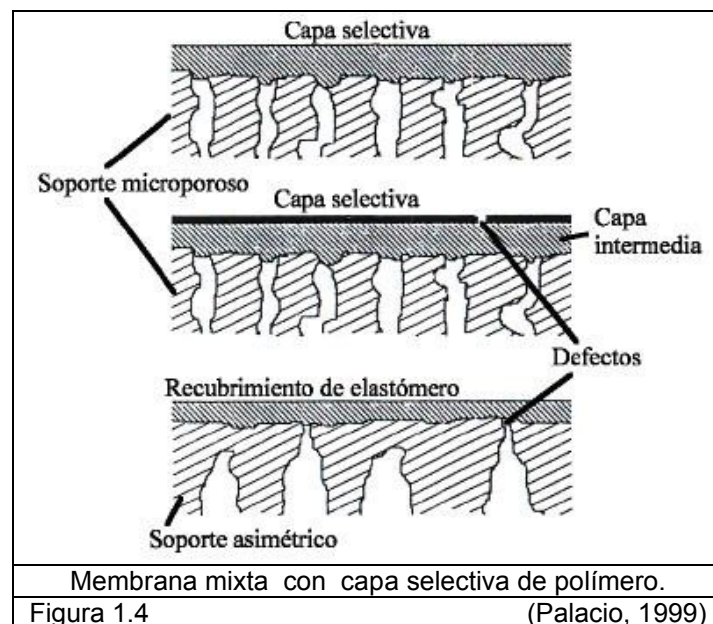
polímero, las cuales se eligen según los componentes a separar y el tipo de proceso a usar. Típicamente se pueden subdividir en dos tipos:

- i. Porosas: aquí la selectividad está determinada por la distribución el tamaño de poro, lo cual depende del método de fabricación, de ahí que las propiedades químicas sólo intervienen en la estabilidad química y mecánica, así como en la adsorción física de los compuestos de interés.
- ii. No porosas o densas: aquí las propiedades de transferencia de masa del polímero están fuertemente influenciadas por las propiedades químicas del polímero, e.j. cristalinidad, solubilidad, grado de entrecruzamiento, difusividad. De ahí que dichas propiedades han de ser apropiadas según lo que se desea permear y las condiciones de operación en el proceso.

Estas membranas pueden ser fabricadas de uno o varios polímeros superpuestos, conocidas como membranas homogéneas y compuestas, respectivamente. Las membranas compuestas constan de un material poroso con una resistencia mecánica y permeabilidad alta, mientras que la capa superior es mucho más delgada y determina las propiedades de selectividad.

- c) Mixtas: con este nombre se designan toda aquellas membranas que están fabricadas a base de materiales tanto poliméricos como inorgánicos. La ventaja de este arreglo es que permite tener, al mismo tiempo, las propiedades de resistencia química y térmica propias de los cerámicos y las características de alta selectividad de los materiales poliméricos. Adicionalmente, la alta porosidad del material inorgánico y su bajo índice de adsorción evita problemas de contaminación y saturación de los poros,

lo que contribuye a elevar el flux de masa. Las configuraciones más usadas son la que se muestra en la Figura 1.1, pag 3, y en la Figura 1.4 de más adelante. La diferencia está en el uso de una fibra (polímero) del tipo textil antes del material inorgánico, con esto se logra protegerlo de las vibraciones, por otro lado, se usa un polímero elastomérico entre el material inorgánico y la capa selectiva o densa con la finalidad de prevenir un excesivo hinchamiento de la capa fina y selectiva; en suma, se logra un buen valor del flux másico y un valor elevado de selectividad.



Si bien la clasificación de las membranas de acuerdo a su estructura y naturaleza parece un tanto tediosa, la utilidad está en que permite, por una parte, ubicar los materiales más usados en las tecnologías de separación con membranas y, por otra, se pueden apreciar las características de transporte de masa que les son inherentes, asociándolas con las propiedades estructurales y la naturaleza química, permitiendo entender la fenomenología involucrada.

**Capítulo
2****MECANISMO DE TRANSPORTE
DE MASA.****RESUMEN**

Existen diferentes modelos matemáticos que se usan para describir la fenomenología de la pervaporación pero difieren únicamente en el número y tipo de parámetros experimentales que se toman en cuenta dentro de las ecuaciones finales (Huang, 1991); sin embargo, el mecanismo de transporte de masa: solución-difusión, presenta menos controversia y está aceptado por la mayoría de los investigadores del tema (Sirkor et. al., 1992).

En el presente capítulo se explica uno de los conceptos más importantes para la caracterización del desempeño de un material en pervaporación: la selectividad o factor de separación. De la cual se definirán las partes que la integran, así como su interpretación física y su relación con la selectividad con la que usualmente se trabaja en la teoría de la destilación.

Después se discutirán las consideraciones necesarias para la elección de un material adecuado para pervaporación y los métodos usados para modificar su estructura. También en la sección de evaluación de materiales se hablará de la forma en que se dividen las diferentes mezclas cuando se les va a someter a la pervaporación y de la clasificación de las membranas de acuerdo a dichas categorías.

A) ETAPAS DEL TRANSPORTE DE MASA.

A continuación se explican las etapas principales de este mecanismo, evitando el uso de los modelos matemático involucrados pues en el presente trabajo no se hace uso de ellos para el diseño del material y, mucho menos,

para intentar realizar una predicción en el valor de la selectividad o el flux, quien esté interesado en dicho aspecto puede consultar el trabajo de Schaetzel et al.(2004), Sánchez (2000) , Cao et al.(2002), Marriott y Sorensen (2003); de tal suerte que, en este caso, estos valores son obtenidos de manera experimental dado que el objetivo no es la aplicación de un modelo matemático en específico, si no medir el desempeño de la membrana para la separación del estireno en la mezcla estireno-metanol, sin embargo, el trabajo mas completo de Sánchez (2000) es altamente recomendable para este fin.

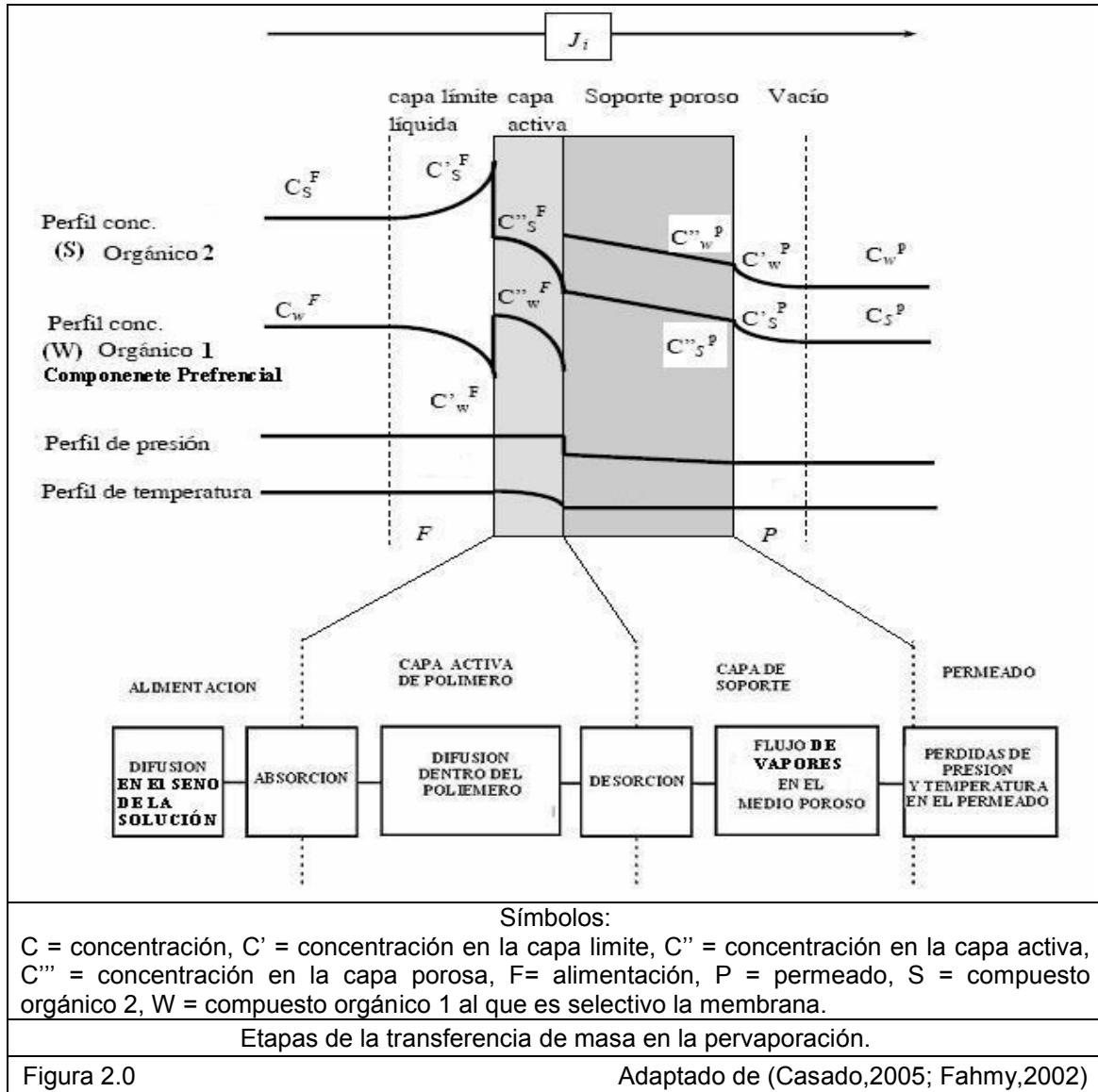
A pesar de lo anterior, es preciso conocer un poco acerca de la fenomenología involucrada ya que permite argumentar acerca de las causas que se pueden atribuir al comportamiento del material.

Al mecanismo de transporte de masa que ocurre durante la pervaporación se le conoce con de solución-difusión pues involucra los siguientes pasos: (a) transporte hacia la capa límite del líquido de alimentación, (b) absorción líquida preferencial de compuesto en la membrana, (c) difusión preferencial del líquido a través de la membrana, (d) desorción en la zona de aguas abajo del sistema, es decir, en la cara opuesta a la de alimentación, (e) transporte de los vapores a través del medio poroso y (f) transporte del permeado en la capa límite del vacío. En la Figura 2.0 de la pag. 26 se ha esquematizado el proceso así como los perfiles de concentración del componente preferencial al que es selectivo la membrana (W) y las variaciones de temperatura y presión que sufre el sistema (Jiratananon et. al., 2002).

(a) Transporte hacia la capa limite del líquido de alimentación.

Para que se lleve a cabo el transporte de masa del seno de la solución de alimentación hacia la capa límite que existe entre la membrana y la fase

líquida se debe aplicar una cierta cantidad de calor sensible con el cual se establece la energía necesaria para que el movimiento molecular provoque choques con la capa activa de la membrana y/o el soporte poroso.



(b) Absorción líquida preferencial

La absorción de las moléculas de solvente ocurre como resultado de un gradiente de actividad entre la superficie del líquido y el lado seco de la membrana; además, ocurre un hinchamiento en el lado de alta presión debido a las interacciones del solvente con el polímero. Es de esta forma que después de cierto periodo de tiempo se logra alcanzar un equilibrio cuando la actividad

en el líquido y en el polímero es igual a la actividad en el seno de la solución líquida. (Huang, 1991).

Como resultado de esta absorción preferencial del componente al que es selectivo la membrana su concentración se incrementa respecto a la que existe en el seno de la solución de alimentación, mientras que la del componente no-selectivo disminuye respecto a la que posee en el seno de la solución de alimentación, tal y como lo podemos ver en la Figura 2.0 de la pag. 26 el componente orgánico 1, al que es selectiva la membrana que ahí se dibuja, está en menor concentración que el orgánico 2 pero se ha incrementado su concentración, en la membrana, respecto a la de alimentación: $C_w^{MF} > C_w^F$

(c) Difusión preferencial del líquido.

Se ha reportado (Huang, 1991) que la difusión depende principalmente de factores físicos y químicos, como son:

- Tamaño y estructura de las moléculas del permeado.
- Interacciones mutuas entre los componentes y la membrana, i.e. efecto de acoplamiento. P. ej. en la Figura 2.0 de la pag. 26 podemos observar que el componente orgánico 2 tiene la capacidad de atravesar la membrana e incluso poseer una mayor concentración que el componente selectivo en la capa activa de la membrana, todo gracias a el efecto de acoplamiento y al de hinchamiento
- Volumen libre del polímero y su grado de hinchamiento.

La mayoría de modelos difusivos se pueden considerar como moleculares, en los cuales se interpreta la difusión en términos del movimiento del penetrante y las cadenas del polímero (Paul et al., 1965) o como del tipo "volumen libre" en donde no se considera a detalle el efecto de la estructura

molecular en el sistema penetrante-polímero pero se relaciona la difusión con el volumen libre existente en el polímero (Vrentas et al., 1977).

(d) Desorción en la zona de aguas abajo del sistema.

Ocurre en el lado de baja presión de la membrana y es lo suficientemente rápida para ser considerada como un paso no-selectivo en el proceso de pervaporación, siempre que la presión de vapor se mantenga por debajo de la presión de vapor de la mezcla líquida (Aptel y Challard, 1976).

Esto es así porque al mantener la presión lo suficientemente baja, la tasa de evaporación es mayor que la resistencia al transporte de masa en el lado de baja presión, de ahí que la capa límite (en esta zona de desorción) no sea considerada en el valor total de la resistencia al transporte de masa.

Gracias a este efecto, cuando las moléculas (a las que es selectiva la membrana) avanzan a través del espesor de la capa activa la acumulación de las mismas se va incrementando, pues la energía que requieren para su evaporación va disminuyendo conforme se acercan a la interfase capa activa-soporte poroso o zona de vacío.

Y esto es lo que hace posible que su concentración llegue a ser mayor que la del componente no-selectivo en esta zona de la membrana. En la Figura 2.0 de la pag. 26 podemos ver como la concentración del orgánico 1 supera a la del orgánico 2 en la zona aguas abajo de la membrana, es decir: $C_w^P > C_s^P$

(e) Transporte de los vapores a través del medio poroso.

Dado que el medio poroso solamente cumple la función de soporte mecánico es evidente que no hay interacciones entre el permeado y el material con el cual está formado.

Así que ésta etapa afecta por igual el transporte de masa del permeado - efectos de fricción o de turbulencia con el material poroso- y siempre ha de esperarse un caída de presión en esta sección, lo que aminora el gradiente de presión original y también se observa una disminución de la concentración del componente selectivo y no-selectivo, en la Figura 2.0 de la pag. 26 podemos ver que este fenómeno afectó de igual manera tanto al orgánico 1 como al 2 pues las pendientes de su perfil de concentración es esta zona de la membrana son iguales, además de que se aprecia la caída en el perfil de presión.

(f) Transporte del permeado en la capa límite del vacío.

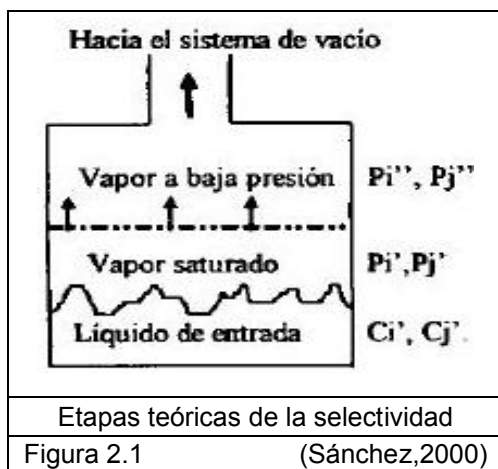
Dado que las presiones de operación de las unidades de pervaporación, ya sea a nivel laboratorio o a nivel industrial, son del orden de algunas decenas de milibares se considera que no existe una capa límite entre la cara de la membrana y el medio de flujo del permeado, ver sección anterior. Por tanto, se suele suponer que no hay resistencia al transporte de masa en este lado del sistema (Jiratananon et al., 2002).

B) CARACTERIZACION DE MEMBRANAS

El desempeño de una membrana de pervaporación en una mezcla binaria A-B está caracterizado por dos medidas experimentales:

- i) Flujo de permeación (J') dado en kg de permeado total/(h m² de membrana), ver gráficos experimentales de J' vs concentración de alimentación (C) en la Figura 2.2b de la pag.34
- ii) Razón adimensional de selectividad, factor de separación o simplemente selectividad (α), ver su definición matemática en la pag 30 y 31.

El parámetro α (selectividad) es similar a la selectividad la cual se usa en los procesos de destilación y también en el caso de la permeación de gases en donde corresponde a la razón de permeabilidades de los gases en la membrana que se investiga (Koros, 1985; Ruiz-Treviño et al., 2004) pero en el caso de la pervaporación el significado físico de este parámetro no es muy claro, pues se sabe que el transporte de los componentes en la membrana no se da de forma separada sino que existe un efecto de acoplamiento (Sirkor et al., 1982; Huang, 1991). Así, la selectividad es más significativa desde el punto de vista práctico pues conforme aumenta su valor, la selectividad de la membrana se incrementa, lo que significa que la capacidad para aumentar la contracción del componente en la zona aguas abajo del sistema también se incrementa, en palabras llanas: hay una mayor purificación de permeado.



$$\alpha_{vap} = \frac{\left(\frac{P_i'}{P_j'} \right)}{\left(\frac{C_i'}{C_j'} \right)} \dots\dots\dots(2)$$

$$\alpha_{mem} = \frac{\left(\frac{P_{i''}}{P_{j''}} \right)}{\left(\frac{C_{i''}}{C_{j''}} \right)} \dots\dots\dots(3)$$

Con la finalidad de poder comparar el comportamiento selectivo que existe en la destilación con el que ocurre en la pervaporación se ha conceptualizado a la selectividad como un parámetro que se debe asociar a dos etapas, las cuales se esquematizan en la Figura 2.1 de esta pag.: la etapa de evaporación del líquido de alimentación que constituye el parámetro de evaporación α_{vap} y la etapa de permeación de los vapores, de la etapa anterior, a través de la

membrana y que conforma el parámetro de permeación en la membrana α_{mem} ; su definición se puede ver en las ecuación (2) y (3) de más arriba.

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

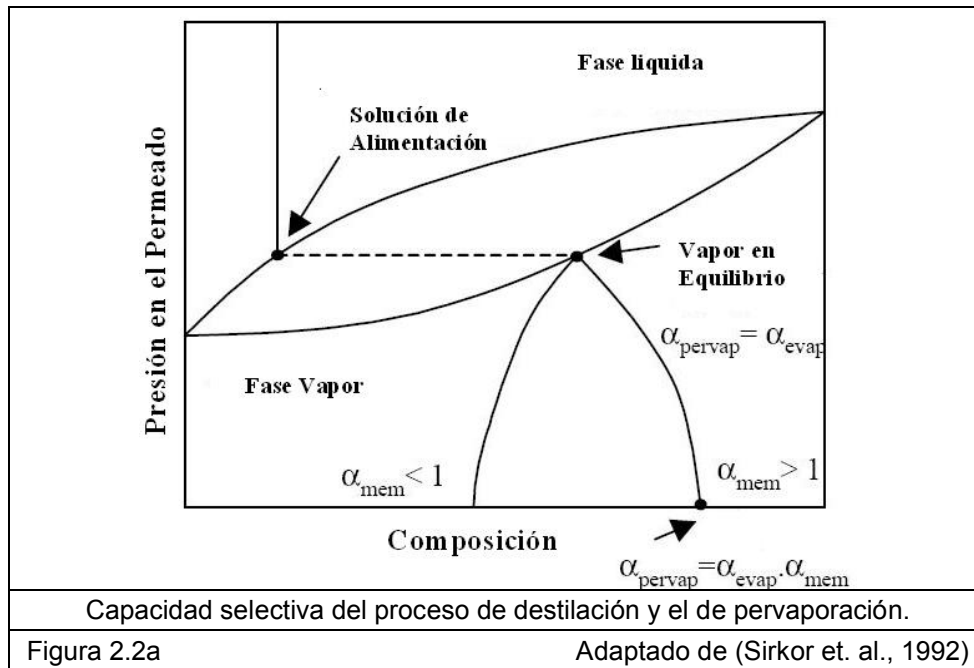
Utilizando las definiciones dadas por la ecuación (2) y (3) de la pag. 30, y considerando que en la zona de baja presión que se indica en la Figura 2.1 de la pag. 30., la presión es tan baja que la presión de vapor de cada componente es igual a su concentración, se puede escribir la ecuación para la selectividad total en la pervaporación como:

$$\alpha = \alpha_{pervap} = \alpha_{evap} \cdot \alpha_{mem} = \frac{\left(\frac{C_{P_i''}}{C_{P_j''}} \right)}{\left(\frac{C_i'}{C_j'} \right)} \dots\dots\dots (4)$$

La selectividad total puede tener valores muy grandes que van de la unidad hasta cientos o cientos de miles de unidades (Jonquières et al., 2002) lo que significa que el permeado se encuentra muy concentrado con el componente selectivo preferencial ($C_{P_i''}$ es muy alta y $C_{P_j''}$ muy baja); así que una membrana tiene una selectividad perfecta cuando el valor de α es infinito, en cambio, si la selectividad es menor a uno se dice que la membrana es no-selectiva (Kujawski et al., 2003).

La Figura 2.2a de la pag. 32 muestra el significado físico de la cada tipo de selectividad y de su relación con la selectividad total; y por lo dicho en el párrafo anterior la α_{mem} es siempre mayor que uno para el componente que permea preferencialmente en la membrana, mientras que para el no-preferencial α_{mem} es menor a uno, tal y como se ve en la Figura 2.2a.

Además se debe notar que la selectividad α_{vap} corresponde a la selectividad con la que usualmente se trabaja en destilación, por lo que el valor de α_{mem} es una medida de la perturbación del equilibrio termodinámico líquido-vapor (el cual varía con la composición de alimentación) como se muestra en la Figura 2.2a.



C) DEPENDENCIA RESPECTO A LA CONCENTRACIÓN.

Una evaluación completa del desempeño de una membrana de pervaporación requiere del conocimiento de las variaciones del flux y la selectividad respecto a la composición inicial en la alimentación.

Para tal fin se hacen pruebas con celdas de pervaporación en el laboratorio, generalmente hechas de acero; mientras que las condiciones de operación suelen ser de 1 mmHg de presión, temperaturas entre 25-70 °C, con cargas de 120 mL de solución y un circuito de recirculación, además de una membrana de aproximadamente 20 cm² y una trampa de enfriamiento que

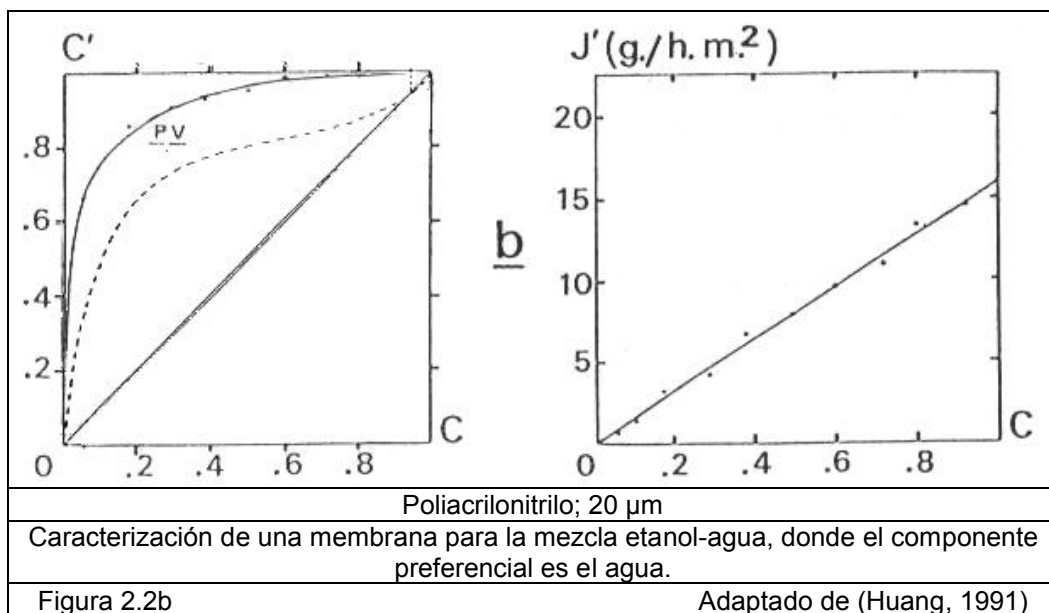
colecta el vapor permeado y lo entrega en fase líquida; después, se toman muestras para ser analizadas en un cromatógrafo de gases y obtener la composición de salida. Proceso que se repite para diferentes concentraciones de alimentación (Aguilar-Vega, 1998; Sánchez, 2000; Huang, 1991).

Con este tipo de experimento se encuentran los puntos correspondientes a las gráficas de concentración en la alimentación (C) vs. flux del componente preferencial (J'), concentración del permeado (C') vs. C y α vs. C ; se puede ver un ejemplo de las dos primeras gráficas para el caso de la separación metanol-agua con una membrana de poliacrilonitrilo en la Figura 2.2b de la pag 34.

El gráfico de C vs. C' es usualmente llamado “diagrama de caja” y es de gran importancia para determinar que tan eficiente es la separación respecto a la curva de equilibrio liquido-vapor; como se ve en la Figura 2.2b la línea continua corresponde a separación obtenida con una membrana de poliacrilonitrilo que respecto a la curva líquido-vapor en la destilación de la mezcla etanol-agua (línea punteada) representa un desempeño superior en cuanto a la selectividad hacia el metanol; en cambio la curva J' Vs C nos indica que los valores de flux aumentan al incrementarse C , aunque no siempre es así (Huang, 1991), además se pueden observar magnitudes muy pequeñas del flux de masa.

Las mediciones de la selectividad y el flux no son igualmente confiables pues el error experimental en la selectividad es muy bajo dado que las condiciones de salida del permeado son a muy baja presión y hay pocas perdidas por condensación o adsorción, lo que permite que la trampa de enfriamiento recolecte casi toda la masa de vapor, además de que el análisis cromatográfico es muy preciso. Por otro lado, los valores de flux son más

cuestionables pues el valor de coeficiente de transferencia de masa no es bien conocido, por lo general, debido al efecto del soporte metálico que sostiene la membrana en el interior de la celda, aunado a la geometría de la misma que afecta los patrones de flujo y hay que sumarle el efecto de la velocidad de alimentación y la misma naturaleza anisótropa que posee la membranas, de ahí que se requiera todo un estudio experimental profundo y cuidadoso para estimar dicho coeficiente según el tipo de modulo en donde se vaya a realizar la separación a escala industrial (Oliveira et al., 2001; Crowder et al., 1997; Wijmans et al., 1996).



Blackadder et al. (1972) ha reportado que la pervaporación de p-xileno con membranas de polietileno (PE) con 75 micras de espesor y 30 °C, arroja una variación del flux entre 26-61 g/hr m² con diferentes soportes usados, de esta forma, la estructura del soporte ofrece una influencia sobre los valores experimentales de la permeación.

Además, el área de flujo es también incierta pues no se sabe la trayectoria del permeado cuando atraviesa la membrana dado que sufre deformaciones al momento de hincharse y el propio soporte metálico de la

celda tiene una estructura que obstruye zonas de la membrana. Por tanto, los valores obtenidos de celdas de laboratorio solamente pueden ser considerados como datos comparativos y no para estimaciones a gran escala.

También el efecto de la temperatura es importante, pues al aumentar la temperatura se favorece la permeación, pero se puede afectar negativamente la selectividad (Huang; 1991; Cao et al., 1999; Wang et al., 2005).

D) EVALUACION DE MATERIALES POLIMERICOS PARA PERVAPORACION.

Para separar una mezcla líquida se le debe clasificar primero dentro de dos categorías de mezclas encontradas en el campo de la pervaporación: agua/orgánicos y orgánico/orgánico. Dependiendo de la composición, existen tres diferentes tipos: 1) deshidratación de líquidos orgánicos, cuando el agua está en menor proporción, 2) remoción de orgánicos del agua, cuando el componente orgánico está en proporción muy pequeña y 3) separación de dos componentes orgánicos, aquí puede haber una amplia variedad de concentraciones pero se subdividen en varios casos según la naturaleza química de los componentes (Smitha et al.; 2004):

- (i) polar/no-polar: metanol/tolueno.
- (ii) aromático/alifático: benceno/i-octano.
- (iii) aromático/alicíclico: benceno/ciclohexano.
- (iv) isómeros: o-xileno/p-xileno.

En la deshidratación de líquidos orgánicos las membranas hidrofílicas representan el material más conveniente, pues la gran polaridad del agua hace que las membranas presenten buena selectividad. Para remover sustancias

orgánicas del agua los elastómeros resultan ser los más convenientes, pues además de presentar una buena selectividad, el valor del flux es relativamente alto.

Una de las separaciones más importantes es la de mezclas de dos compuestos orgánicos, pues la elección del polímero resulta menos clara, aunque parecen funcionar tanto polímeros hidrofóbicos como hidrofílicos y elastómeros para mezclas cuyos componentes son polares.

Para mezclas agua-orgánico: a) si se va a separar agua, se usa una membrana hidrofílica, p.ej. polivinil alcohol (PVA) en la deshidratación de etanol (Sirkor et al., 1992) y si son cantidades pequeñas de orgánicos en agua se debe usar un elastómero, p.ej. isopreno-co-estireno (Kujawski et al.,2003) y b) si se va a separar un orgánico de otro orgánico se opta por membranas elastoméricas, p.ej. polipropileno (PP) en la separación de la mezcla benceno/ciclohexano (Smitha et al.,2004).

En general para las mezclas orgánico-orgánico más usuales en la industria se pueden encontrar las siguientes recomendaciones generales:

(i) Polar/no-polar: usar polímeros con grupos funcionales polares o apolares según el componente que se quiera permear; parecen funcionar bien pues sería análogo al caso agua-orgánico, es decir: la afinidad entre los grupos funcionales del componente y el polímero son determinantes.

(ii) Polar-polar y apolar-apolar: en ambos casos la selectividad no dependerá tanto de las fuerzas polares de la membrana, más bien se relaciona con el tamaño de la molécula y la estructura química, así que el tamaño de los grupos funcionales en el polímero es un factor importante.

Finalmente, cuando se comparan todas las propiedades de los polímeros de que se dispone se pueden agrupar en dos categorías:

- polímero con gran selectividad pero bajo flux (p.ej. PAN con el agua)
- polímero con baja selectividad y gran flux (p.ej. PVA con el agua)

Los materiales de alta selectividad son los preferidos ya que es más fácil incrementar su flux por medio de la modificación en la morfología de la membrana o la introducción de otra capa de compuesto, es decir, se tiene la opción de fabricar membranas compuestas.

E) SELECCIÓN DE UN POLÍMERO ADECUADO.

Existen dos clases principales de polímeros que se usan en la manufactura de las membranas: elastómeros y semi-cristalinos. Su diferente comportamiento lo podemos ver en la Tabla 2.0 de la pag. 38 en donde se indica la selectividad total α de diferentes membranas para distintos permeados y en general los polímeros cristalinos (C) tales como el PVA-IX entrecruzado y polietilentereftalato (PET) son de baja selectividad ya que los compuestos que se permean son casi todos apolares, mientras que los polímeros amorfos presentan una alta selectividad a estos mismos compuestos, excepto para el etanol que es un compuesto polar y más afín al PVA, nótese que el PVA es un material altamente selectivo al agua pues proporciona un flux de 13000 g/m² día es por ello que resulta ideal en la deshidratación de compuestos orgánicos.

- Polímeros semi-cristalinos: dentro de este grupo existen tres variedades: cristalinos, semi-cristalinos y amorfos según su comportamiento mecánico.

- En general una alta cristalinidad dificulta la solubilidad del solvente en el polímero, además de que hace muy difícil el proceso de inversión de fase para la preparación de la membrana.
- Adicionalmente, las regiones cristalinas actúan como entrecruzamientos físicos que evitan el hinchamiento del polímero, por lo que la permeabilidad es menor al compararse con las de tipo amorfo.

Por otro lado, cuando la mezcla líquida entra en contacto con la membrana por el lado de la alimentación, las propiedades amorfas son las que favorecen la difusión inicial del permeado.

Componente(+)	Membrana(*)			
	LDPE : (A)	PDMS-IX: (A)	PET: (C)	PVA-IX: (C)
Espesor (µm)	25	100	15	55
Flux (g/m ² xdía)	16	650	23	13000 de agua
Benceno	3800	11000	---	0.9
Tolueno	14000	10000	0.01	0.2
Estireno	7300	13000	---	0.02
Etanol	0.6	7	0.0006	0.4
n-butil acetato	1000	2300	0.1	0.3
n-hexano	9000	1300	0.4	0.07
(*) material: (Amorfo o Cristalino); (+)la alimentación es en proporciones traza (10 ⁻⁵ a 10 ⁻² g/L)				
Selectividad total de membranas Amorfas y semi- cristalinas				
Tabla 2.0 adaptado de (Eustache et al.,1981)				

Es pertinente decir que en la realidad no existe un polímero 100% cristalino y lo más común es tener un polímero semi-cristalino. Obviamente la cristalinidad de un polímero depende de su estructura y ésta, a su vez, se relaciona íntimamente con los grupos funcionales de los que se componen la unidad repetitiva de sus cadenas.

Cuando el polímero consiste en grupos funcionales lineales y saturados es, en principio, cristalino (p. ej. PE, PTFE, Nylon-6-6). En polímeros del tipo -CH₂-CHR- el tamaño y la posición del grupo R es muy importante, pues cuando

corresponde a grupos como: CH_3 , Cl y C_6H_5 , que equivalen al PP, PVC y Poliestireno (PS), respectivamente, no permiten sistemas cristalinos a menos que se tenga una conformación isotáctica o sindiotáctica como es el caso del PMMA; aunque cuando los grupos R son pequeños, p. ej. OH - en el PVA, la conformación atáctica suele presentar una alta cristalinidad.

- Polímeros elastómeros: se dice que un polímero es un elastómero cuando al sufrir una deformación, debido a la aplicación de un esfuerzo, regresa rápidamente a sus dimensiones y estructura iniciales cuando cesa dicho esfuerzo.

Otra característica importante de un elastómero es que su temperatura de transición vítrea siempre está por debajo de la temperatura ambiente, por lo que es necesario entrecruzarlos (vulcanizarlos) para obtener propiedades mecánicamente aceptables. Se puede decir que un elastómero es una molécula con cadenas flexibles lo que indica que los enlaces del tipo C-C, Si-O o C-O son los que predominan en la cadena.

Además, la cadena principal del elastómero no contiene grupos laterales de gran tamaño pues esto impide su flexibilidad, pero tampoco deben ser demasiado pequeños pues tenderá a ser muy cristalino, es decir: existe un tamaño óptimo para dar movilidad al elastómero.

Otro aspecto a tomar en consideración son las fuerzas intermoleculares, las cuales no deben ser muy grandes en la parte flexible de la molécula, i.e. los puentes de hidrogeno y las interacciones dipolo-dipolo no son permitidas, lo que significa que la mayoría de los elastómeros son hidrofóbicos. Debido a la ausencia de grupos polares los elastómeros tienden a absorber los líquidos orgánicos y la flexibilidad en sus cadenas

proporcionan una alta permeabilidad. Por estas razones se prefiere a los elastómeros para remover componentes orgánicos cuando están en cantidades que van de una decena a unos cientos de ppm en el agua.

Poca investigación se ha realizado para este tipo de polímeros, sin embargo Brun et al. (1985) ya ha reportado datos experimentales para los copolímeros NBR y SBR.

Recientemente Kujawski et al. (2003) ha estudiado polímeros de estireno e isopreno al 30%w de siloxano en los que encuentra selectividades hacia el acetato de metilo (AM) y al metil-terbutil-eter (MTBE) de 300 y 3200 unidades, mientras que el flux es de 12 y 36 kg μm^2 h, respectivamente, valores que resultan más altos respecto a los de una membrana comercial de la compañía alemana GFT (PERVAP-1070) que es un sistema formado por una zeolita recubierta de polidimetilsiloxano (PDMS) (selectividad de 310 y 280, flux de 1.3 y 2 kg μm^2 h, para el AM y el MTBE, respectivamente).

A pesar de todo lo anterior se suele seleccionar el polímero en base a sus propiedades hidrofílicas ya que generalmente son las interacciones polares las que principalmente caracterizan la solubilidad de las cadenas.

De ahí que se hagan la siguiente clasificación:

- Polímeros hidrofílicos: muestran gran afinidad por el agua, la cual se origina por los grupos funcionales que causan interacciones dipolo-dipolo o puente de hidrógeno, un ejemplo lo son las membranas de PVA, poliacidoacrilico (PAA). Cuando no están entrecruzados muestran un grado elevado de hinchamiento por lo que la selectividad tiende a ser baja, pero la difusividad es muy alta. Sin

embargo, cierto grado de entrecruzamiento puede solucionar este último inconveniente (Huang et al., 1991)

- Polímeros hidrofóbicos: aquí los grupos funcionales no son afines al agua, p.ej. PE, PP y politetrafluoetilen (PTFE). Muestran baja selectividad en mezclas agua-orgánicos y orgánico-orgánico, puesto que no hay fuertes interacciones con las moléculas del permeado, como en el caso de los polímeros hidrofílicos, es por ello que la separación se lleva a cabo sólo en la parte amorfa y posteriormente las zonas cristalinas se encargan de seleccionar al permeado según el tamaño de la molécula y su estructura. Una de las principales ventajas de estos polímeros es su resistencia térmica y mecánica.

En conclusión, el polímero a usar en la membrana puede ser seleccionado en base a las propiedades cristalinas o elastoméricas, correspondiendo una menor permeabilidad cuando la cristalinidad es alta; pero lo que más interesa son sus propiedades de separación respecto a cierta mezcla problema, así que la primera cuestión es determinar qué tipo de mezcla se va a tratar y cuál de sus componentes se quiere permear de manera preferente, para ello se puede seguir lo dicho sobre los polímeros hidrofóbicos e hidrofílicos o seguir la guía que nos da Smitha et al. (2004) para la separación de mezclas orgánico/orgánico o según lo dicho por Shah (2001) y Sirkor et al. (1992) para mezclas acuosas; por último, para una visión más general se puede consultar a Drioli (2001).

F) MODIFICACIÓN DE LA MORFOLOGÍA EN LA MEMBRANA.

Existen dos estrategias principales para alcanzar un mejor valor en el flux:

- (i) Aumentar el volumen libre del polímero mediante la introducción grupos más voluminosos en la cadena del polímero (Shimidzu y Yoshikawa ,1983).
- (ii) Elaborar un material compuesto, es decir con una estructura de capas: para este fin podemos encontrar diversas configuraciones, ver los esquemas de las Figuras 1.1 ,1.3, 1.4 en las pags. 6, 10 y 11.

Por otro lado, hay tres modificaciones que se pueden hacer para mejorara la selectividad: entrecruzamiento, ramificación del polímero y copolimerización:

- Entrecruzamiento: ayuda a hacer insoluble a la membrana en la mezcla de alimentación, además de que permite disminuir el grado de hinchamiento y de esta forma favorecer la selectividad sobre el flux. Este fenómeno puede ocurrir ya sea por reacción química o por entrecruzamiento físico de las cadenas o entrelazado físico con las regiones cristalinas.
- Ramificación: esta modificación permite que cadenas de oligómero puedan ser colgadas de la cadena principal del polímero, lo cual puede ocurrir por vía química o por irradiación (Lee, 1961:Aptel et al.,1972).

En el primer caso la cadena principal debe contener grupos funcionales capaces de reaccionar con moléculas de monómero, sin embargo, como en el caso del entrecruzamiento, el procesamiento de

la membrana por el método de inversión de fase se hace muy difícil, así que deben ser fabricadas por el método de extrusión y/o calandrado.

Yoshida et al. (1999) ha hecho pruebas con el acetato de vinilo y Xu et al. (2003) ha hecho pruebas con el polipropileno, reportando que a mayor grado de polímero colgante se incrementa la selectividad.

- Copolimerización: la principal ventaja de esta técnica es que se pueden combinar las propiedades elastoméricas y de polaridad de los diferentes polímeros, las que ya se describieron en la sección E de este capítulo, y se pueden fabricar membranas mecánicamente más estables. Un importante parámetro de estos materiales es el grado de cristalinidad pues en copolímeros que reacciona al azar es muy posible que presenten una estructura amorfa (Ebewele, 2000).
La Copolimerización en bloque también es aplicada, para ello se puede consultar el trabajo de Jonquieres et al. (2002)

**Capítulo
3****QUÍMICA DE LOS POLÍMEROS.****RESUMEN**

En este capítulo se discutirá de manera general el proceso de la polimerización en emulsión mencionando las etapas cinéticas que implica, según el modelo de Smith-Ewart (Ebewele, 2000). También se explica el concepto de coeficientes de reacción que son los parámetros más importantes para la determinación del tipo de copolímeros que se pueden formar.

Después se comentará la teoría de la solubilidad de polímeros que postularon de manera independiente Huggins y Flory (1953) cuya principal aplicación es el parámetro de solubilidad para los polímeros, aspecto importante a la hora de elegir un material adecuado para una separación dada en el campo de la pervaporación.

Finalmente, se discutirá el método de contribución de grupos para el cálculo del parámetro de solubilidad con el cual se realizará un ejemplo aplicado al metilmetacriato (MMA).

A) POLIMERIZACIÓN EN EMULSIÓN.

Los procesos de polimerización pueden ser clasificados en: homogéneo y heterogéneos. En el primer caso todos los reactantes (monómero, iniciador y solvente) son mutuamente solubles.

Por otra parte en el caso de sistemas heterogéneos los reactantes son mutuamente insolubles. La polimerización en emulsión es un buen ejemplo de un sistema heterogéneo, sin embargo la Tabla 3.0 de la pag.45 detalla otros sistemas y su clasificación.

Sistema	Proceso	Características	Ventajas	Desventajas
Homogéneo	Masa	La mezcla de reacción consiste en monómero y un iniciador para el caso de una reacción encadena. El monómero actúa como solvente para el polímero producido. Se eligen polímeros con bajas entalpías de polimerización	Los productos son relativamente puros, pues los contaminantes son mínimos. Incrementa el rendimiento por unidad de volumen del reactor.	La reacción es muy exotérmica y se dificulta el control de la temperatura. El producto tiene una amplia distribución de peso molecular. Es difícil remover el monómero que no reacciona
	Solución	El solvente es miscible con el monómero, pero disuelve al polímero	La transferencia de calor es más eficiente y el control de la temperatura es más fácil de controlar. La solución de polímero que resulta, se puede usar inmediatamente.	Elegir un solvente inerte que no se inicie. Bajo rendimiento por unidad de volumen del reactor. Reducción en la velocidad de reacción y en la longitud de cadena. Requiere una etapa de remoción del solvente inerte.
Heterogéneo	Suspensión	El monómero y el iniciador son insolubles en agua, pero el iniciador es soluble en el monómero.	La remoción del calor y el control de la temperatura son relativamente fáciles. El polímero se encuentra en suspensión y los gránulos pueden ser usados directamente.	Es necesario mantener la estabilidad de las gotas, mediante un mínimo nivel de agitación. Posibilidad de contaminar el polímero por absorción de estabilizante en su superficie
	Emulsión	El monómero y el polímero son insolubles en agua, pero el iniciador sí es soluble en ésta. Se requiere un surfactante para estabilizar el sistema, especialmente en las primera etapa de la reacción	El estado físico del sistema incrementa la transferencia de calor. Altos grados de polimerización y de longitud de cadena. Distribución estrecha de pesos moleculares. El producto puede ser manipulado directamente como un látex.	El polímero puede contaminarse con los otros componentes de la reacción. La presencia de agua disminuye el rendimiento por unidad de volumen.
	Precipitación	El polímero es insoluble en el monómero o el monómero es miscible con el agente precipitante del polímero.	El estado físico del sistema permite una agitación fácil. Temperaturas de operación relativamente bajas.	La separación del producto es difícil y costosa. La distribución del peso molecular depende el catalizador usado.
	Interfacial	La polimerización ocurre en la interfase de dos solventes inmiscibles, usualmente uno es agua y el otro un solvente orgánico.	La polimerización es rápida y ocurre a baja temperatura. No se requieren altos rendimientos para obtener un peso molecular alto. Innecesario iniciar la reacción con las cantidades estequiométricas de reactantes	Se limita a sistemas altamente reactivos. Necesita un estudio adecuado para la elección del solvente que disuelva a los reactantes.
Tipos de sistemas físicos que se pueden encontrar en la síntesis de polímeros.				
Tabla 3.0				(Ebewele,2000)

Fenómeno		Reacción
Disociación del iniciador		$I \xrightarrow{k_d} 2R^*$
Iniciación del monómero		$R^* + M \xrightarrow{k_i} M_1^*$
Propagación de la cadena viva	Homo-polimerización	$M_n^* + M \xrightarrow{k_p} M_{n+1}^*$
	Copo-limerización	$\sim M_1^* + M_1 \xrightarrow{k_{11}} \sim M_1 M_1^*$
		$\sim M_1^* + M_2 \xrightarrow{k_{12}} \sim M_1 M_2^*$
		$\sim M_2^* + M_1 \xrightarrow{k_{21}} \sim M_2 M_1^*$
$\sim M_2^* + M_2 \xrightarrow{k_{22}} \sim M_2 M_2^*$		
Terminación	Acoplamiento	$M_n^* + M_m^* \xrightarrow{k_{tc}} M_{n+m}$
	Desproporción	$M_n^* + M_m^* \xrightarrow{k_{td}} M_n + M_m$
	General	$M_n^* + M_m^* \xrightarrow{k_t = k_{tc} + k_{td}} P$
Transferencia de cadena	Terminación prematura	$M_n^* + XA \xrightarrow{k_{tr}} M_n-X + A^*$
	Nuevo radical	$A^* + M \xrightarrow{k_a} M^*$
NOTA:		
M* = monómero activo; M = polímero desactivado; R*=radical; I=iniciador; P = polímero final; X=agente de transferencia, iniciador, solvente u otra especie		
Secuencia de reacciones en la polimerización por radicales libres		
Tabla 3.1		

Condición	Polímero resultante
$r_1 \gg r_2$	Predomina la homopolimerización del monómero 1
$r_1 > 1$ y $r_2 > 1$	Copolimerización en bloques.
$r_1 = 1$ y $r_2 = 1$	Copolimerización aleatoria.
$r_1 < 1$ y $r_2 < 1$	Copolimerización aleatoria alternada.
Tipos de copolímeros según sus coeficientes de reacción	
Tabla 3.2	

En general un sistema de polimerización en emulsión requiere de: monómeros, un medio de dispersión, agente emulsificador o surfactante, iniciador soluble en agua y, a veces, un agente de transferencia para controlar el peso molecular.

El agua se usa como el agente de dispersión pues tiene la ventaja de servir como medio para transferir el calor que se desprende de la reacción exotérmica de polimerización; además, los monómeros pueden estar dispersos en el agua gracias a las micelas que se forman con el surfactante, dado que este posee una parte no-polar que es soluble con aquellos.

Hay que tener presente que el iniciador es un compuesto inestable, un peróxido o un persulfato, que puede ser descompuesto ya sea por energía térmica, fotoquímica o por condiciones redox particulares (Odian, 2004). Casi siempre se usa un iniciador de tipo térmico, pues además de ser más fáciles de usar, la energía necesaria para descomponerlos en forma hemolítica es de 100-170 kJ/mol lo que permite temperaturas de proceso moderadas (Odian, 2004).

Hasta el momento no se ha explicado el mecanismo cinético por medio del cual se ha de obtener el polímero, pero sí se han indicado cuáles son sus principales reactivos: monómeros e iniciador, de ahí que al mecanismo se conozca como polimerización en cadena por radicales libres.

La serie de reacciones involucradas es: disociación del iniciador, iniciación del monómero, propagación de la cadena de monómero activado y terminación de la misma, en la Tabla 3.1 de la pag. 46 se indican más detalladamente estas reacciones. En esa misma Tabla se puede notar que hay una serie de reacciones adicionales en el caso de la copolimerización, es decir:

cuando hay dos tipos de monómeros, que se distingue del caso en el que sólo hay un solo tipo de monómero y que se denomina homopolimerización.

Cabe mencionar que en la copolimerización la secuencia en que uno y otro monómero tienen dentro de la cadena puede establecerse de manera aleatoria o no produciendo los llamados polímeros al azar o en bloques, respectivamente.

El que se obtenga uno u otro dependerá en gran medida de los coeficientes de reactividad de cada monómero - que se definen como la razón entre las constantes de reacción del par monomero1-monomero1 y monomero1-monomero2 a las que se conocen como r_1 y r_2 , respectivamente-. La Tabla 3.2 de la pag. 46 nos indica como en base a la magnitud de los coeficientes de reacción entre los monómeros que reaccionan se puede saber si el polímero tendrá cadenas con eslabones en forma aleatoria o en bloque.

Por otro lado, las etapas cinéticas que transcurren a lo largo de la polimerización en emulsión fueron explicadas por Smith y Ewart (Ebewele; 2000) y se describen a continuación:

- Etapa Previa a la iniciación: el monómero es agregado a la emulsión y una pequeña fracción ($< 0.1\%$) se disuelve en el agua, mientras que otros entran en las micelas, hinchándolas hasta dos veces su diámetro. Así la mayor parte de los monómeros son almacenados en gotas de $1.0 \mu\text{m}$, las que son estabilizadas por las moléculas de surfactante logrando un concentración de 10^{10} a 10^{11} gotas por mL de emulsión.

- Etapa I (0 al 20% de conversión): la descomposición del iniciador comienza en la fase acuosa y los monómeros que contienen radicales migran hacia las micelas que contienen monómero y gracias a la mayor área superficial de las micelas es que se favorece este escenario. Entonces la micela es hinchada y se convierte en un minireactor homogéneo con una concentración de monómero del orden de 10 M y contiene solamente un radical. Cuando se hinchan todas las micelas cada reactor activo consume su suministro de monómero, lo que conduce a un gradiente de concentración que alimenta a la micela activa con monómero que proviene de la fase acuosa y, en consecuencia, de las gotas y micelas no reactivas. De esta forma a medida que los minireactores reciben monómero y producen el polímero el aumento de volumen es cada vez mayor. De ahí que se necesite una mayor cantidad de surfactante para estabilizar la superficie de la micela y eventualmente es consumido en su totalidad, hecho que marca el comienzo de la siguiente etapa en la polimerización.

- Etapa II (30 al 50% de conversión): solamente los minireactores ya iniciados sobreviven como partículas polímero-monómero y las micelas no reactivas ya han desaparecido. Pero la rapidez con que los radicales entran a las partículas de polímero es ahora de 1×10^{-3} a 1 radicales/segundo, por otro lado, como la rapidez de iniciación de los radicales por unidad de volumen es comparable al número de partículas, una vez que un radical entra puede iniciar la polimerización o terminarla, así que en promedio la mitad de los minireactores están activos.

La concentración de las partículas polímero-monómero (N) es ahora de 10^{13} a 10^{14} gotas por mL de emulsión y se mantiene constante a lo largo de esta etapa; hacia el final de la etapa II el suministro de monómero que proviene de las gotas en la fase acuosa se consume en su totalidad, por lo que la reacción de propagación se hace lenta y el sistema se encuentra carente de monómero.

- Etapa III (50 al 90% de conversión): la polimerización se vuelve más lenta a medida que el monómero que aún queda en las partículas monómero-polímero se consume, mientras que la viscosidad dentro de la gota se vuelve muy alta. Es por ello que el polímero dentro de la partícula puede sufrir una transición vítrea deteniendo la reacción a una conversión menor a 100%. Así que las reacciones de terminación (controladas por difusión) se vuelven muy lentas y en consecuencia, múltiples radicales pueden existir en la misma partícula. Finalmente, las partículas del polímero final son dispersadas como un látex acuoso con un tamaño que varía entre 400 a 800 Å y cuyo grado de polimerización promedio es X_n , i.e. número de monómeros por cadena, ver ecuación (5):

$$X_n = \frac{R_p}{R_c} = \frac{k_p[M]}{r_i/N} \dots\dots\dots (5)$$

Donde: R_p = rapidez de propagación por partícula (mol / L x s)

K_p = constante de propagación (L / mol x s)

R_c = rapidez de captura de radicales por micela.

r_i = rapidez de descomposición del iniciador (mol / L x s)

N = numero de partículas totales (No. de part. / L).

$[M]$ = concentración de monómero en la micela (mol / L).

B) SOLUBILIDAD DE LOS POLIMEROS.

Fue Huggins y Flory (1953) quienes nos entregan el modelo teórico que permite definir un parámetro de solubilidad total en un sistema polímero-solvente o polímero-polímero en términos de las interacciones que se pueden dar si se considera que se pueden mover en un espacio cuadrículado o red.

Basándose en su modelo, se obtuvo la expresión que define la energía libre en un polímero, ver ecuación (6), y al seguir la estrategia de Hildebrand (1916) de que una energía libre negativa entre dos sustancias permite definir su solubilidad, entonces se debe concluir que en la ecuación (6) dicha condición se cumple cuando la diferencia de los parámetros de solubilidad totales (δ) entre un polímero (δ_2) y un solvente (δ_1) tienden a ser cero.

Aunque ordinariamente se acepta una diferencia de 10 unidades para definir la condición de insolubilidad y se considera una $\delta \pm 1.5 \text{ cal}^{1/2} \times \text{cm}^{3/2}$ para aceptar a dos sustancias como solubles.

$$\frac{\Delta G_{mez}}{RT} = \left(\frac{V_1}{RT} \right) (\delta_1 - \delta_2)^2 n_1 \phi_2 + n_1 \ln \phi_1 + n_2 \ln \phi_2 \dots \dots \dots (6)$$

Donde: $\phi_1 = \frac{n_1 \times V_1}{n_1 \times V_1 + n_2 \times V_2}$ y ΔG_{mez} = energía libre de mezclado (J/mol);

R = constante universal de los gases (J/mol x K); T = temperatura de la mezcla (K); Vs = volumen de la mezcla (cm³); n = moles; ϕ = fracción volumen del solvente; V = volumen molar (cm³/mol); δ = parámetro de solubilidad (cal^{1/2} x cm^{3/2}); subíndices: 1 = solvente y 2 = polímero.

A la diferencia de parámetros de solubilidad total de la ecuación (6), se le suele agrupar en un solo término llamado parámetro de interacción (χ_{12}) el cual tiene la ventaja de permitir relacionar la solubilidad entre un polímero y uno

o varios solventes cualquiera, además de que es una cantidad que puede ser calculada a partir de experimentos de hinchamiento del polímero (Brandrup, 1998). Así que la ecuación (7) se puede encontrar bajo la forma siguiente:

$$\frac{\Delta G_{mez}}{RT} = \chi_{12} n_1 \phi_2 + n_1 \ln \phi_1 + n_2 \ln \phi_2 \dots \dots \dots (7)$$

$$\text{Donde: } \chi_{12} = \frac{V_1}{RT} (\delta_1 - \delta_2)^2$$

Por otro lado se ha encontrado empíricamente que el parámetro de interacción de la ecuación (7) nunca puede ser cero, por lo que se puede expresar según la ecuación semi-empírica de Bristow (Brandrup, 1999):

$$\chi_{12} = \frac{V_1}{RT} (\delta_1 - \delta_2)^2 + 0.35 \dots \dots \dots (8)$$

También los parámetros de solubilidad de cada polímero son determinados en forma experimental mediante diversas técnicas por lo que sus valores se pueden encontrar reportados en diversos libros o manuales (Brandrup, 1999).

A pesar de esto, dada la gran diversidad de sustancias poliméricas que se pueden sintetizar y la amplia variedad de solventes que existen es casi imposible tener todos los valores necesarios para un sistema en particular, es por ello que se ha desarrollado el método de contribución de grupos para poder calcular los parámetros de solubilidad en base a las constantes de atracción molar y el volumen molar de la mayoría de los grupos funcionales que se pueden encontrar.

En la Tabla 3.3 de la pag. 53 podemos ver la expresión matemática que permite este cálculo, así como un ejemplo aplicado al caso del PMMA. Adicionalmente se puede calcular el parámetro de solubilidad en (cal x mol /

cm³)^{0.5} de una mezcla de solventes a partir de fracciones volumen (X) de sus componentes, para ello se hace uso de la siguiente expresión (Brandrup, 1999):

$$\delta = \sum_i^n X_i \times \delta_i \dots\dots\dots (9)$$

$\delta_{UR} = \sum_i^n \frac{F_i}{V_i} = \frac{Cte_de_atracción_molar}{volumen_molar} = \left(\frac{(cal \times cm^3 \times mol^{-1})^{0.5} \times cm^3 \times mol^{-1}}{cm^3 \times mol^{-1}} \right)$						
		Datos		Resultado parcial		$\delta_calculada = \frac{769}{84.9} = 9.1$ $\delta_experim. = 11.1$ <p>(Brandrup,1999)</p>
Grupo	#	F	V	F	V	
-CH2-	1	132	16.5	132	16.5	
-CH3	2	218	31.8	436	63.6	
-C-	1	-97	-14.8	-97	-14.8	
-OC=O-	1	298	19.6	298	19.6	
			Total	769	84.9	
Cálculo del parámetro de solubilidad del PMMA a partir de método de contribución de grupos						
Tabla 3.3						

**Capítulo
2****MECANISMO DE TRANSPORTE
DE MASA.****RESUMEN**

Existen diferentes modelos matemáticos que se usan para describir la fenomenología de la pervaporación pero difieren únicamente en el número y tipo de parámetros experimentales que se toman en cuenta dentro de las ecuaciones finales (Huang, 1991); sin embargo, el mecanismo de transporte de masa: solución-difusión, presenta menos controversia y está aceptado por la mayoría de los investigadores del tema (Sirkor et. al., 1992).

En el presente capítulo se explica uno de los conceptos más importantes para la caracterización del desempeño de un material en pervaporación: la selectividad o factor de separación. De la cual se definirán las partes que la integran, así como su interpretación física y su relación con la selectividad con la que usualmente se trabaja en la teoría de la destilación.

Después se discutirán las consideraciones necesarias para la elección de un material adecuado para pervaporación y los métodos usados para modificar su estructura. También en la sección de evaluación de materiales se hablará de la forma en que se dividen las diferentes mezclas cuando se les va a someter a la pervaporación y de la clasificación de las membranas de acuerdo a dichas categorías.

A) ETAPAS DEL TRANSPORTE DE MASA.

A continuación se explican las etapas principales de este mecanismo, evitando el uso de los modelos matemático involucrados pues en el presente trabajo no se hace uso de ellos para el diseño del material y, mucho menos,

para intentar realizar una predicción en el valor de la selectividad o el flux, quien esté interesado en dicho aspecto puede consultar el trabajo de Schaetzel et al.(2004), Sánchez (2000), Cao et al.(2002), Marriott y Sorensen (2003); de tal suerte que, en este caso, estos valores son obtenidos de manera experimental dado que el objetivo no es la aplicación de un modelo matemático en específico, si no medir el desempeño de la membrana para la separación del estireno en la mezcla estireno-metanol, sin embargo, el trabajo mas completo de Sánchez (2000) es altamente recomendable para este fin.

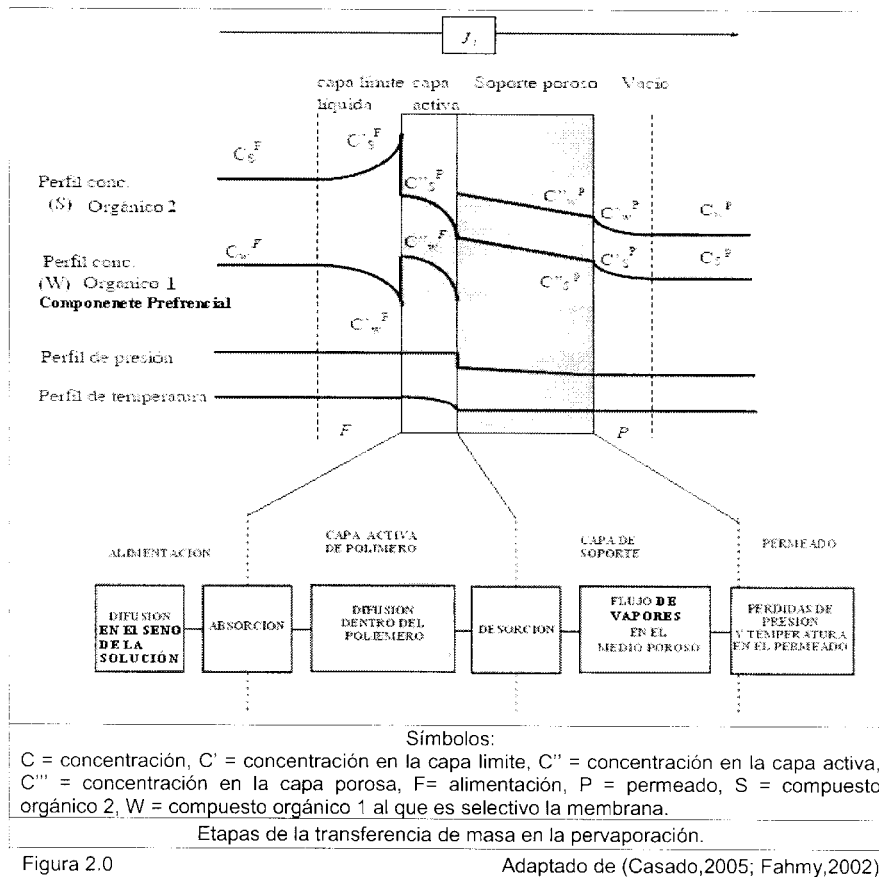
A pesar de lo anterior, es preciso conocer un poco acerca de la fenomenología involucrada ya que permite argumentar acerca de las causas que se pueden atribuir al comportamiento del material.

Al mecanismo de transporte de masa que ocurre durante la pervaporación se le conoce con de solución-difusión pues involucra los siguientes pasos: (a) transporte hacia la capa límite del líquido de alimentación, (b) absorción líquida preferencial de compuesto en la membrana, (c) difusión preferencial del líquido a través de la membrana, (d) desorción en la zona de aguas abajo del sistema, es decir, en la cara opuesta a la de alimentación, (e) transporte de los vapores a través del medio poroso y (f) transporte del permeado en la capa límite del vacío. En la Figura 2.0 de la pag. 26 se ha esquematizado el proceso así como los perfiles de concentración del componente preferencial al que es selectivo la membrana (W) y las variaciones de temperatura y presión que sufre el sistema (Jiraratananon et. al., 2002).

(a) Transporte hacia la capa límite del líquido de alimentación.

Para que se lleve a cabo el transporte de masa del seno de la solución de alimentación hacia la capa límite que existe entre la membrana y la fase

líquida se debe aplicar una cierta cantidad de calor sensible con el cual se establece la energía necesaria para que el movimiento molecular provoque choques con la capa activa de la membrana y/o el soporte poroso.



(b) Absorción líquida preferencial

La absorción de las moléculas de solvente ocurre como resultado de un gradiente de actividad entre la superficie del líquido y el lado seco de la membrana; además, ocurre un hinchamiento en el lado de alta presión debido a las interacciones del solvente con el polímero. Es de esta forma que después de cierto periodo de tiempo se logra alcanzar un equilibrio cuando la actividad

en el líquido y en el polímero es igual a la actividad en el seno de la solución líquida. (Huang, 1991).

Como resultado de esta absorción preferencial del componente al que es selectivo la membrana su concentración se incrementa respecto a la que existe en el seno de la solución de alimentación, mientras que la del componente no-selectivo disminuye respecto a la que posee en el seno de la solución de alimentación, tal y como lo podemos ver en la Figura 2.0 de la pag. 26 el componente orgánico 1, al que es selectiva la membrana que ahí se dibuja, está en menor concentración que el orgánico 2 pero se ha incrementado su concentración, en la membrana, respecto a la de alimentación: $C_w^{MF} > C_w^F$

(c) Difusión preferencial del líquido.

Se ha reportado (Huang, 1991) que la difusión depende principalmente de factores físicos y químicos, como son:

- Tamaño y estructura de las moléculas del permeado.
- Interacciones mutuas entre los componentes y la membrana, i.e. efecto de acoplamiento. P. ej. en la Figura 2.0 de la pag. 26 podemos observar que el componente orgánico 2 tiene la capacidad de atravesar la membrana e incluso poseer una mayor concentración que el componente selectivo en la capa activa de la membrana, todo gracias a el efecto de acoplamiento y al de hinchamiento
- Volumen libre del polímero y su grado de hinchamiento.

La mayoría de modelos difusivos se pueden considerar como moleculares, en los cuales se interpreta la difusión en términos del movimiento del penetrante y las cadenas del polímero (Paul et al., 1965) o como del tipo "volumen libre" en donde no se considera a detalle el efecto de la estructura

molecular en el sistema penetrante-polímero pero se relaciona la difusión con el volumen libre existente en el polímero (Vrentas et al., 1977).

(d) Desorción en la zona de aguas abajo del sistema.

Ocurre en el lado de baja presión de la membrana y es lo suficientemente rápida para ser considerada como un paso no-selectivo en el proceso de pervaporación, siempre que la presión de vapor se mantenga por debajo de la presión de vapor de la mezcla líquida (Aptel y Challard, 1976).

Esto es así porque al mantener la presión lo suficientemente baja, la tasa de evaporación es mayor que la resistencia al transporte de masa en el lado de baja presión, de ahí que la capa límite (en esta zona de desorción) no sea considerada en el valor total de la resistencia al transporte de masa.

Gracias a este efecto, cuando las moléculas (a las que es selectiva la membrana) avanzan a través del espesor de la capa activa la acumulación de las mismas se va incrementando, pues la energía que requieren para su evaporación va disminuyendo conforme se acercan a la interfase capa activa-soporte poroso o zona de vacío.

Y esto es lo que hace posible que su concentración llegue a ser mayor que la del componente no-selectivo en esta zona de la membrana. En la Figura 2.0 de la pag. 26 podemos ver como la concentración del orgánico 1 supera a la del orgánico 2 en la zona aguas abajo de la membrana, es decir: $C_w^p > C_s^p$

(e) Transporte de los vapores a través del medio poroso.

Dado que el medio poroso solamente cumple la función de soporte mecánico es evidente que no hay interacciones entre el permeado y el material con el cual está formado.

Así que ésta etapa afecta por igual el transporte de masa del permeado - efectos de fricción o de turbulencia con el material poroso- y siempre ha de esperarse una caída de presión en esta sección, lo que aminora el gradiente de presión original y también se observa una disminución de la concentración del componente selectivo y no-selectivo, en la Figura 2.0 de la pag. 26 podemos ver que este fenómeno afectó de igual manera tanto al orgánico 1 como al 2 pues las pendientes de su perfil de concentración es esta zona de la membrana son iguales, además de que se aprecia la caída en el perfil de presión.

(f) Transporte del permeado en la capa límite del vacío.

Dado que las presiones de operación de las unidades de pervaporación, ya sea a nivel laboratorio o a nivel industrial, son del orden de algunas decenas de milibares se considera que no existe una capa límite entre la cara de la membrana y el medio de flujo del permeado, ver sección anterior. Por tanto, se suele suponer que no hay resistencia al transporte de masa en este lado del sistema (Jiraratananon et al., 2002).

B) CARACTERIZACION DE MEMBRANAS

El desempeño de una membrana de pervaporación en una mezcla binaria A-B está caracterizado por dos medidas experimentales:

- i) Flujo de permeación (J') dado en kg de permeado total/(h m² de membrana), ver gráficos experimentales de J' vs concentración de alimentación (C) en la Figura 2.2b de la pag.34
- ii) Razón adimensional de selectividad, factor de separación o simplemente selectividad (α), ver su definición matemática en la pag 30 y 31.

El parámetro α (selectividad) es similar a la selectividad la cual se usa en los procesos de destilación y también en el caso de la permeación de gases en donde corresponde a la razón de permeabilidades de los gases en la membrana que se investiga (Koros, 1985; Ruiz-Treviño et al., 2004) pero en el caso de la pervaporación el significado físico de este parámetro no es muy claro, pues se sabe que el transporte de los componentes en la membrana no se da de forma separada sino que existe un efecto de acoplamiento (Sirkor et al., 1982; Huang, 1991). Así, la selectividad es más significativa desde el punto de vista práctico pues conforme aumenta su valor, la selectividad de la membrana se incrementa, lo que significa que la capacidad para aumentar la contracción del componente en la zona aguas abajo del sistema también se incrementa, en palabras llanas: hay una mayor purificación de permeado.

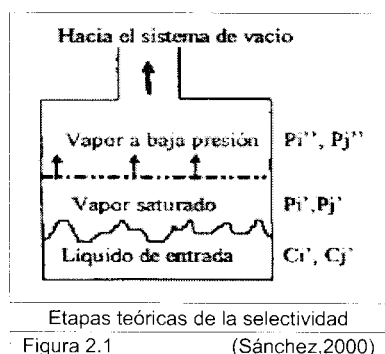


Figura 2.1 (Sánchez, 2000)

$$\alpha_{vap} = \frac{\left(\frac{P_i''}{P_j''} \right)}{\left(\frac{C_i}{C_j} \right)} \dots\dots\dots(2)$$

$$\alpha_{mem} = \frac{\left(\frac{P_i''}{P_j''} \right)}{\left(\frac{C_i''}{C_j''} \right)} \dots\dots\dots(3)$$

Con la finalidad de poder comparar el comportamiento selectivo que existe en la destilación con el que ocurre en la pervaporación se ha conceptualizado a la selectividad como un parámetro que se debe asociar a dos etapas, las cuales se esquematizan en la Figura 2.1 de esta pag.: la etapa de evaporación del líquido de alimentación que constituye el parámetro de evaporación α_{vap} y la etapa de permeación de los vapores, de la etapa anterior, a través de la

membrana y que conforma el parámetro de permeación en la membrana α_{mem} ; su definición se puede ver en las ecuación (2) y (3) de más arriba.

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

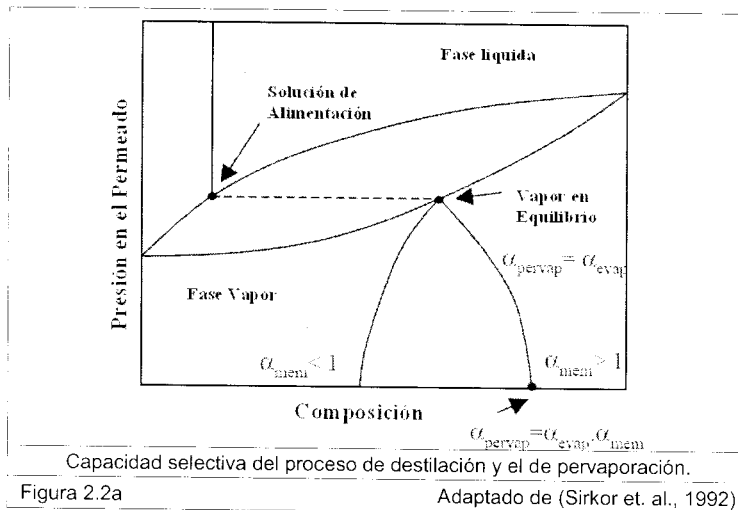
Utilizando las definiciones dadas por la ecuación (2) y (3) de la pag. 30, y considerando que en la zona de baja presión que se indica en la Figura 2.1 de la pag. 30., la presión es tan baja que la presión de vapor de cada componente es igual a su concentración, se puede escribir la ecuación para la selectividad total en la pervaporación como:

$$\alpha = \alpha_{pervap} = \alpha_{evap} \cdot \alpha_{mem} = \frac{\begin{pmatrix} C_{i''} \\ C_{j''} \end{pmatrix}}{\begin{pmatrix} C_i' \\ C_j' \end{pmatrix}} \dots\dots\dots (4)$$

La selectividad total puede tener valores muy grandes que van de la unidad hasta cientos o cientos de miles de unidades (Jonquières et al., 2002) lo que significa que el permeado se encuentra muy concentrado con el componente selectivo preferencial ($C_{i''}$ es muy alta y $C_{j''}$ muy baja); así que una membrana tiene una selectividad perfecta cuando el valor de α es infinito, en cambio, si la selectividad es menor a uno se dice que la membrana es no-selectiva (Kujawski et al., 2003).

La Figura 2.2a de la pag. 32 muestra el significado físico de la cada tipo de selectividad y de su relación con la selectividad total; y por lo dicho en el párrafo anterior la α_{mem} es siempre mayor que uno para el componente que permea preferencialmente en la membrana, mientras que para el no-preferencial α_{mem} es menor a uno, tal y como se ve en la Figura 2.2a.

Además se debe notar que la selectividad α_{vap} corresponde a la selectividad con la que usualmente se trabaja en destilación, por lo que el valor de α_{mem} es una medida de la perturbación del equilibrio termodinámico líquido-vapor (el cual varía con la composición de alimentación) como se muestra en la Figura 2.2a.



C) DEPENDENCIA RESPECTO A LA CONCENTRACIÓN.

Una evaluación completa del desempeño de una membrana de pervaporación requiere del conocimiento de las variaciones del flux y la selectividad respecto a la composición inicial en la alimentación.

Para tal fin se hacen pruebas con celdas de pervaporación en el laboratorio, generalmente hechas de acero; mientras que las condiciones de operación suelen ser de 1 mmHg de presión, temperaturas entre 25-70 °C, con cargas de 120 mL de solución y un circuito de recirculación, además de una membrana de aproximadamente 20 cm² y una trampa de enfriamiento que

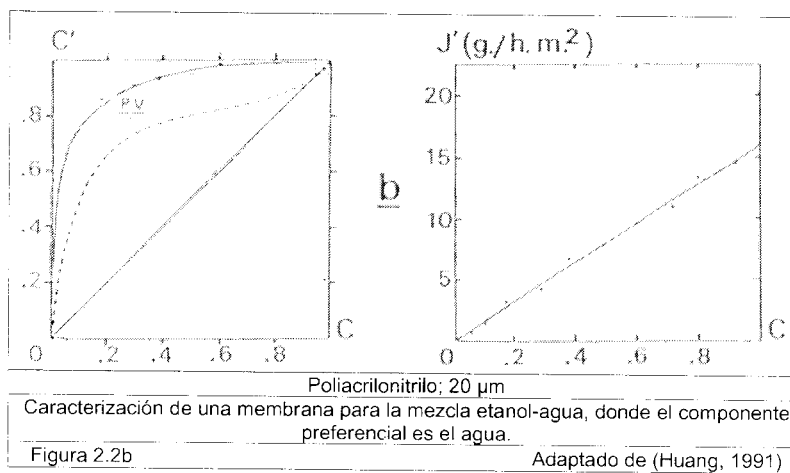
colecta el vapor permeado y lo entrega en fase líquida; después, se toman muestras para ser analizadas en un cromatógrafo de gases y obtener la composición de salida. Proceso que se repite para diferentes concentraciones de alimentación (Aguilar-Vega, 1998; Sánchez, 2000; Huang, 1991).

Con este tipo de experimento se encuentran los puntos correspondientes a las gráficas de concentración en la alimentación (C) vs. flux del componente preferencial (J'), concentración del permeado (C') vs. C y α vs. C ; se puede ver un ejemplo de las dos primeras gráficas para el caso de la separación metanol-agua con una membrana de poliacrilonitrilo en la Figura 2.2b de la pag 34.

El gráfico de C vs. C' es usualmente llamado "diagrama de caja" y es de gran importancia para determinar que tan eficiente es la separación respecto a la curva de equilibrio liquido-vapor; como se ve en la Figura 2.2b la línea continua corresponde a separación obtenida con una membrana de poliacrilonitrilo que respecto a la curva liquido-vapor en la destilación de la mezcla etanol-agua (línea punteada) representa un desempeño superior en cuanto a la selectividad hacia el metanol; en cambio la curva J' Vs C nos indica que los valores de flux aumentan al incrementarse C , aunque no siempre es así (Huang, 1991), además se pueden observar magnitudes muy pequeñas del flux de masa.

Las mediciones de la selectividad y el flux no son igualmente confiables pues el error experimental en la selectividad es muy bajo dado que las condiciones de salida del permeado son a muy baja presión y hay pocas perdidas por condensación o adsorción, lo que permite que la trampa de enfriamiento recolecte casi toda la masa de vapor, además de que el análisis cromatográfico es muy preciso. Por otro lado, los valores de flux son más

cuestionables pues el valor de coeficiente de transferencia de masa no es bien conocido, por lo general, debido al efecto del soporte metálico que sostiene la membrana en el interior de la celda, aunado a la geometría de la misma que afecta los patrones de flujo y hay que sumarle el efecto de la velocidad de alimentación y la misma naturaleza anisótropa que posee la membranas, de ahí que se requiera todo un estudio experimental profundo y cuidadoso para estimar dicho coeficiente según el tipo de modulo en donde se vaya a realizar la separación a escala industrial (Oliveira et al., 2001; Crowder et al., 1997; Wijmans et al., 1996).



Blackadder et al. (1972) ha reportado que la pervaporación de p-xileno con membranas de polietileno (PE) con 75 micras de espesor y 30 °C, arroja una variación del flux entre 26-61 g/hr m² con diferentes soportes usados, de esta forma, la estructura del soporte ofrece una influencia sobre los valores experimentales de la permeación.

Además, el área de flujo es también incierta pues no se sabe la trayectoria del permeado cuando atraviesa la membrana dado que sufre deformaciones al momento de hincharse y el propio soporte metálico de la

celda tiene una estructura que obstruye zonas de la membrana. Por tanto, los valores obtenidos de celdas de laboratorio solamente pueden ser considerados como datos comparativos y no para estimaciones a gran escala.

También el efecto de la temperatura es importante, pues al aumentar la temperatura se favorece la permeación, pero se puede afectar negativamente la selectividad (Huang; 1991; Cao et al., 1999; Wang et al., 2005).

D) EVALUACION DE MATERIALES POLIMERICOS PARA PERVAPORACION.

Para separar una mezcla líquida se le debe clasificar primero dentro de dos categorías de mezclas encontradas en el campo de la pervaporación: agua/orgánicos y orgánico/orgánico. Dependiendo de la composición, existen tres diferentes tipos: 1) deshidratación de líquidos orgánicos, cuando el agua está en menor proporción, 2) remoción de orgánicos del agua, cuando el componente orgánico está en proporción muy pequeña y 3) separación de dos componentes orgánicos, aquí puede haber una amplia variedad de concentraciones pero se subdividen en varios casos según la naturaleza química de los componentes (Smith et al.; 2004):

- (i) polar/no-polar: metanol/tolueno.
- (ii) aromático/alifático: benceno/i-octano.
- (iii) aromático/alicíclico: benceno/ciclohexano.
- (iv) isómeros: o-xileno/p-xileno.

En la deshidratación de líquidos orgánicos las membranas hidrofílicas representan el material más conveniente, pues la gran polaridad del agua hace que las membranas presenten buena selectividad. Para remover sustancias

orgánicas del agua los elastómeros resultan ser los más convenientes, pues además de presentar una buena selectividad, el valor del flux es relativamente alto.

Una de las separaciones más importantes es la de mezclas de dos compuestos orgánicos, pues la elección del polímero resulta menos clara, aunque parecen funcionar tanto polímeros hidrofóbicos como hidrofílicos y elastómeros para mezclas cuyos componentes son polares.

Para mezclas agua-orgánico: a) si se va a separar agua, se usa una membrana hidrofílica, p.ej. polivinil alcohol (PVA) en la deshidratación de etanol (Sirkor et al., 1992) y si son cantidades pequeñas de orgánicos en agua se debe usar un elastómero, p.ej. isopreno-co-estireno (Kujawski et al., 2003) y b) si se va a separar un orgánico de otro orgánico se opta por membranas elastoméricas, p.ej. polipropileno (PP) en la separación de la mezcla benceno/ciclohexano (Smitha et al., 2004).

En general para las mezclas orgánico-orgánico más usuales en la industria se pueden encontrar las siguientes recomendaciones generales:

(i) Polar/no-polar: usar polímeros con grupos funcionales polares o apolares según el componente que se quiera permear; parecen funcionar bien pues sería análogo al caso agua-orgánico, es decir: la afinidad entre los grupos funcionales del componente y el polímero son determinantes.

(ii) Polar-polar y apolar-apolar: en ambos casos la selectividad no dependerá tanto de las fuerzas polares de la membrana, más bien se relaciona con el tamaño de la molécula y la estructura química, así que el tamaño de los grupos funcionales en el polímero es un factor importante.

Finalmente, cuando se comparan todas las propiedades de los polímeros de que se dispone se pueden agrupar en dos categorías:

- polímero con gran selectividad pero bajo flux (p.ej. PAN con el agua)
- polímero con baja selectividad y gran flux (p.ej. PVA con el agua)

Los materiales de alta selectividad son los preferidos ya que es más fácil incrementar su flux por medio de la modificación en la morfología de la membrana o la introducción de otra capa de compuesto, es decir, se tiene la opción de fabricar membranas compuestas.

E) SELECCIÓN DE UN POLÍMERO ADECUADO.

Existen dos clases principales de polímeros que se usan en la manufactura de las membranas: elastómeros y semi-cristalinos. Su diferente comportamiento lo podemos ver en la Tabla 2.0 de la pag. 38 en donde se indica la selectividad total α de diferentes membranas para distintos permeados y en general los polímeros cristalinos (C) tales como el PVA-IX entrecruzado y polietilentereftalato (PET) son de baja selectividad ya que los compuestos que se permean son casi todos apolares, mientras que los polímeros amorfos presentan una alta selectividad a estos mismos compuestos, excepto para el etanol que es un compuesto polar y más afin al PVA, nótese que el PVA es un material altamente selectivo al agua pues proporciona un flux de 13000 g/m^2 día es por ello que resulta ideal en la deshidratación de compuestos orgánicos.

- Polímeros semi-cristalinos: dentro de este grupo existen tres variedades: cristalinos, semi-cristalinos y amorfos según su comportamiento mecánico.

- En general una alta cristalinidad dificulta la solubilidad del solvente en el polímero, además de que hace muy difícil el proceso de inversión de fase para la preparación de la membrana.
- Adicionalmente, las regiones cristalinas actúan como entrecruzamientos físicos que evitan el hinchamiento del polímero, por lo que la permeabilidad es menor al compararse con las de tipo amorfo.

Por otro lado, cuando la mezcla líquida entra en contacto con la membrana por el lado de la alimentación, las propiedades amorfas son las que favorecen la difusión inicial del permeado.

Componente(+)	Membrana(*)			
	LDPE : (A)	PDMS-IX: (A)	PET: (C)	PVA-IX: (C)
Espesor (μm)	25	100	15	55
Flux ($\text{g/m}^2\text{xdía}$)	16	650	23	13000 de agua
Benceno	3800	11000	---	0.9
Tolueno	14000	10000	0.01	0.2
Estireno	7300	13000	---	0.02
Etanol	0.6	7	0.0006	0.4
n-butil acetato	1000	2300	0.1	0.3
n-hexano	9000	1300	0.4	0.07

(*) material: (Amorfo o Cristalino); (+) la alimentación es en proporciones traza (10^{-5} a 10^{-2} g/L)

Selectividad total de membranas Amorfas y semi- cristalinas

Tabla 2.0 adaptado de (Eustache et al., 1981)

Es pertinente decir que en la realidad no existe un polímero 100% cristalino y lo más común es tener un polímero semi-cristalino. Obviamente la cristalinidad de un polímero depende de su estructura y ésta, a su vez, se relaciona íntimamente con los grupos funcionales de los que se componen la unidad repetitiva de sus cadenas.

Cuando el polímero consiste en grupos funcionales lineales y saturados es, en principio, cristalino (p. ej. PE, PTFE, Nylon-6-6). En polímeros del tipo - $\text{CH}_2\text{-CHR-}$ el tamaño y la posición del grupo R es muy importante, pues cuando

corresponde a grupos como: CH_3 , Cl y C_6H_5 , que equivalen al PP, PVC y Poliestireno (PS), respectivamente, no permiten sistemas cristalinos a menos que se tenga una conformación isotáctica o sindiotáctica como es el caso del PMMA; aunque cuando los grupos R son pequeños, p. ej. OH - en el PVA, la conformación atáctica suele presentar una alta cristalinidad.

- Polímeros elastómeros: se dice que un polímero es un elastómero cuando al sufrir una deformación, debido a la aplicación de un esfuerzo, regresa rápidamente a sus dimensiones y estructura iniciales cuando cesa dicho esfuerzo.

Otra característica importante de un elastómero es que su temperatura de transición vítrea siempre está por debajo de la temperatura ambiente, por lo que es necesario entrecruzarlos (vulcanizarlos) para obtener propiedades mecánicamente aceptables. Se puede decir que un elastómero es una molécula con cadenas flexibles lo que indica que los enlaces del tipo C-C, Si-O o C-O son los que predominan en la cadena.

Además, la cadena principal del elastómero no contiene grupos laterales de gran tamaño pues esto impide su flexibilidad, pero tampoco deben ser demasiado pequeños pues tenderá a ser muy cristalino, es decir: existe un tamaño óptimo para dar movilidad al elastómero.

Otro aspecto a tomar en consideración son las fuerzas intermoleculares, las cuales no deben ser muy grandes en la parte flexible de la molécula, i.e. los puentes de hidrogeno y las interacciones dipolo-dipolo no son permitidas, lo que significa que la mayoría de los elastómeros son hidrofóbicos. Debido a la ausencia de grupos polares los elastómeros tienden a absorber los líquidos orgánicos y la flexibilidad en sus cadenas

proporcionan una alta permeabilidad. Por estas razones se prefiere a los elastómeros para remover componentes orgánicos cuando están en cantidades que van de una decena a unos cientos de ppm en el agua.

Poca investigación se ha realizado para este tipo de polímeros, sin embargo Brun et al. (1985) ya ha reportado datos experimentales para los copolímeros NBR y SBR.

Recientemente Kujawski et al. (2003) ha estudiado polímeros de estireno e isopreno al 30%w de siloxano en los que encuentra selectividades hacia el acetato de metilo (AM) y al metil-terbutil-eter (MTBE) de 300 y 3200 unidades, mientras que el flux es de 12 y 36 kg μm^2 h, respectivamente, valores que resultan más altos respecto a los de una membrana comercial de la compañía alemana GFT (PERVAP-1070) que es un sistema formado por una zeolita recubierta de polidimetilsiloxano (PDMS) (selectividad de 310 y 280, flux de 1.3 y 2 kg μm^2 h, para el AM y el MTBE, respectivamente).

A pesar de todo lo anterior se suele seleccionar el polímero en base a sus propiedades hidrofílicas ya que generalmente son las interacciones polares las que principalmente caracterizan la solubilidad de las cadenas.

De ahí que se hagan la siguiente clasificación:

- Polímeros hidrofílicos: muestran gran afinidad por el agua, la cual se origina por los grupos funcionales que causan interacciones dipolo-dipolo o puente de hidrógeno, un ejemplo lo son las membranas de PVA, poliácidoacrilico (PAA). Cuando no están entrecruzados muestran un grado elevado de hinchamiento por lo que la selectividad tiende a ser baja, pero la difusividad es muy alta. Sin

embargo, cierto grado de entrecruzamiento puede solucionar este último inconveniente (Huang et al., 1991)

- Polímeros hidrofóbicos: aquí los grupos funcionales no son afines al agua, p.ej. PE, PP y politetrafluoetilen (PTFE). Muestran baja selectividad en mezclas agua-orgánicos y orgánico-orgánico, puesto que no hay fuertes interacciones con las moléculas del permeado, como en el caso de los polímeros hidrofílicos, es por ello que la separación se lleva a cabo sólo en la parte amorfa y posteriormente las zonas cristalinas se encargan de seleccionar al permeado según el tamaño de la molécula y su estructura. Una de las principales ventajas de estos polímeros es su resistencia térmica y mecánica.

En conclusión, el polímero a usar en la membrana puede ser seleccionado en base a las propiedades cristalinas o elastoméricas, correspondiendo una menor permeabilidad cuando la cristalinidad es alta; pero lo que más interesa son sus propiedades de separación respecto a cierta mezcla problema, así que la primera cuestión es determinar qué tipo de mezcla se va a tratar y cuál de sus componentes se quiere permear de manera preferente, para ello se puede seguir lo dicho sobre los polímeros hidrofóbicos e hidrofílicos o seguir la guía que nos da Smitha et al. (2004) para la separación de mezclas orgánico/orgánico o según lo dicho por Shah (2001) y Sirkor et al. (1992) para mezclas acuosas; por último, para una visión más general se puede consultar a Drioli (2001).

F) MODIFICACIÓN DE LA MORFOLOGÍA EN LA MEMBRANA.

Existen dos estrategias principales para alcanzar un mejor valor en el flux:

- (i) Aumentar el volumen libre del polímero mediante la introducción grupos más voluminosos en la cadena del polímero (Shimidzu y Yoshikawa ,1983).
- (ii) Elaborar un material compuesto, es decir con una estructura de capas: para este fin podemos encontrar diversas configuraciones, ver los esquemas de las Figuras 1.1 ,1.3, 1.4 en las pags. 6, 10 y 11.

Por otro lado, hay tres modificaciones que se pueden hacer para mejorar la selectividad: entrecruzamiento, ramificación del polímero y copolimerización:

- Entrecruzamiento: ayuda a hacer insoluble a la membrana en la mezcla de alimentación, además de que permite disminuir el grado de hinchamiento y de esta forma favorecer la selectividad sobre el flux. Este fenómeno puede ocurrir ya sea por reacción química o por entrecruzamiento físico de las cadenas o entrelazado físico con las regiones cristalinas.
- Ramificación: esta modificación permite que cadenas de oligómero puedan ser colgadas de la cadena principal del polímero, lo cual puede ocurrir por vía química o por irradiación (Lee, 1961:Aptel et al.,1972).

En el primer caso la cadena principal debe contener grupos funcionales capaces de reaccionar con moléculas de monómero, sin embargo, como en el caso del entrecruzamiento, el procesamiento de

**Capítulo
3****QUÍMICA DE LOS POLÍMEROS.****RESUMEN**

En este capítulo se discutirá de manera general el proceso de la polimerización en emulsión mencionando las etapas cinéticas que implica, según el modelo de Smith-Ewart (Ebewele, 2000). También se explica el concepto de coeficientes de reacción que son los parámetros más importantes para la determinación del tipo de copolímeros que se pueden formar.

Después se comentará la teoría de la solubilidad de polímeros que postularon de manera independiente Huggins y Flory (1953) cuya principal aplicación es el parámetro de solubilidad para los polímeros, aspecto importante a la hora de elegir un material adecuado para una separación dada en el campo de la pervaporación.

Finalmente, se discutirá el método de contribución de grupos para el cálculo del parámetro de solubilidad con el cual se realizará un ejemplo aplicado al metilmetacriato (MMA).

A) POLIMERIZACIÓN EN EMULSIÓN.

Los procesos de polimerización pueden ser clasificados en: homogéneo y heterogéneos. En el primer caso todos los reactantes (monómero, iniciador y solvente) son mutuamente solubles.

Por otra parte en el caso de sistemas heterogéneos los reactantes son mutuamente insolubles. La polimerización en emulsión es un buen ejemplo de un sistema heterogéneo, sin embargo la Tabla 3.0 de la pag.45 detalla otros sistemas y su clasificación.

Sistema	Proceso	Características	Ventajas	Desventajas
Homogéneo	Masa	La mezcla de reacción consiste en monómero y un iniciador para el caso de una reacción encadena. El monómero actúa como solvente para el polímero producido. Se eligen polímeros con bajas entalpías de polimerización	Los productos son relativamente puros, pues los contaminantes son mínimos. Incrementa el rendimiento por unidad de volumen del reactor.	La reacción es muy exotérmica y se dificulta el control de la temperatura. El producto tiene una amplia distribución de peso molecular. Es difícil remover el monómero que no reacciona
	Solución	El solvente es miscible con el monómero, pero disuelve al polímero	La transferencia de calor es más eficiente y el control de la temperatura es más fácil de controlar. La solución de polímero que resulta, se puede usar inmediatamente.	Elegir un solvente inerte que no se inicie. Bajo rendimiento por unidad de volumen del reactor. Reducción en la velocidad de reacción y en la longitud de cadena. Requiere una etapa de remoción del solvente inerte.
Heterogéneo	Suspensión	El monómero y el iniciador son insolubles en agua, pero el iniciador es soluble en el monómero.	La remoción del calor y el control de la temperatura son relativamente fáciles. El polímero se encuentra en suspensión y los gránulos pueden ser usados directamente.	Es necesario mantener la estabilidad de las gotas, mediante un mínimo nivel de agitación. Posibilidad de contaminar el polímero por absorción de estabilizante en su superficie
	Emulsión	El monómero y el polímero son insolubles en agua, pero el iniciador sí es soluble en ésta. Se requiere un surfactante para estabilizar el sistema, especialmente en las primera etapa de la reacción	El estado físico del sistema incrementa la transferencia de calor. Altos grados de polimerización y de longitud de cadena. Distribución estrecha de pesos moleculares. El producto puede ser manipulado directamente como un látex.	El polímero puede contaminarse con los otros componentes de la reacción. La presencia de agua disminuye el rendimiento por unidad de volumen.
	Precipitación	El polímero es insoluble en el monómero o el monómero es miscible con el agente precipitante del polímero.	El estado físico del sistema permite una agitación fácil. Temperaturas de operación relativamente bajas.	La separación del producto es difícil y costosa. La distribución del peso molecular depende del catalizador usado.
	Interfacial	La polimerización ocurre en la interfase de dos solventes inmiscibles, usualmente uno es agua y el otro un solvente orgánico.	La polimerización es rápida y ocurre a baja temperatura. No se requieren altos rendimientos para obtener un peso molecular alto. Innecesario iniciar la reacción con las cantidades estequiométricas de reactantes	Se limita a sistemas altamente reactivos. Necesita un estudio adecuado para la elección del solvente que disuelva a los reactantes.

Tipos de sistemas físicos que se pueden encontrar en la síntesis de polímeros.

Tabla 3.0

(Ebewele,2000)

Fenómeno		Reacción
Disociación del iniciador		$I \xrightarrow{k_d} 2R^*$
Iniciación del monómero		$R^* + M \xrightarrow{k_i} M_1^*$
Propagación de la cadena viva	Homo-polimerización	$M_n^* + M \xrightarrow{k_p} M_{n+1}^*$
	Copo-limerización	$\sim M_1^* + M_1 \xrightarrow{k_{11}} \sim M_1 M_1^*$
		$\sim M_1^* + M_2 \xrightarrow{k_{12}} \sim M_1 M_2^*$
		$\sim M_2^* + M_1 \xrightarrow{k_{21}} \sim M_2 M_1^*$
		$\sim M_2^* + M_2 \xrightarrow{k_{22}} \sim M_2 M_2^*$
Terminación	Acoplamiento	$M_n^* + M_m^* \xrightarrow{k_{tc}} M_{n+m}$
	Desproporción	$M_n^* + M_m^* \xrightarrow{k_{td}} M_n + M_m$
	General	$M_n^* + M_m^* \xrightarrow{k_t = k_{tc} + k_{td}} P$
Transferencia de cadena	Terminación prematura	$M_n^* + XA \xrightarrow{k_{tr}} M_n-X + A^*$
	Nuevo radical	$A^* + M \xrightarrow{k_a} M^*$

NOTA:
M* = monómero activo; M = polímero desactivado; R*=radical; I=iniciador; P = polímero final;
X=agente de transferencia, iniciador, solvente u otra especie

Secuencia de reacciones en la polimerización por radicales libres

Tabla 3.1

Condición	Polímero resultante
$r_1 \gg r_2$	Predomina la homopolimerización del monómero 1
$r_1 > 1$ y $r_2 > 1$	Copolimerización en bloques.
$r_1 = 1$ y $r_2 = 1$	Copolimerización aleatoria.
$r_1 < 1$ y $r_2 < 1$	Copolimerización aleatoria alternada.

Tipos de copolímeros según sus coeficientes de reacción

Tabla 3.2

En general un sistema de polimerización en emulsión requiere de: monómeros, un medio de dispersión, agente emulsificador o surfactante, iniciador soluble en agua y, a veces, un agente de transferencia para controlar el peso molecular.

El agua se usa como el agente de dispersión pues tiene la ventaja de servir como medio para transferir el calor que se desprende de la reacción exotérmica de polimerización; además, los monómeros pueden estar dispersos en el agua gracias a las micelas que se forman con el surfactante, dado que este posee una parte no-polar que es soluble con aquellos.

Hay que tener presente que el iniciador es un compuesto inestable, un peróxido o un persulfato, que puede ser descompuesto ya sea por energía térmica, fotoquímica o por condiciones redox particulares (Odian, 2004). Casi siempre se usa un iniciador de tipo térmico, pues además de ser más fáciles de usar, la energía necesaria para descomponerlos en forma hemolítica es de 100-170 kJ/mol lo que permite temperaturas de proceso moderadas (Odian, 2004).

Hasta el momento no se ha explicado el mecanismo cinético por medio del cual se ha de obtener el polímero, pero sí se han indicado cuáles son sus principales reactivos: monómeros e iniciador, de ahí que al mecanismo se conozca como polimerización en cadena por radicales libres.

La serie de reacciones involucradas es: disociación del iniciador, iniciación del monómero, propagación de la cadena de monómero activado y terminación de la misma, en la Tabla 3.1 de la pag. 46 se indican más detalladamente estas reacciones. En esa misma Tabla se puede notar que hay una serie de reacciones adicionales en el caso de la copolimerización, es decir:

cuando hay dos tipos de monómeros, que se distingue del caso en el que sólo hay un solo tipo de monómero y que se denomina homopolimerización.

Cabe mencionar que en la copolimerización la secuencia en que uno y otro monómero tienen dentro de la cadena puede establecerse de manera aleatoria o no produciendo los llamados polímeros al azar o en bloques, respectivamente.

El que se obtenga uno u otro dependerá en gran medida de los coeficientes de reactividad de cada monómero - que se definen como la razón entre las constantes de reacción del par monomero1-monomero1 y monomero1-monomero2 a las que se conocen como r_1 y r_2 , respectivamente-. La Tabla 3.2 de la pag. 46 nos indica como en base a la magnitud de los coeficientes de reacción entre los monómeros que reaccionan se puede saber si el polímero tendrá cadenas con eslabones en forma aleatoria o en bloque.

Por otro lado, las etapas cinéticas que transcurren a lo largo de la polimerización en emulsión fueron explicadas por Smith y Ewart (Ebewele; 2000) y se describen a continuación:

- Etapa Previa a la iniciación: el monómero es agregado a la emulsión y una pequeña fracción ($< 0.1\%$) se disuelve en el agua, mientras que otros entran en las micelas, hinchándolas hasta dos veces su diámetro. Así la mayor parte de los monómeros son almacenados en gotas de $1.0 \mu\text{m}$, las que son estabilizadas por las moléculas de surfactante logrando un concentración de 10^{10} a 10^{11} gotas por mL de emulsión.

Capítulo**4****ALCANCE DEL PROYECTO.****RESUMEN.**

Una vez que ya se explicó el proceso de pervaporación: características, materiales usados y su caracterización (capítulo uno y dos) y se ha descrito el proceso de polimerización en emulsión (capítulo tres) mediante el cual se podrá sintetizar el terpolímero que se requiere para separar la mezcla problema: estireno-metanol; ya es posible hablar acerca de los pasos a seguir para resolver dicha separación, para ello se delimita el problema y plantean los objetivos que se pretenden alcanzar, la hipótesis, así como la estrategia experimental que se emplea en la formulación del terpolímero selectivo.

A) JUSTIFICACION.

Como se mencionó en el capítulo dos, en el campo de la pervaporación la separación de mezclas orgánico/orgánico es una de las de mayor demanda en la industria pero poca investigación se puede encontrar con polímeros o copolímeros elastómeros y/o amorfos a excepción de los trabajos de Brun et al. (1985) con copolímeros NBR y SBR, Kujawski et al. (2003) con zeolita recubierta de PDMS, ver pag. 40, Eustache et al. (1981) con LDPE y PVA, ver pag. 38, Yoshikawa et al. (1984) con copolímeros de pirrolina y nitrilo, y a la extensa investigación que hay para polímeros de la mezcla hexano/ciclohexano recopilada por Villaluenga et al. (2000) y más recientemente con Jonquières y Clement et al. (2002) con copolímeros en bloque de diversos monómeros, no hay muchas mezclas de solventes que se estén investigando y se puede decir

que no se encuentra publicado artículo alguno respecto a la mezcla estireno-metanol. Por estas razones se considera la investigación de un copolímero para la separación de dicha mezcla, además de que reporta una ventaja adicional: dado que el metanol es una de las sustancias que poseen una polaridad y tamaño semejante al agua, es claro que los resultados obtenidos podrán servir de referencia para la mezcla agua-estireno la cual, como ya se dijo en la sección D del capítulo uno, puede tener gran importancia en los próximos años.

B) OBJETIVOS.

Objetivo General.

Sintetizar un material polimérico adecuado para la separación selectiva del estireno en una mezcla metanol-estireno mediante el uso de la técnica de pervaporación al vacío.

Objetivos Específicos.

- a. Comprobar si mediante el parámetro de solubilidad, la T_g y estructura química de los monómeros se puede determinar la formulación de un material que sea selectivo al estireno y térmicamente estable.
- b. Sintetizar el polímero con la técnica de polimerización en emulsión (pues las condiciones de operación son más fáciles de controlar).
- c. Determinar las condiciones necesarias para la preparación de membranas densas a partir del polímero sintetizado.
- d. Obtener una medida experimental del flux y la selectividad del polímero.
- e. Explicar los resultados experimentales mediante los datos obtenidos de la caracterización, (espectrometría infrarroja, calorimetría diferencial de barrido y permeación de gel) y la estructura química del polímero.

C) HIPÓTESIS.

Se sabe que el parámetro de solubilidad del componente a separar y la estructura del polímero (Huang, 1991) son las principales variables que determinan la selectividad de un material hacia cierto compuesto; puesto que se pretende crear un material selectivo al estireno (St) se emplea éste monómero en la constitución del terpolímero a sintetizar ya que se sabe que la estructura amorfa favorece la permeación de sustancias orgánicas (Smitha et al., 2004); además se usa el dialilftalato (DAF) para aumentar la resistencia química del material.

Además, el terpolímero debe tener buena resistencia mecánica y una cierta flexibilidad que impida la formación de un material quebradizo, aspecto que facilita la manufactura de la membrana, con este fin se emplea metilmetacrilato (MMA) y el acrilato de butilo (ABU) que aportan la rigidez y la flexibilidad requeridas, respectivamente.

D) ESTRATEGIA EXPERIMENTAL.

Para determinar la formulación adecuada del terpolímero se propone sintetizar un polímero al azar formado por los tres monómeros antes mencionados; así que la proporción de alimentación de cada uno se basa en la temperatura de operación a que se llevará acabo la separación de la mezcla estireno – metanol (50 °C) y de la temperatura de secado de la membrana (50-60 °C).

Así, se propone tener una Tg del terpolímero de 80 °C para estar por arriba de las temperaturas de alimentación de la mezcla a separar y de secado de la membrana. Para ello se necesita que aprox. el 90% de la fracción peso

de los monómeros esté formada por MMA y St, según la ecuación de Fox (Ebewele, 2000) para la Tg de copolímeros al azar.

Una vez que se determina la proporción adecuada de monómeros se pretende hacer dos tipos de terpolímeros según la cantidad de estireno que se use para ocupar el 90% de monómeros, con la finalidad de tener dos terpolímeros con selectividad diferente.

Por otro lado, se manejarán dos grados de agente entrecruzante en cada uno de los terpolímeros anteriores de donde resultan un total de cuatro tipos de terpolímeros a sintetizar, mismos que podemos clasificar según lo indica la Tabla 4.0 de más abajo.

En dicha tabla se indica que hay dos clases de terpolímeros: en el terpolímero 1 (M1) de cien partes activas de monómero total que hay en la formulación, 90% de ellas corresponden a MMA y St pero la relación entre uno y otro es de 1:1, es decir: 45 partes activas de MMA y 45 partes activas de St, mientras que el 10% restante está formado por ABU (en ambos terpolímeros).

Adicionalmente M1 es modificado por dos diferentes grados de agente entrecruzante (IX): 0.10 y 0.25 partes activas de DAF. Así que a estos terpolímeros se les da el nombre de M1/0.10 y M1/0.25 según las partes activas de DAF que hay en su formulación. De igual manera se interpreta la nomenclatura para el terpolímero 2.

PROPORCIÓN RELATIVA DE:		Estireno en el 90% de las partes activas de monómero total en la formulación	
		Terpolímero 1 =50%	Terpolímero 2 = 75%
Partes activas de agente entrecruzante en la formulación	IX = 0.10	M1/0.10	M2/0.10
	IX = 0.25	M1/0.25	M2/0.25
Clasificación de los terpolímeros a sintetizar.			
Tabla 4.0			

**Capítulo
5****METODOLOGIA
EXPERIMENTAL.****RESUMEN.**

Como se menciona en el capítulo tres existe una amplia de variedad de sistemas mediante los cuales se puede realizar la síntesis química del terpolímero pero se prefiere el uso de la técnica de polimerización en emulsión por que ofrece una mayor facilidad en cuanto al equipo que se requiere, son pocas las variables a controlar: temperatura y agitación, además de que el medio de dispersión (agua) permite trabajar a temperaturas moderadas: 30 – 80 °C.

En este capítulo se inicia con la descripción de la formulación para la emulsión considerada para preparar el sistema reaccionante y continúa con la explicación del reactor así como de las condiciones de operación.

Por otro lado, se discutirán las condiciones necesarias para la fabricación de las membranas mismas que se pueden dividir en dos tipos: a) compuesta: formada por una capa densa de terpolímero y otra de soporte de polipropileno, y b) densas: formada solamente por la capa de terpolímero.

También es necesaria la descripción del módulo experimental de pervaporación que siguiendo el criterio del la Tabla 1.2a, pag. 6, del capítulo uno, podemos clasificarlo como un sistema de plato y marco de un solo plato.

Finalmente se hablará acerca de los detalles involucrados en la técnica de cromatografía de gases (tipo de columna, condiciones de operación y calibración del equipo) que se utilizará para el análisis del permeado que se obtenga de la celda de pervaporación.

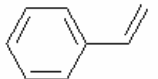
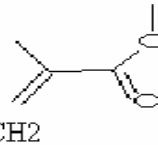
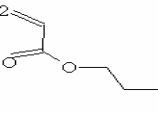
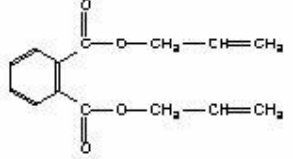
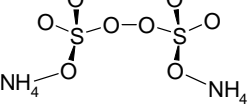
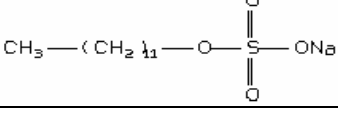
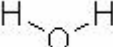

Tabla 5.0 LISTA DE MATERIAS PRIMAS UTILIZADAS								
Función	Sustancia.	CAS	Fórmula	Estructura	Peso molecular g/mol	Densidad 25°C y 1 atm g/mL	Pureza %	Cambio de fase °C
MATERIAS PRIMAS PARA LA SINTESIS DE LOS TERPOLIMEROS								
Monómero y como componente de la mezcla a separar	Estireno	100-42-5	$C_6H_5CH=CH_2$		104.1	0.9	G.R.	145
Monómero	Metil metacrilato	80-62-6	$CH_2C(CH_3)COOCH_3$		100.1	0.94	G.R.	100.5
Monómero	Acrilato de butilo	141-32-2	$CH_2=CHCOOC_4H_9$		128.2	0.90	G,R.	-53
Agente entrecruzante (IX)	Dialilftalato	131-17-9	$C_{14}H_{14}O_4$		246.3	1.1	97%	290
Iniciador térmico	Persulfato de amonio	7727-54-0	$(NH_4)_2S_2O_8$		228,2	1.9 g/cm ³	99.9%	120 Se descompone
Emulsificante	Lauril sulfato de sodio	151-21-3	$CH_3(CH_{12})_{11}O_4SNa$		228.37	---	45% sólidos	204-207
Agua de-ionizada	Medio de dispersión en la emulsión.		H_2O		18	1.0	100	100
Atmósfera inerte del reactor	Nitrógeno molecular	7727-37-9	N_2		28.01	1.125 kg/m ³	99.99	N.A.

Tabla 5.0
CONTINUAL EN LA SIGUIENTE PAGINA ...

LISTA DE MATERIAS PRIMAS UTILIZADAS.

G.R. = grado reactivo; N.A. = no aplica

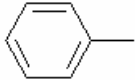
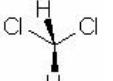
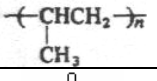
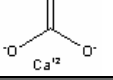
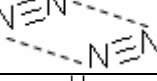
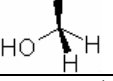

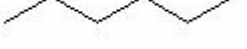
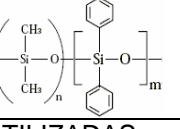
Tabla 5.0		LISTA DE MATERIAS PRIMAS UTILIZADAS (continuación...)						
Función	Sustancia.	CAS	Fórmula	Estructura	Peso molecular	Densidad	Pureza	Cambio de fase
					g/mol	g/mL	%	°C
MATERIAS PRIMAS PARA PREPARAR LAS MEMBRANAS								
Solvente para preparar las membranas Tipo M2	Tolueno	108-88-3	C ₆ H ₅ CH ₃		92.1	0.87	G.R.	111
Solvente para preparar las membranas Tipo M1	Diclorometano	75-09-2	Cl ₂ CH ₂		84.9	1.3	G.R.	40
Soporte mecánico	Polipropileno		-CHCH ₃ CH ₂ -		---	0.916-0.925	35% CaCO ₃	-8 a -13
Filler del PP	Carbonato de calcio	471-34-1	CaCO ₃		100.09	2.7-2.9	99.9	825
MATERIAS PRIMAS PARA EL EXPERIMENTO DE PERVAPORACION.								
Medio de condensación del perneado	Nitrógeno Líquido	7727-37-9	N ₂		28.01	0.81	100	-196
Componente de la mezcla a separar.	Metanol	67-56-1	CH ₃ OH		32.0	0.79	G.R.	65
Componente de la mezcla a separar.	Estireno	100-42-5	C ₆ H ₅ CH=CH ₂		104.1	0.9	G.R.	145
MATERIAS PRIMAS PARA LA CROMATOGRAFIA DE GASES.								
Limpieza de la columna cromatográfica	Hexano	110-50-3	C ₆ H ₁₄		86.2	0.7	G.R.	69
Columna capilar	Ultra-2	N.A.	copolímero Fenil - metil silicona		---	N.A.	5% Fenilico 95% silicona	Aprox. 325

Tabla 5.0

LISTA DE MATERIAS PRIMAS UTILIZADAS.

G.R. = grado reactivo; N.A. = no aplica

A) SÍNTESIS DE LOS COPOLÍMEROS.

La síntesis se realiza mediante la técnica de polimerización en emulsión para la cual se emplearon tres tipos de monómeros, en estado líquido, en diferentes cantidades: St, MMA, ABU; además se usa persulfato de potasio como iniciador térmico el cual está en forma sólida y dialilftalato (DAF) líquido como agente entrecruzante, el agente emulsificante (en forma de una suspensión al 45% de sólidos) fue el laurilsulfato de sodio (LSS) cuya concentración micelar crítica (CMC) en agua es de 0.0081 mol/L (Phillips, 1955).

También fue necesario el uso del nitrógeno gaseoso, marca Praxair Inc., para proveer de una atmósfera inerte al sistema reaccionante y evitar una posible reacción con el oxígeno atmosférico; el agua utilizada como medio de dispersión es desionizada. El reactor es de vidrio con una chaqueta para la circulación del refrigerante, este equipo se encuentra en laboratorio 324 del edificio D de la Facultad de Química.

La lista de propiedades de los materiales anteriores se encuentra en la Tabla 5.0 de la pag. 59, en la que se describen todas las materias primas usadas incluyendo las necesarias para la etapa de cromatografía y se incluye la estructura química de cada una con el fin de indicar su interrelación.

Debe tenerse presente que existen diversos tipos de copolímeros y como el objetivo es obtener copolímeros al azar no se requiere hacer una prepolimerización de un monómero para luego adicionar el otro como ocurre en el caso de copolímeros en bloque (Espinosa, 2001).

Se dijo en la pag. 48 que los coeficientes de reactividad son los parámetros que determinan el tipo de copolímero que se puede obtener y la Tabla 3.2 en la pag. 46 indica que para generar un copolímero alternado al azar

los valores de los coeficientes r_1 y r_2 deben ser menores a uno – lo que significa que prefieren reaccionar con otro monómero diferente y no con uno del mismo tipo- debe tenerse presente que este criterio es aplicable cuando se hacen reaccionar dos monómeros (Ebewele, 2000) y en nuestro caso se trabaja con tres: St, MMA y ABU.

En la Tabla 5.1 de esta página se puede apreciar que la reactividad de cada monómero hacia el estireno es parecida y con valores menores a uno. Así que esto favorece la copolimerización al azar y la composición final en la cadena dependerá de la probabilidad que posee el MMA y el ABU de encontrarse con el estireno dentro de la micela y corresponde, aproximadamente, al valor relativo en que se encuentra cada uno en la carga, es decir: según lo que indican las partes activas de cada monómero en la formulación que se indica en la Tabla 5.2 de la pag. 64.

Debe considerarse que el DAF tiene un valor de $r_1 = 23$ lo que indica que es muy reactivo con el estireno y éste reacciona preferentemente con aquel antes que con los demás monómeros, pero como está en una baja proporción respecto de éstos, ver Tabla 5.2 de la pag. 64, la reactividad del DAF no debe influir en la aleatoriedad de las cadenas en el terpolímero.

Par de monómeros	Coeficientes de reactividad		Mono- meros	δ (cal mol / cm ³) ^{0.5}	Volumen libre (cm ³ /mol)	Momento dipolar (C m) x10 ⁻³⁰
	r_1	r_2				
			St	9.3	115.6	0.433
Estireno/MMA	0.52	0.46	MMA	8.8	106.8	6.57
Estireno/ABU	0.79	0.25	ABU	8.8	143.4	---
Estireno/DAF	23.8	0.1	DAF	9.1	198	---
MMA/ ABU	1.88	0.43	Metanol	14.5	40.7	5.67
MMA/DAF	21.5	0.4	H2O	47.9	18	6.2
Propiedades químicas y físicas de los monómeros.						
Tabla 5.1				(Brandrup et al.,1999)		

La reactividad del MMA con el ABU y el DAF nos indica que su r_1 favorece la homopolimerización del MMA por lo que cabe esperar que la proporción de MMA en la cadena se acerque a la que se indica en la Tabla 5.2 de la pag. 64, pues su valor siempre es levado así que hay mucha probabilidad, igual a su proporción de partes activas en la formulación, de que las moléculas de MMA choquen entre si.

La formulación de los terpolímeros se basa en la manipulación de dos variables: cantidad de estireno, lo cual favorece la afinidad hacia el estireno en la mezcla estireno-metanol, y de agente entrecruzante, que manipula la resistencia química de la membrana, tal y como se dijo en el capítulo cuatro, pag. 56. De esta forma se sintetizaron cuatro terpolímeros, cuya clasificación y nomenclatura se aclaró en la Tabla 4.0 de la pag. 57.

Ahora toca explicar la formulación de la emulsión utilizada para cada tipo de terpolímero la cual se encuentra resumida en la Tabla 5.2, pag. 64. Lo primero que debe observarse es que los terpolímeros tipo M1 poseen más partes activas (PA) de estireno que los del tipo M2 pero cada tipo de terpolímero se modifica con dos grados de DAF, 0.10 PA y 0.25 PA, esto es así por que no existe una teoría que pueda predecir el grado de agente entrecruzante adecuado para generar la máxima selectividad posible en un polímero dado (Jonquieres, A. y Clement, 2002); así que se opta por probar cantidades relativamente bajas del mismo para evitar que el terpolímero se adhiera a las paredes del reactor y que la preparación de la membrana por el método de inversión de fase, ver pags. 66 a 68, sea más fácil. Hay que tener presente que algunos autores suelen trabajar con valores de 8-10 PA's de

agente entrecruzante en membranas de PVA para la separación de la mezcla etanol – agua (Huang, 1991).

Otro punto importante de la formulación es que si el parámetro de solubilidad del estireno es de $9.3 \text{ (cal x mol / cm}^3\text{)}^{0.5}$ y recordamos lo que se

Reactivos		Partes activas en la emulsión.			
Terpolímero.		M1/0.10	M1/0.25	M2/0.10	M2/0.25
monómeros	estireno	45.00	45.00	67.50	67.50
	MMA	45.00	45.00	22.50	22.50
	ABU	10.00	10.00	10.00	10.00
Agente entrecruzante (IX)		0.10	0.25	0.10	0.10
Jabón		3.70	3.70	3.70	3.70
Iniciador		1.00	1.00	1.00	1.00
Agua		238.00	238.00	238.00	238.00
TOTAL		342.80	342.95	342.8	342.95
Para una carga Total de 300 gr de emulsión.	% sólidos(*)	30.57	30.60	30.57	30.60
	factor de carga	0.875	0.875	0.875	0.875
Parámetro de solubilidad (**)		9.35	9.35	9.32	9.32
(*) ((Monómeros + IX + Jabón + iniciador)/carga total al reactor) x 100; (**) Según la ecuación (9) y la de la Tabla 3.3 en la pag. 53 y considerando a la fracción volumen como la fracción formada por las PA's de cada monómero en la formulación					
Formulación de la emulsión para la síntesis de los terpolímeros (en partes activas o PA's)					
Tabla 5.2					

dijo en la pag. 62 respecto de la composición en la micela, podemos aproximar la fracción de PA's de cada monómero en la formulación (dada en la Tabla 5.2) con la fracción volumen de la ecuación (9) en la pag. 53 de tal forma que podemos estimar el parámetro de solubilidad de cada terpolímero, valor que se indica en la Tabla 5.2. En base a que el parámetro de solubilidad del cada terpolímero es casi igual al del estireno, se puede afirmar que los terpolímeros sí tendrán una selectividad al estireno.

Por si fuera poco, la Tabla 5.1 de la pag. 62 indica que la polaridad del agua y el etanol son casi iguales mientras que el parámetro de solubilidad del agua está más alejado respecto al valor correspondiente en los terpolímeros sintetizados, que el del etanol; esto indica que al experimentar con la mezcla estireno–agua se puede esperarse que la selectividad al estireno sea mayor.

B) ARREGLO EXPERIMENTAL PARA LA SÍNTESIS EN EL REACTOR.

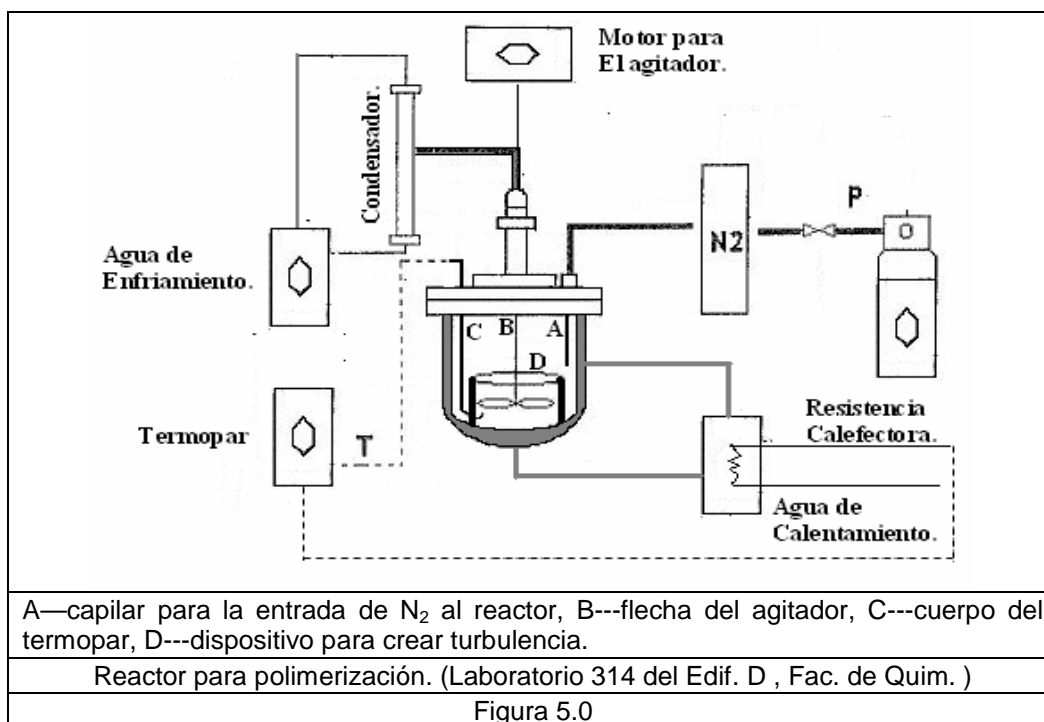
El dispositivo experimental para realizar la síntesis se esquematiza en la Figura 5.0 de la pag. 66, ahí se puede ver que existe una línea discontinua que une el termopar y a la resistencia calefactora, se debe a que durante el curso de la reacción se desprende calor -pues la polimerización es un a reacción exotérmica- el cual se debe disipar en forma controlada de tal forma que se logre establecer una temperatura de reacción constante mediante la alteración de la velocidad de calentamiento de la resistencia para enfriar o calentar el agua de la cámara de enfriamiento del reactor.

También debe considerarse que si bien la Tabla 5.2 de la pag. 64 da la composición de cada terpolímero, no indica los gramos de cada reactivo que se deben alimentar ni el orden en que se debe hacer; en la Tabla 5.3, ver más abajo, se muestran los gramos que corresponden a cada valor de las PA's establecidas en la Tabla 5.2 pues debe recordarse que las PA's no son una medida de cantidad de masa asi que los gramos a pesar se deben especificar por separado.

Reactivos (+)		Partes activas en la emulsión.			
Terpolímero		M1/0.10	M1/0.25	M2/0.10	M2_/0.25
monómeros	estireno	39.83	39.75	59.95	59.90
	MMA	39.80	39.75	19.80	19.80
	ABU	8.85	8.85	8.80	8.85
	total	88.48	88.35	88.55	88.50
Agente entrecruzante (IX)		0.10	0.23	0.10	0.23
Jabón		7.2	7.2	7.2	7.2
Iniciador		0.89	0.92	0.90	0.89
Agua		215.85	215.00	215.00	215.00
Carga total en el reactor		312.52	311.7	311.75	311.87
sólidos	% (*)	30.93	30.92	31.03	31.06
	Gramos (**)	89.47	89.5	89.55	89.67
(*) ((Monómeros + IX + Jabón + iniciador)/carga total al reactor) x 100; (**) no se considera el Jabón, pues este no forma parte del terpolímero, pues se lava varias veces con agua para asegurar su eliminación; (+) el tiempo de reacción fue de 3 hr y con una T = 70 ± 2 °C					
Formulación de la emulsión para la síntesis de los terpolímeros (en gramos experimentales)					
Tabla 5.3					

El orden de adición de cada reactivo se indica continuación:

1. Se calientan 100 mL de agua dentro del reactor hasta 70 °C y se estabiliza la temperatura mediante la resistencia de calentamiento.
2. Introducir al reactor los gramos necesarios de surfactante a la vez que se inicia una lenta agitación con el fin de ayudar a dispersarlo.
3. En una balanza analítica se tara un matraz de 250 mL, luego se adicionan los gramos necesarios del primer monómero.
4. Se tara de nuevo la balanza junto con el contenido.
5. Adicionar los gramos necesarios del segundo monómero.
6. Repetir los pasos 2 y 3 para el tercer monómero y el agente entrecruzante.
7. En un matraz se pesan los gramos necesarios de iniciador y se disuelven en 15 mL de agua des-ionizada.
8. El matraz con todos los monómeros, paso 6, se vierte en el reactor.
9. Se inicia el burbujeo del nitrógeno y luego se adiciona la solución de iniciador.
10. Se cierra de inmediato el reactor y se finaliza la reacción después de 3 hrs.



C) FABRICACIÓN DE LAS MEMBRANAS.

Para esta etapa es preciso decir que se busca fabricar una membrana compuesta, es decir: se tiene una capa de la tela de polipropileno y encima de ella una capa activa formada por un terpolímero que previamente se sintetizó.

De esta forma se intenta lograr una estructura final, como la que se muestra en la Figura 1.4 de la pag. 23.

La tela de polipropileno (ver sus propiedades en la pag. 60 y 78) sirve de soporte mecánico a la membrana, pues tal y como lo indica Huang (1991) la membrana está sometida a presiones y temperaturas que pueden hacer que se fracture así que un soporte debe evitar tal efecto.

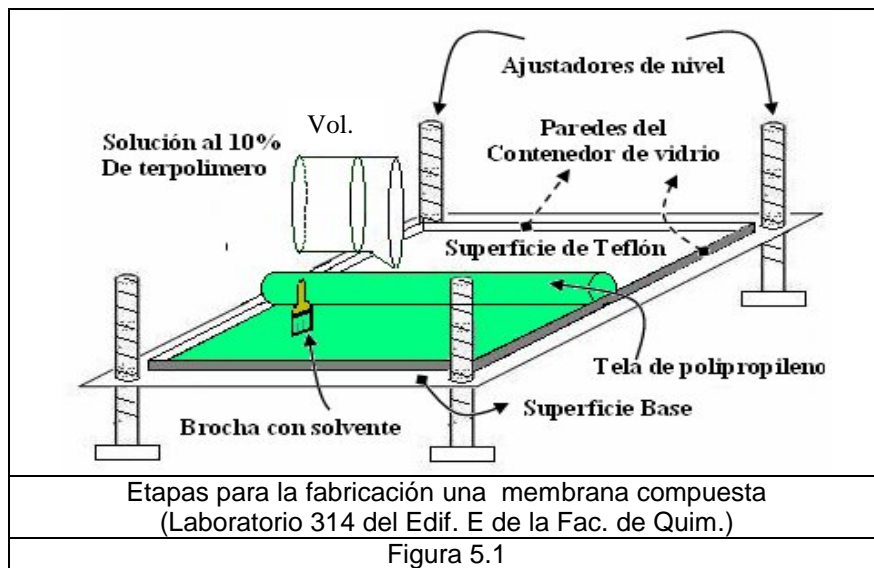
Por otro lado, primero se va a preparar la capa activa de la membrana mediante la técnica de inversión de fase tal y como lo indican diversos autores (Baker et al., 1997; Kariduraganavar et al., 2005; Schaetzel et al., 2004). Para tal fin se divide el proceso en dos etapas:

A) Etapa de evaporación de capa activa: se usa diclorometano (ver sus propiedades en la pag. 59) como solvente del terpolímero en una relación de 10 % en volumen –se debe conocer la densidad del polímero, lo cual se estima según lo indica Krevelen (1990) - la solución resultante se vierte en una superficie de teflón previamente nivelada y limpia, la cual se encuentra dentro de una bolsa con atmósfera del mismo solvente (Aguilar et al., 1998), luego se cierra y se abre 24 hrs después para dejarla secar al aire libre durante 12 hrs.

B) Etapa de aplicación del soporte mecánico: en la superficie del paso anterior se adhiere con una brocha impregnada de tolueno - sin quitar la capa activa de la superficie de teflón - la capa de soporte mecánico el cual se encuentra en forma de un rollo de tela de polipropileno, ver Figura 5.1 en la pag. 68.; hay que tratar de no exagerar en la cantidad de solvente en la brocha pues esto puede disolver la capa activa o causar rugosidades en la capa que estamos aplicando y luego se deja secar por 6 hrs.

La membrana resultante, de las dos etapas anteriores ya es una membrana compuesta.

En la Figura 5.1 de más abajo, se puede ver la etapa B del procedimiento en donde la capa de polipropileno se indica en gris y la capa activa pegada a la superficie de teflón se indica en color blanco, también se puede ver la forma del rollo de polipropileno, recuérdese que en esta etapa el sistema ya está expuesto al medio ambiente.



Ahora se recortan pedazos con un diámetro un poco mayor al o-ring que posee la celda de pervaporación (4.96 cm), ver Figura 5.2 de la pag. 70, y después se secan en una estufa a 50 °C durante 12 hrs para luego hacer un secado al vacío durante 24 hrs con el fin de eliminar todo el posible solvente que haya quedado incrustado. Al final se obtienen 6 membranas por cada tipo de terpolímero.

También se preparan, con la misma metodología, membranas sin el soporte de polipropileno, es decir: solamente la capa activa.

En el proceso de fabricación se pudo notar que los terpolímeros tipo M2 de la Tabla 4.0, 5.1 y 5.2 en las pags. 57, 62 y 64, i.e. la mezcla que contiene más proporción de estireno en la cadena, generaba muchas burbujas en la superficie

de la solución cuando se le depositaba en la superficie de teflón aun estando en la bolsa con atmósfera de diclorometano, es por ello que se opta por fabricar, esta mezcla, usando tolueno (ver propiedades en la pag. 60) como solvente pues se evapora mas lentamente, permite un secado mas lento y con menos burbujas.

D) MODULO DE PERVAPORACIÓN.

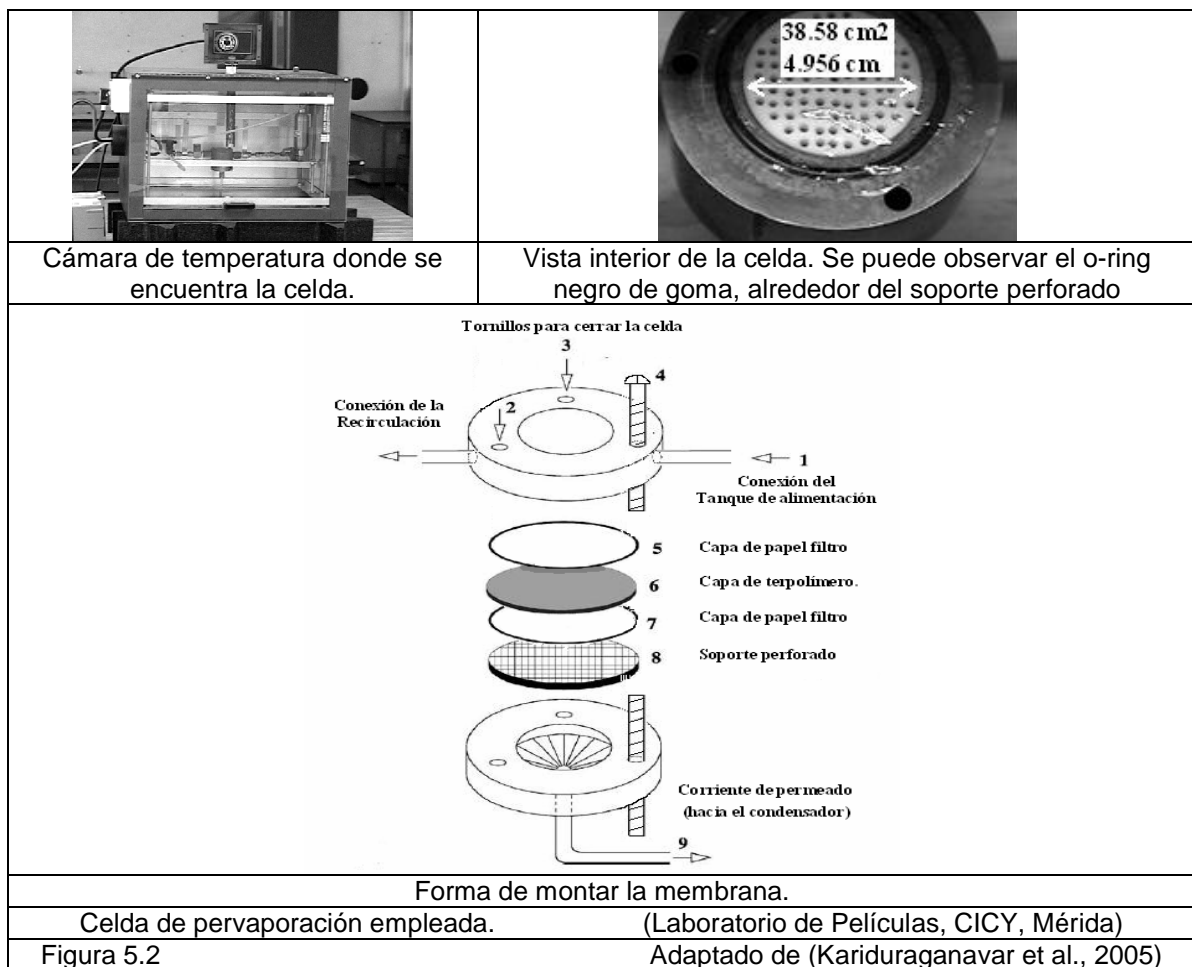
Como se mencionó el capítulo dos, pag. 32, se requiere de un módulo para pervaporación cuyas características esenciales son: a) que soporte el vacío hasta presiones de unas decenas de milibares, en nuestro caso se usa una celda de cobre, b) debe contar con una recirculación para la corriente retenida y c) debe ser lo bastante flexible para permitir recargas de mezclas de alimentación y las conexiones deben soportar temperaturas de trabajo usuales (30-80 °C).

Por otro lado, las conexiones de la celda con otros equipos se muestran en la Figura 5.3 de la pag. 71 la cual muestra el arreglo del experimento en el que cada medición de pervaporación tiene un ciclo de 4 hr. Las pruebas se realizan con un módulo de pervaporación que se encuentra en el laboratorio de películas del Centro de Investigación Científica de Yucatán (CICY), Mérida, el cual es operado por el sustentante de la presente tesis bajo le dirección del Mtro. Wilberth Herrera K. De igual forma para las Soluciones al 3%v, 10%v y al 25 %v de estireno.

E) ANÁLISIS CROMATOGRÁFICO DEL PERMEADO.

El cromatografo de gases usado fue un HP serio 850 con un detector FID e integrador automatico (software: simple peak), las condiciones de operacion fueron fueron: temperatura de inyector y detector de 250 °C , con una rampa de temperatura inicial de 60 °C por 2 minutos y una final de 90 °C

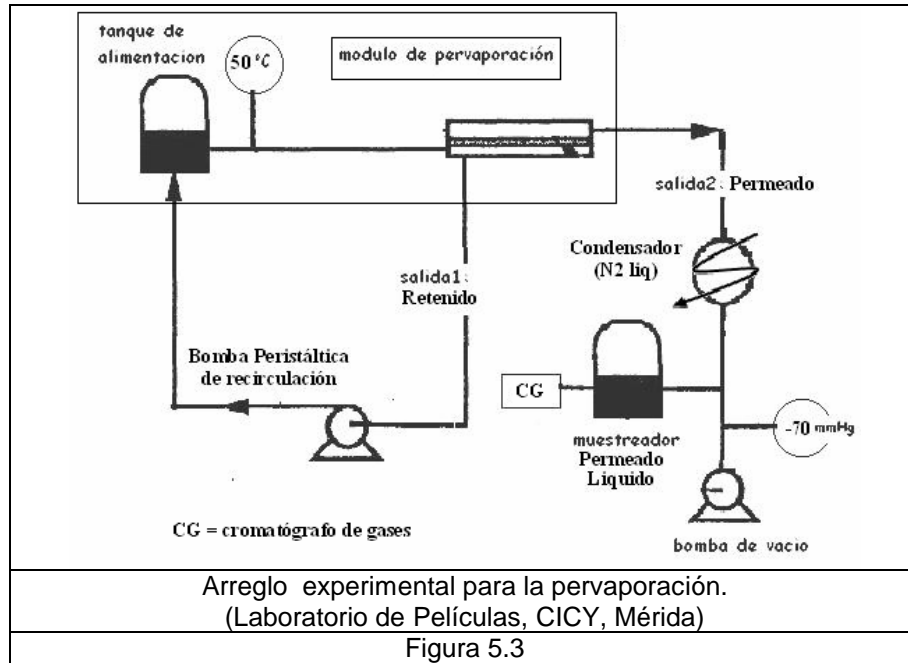
por 15 minutos, con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min. La columna es tipo Ultra 2 marca Agilent Technologies con las siguientes dimensiones: 25 m x 0.32 mm x 0.52 micras. Se ha seleccionado dicha columna por que nos permite obtener los eluyentes en un orden que corresponde a su temperatura de ebullicion normal. La calibracion y operacion del equipo fue realizada en el Laboratorio de Biotecnologia del CICY por el sustentante de esta tesis, bajo la asesoria del Dr. Felipe Barahona.



Protocolo a seguir:

- Instalación de la columna y programar la rampa de temperatura: la Figura 5.4 en la pag. 72 muestra las condiciones de operación del cromatógrafo de gases, en ella se puede ver el cromatograma para el

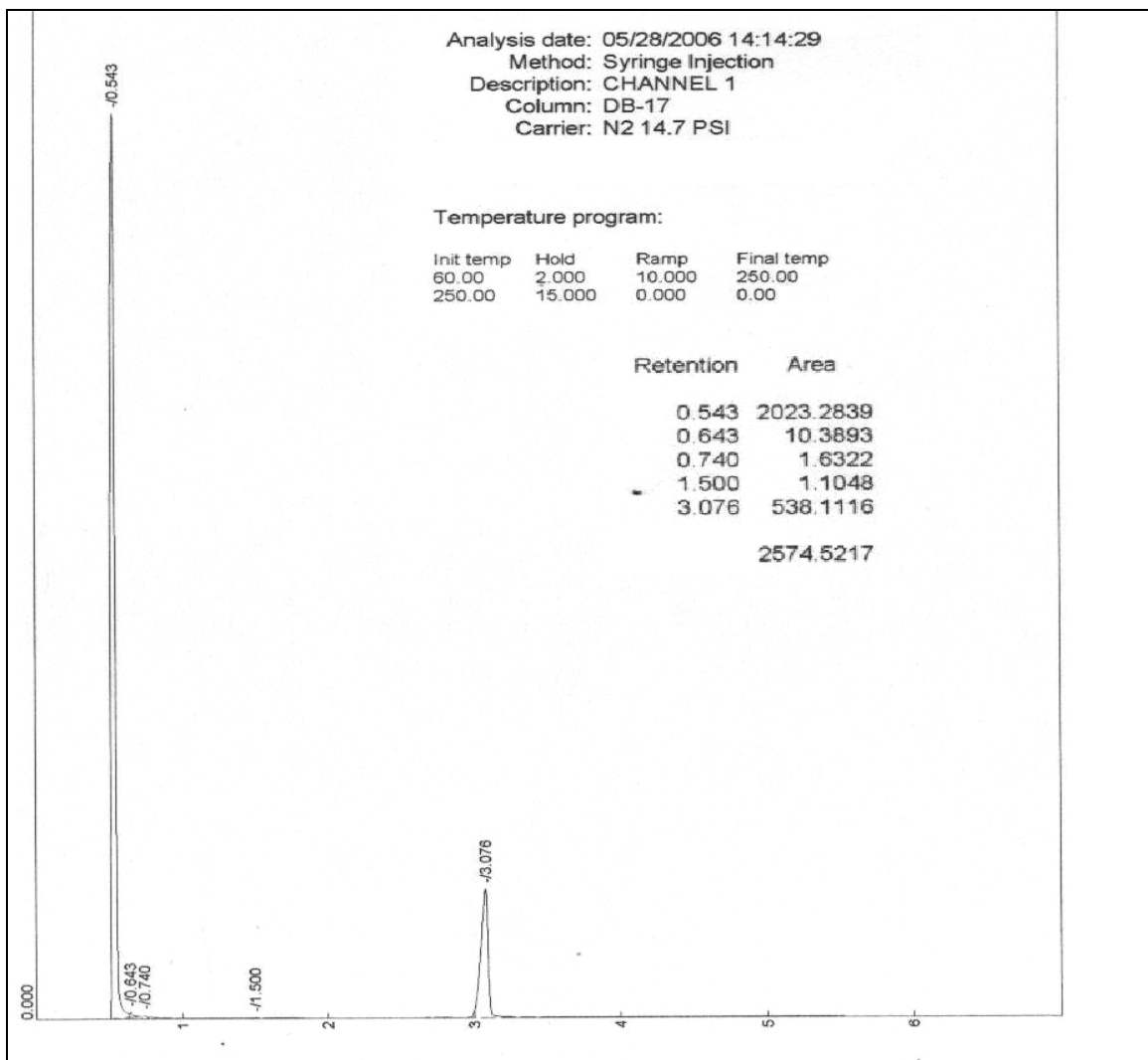
sistema estireno-metanol, que muestra picos definidos, con buena altura y separados entre si, lo que implica que no puede haber error en la identificación cualitativa de los componentes de la muestra.



- Curva de calibración con viales de mezcla estireno-metanol en concentraciones de 0-100%v de metanol, con saltos de 10 unidades: cada vial se inyecta por duplicado, la Tabla 5.4 a y b de la pag. 73 muestran los resultados de la corrida uno y la dos, respectivamente, y podemos notar que el tiempo de elusión del estireno (3.4 min) y del metanol (0.53 min) se mantienen constantes, lo que indica que el error en la forma de inyectar la muestra es muy pequeño e implica que hay gran confiabilidad para los datos de la curva de calibración.
- Regresión lineal de los datos promedio del cociente de áreas estireno/metanol calculados con los datos del punto anterior: la forma de la función cociente de áreas estireno/metanol vs. %v metanol es de tipo exponencial con un coeficiente de correlación de 0.9895, tal y como se puede ver en la Figura 5.5 de la pag. 73 cada punto de la curva posee

su barra desviación estándar que en general es pequeña a excepción del primer punto que corresponde al vial con una 10%v de metanol.

- Corrida de muestras de permeado por duplicado: los resultados promedio se muestran en la Tabla 5.5 de la pag 73, se puede ver que la tendencia es: a mayor %v de metanol su área de pico va aumentando y la del estireno disminuyendo, de ahí que el cociente de áreas estireno / metanol tienda a ser cada vez mas pequeño.



Cromatograma para el metanol y estireno.

Tiempos promedio de elusión:	Teb (normal)
MetOH..... 0.53 min64.75 (°C)
Estireno..... 3.4145

Condiciones generales de operación para el cromatógrafo.
 (Laboratorio de Biotecnología, CICY, Mérida)

Figura 5.4

Metanol	Tiempo de elusión (min)		Área		Cociente st/met
	%	Met	St	Met	
0	----	3.42	----	14164.45	---
10	0.54	3.41	473.78	13079.78	27.61
20	0.53	3.39	611.18	13311.73	21.78
30	0.54	3.4	845.49	13157.77	15.56
40	0.54	3.38	1188.07	12781.71	10.76
50	0.54	3.32	1258.08	8802.02	6.99
60	0.55	3.32	1788.41	8791.20	4.92
70	0.54	3.29	2267.10	7219.65	3.18
80	0.54	3.23	2934.87	5066.32	1.73
90	0.57	3.26	3319.81	4719.01	1.42
100	0.56	-----	3924.73	----	---

Corrida de estándares (CORRIDA 01)

Tabla 5.4a

Metanol	Tiempo de elusión		Área		Cociente st/met
	%	Met	St	Met	
0	---	3.39	----	13564.19	---
10	0.54	3.43	410.14	13283.75	32.39
20	0.54	3.34	603.80	11896.26	19.70
30	0.53	3.34	827.61	10287.87	12.43
40	0.54	3.34	1047.02	9883.26	9.44
50	0.54	3.31	1358.18	8030.35	5.91
60	0.53	3.31	1957.12	8030.35	4.10
70	0.54	3.27	1675.93	8554.07	5.10
80	0.54	3.23	2647.48	6392.79	2.42
90	0.54	---	2685.30	4425.39	1.65
100	0.55	---	2760.10	2326.12	---

Corrida de estándares (CORRIDA 02)

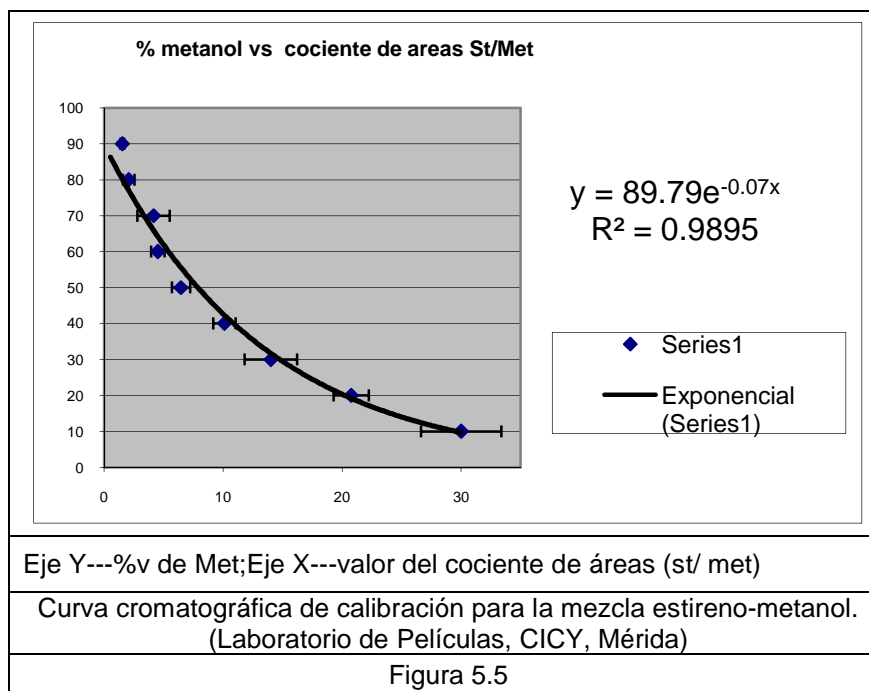
Tabla 5.4b

%Met	cociente st/met	Desv. Est
10	29.99	3.38
20	20.74	1.47
30	13.99	2.21
40	10.10	0.93
50	6.46	0.77
60	4.51	0.58
70	4.14	1.36
80	2.07	0.49
90	1.54	0.16

Promedios del cociente entre las áreas de picos del estireno (st) y el metanol (met.)

Datos para la curva de calibración.

Tabla 5.5



**Capítulo
6****RESULTADOS Y DISCUSIÓN.****RESUMEN.**

En este capítulo se pretende verificar mediante el análisis espectral la eliminación de las dobles ligaduras de los monómeros usados en la síntesis del terpolímero y con la calorimetría determinar la Tg de cada uno de ellos para compararla con la obtenida según la ecuación de Fox (Ebewele, 2000) en copolímeros al azar; finalmente con la permeación de gel se conocerá el peso molecular promedio numeral, el cual solamente se puede usar como un valor indicativo, pues representa el peso molecular de la fracción soluble de un polímero entrecruzado.

A partir de estos resultados se pudo proponer una secuencia probable de cada monómero dentro de la cadena del polímero y argumentar que los grupos acrilato y butilo juegan un papel importante en la capacidad de los terpolímeros para favorecer la cantidad de grupos laterales en las cadenas, aspecto que influye en los valores de selectividad y flux del permeado.

Se encontró que la selectividad de los terpolímeros (para una mezcla de alimentación estireno-metanol al 3%v St.) no es lo suficientemente buena, pero compete con la de otros polímeros para permeados semejantes (Mandal et al., 2000) mientras que el flux de masa está excedido.

También se puede afirmar que el soporte mecánico de polipropileno no presenta un desempeño favorable, por el contrario, sus fibras atraviesan la capa activa y causan la fractura de la membrana.

A) ANÁLISIS DE ESPECTROMETRÍA INFRARROJA.

Para esta técnica se emplea un espectrofotómetro Perkin Elmer modelo 1605, el cual tiene un intervalo de operación de $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ y además se trabaja a temperatura ambiente, la muestra de polímero se analiza en forma de película evaporada con un espesor aproximado de 10 micras. El equipo fue calibrado y operado por la Dra. Marisela Gutiérrez del laboratorio USAI en el Edificio B de la Facultad de Química.

Al observar las estructuras químicas del MMA y del ABU que se encuentran en la Tabla 5.0 de la pag. 59 del capítulo anterior se puede notar que son muy similares entre si, sin embargo, el grupo alquílico (metilo, para el MMA, y butilo, para el ABU) son la única forma de distinguir ambas estructuras.

Pero este hecho no es suficiente para hacer una clara identificación pues los números de onda para los grupos alquilo están en el intervalo de $3000-2840 \text{ cm}^{-1}$ independientemente de si se trata de un metilo o butilo (Bruno et al., 2001). En efecto, en la Figura 6.0 (a) y (c) de la pag. 76 se puede notar que hay un traslape de señales para este intervalo en ambos tipos de terpolímeros lo que hace muy difícil la identificación separada del ABU y MMA mediante su grupo alquilo.

De manera semejante, el grupo éster (i.e. el acrilato con intervalo de señal fuerte entre los $1050-1300 \text{ cm}^{-1}$ y $1700-1790 \text{ cm}^{-1}$) que poseen ambos monómeros no puede ser usado para hacer una identificación entre ambos, por razones semejantes a las anteriores. En conclusión: con el análisis infrarrojo no es posible distinguir entre el ABU y el MMA en el terpolímero pero si se puede identificarlos como un conjunto de grupos éster en el espectro.

Así, es posible observar que en los espectros de las Figuras 6.0 (a)-(d) de la pag. 76 en los intervalos de número de onda que van del $1050-1300 \text{ cm}^{-1}$

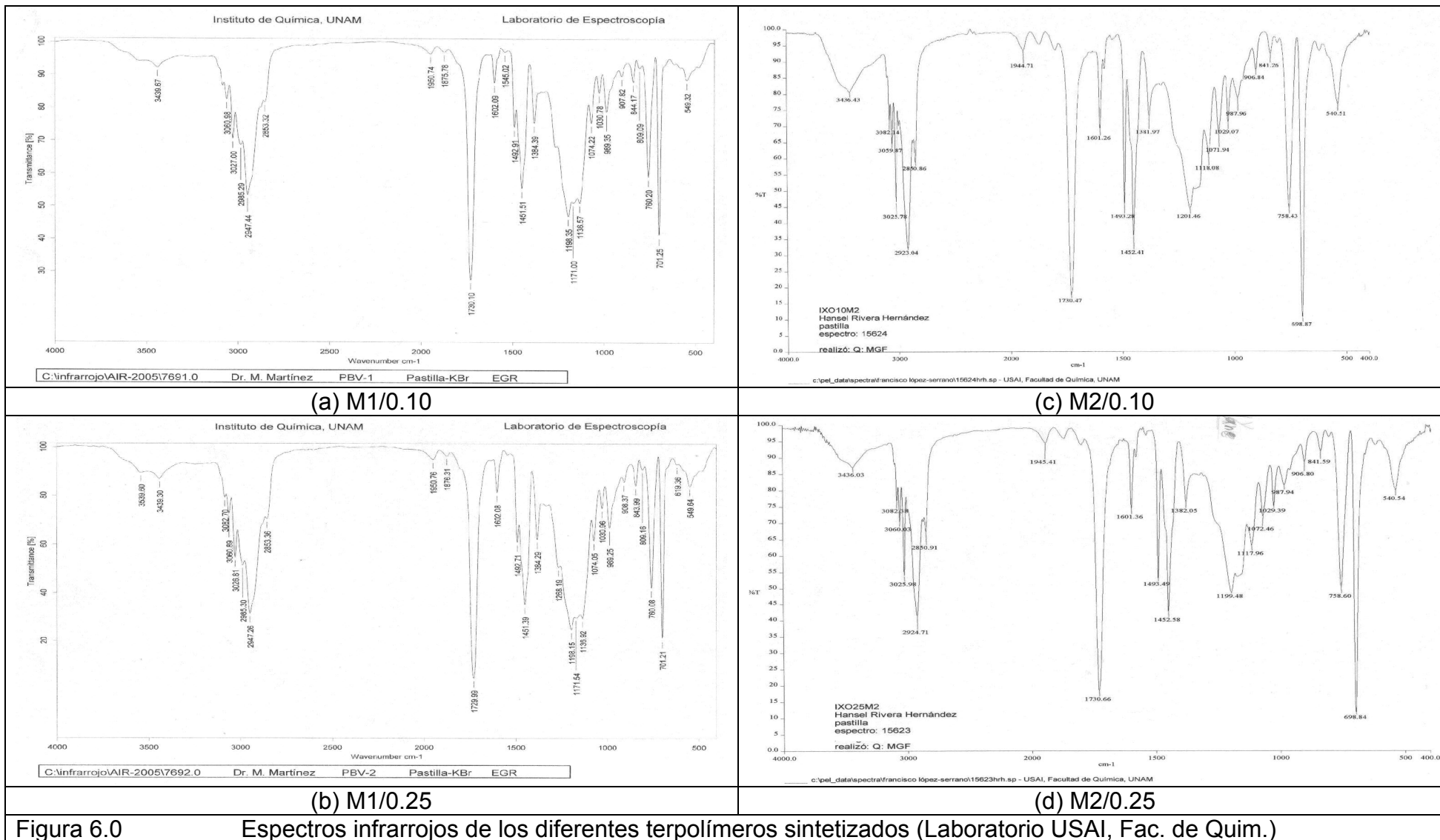


Figura 6.0 Espectros infrarrojos de los diferentes terpolímeros sintetizados (Laboratorio USAI, Fac. de Quim.)

y $1700-1790\text{ cm}^{-1}$ hay picos muy intensos para todos los terpolímeros, lo que confirma la presencia del grupo éster; mientras que en el intervalo $3000-2840\text{ cm}^{-1}$ se confirma una fuerte señal para los grupos alquílicos, y se puede concluir que hay una presencia del poliMMA y el poliABU en todos los terpolímeros.

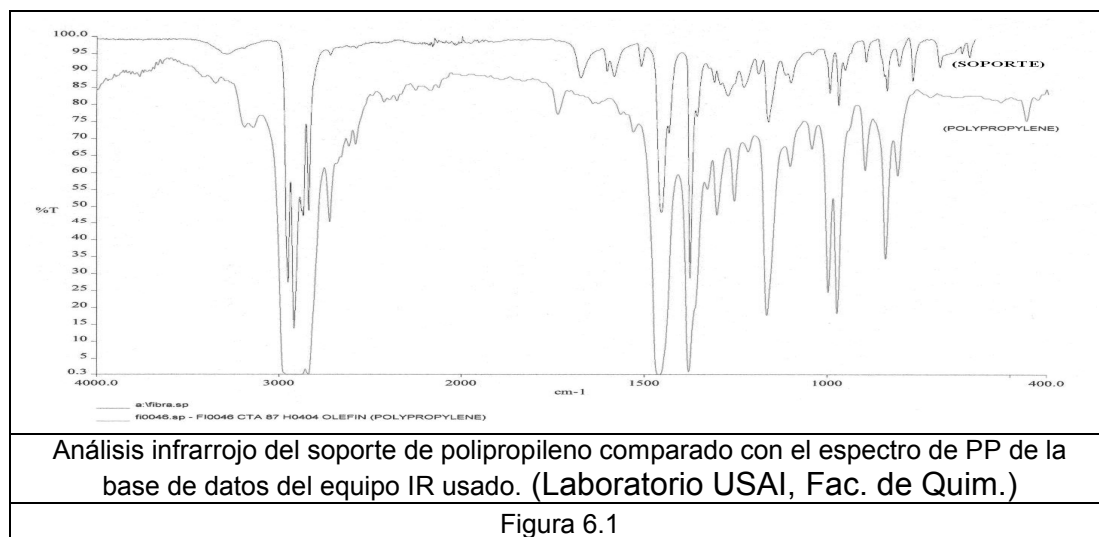
Sin embargo, hay que considerar que la doble ligadura en forma de grupo vinilo en el ABU y MMA (con señal fuerte en 900 y 530 cm^{-1}) dentro del grupo acrilato debe desaparecer cuando se lleva a cabo la polimerización de estos monómeros así como la del estireno. Por tanto, se puede usar la desaparición de esta señal como indicativo de que la polimerización se ha efectuado satisfactoriamente; si se observa la señal en estos valores en la Figura 6.0 (a) y (b) de la pag. 76 es claro que la señal es muy baja para dichos valores de número de onda mientras que en la Figura 6.0 (c) y (d) la señal está ligeramente elevada para la señal de 530 cm^{-1} , en suma, esto confirman que la polimerización se ha efectuado de manera satisfactoria.

Ahora, la identificación del grupo aromático del estireno resulta del hecho de que posee dos particularidades: a) es un anillo mono sustituido por el grupo vinilo y en estos casos se presentan dos bandas características de señal fuerte en los valores 690 y 700 cm^{-1} y b) los anillos aromáticos presentan una señal fuerte en el intervalo $1450-1600\text{ cm}^{-1}$ (Bruno et al., 2001).

De esta forma, en la Figura 6.0 se puede ver que lo indicado en los incisos (a) y (b) anteriores se cumple, puesto que hay dos picos en los valores de 701 y 760 cm^{-1} para todos los terpolímeros de la Figura 6.0 (a)-(d) de la pag. 76 y puede decirse que dichos picos están recorridos hacia números de onda de mayor energía lo cual puede atribuirse al hecho de que el estireno se

encuentra menos libre cuando forma parte de un polímero que cuando está en forma de monómero, entonces ha de requerirse más energía para visualizar su señal característica de la mono-sustitución.

Por otro lado, hay que recordar que en la manufactura de las membranas se emplea una fibra de polipropileno la cual se utiliza como soporte mecánico; su espectro infrarrojo es el que se muestra en la Figura 6.1 de esta pag. (espectro inferior) y se puede confirmar la identificación cuando se compara con el espectro de polipropileno obtenido de la base de datos del espectrómetro (espectro superior).



B) ANÁLISIS CALORIMÉTRICO.

Para ésta técnica se emplea un calorímetro diferencial de barrido marca Mettler Toledo Star, que analiza la muestra en estado sólido mediante una capsula metálica de 10 mg. El equipo fue calibrado y operado por la Dra. Margarita Portilla del laboratorio USAI en el Edificio B de la Facultad de Química, bajo las siguientes condiciones: atmósfera de nitrógeno, con una velocidad de calentamiento de 10 C/min, en el intervalo de 20 – 160 C, se realizan dos calentamientos, tomándose del segundo calentamiento el

termograma final del cual se hace el cálculo, mediante el software del equipo, de la Tg del material.

Como bien se sabe, el análisis calorimétrico sirve para determinar variados parámetros tales como cristalinidad, temperatura de fusión y transición vítrea (Tg) o de descomposición. En este caso, lo que interesa es la Tg puesto que es un claro indicativo de si el terpolímero tiene la composición deseada de cada monómero dentro de sus cadenas, pues gracias a la ecuación de Fox (Ebewele, 2000) se puede saber la Tg de un copolímero a partir de la Tg de cada monómero que lo constituye y de su fracción peso en la mezcla, a partir de la siguiente expresión:

$$Tg^{-1} = Xw_1 \times Tg_1^{-1} + Xw_2 \times Tg_2^{-1} \dots\dots\dots (10)$$

Donde: Xw = fracción peso de monómero; Tg_i = Tg de monómero i (K);
Tg = Tg del copolímero (K)

En base a esta expresión se ha puesto en la Tabla 6.0 de la pag. 80 las fracciones peso esperadas de cada monómero en el terpolímero de acuerdo a la carga de alimentación en el reactor especificadas en la Tabla 5.2 y 5.3 de las pags. 64 y 65 del capítulo cinco.

Por otro lado, hay que considerar que la ecuación (10) es para dos monómeros mientras que en este experimento se cuenta con tres monómeros en el polímero final -de ahí que se le llame terpolímero- para salvar tal cuestión se tiene la ventaja de que el MMA y el estireno poseen una Tg muy parecida así que ambos pueden ser considerados como un solo monómero de Tg = 373

K; según esto, sería mas adecuado usar la Tg del estireno pues en los terpolímeros tipo M2 se encuentra en mayor proporción.

		Xw de monómero en el terpolímero.			
Monómeros	Tg (K)	M1_IX0.10	M1_IX0.25	M2_IX0.10	M2_IX0.25
St	373	0.45	0.45	0.675	0.675
MMA	373.5	0.45	0.45	0.225	0.225
ABU	224	0.1	0.1	0.1	0.1
Monómeros	Fracción de monómero con Tg = 373 K en 90 PA's				
St		0.5	0.5	0.75	0.75
MMA		0.5	0.5	0.25	0.25
Tg cal.	K	349.74	349.74	349.74	349.74
	°C	76.74	76.74	76.74	76.74
Tg real (+)	°C	80.96	78.42	87.68	87.83
%error 1		5.50	2.2	14.26	14.46
%error 2		5.23	1.93	14.11	14.31
gr. de terpolím. exp.		71.87	74.29	67.53	63.13
Sólidos tot. en gr (*)		89.47	89.5	89.55	89.67
%redimiendo de la reacción (**)		80.33	83.00	75.41	70.40
(*)de Tabla 5.3 de la pag. 65; (**) (gr. de terpolímero experimentales/sólidos totales) x 100, PA's = partes activas en la formulación de la Tabla 5.2 en la pag. 64; (+) ver los termogramas de la Figura 6.2 (a)-(d) en pag. 82					
Tg experimental de cada terpolímero					
Tabla 6.0					

Pero también cabe la posibilidad de hacer una Tg ponderada entre la Tg del estireno y la del MMA a partir de la proporción en que se encuentren, en la formulación de cada tipo de terpolímero, dentro del total de monómeros con Tg aproximadamente igual a 373 K. En los terpolímeros tipo M1 se encuentran en una relación 1:1 mientras que en los de tipo M2 están en relación 3:1, estas relaciones se obtienen a partir de las partes activas de la Tabla 5.2 y 5.3 de la pag. 64 y 65 respectivamente.

Considerando que ambos métodos de calcular la Tg del monómero de Tg= 373 K son igualmente validos se ha hecho el cálculo por las dos formas y se le ha asignado un %error para cada uno y en cada terpolímero.

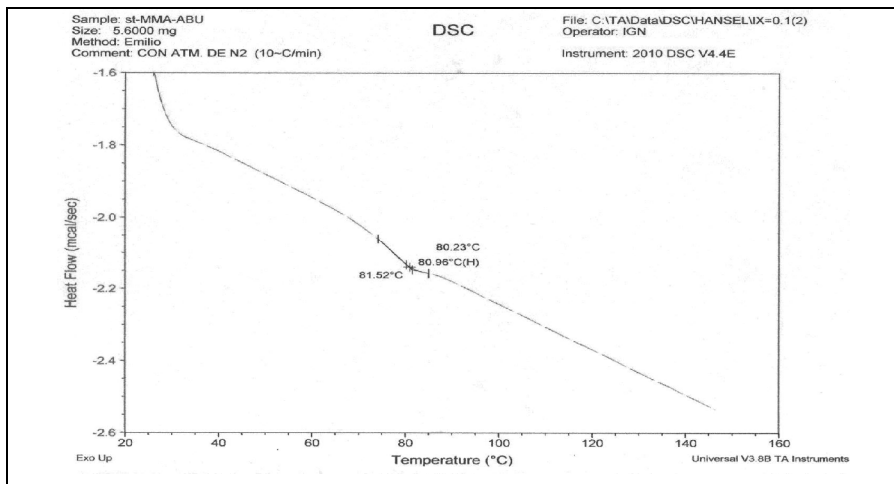
En la Tabla 6.0 de arriba podemos ver que el %error1 corresponde al cálculo de la Tg con la temperatura del estireno y el %error 2 al cálculo

asociado al uso de una Tg ponderada según las fracciones que se indican en la misma Tabla 6.0 de la pag. anterior. Se puede observar que no existe mucha discrepancia entre ambos métodos salvo que el %error 2 es ligeramente menor al %error 1 pero en general dan el mismo valor de Tg para al terpolímero, así que se puede concluir que el terpolímero sintetizado es un polímero al azar pues coincide con la Tg predicha por la ecuación de Fox.

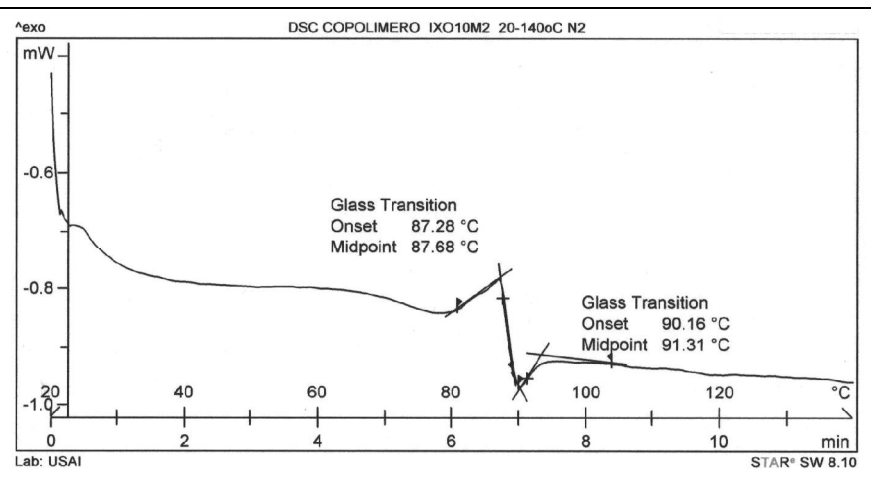
También se puede relacionar la Tg del terpolímero con el hecho de que la polimerización se lleva de forma aleatoria pues un polímero en bloques tiende a presentar dos Tg según los dos monómeros que lo forman (Espinosa, 2001) mientras que un polímero aleatorio únicamente presenta una Tg que se encuentra entre los valores que poseen las Tg de los monómeros constituyentes (valor que está determinado por la ecuación de Fox) tal y como se puede observar en la Figura 6.2 de la sig. pag..

Los valores del rendimiento de la reacción que se muestran en la Tabla 6.0 de la pag. 80 pueden ponerse en duda puesto que no se presenta una curva de conversión vs tiempo de reacción, sin embargo Nomura et al. (1985) presenta un estudio cinético de la polimerización aleatoria en emulsión entre el estireno y el MMA en el que concluye que para varias concentraciones de iniciador (persulfato de potasio y usando como emulsificante al lauril sulfato de sodio) y un tiempo de reacción de 160 minutos, temperatura de 50 °C, el rendimiento siempre de aprox. el 90%.

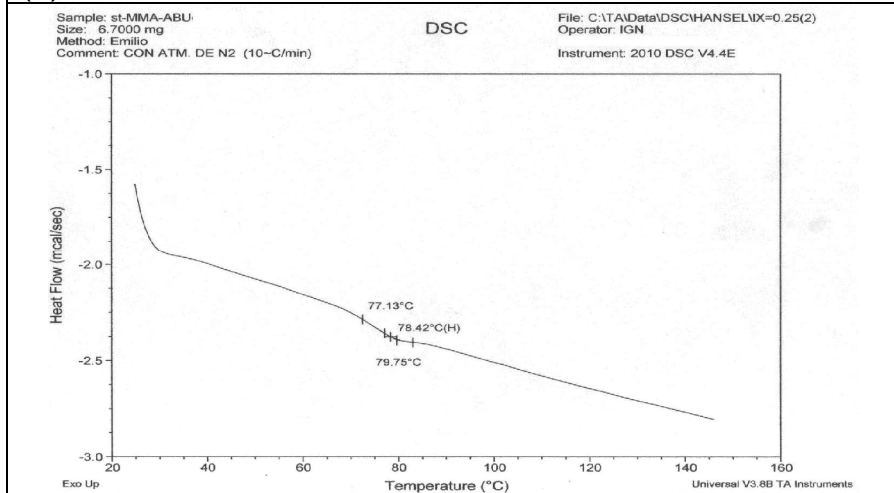
Estos datos se pueden considerar como muy aproximados para la mezcla reaccionante: ABU/MMA/Estireno, pues ya se dijo en la pag. 75 y 77 que el ABU y el MMA tienen una estructura química parecida (ver estructuras en la Tabla 5.0 de la pag. 59) y presentan coeficientes de reactividad parecidos



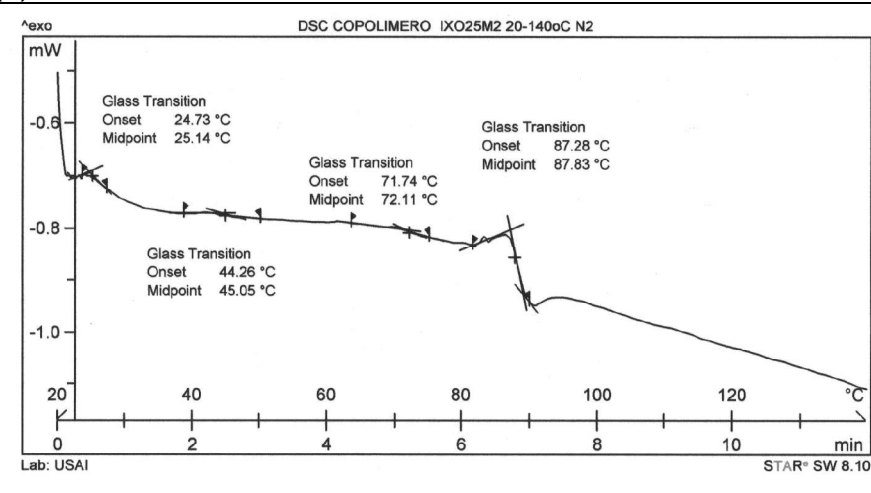
(a) M1/0.10



(c) M2/0.10



(b) M1/0.25



(d) M2/0.25

Termogramas obtenidos del equipo DSC en que se observa la Tg en los diferentes terpolímeros sintetizados

Figura 6.2

(Laboratorio USAI, Fac. de Quim.)

(ver Tabla 5.1 de la pag. 62 y lo que ahí se dice) además el ABU siempre está en una pequeña proporción en la alimentación (ver formulaciones de la Tabla 5.2 en la pag. 64); de esta forma la Tabla 6.0 de la pag. 80 demuestra que los rendimientos están abajo del 90% lo que puede atribuirse al efecto de la baja reactividad, ver la r_2 la Tabla 5.1 de la pag. 62, de ABU en nuestra formulación.

C) ANÁLISIS DEL PESO MOLECULAR.

Mediante la técnica de permeación de gel (GPC) se logró determinar el valor del peso molecular numeral promedio de la fracción soluble del terpolimero en el eluyente del equipo (tetrahidrofurano o THF grado HPLC) para cada terpolímero sintetizado. Se emplea un equipo marca Waters Equipment Inc. Ubicado en el laboratorio 324 del edificio D de la Facultad de Química el cual fue operado y calibrado por la M.In. Martha Roa y a M. I. Pedro García.

El GPC consta de un módulo de separación modelo Waters 2695 con tres tipos de columnas de estireno-divinilbenceno entrecruzado Marca Shodex KF802, 803 y 804 con un límite exclusión de 5×10^3 , 7×10^4 y 4×10^5 , respectivamente; y con una longitud de 30 cm con un diámetro interno de 8 mm. Por otro lado, el detector consta de un medidor de índice de refracción marca Viscotek modelo 270 Dual. La calibración del equipo se realiza mediante ocho estándares de poliestireno marca Waters Inc. Y que abarcan un intervalo de peso molecular numeral de 852 – 738 000 g/mol y un ponderal de 996 – 770 000 g/mol, con una polidispersidad promedio de 1.03.

Finalmente para analizar una muestra se prepara una solución al 0.25% en peso con el THF y el terpolímero, y se deja disolver durante 48 horas, para después realizar un filtrado con una jeringa de PTFE, el líquido obtenido

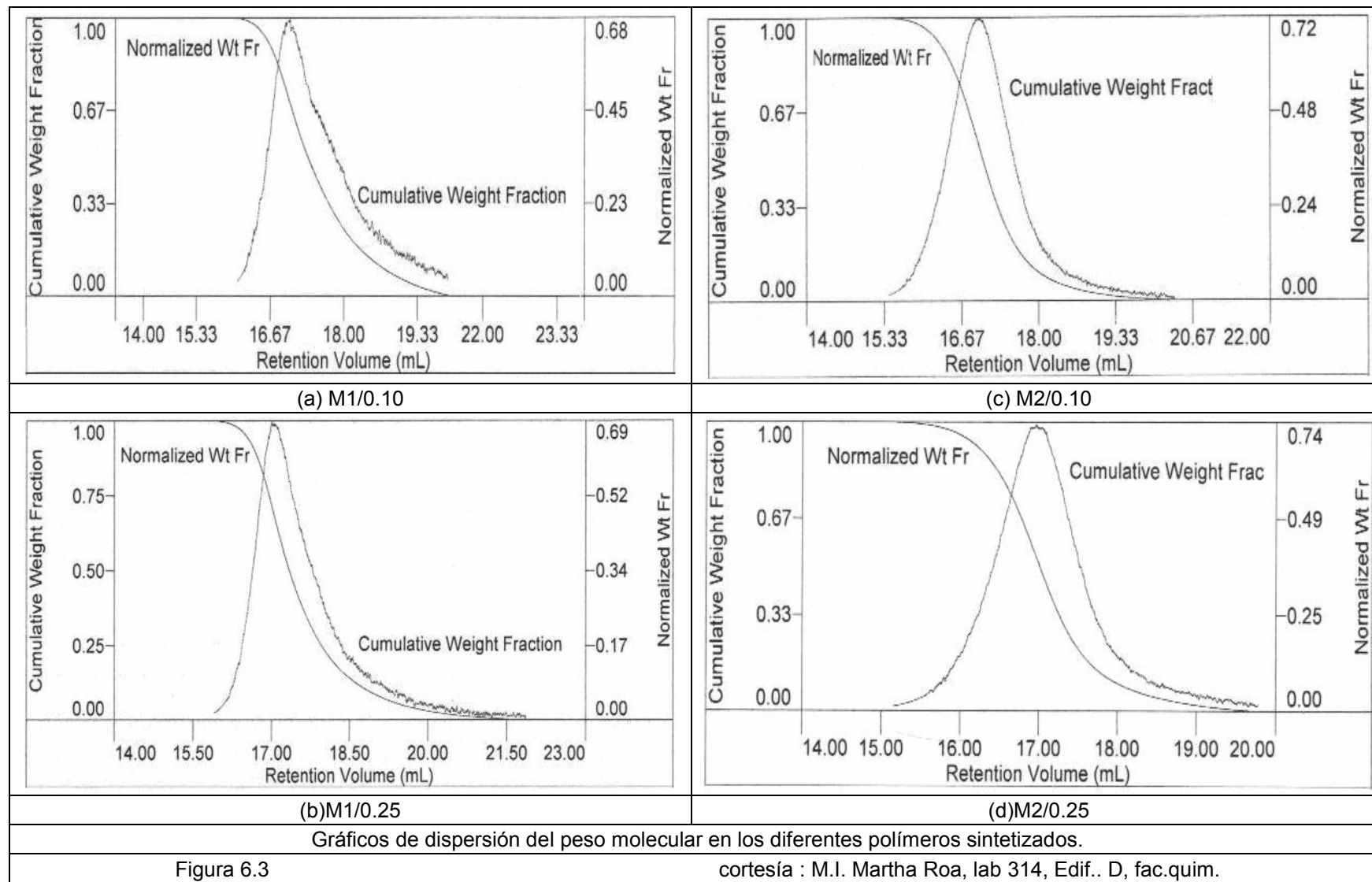
constituye la parte soluble del material y es inyectada al GPC, permitiendo un tiempo de elusión de 40 min; Pasado este tiempo se obtiene los gráficos de dispersión de peso molecular que se ven en la pag. 85 y mediante su análisis con el software Empower 2, se obtienen los datos que se muestran la Tabla 6.1.

Este peso molecular nos sirve como indicativo del tamaño que hay entre nodo y nodo de entrecruzamiento, pues en realidad el peso molecular de polímeros entrecruzados se puede considerar como infinito, dado que es una red inseparable de unidades repetitivas (Odian, 2004).

El resumen de los resultados se encuentra en la Tabla 6.1 de esta pag. mientras que los gráficos de polidispersión se pueden ver en la Figura 6.1 de la pag. 85. En dicha Figura se observa que hay dos curvas: “Normalizad Wt Fr” y “Cumulative Weight Fraction”, la primera corresponde a la curva de calibración hecha con pesos moleculares de polímeros de referencia mientras que la otra curva corresponde a la variación de pesos moleculares que hay en los terpolímeros sintetizados.

Es fácil notar que: a) los terpolímeros M1 y M2 caen dentro de los valores de la curva de patrón y b) la amplitud de la curva en las muestras M1 es relativamente pequeña tal y como se puede ver en la Tabla 6.1 mediante el valor de la polidispersidad.

Propiedad	Terpolímero			
	M1/0.10	M1/0.25	M2/0.10	M2/0.25
MW-Numeral	294 604	368 972	490 629	493 943
Polidispersidad	1.56	1.28	1.32	1.32
Mediciones de peso molecular obtenidas de un equipo GPC (Lab. de polim. 314, Edif. D, Fac. de Quim.)				
Tabla 6.1				



D) EXPERIMENTOS DE PERVAPORACIÓN.

Las pruebas se realizan con un módulo de pervaporación que se encuentra en el laboratorio de películas del Centro de Investigación Científica de Yucatán, Mérida, el cual es operado por el sustentante de la presente tesis bajo la asesoría del Mtro. Wilberth Herrera K. De igual forma para las soluciones al 3%v, 10%v y al 25 %v de estireno.

Por otra parte, el condensador que se indica en la Figura 5.3 de la pag 71, no es mas que un condensador de vidrio el cual tiene un receptáculo externo en el cual se vierte manualmente una cantidad adecuada de nitrógeno líquido mediante un Vaso Dewar, a cada vez que se agota el mismo por efecto de la evaporación.

a) Pruebas de membranas con soporte mecánico.

Se monta la celda de pervaporación como se indica en la Figura 5.2 de la pag. 70 y con los equipos conectados según el arreglo experimental que se puede ver en la Figura 5.3 de la pag. 71 se llevan acabo los experimentos con las membranas soportadas en la tela de polipropileno -la cual tiene un 35% de carbonato de calcio como reforzador, ver propiedades en la Tabla 5.1 de la pag 60- con una alimentación de estireno-metanol al 25%v de estireno y a una temperatura de 50 °C.

Los resultados de tales ensayos están en la Tabla 6.2. la cual se muestra en la pag. 87 y se puede notar que aun sin el uso de la presión de vacío (ensayo 1 y 2) hay un flujo de permeado muy alto y esto indica que la membrana posee poros en la capa activa y que en realidad no se trata de una membrana densa como las que requieren en pervaporación (ver la Tabla 1.3 de la pag.10 y lo dicho en la pag. 18 y 22).

Para confirmar lo anterior se aplica la presión de vacío, ensayo 3, y notamos que el flujo se incrementa notablemente. Sin embargo esto atribuirse a que la solución de alimentación tiene mucho estireno y está disolviendo la capa activa de terpolímero causando su fractura.

Para determinar si este es el caso se hace el ensayo 4 con una concentración de alimentación con menor concentración de estireno (3%v), el resultado se puede ver en la Tabla 6.2 .

Terpolímero				Condiciones de operación				Alimentación	
Ensa- yo (*)	Tipo	IX.	Espesor micras	Tiempo hrs	Flujo(+) mL	T °C	P _{vac} cmHg	%St	%Met
1	M1	0.10	279.7	0.25	1	50	0	25	75
2	M2	0.10	283.4	0.25	1	50	0	25	75
3	M1	0.25	273.7	0.25	3	60	6	25	75
4	M2	0.25	297.5	1	11	50	6	3	97
5	Neo- preno	0.0	538.6	5	3	50	8	25	75
6	Neo- preno	0.0	538.6	4	1	50	6	25	75

(*) cada ensayo se realizo por duplicado, así que los datos que aparecen aquí son valores promedio; (+) perneado total; IX = partes activas de agente entrecruzante.

Resultados experimentales de permeación con una mezcla de alimentación al 25%v de estireno de membranas con soporte mecánico.

Tabla 6.2

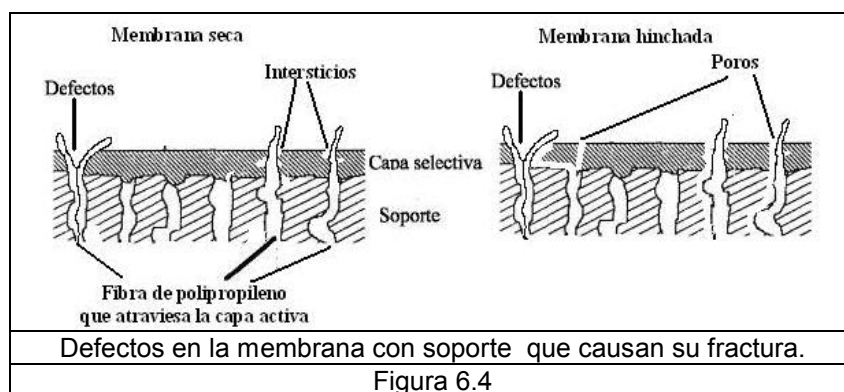
Se observa que el flujo de permeado continua siendo muy alto (11 mL) y además no se ve la condensación de los vapores en el condensador que se indica en la Figura 5.3 de la pag.71 sino que el permeado sale en fase líquida lo cual solamente puede ocurrir si la membrana se ha fracturado y este hecho se pudo verificar al abrir la celda de pervaporación una vez que se concluye el experimento.

En el ensayo 5 y 6 se prueba una membrana de neopreno comercial (Neopreno 671A de la compañía Du Pont performance Elastomers) de la cual sabemos que sí es del tipo densa y que es poco selectiva al estireno. La alimentación es de 25%v de estireno.

Lo que se obtuvo fue un permeado en la fase vapor que al condensarse alcanzó un valor de 3 y 1 mL en un tiempo de 5 y 4 hrs., respectivamente, lo cual representa un flujo mucho menor y en un tiempo muy superior a todos los otros ensayos. Además al abrir la celda de pervaporación se observa que la membrana no estaba fracturada.

Por otra parte mediante la observación al estereoscopio de cada membrana con la que se efectúa cada ensayo en la celda de pervaporación se encontró que las fibras del soporte mecánico traspasaban la capa activa por lo que al entrar en contacto con la solución de alimentación se creaban poros – impidiendo que se lleve a cabo un transporte selectivo del solvente a través del material polimérico y permitiendo un transporte puramente poroso lo cual hace innecesario el análisis cromatográfico del permeado en los experimentos indicados en la Tabla 6.2 en la pag.87-.

Éstos pequeñísimos “intersticios” alrededor de la fibra que atraviesan la capa activa se incrementan al momento de que la membrana se hincha con el solvente, efecto que se puede ver de forma esquemática en la Figura 6.4. de abajo en la que se muestra la membrana antes y después de entrar en contacto con el solvente. De esta forma se llega a la conclusión de realizar los experimentos con membranas sin el soporte de polipropileno.



b) Pruebas de membranas sin soporte mecánico.

En base a las pruebas anteriores se decide que es más conveniente usar una alimentación del 3%v de estireno pues se evita que los terpolímeros se hinchen demasiado ya que una alimentación del 25%v de estireno puede reblandecer al terpolímero. La temperatura se mantiene a 50 °C y la presión de vacío a 6 cmHg (89.2 mbar). También se evita el uso del soporte mecánico de polipropileno.

La Tabla 6.3 de la pag. 90 muestra los resultados obtenidos. Lo primero que se nota es que la membrana ya no se fractura y se refleja en un flujo de permeado que resulta ser menor a 1.2 mL en 4hrs, valor semejante al obtenido con la membrana densa de neopreno en el ensayo 5 y 6 de la Tabla 6.3 lo que confirma que el transporte ya no es poroso y que se está llevando a cabo como en una membrana densa, es decir: selectivamente.

Como lo demuestra el análisis cromatográfico del permeado en la Tabla 6.3 de la pag. 90, el cual indica que (en promedio) la corriente de permeado tiene 5 veces más estireno que la corriente alimentada para todos los terpolímeros usados.

Otro aspecto que merece atención es el valor del flux y la selectividad para el caso de una alimentación al 3%v de estireno pues se puede observar que los valores más altos se presentan para los terpolímeros M1/0.25 y M2/0.10, es decir para aquellos terpolímeros en que la cantidad de estireno y el grado de entrecruzamiento son opuestos (Ver Tabla 4.0 en la pag. 57); mientras que los valores más bajos de selectividad y flux ocurren para M1/0.10 y M2/0.25. Si dicha tendencia es significativa se puede esperar que se cumpla para una concentración mayor de estireno en la alimentación, digamos el

Ensayo(*)	Membrana		Alimentación		Permeado (+++)			Flux total (++)		Selectividad (+)
#	Terpolímero	Espesor micras	T (°C)	%v St	%v estireno (***)	Flujo mL	Flujo gr	Flux Kg/h m ²	Flux Kg/h m ² m	adimensional
1	M1/0.25	270	50	3	15.50	0.9	0.6256	9.72	107.17	5.14
2	M1/0.10	218.6	50	3	11.80	0.3	0.16	3.072	47.73	4.29
3	M2/0.25	124.3	50	3	11.32	0.3	0.1416	4.78	73.8	4.12
4	M2/0.10	170	50	3	12.46	0.8	0.5061	12.50	192.86	4.62
5	M1/0.25	210	50	10	13.34	1.2	0.8704	17.40	268.51	1.38
6	M2/0.25	245.3	50	10	12.52	0.4	0.2086	3.57	55.091	1.29
7 (**)	NEOPRENO	538.6	50	25	30.34	3	2.3372	18.21	281.12	1.3
8 (**)	NEOPRENO	538.6	50	25	32.58	1	0.8028	6.26	96.56	1.45
(*) cada ensayo se realizó por duplicado, así que los datos que aparecen aquí son valores promedio; (**) es el ensayo 5 y 6 de la Tabla 6.2 en la pag. 87; (***) calculado según la ecuación de la curva de calibración del cromatógrafo, Figura 5.5; (+) se estima según la expresión reportada en la literatura (Kariduraganavar et al., 2005; Olsson et al., 2001): selectividad (α) = (Y _{st} /Y _{met}) / (X _{st} /X _{met}) y como se dijo en la pag. 30; (++) el área de flujo fue de 38.58 cm ² y el tiempo de operación fue de 4 hrs.; (+++) la presión de operación fue de 6 cmHg.										
Resultados experimentales de permeación con una mezcla de alimentación estireno-metanol con membranas sin soporte mecánico.										
Tabla 6.3						obtenidos en los laboratorios del CICY,Merida				

10%v de estireno, condiciones que corresponden al ensayo 6 y 7 en Tabla 6.3 de la pag. 90; y en efecto la tendencia se vuelve a repetir.

Finalmente la intención es seguir aumentando la concentración de estireno en la alimentación pero ya no es posible puesto que las pruebas de hinchamiento en los terpolímeros indican que comienzan a reblandecerse a una concentración de 25%v estireno así que ésta concentración representa el límite de resistencia química de los terpolímeros sintetizados.

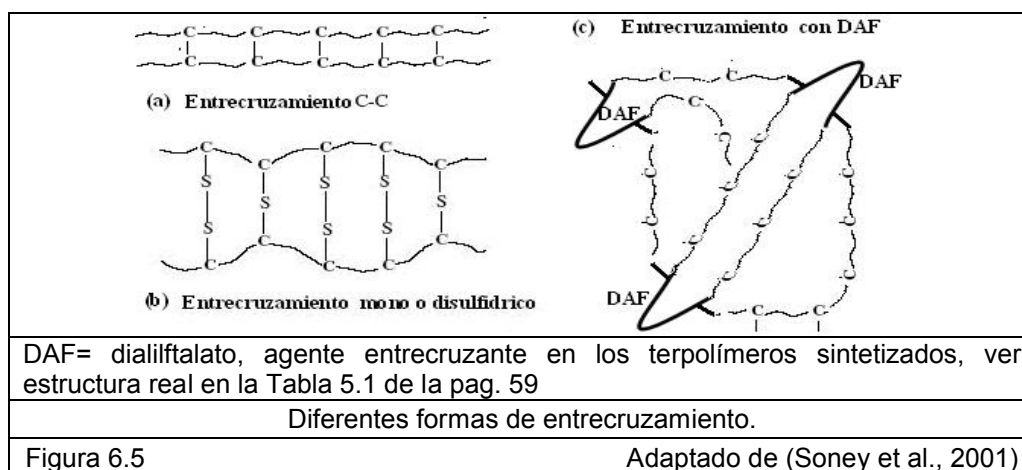
A pesar de todo lo anterior, para poner en evidencia que los grupos funcionales en los terpolímeros sí están ayudando en la selectividad, se comparó la selectividad en el permeado de las membranas de neopreno que en promedio resulta ser de 1.3, valor que es bajo al ser comparado con la selectividad de casi 5 unidades en los terpolímeros M1/0.25 y M2/0.10, demostrándose el efecto selectivo de los grupos funcionales.

Por otro lado a partir de los ensayos 1, 3, 5 y 6, en Tabla 6.3 de la pag. 90 se observa que a mayor concentración de estireno en la alimentación se incrementa el flux pero también disminuye la selectividad. Esto indica que el hinchamiento de la membrana (bajo estas condiciones) permite un volumen libre demasiado alto que impide que los grupos funcionales de las cadenas actúen de manera eficaz dejando pasar una mayor cantidad de moléculas. Así que se requiere un mayor grado de entrecruzamiento si lo que se quiere aumentar la selectividad de la membrana a costa de una reducción del flux.

¿Cómo se puede explicar el hecho de que el máximo valor del flux y de selectividad, para el caso de una alimentación al 3%v de estireno, se presentan para los terpolímeros en que la cantidad de estireno y el grado de entrecruzamiento son opuestos, i.e. M10.25 y M20.10?

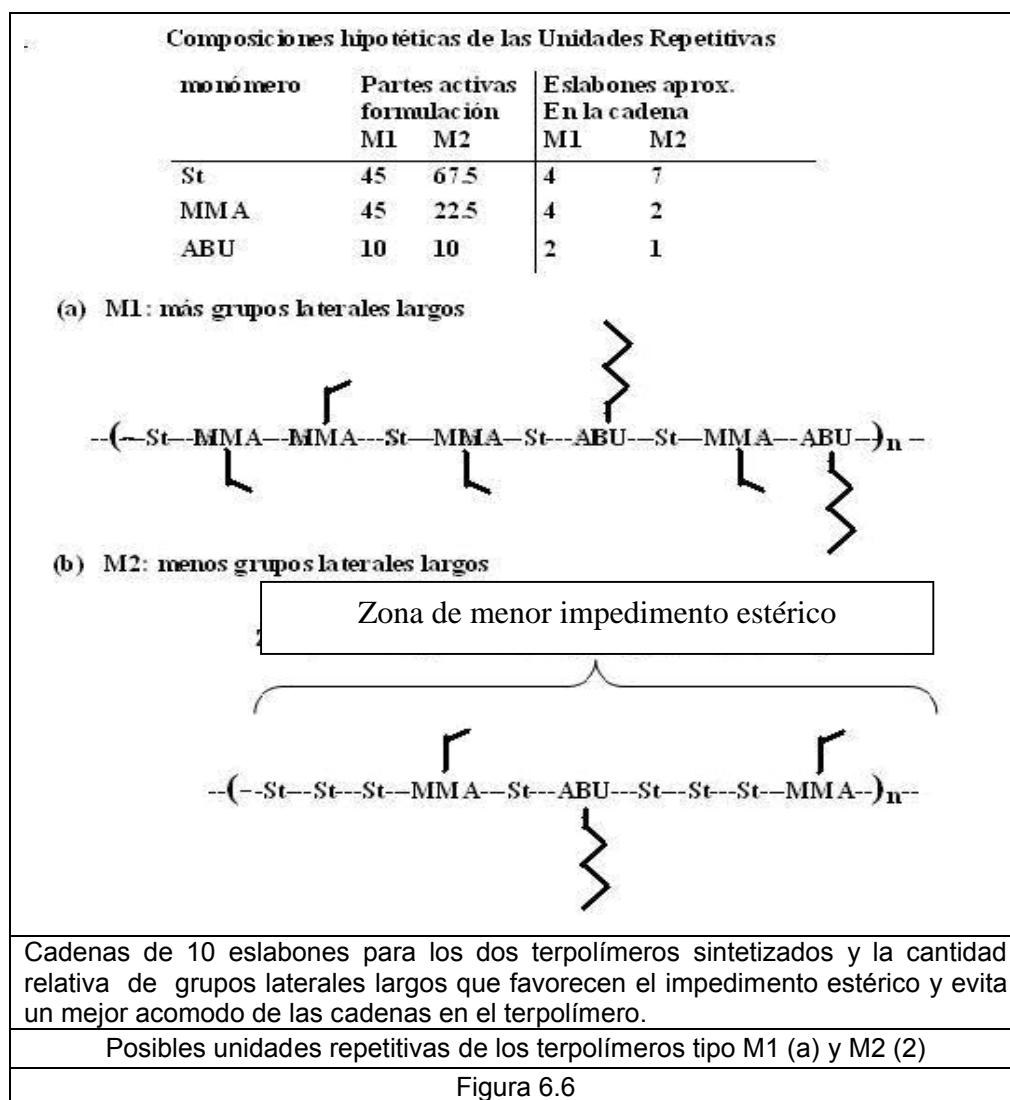
Ya se dijo en el análisis calorimétrico de la pag. 81 que el terpolímero es de tipo aleatorio y en la sección de análisis infrarrojo de la pag. 77 se estableció que estaban presentes los tres monómeros utilizados en la reacción: ABU, MMA y St. Así que al pasar del terpolímero tipo M1 al M2 se aumenta la cantidad de grupos aromáticos en la cadena mientras que se disminuyen los grupos funcionales largos: MMA y ABU (pero principalmente MMA pues ABU permanece en una proporción constante en las formulaciones). Además el ABU y el MMA pueden considerarse para efectos estructurales como la misma molécula pues poseen una estructura química semejante como se puede ver en la Tabla 5.0 de la pag.59.

Al considerar el hecho de que la molécula entrecruzante, el dialilftalato (DAF), es grande comparada con los otros reactivos, ver su volumen libre en la Tabla 5.1 de la pag. 62, y que posee grupos carboxilo de gran rigidez, ver su estructura en la Tabla 5.0 de la pag. 59, se puede esperar que el entrecruzamiento no pueda llevarse acabo como lo muestran la Figura 6.5a y b de más abajo pues la cercanía de las cadenas vinílicas del DAF hace que dichas uniones sean estéricamente imposibles; sin embargo existe la posibilidad de que el entrecruzamiento se lleve acabo como lo muestra la Figura 6.5c.



En la misma Figura 6.5a se ven cadenas de carbono que se unen, pero en los terpolímeros sintetizados cada eslabón es un monómero largo, poli-MMA o poli-ABU, o un grupo fenilo así que las cadenas no pueden estar muy juntas una de la otra debido a que estos grupos largos sobresalen de la cadena, tal y como se esquematiza en la Figura 6.6a y b de ésta pag.

Entonces mientras más cantidad de poliMMA –menor cantidad de estireno- haya en el terpolímero será más amorfa la estructura del mismo debido al impedimento estérico.



De esta forma, tal y como se dijo en la pag. 36 ss, se favorece la selectividad a los compuestos organicos apolares; y este efecto se incrementa si el peso molecular es bajo ya que no habrá cadenas lo suficientemente largas para que se plieguen adecuadamente y puedan ocupar los espacios libres que hay en la red de terpolímero.

Por otra parte, una mayor cantidad de agente entrecruzante puede ayudar a entrelazar esta red y favorecer entrelazamientos físicos gracias a los grupos laterales de poli-ABU y poli-MMA, lo cual aumentaría la selectividad (Xu et al., 2003).

También se sabe que al aumentar el peso molecular de un polímero la selectividad baja y el flux tiende a ser mayor (Cao et al., 1999) puesto que al aumentar la cantidad de grupos funcionales afines al permeado –pues generalmente las membranas se diseñan bajo este principio, tal y como se explica en la sección D y E del capítulo dos- el hinchamiento es mayor y se dejan pasar mas moléculas de permeado, pero sin permitir la acción selectiva de las cadenas.

Finalmente la Tabla 6.3a de la pag. 95 resume el efecto del MMA, el St, el DAF y el peso molecular sobre la selectividad y el flux, ahí se puede notar que se asigna a cada efecto un signo positivo o negativo, el cual se usa más adelante para dar una justificación cualitativa a los resultados observados en la Tabla 6.3 de la pag. 90. Por ejemplo, la primera fila de Tabla 6.3a nos indica que a mayor contenido de agente entrecruzante (\uparrow DAF) en el terpolímero la selectividad aumenta (+) y el flux disminuye (-) pero cuantitativamente no podemos asignar valor alguno, así que solamente se trata de una evaluación cualitativa.

Propiedad del terpolímero		Efecto en:	
		Selectividad	Flux
(↑)	DAF	+	-
(↑)	MMA	+	-
(↑)	St	+	+
(↑)	PMn	-	+
Efecto de las propiedades del terpolímero sobre selectividad y el flux			
Tabla 6.3a			

Por tanto se puede hacer una evaluación de cada ensayo experimental que corresponde a una alimentación de 3%v de estireno para cada tipo de terpolímero, Tabla 6.3 de la pag. 90, según se les asigne su correspondiente signo (+ o -) que le corresponda al valor de cada propiedad para cada caso. La Tabla 6.3b de esta pag. agrupa los terpolimeros según este criterio, los dos primeros casos corresponden a los ensayos en donde se obtuvo el máximo valor de selectividad y flux mientras que los dos últimos corresponde a los casos en que dichas propiedades tienen valores mínimos.

Terpolímero	Propiedad* del TP				Efecto esperado (valor real)**	
	St	DAF	MMA	PMn	Selectividad	Flux
M1/0.25	↓	↑	↑	↓	- + + + = ↑ (5.14)	- - - - = ↓ (107)
M2/0.10	↑	↓	↓	↑	+ - - - = ↓ (4.62)	+ + + + = ↑ (192)
M1/0.10	↓	↓	↑	↑	- - + + = → (4.29)	- + - + = → (47)
M2/0.25	↑	↑	↓	↓	+ + - - = → (4.12)	+ - + - = → (73)
TP= terpolímero; *símbolo asignado a partir del criterio de la Tabla 6.3a;						
**datos tomados de los ensayos 1 a 4 de la Tabla 6.3 de la pag 90.						
Predicción cualitativa del flux y la selectividad para el ensayo con una alimentación al 3% de estireno						
Tabla 6.3b						

Así, para la primera fila de la Tabla 6.3b, se debe notar que se trata del terpolímero tipo M1/0.25 en el que la proporción de estireno es la menor (↓) – de 50% según la formulación dada en la Tabla 5.2 de la pag. 64 y la Tabla 4.0 de la pag. 57- mientras que el grado de entrecruzamiento usado y la proporción

de MMA es la máxima (\uparrow) – de 0.25 partes activas y 50%, respectivamente- por último, el peso molecular de la parte soluble tiende a ser el mayor (\uparrow) –según los datos de la Tabla 6.1 en la pag. 84- ; en ese mismo orden, los signos correspondientes al efecto que tienen cada una de las propiedades anteriores sobre la selectividad, según el criterio de la Tabla 6.3a de la pag. 95 es: (-), (+), (+) y (+); es claro que predomina el signo positivo, por lo que se debe esperar una valor relativamente alto de selectividad (\uparrow) para este terpolímero, tal y como lo podemos ver en la celda correspondiente de la Tabla 6.3b de la pag. 95.

Siguiendo el mismo procedimiento del párrafo anterior, podemos obtener las tendencias esperadas de la selectividad y el flux de masa para cada tipo de terpolímero de la Tabla 6.3b. En general podemos concluir que las tendencias son confirmadas por el dato experimental correspondiente que se indica entre paréntesis en la misma Tabla y que fueron obtenidos de la Tabla 6.3 de la pag.90.

Por otro lado, la Tabla 6.3b de la pag 95 indica que el MMA y el St favorecen la selectividad y el flux, respectivamente, así que esto justificaría el excesivo hinchamiento que sufre la membrana al entrar en contacto con una solución al 25%v de estireno, ensayos 5 y 6 de la Tabla 6.3 de la pag. 90, causando que la membrana se comporte como no-selectiva y aumentando en gran manera su permeabilidad. Así que sería muy lógico pensar que se debe excluir al MMA de la formulación cuando la membrana ha de servir para la separación de un solo permeado: estireno. Sin embargo, el efecto sobre la rigidez del material, al perder el MMA, no puede predecirse de manera *a priori*; aspecto relevante si se considera las membranas usadas en los ensayos de la

Tabla 6.3 soportaron una alta presión de vacío sin tener más soporte mecánico que lo que le da la misma celda de pervaporación.

La Tabla 6.3b de la pag. 95 deja ver que existe una relación directa dominante entre la cantidad de MMA y DAF con respecto a la selectividad aspecto que no se esperaba –pues el poliSt es más afín al permeado- y que revela la importancia del MMA en la formulación del terpolímero, también hay la misma relación dominante entre la cantidad de St y el PMn de la fracción soluble –dato que sólo se puede usar como indicativo del peso molecular entre nodo y nodo de entrecruzamiento- respecto al flux; ambos aspectos, pueden relacionarse con la ayuda de la Tabla 6.3a de la pag.95.

De esta forma, resulta lógico esperar que cuando dos propiedades que afectan del mismo modo a la selectividad (p. ej. MMA y DAF) se contraponen en sus tendencias (en un mismo terpolímero) la selectividad se verá gravemente disminuida, pero cuando se refuerzan mutuamente, ocurre lo contrario. Tal es el caso de los terpolímeros M1/0.10 y M2/0.25, en los cuales las propiedades que afectan al flux y la selectividad están, en todos los casos, contrapuestas, logrando los mínimos valores de Flux y selectividad para todo el experimento con una solución al 3%v de estireno de la Tabla 6.3 de la pag. 90. Y lo mismo ocurre para los ensayos a una concentración al 10%v de estireno de la misma Tabla.

Capítulo**7****CONCLUSIONES.****A) Sobre los terpolímeros sintetizados:**

1. Es necesario realizar pruebas para medir el porcentaje de entrecruzamiento en los terpolímeros, pues con las pruebas de GPC no es posible asegurar que todo el dialilftalato haya reaccionado en la proporción deseada. Para ello se puede usar la modificación a la norma ASTM D 3616 – 95 de la cual Roa (2003) ha demostrado su exactitud, pues muestra una meticulosa comparación con métodos como el de Hoxlet o aquel que hace uso de la centrifuga.
2. Los objetivos para los que se diseñó el terpolímero fueron cumplidos:
 - a. Posee resistencia mecánica y térmica: soportan una presión de 89.2 mBar y una temperatura de 50 °C.
 - b. La resistencia química tienen un límite superior de 25%v estireno en la mezcla estireno-metanol; pero este defecto se puede resolver añadiendo mayor cantidad de DAF.
 - c. La Tg corresponde adecuadamente con la predicha según la ecuación de Fox con un error de 3.6% y 14.2% para la mezcla M1 y M2, respectivamente.
 - d. La formulación de poliMMA con poliSt permite desincorporar el soporte de polipropileno de la estructura de la membrana, pues aquellos aportan la rigidez necesaria.

B) Sobre las pruebas de pervaporación:

1. Las pruebas con las membranas compuestas (capa activa y soporte de polipropileno) mostraron su inutilidad para su aplicación en pervaporación debido a que las fibras del material llegan a traspasar la capa activa generando poros que al entrar en contacto con la mezcla de alimentación favorecen la fractura de la membrana, de ahí que los soportes cerámicos sean más convenientes.
2. El comportamiento global promedio de los cuatro terpolímeros sintetizados a una alimentación de 3%v St es de 0.784 kh/m²*h de flux de estireno y 4.5 de selectividad a este mismo compuesto; mientras que al 10%v St es de 1.35 kh/m²*h de flux y 1.3 de selectividad. La Tabla 7.0 de la pag. 99 muestra una comparación con datos de mezclas similares y con ella podemos concluir que la selectividad de los terpolímeros compete con la de materiales como el PDMS y el LLDPE.
3. Si se considera que la concentración de contaminantes de compuesto volátiles orgánicos en el agua se presenta en cantidades que abarcan unos cientos de ppm como máximo (Baker, 1997; U.S. EPA, 1998) es claro que la membrana de terpolímero M1/0.25 y M2/0.10 serían capaces de realizar la separación, por lo menos cuando el compuesto orgánico fuera el estireno.

4. Queda por estudiar que tan bueno es el desempeño de los terpolímeros con solventes de estructura química semejante.
5. La selección de materiales para la membrana se hizo en base a la afinidad entre el parámetro de solubilidad del estireno y los grupos funcionales del terpolímero y este criterio ha demostrado ser adecuado.

Material	Espesor Promedio	Alimentación	Índice de incremento de estireno en el permeado		Flux promedio estireno (*)
			% (+)	Selectividad	
	Micras	%v Est.	% (+)	Selectividad	Kg/h*m2
Mezcla a separar estireno-metanol					(**)
Terpolimero M1 y M2	176.5	3	420	4.5	0.784
Terpolimero M1 y M2	190	10	26	1.4	1.35
Neopreno	538.6	25	30	1.4	3.85
Mezcla a separar benceno-metanol					(Mandal et. al.,2002)
PDMS	---	10	---	1.8	0.4
LLDPE	20-25	10	---	1.8	0.4
Mezcla a separar tolueno-metanol					(Mandal et. al.,2002)
PDMS	---	10	---	< 0.4	< 0.1
LLDPE	20-25	10	---	< 0.4	< 0.1
(*) Flux total de permeado x %v estireno / 100; (**) se sumaron los fluxes y las selectividades de M1 y M2 y se dividieron entre el numero de ensayos; (+) (%v St en el permeado/ %v St en la alimentación) x 100. Para todos los cálculos se tomaron los datos de la Tabla 6.3 en la pag. 90					
Comparación del comportamiento global del terpolímero y el neopreno con otras membranas para pervaporación.					
Tabla 7.0					

C) Sobre la fenomenología del proceso.

Los resultados de selectividad y flux de la Tabla 6.3 en la pag. 90 pudieron ser explicados de manera satisfactoria a partir del hecho de que el DAF y el MMA dominan la selectividad, puesto que favorecen la estructura amorfa de la red cuando aumenta su cantidad en el terpolímero, obligando a pasar sólo a las moléculas mas solubles: el estireno; por otro lado el St y el PMn dominan el flux puesto que aumentan la movilidad de las cadenas y se sabe que esto favorece el flux (Soney et al, 2001; Huang, 1991).

D) Recomendación: aplicación en la facultad de química.

Dados los buenos resultados obtenidos en la separación de la mezcla metanol-estireno, la futura demanda de métodos de separación de VOC's del agua y puesto que la facultad de química cuenta con la infraestructura necesaria para desarrollar un equipo a escala piloto de pervaporación, se recomienda ésta técnica como parte de una posible práctica de laboratorio en la carrera de ingeniería química, con el fin de corroborar si los terpolímeros M1/0.25 y M2/0.10 son capaces de separar el estireno de su mezcla con el agua.

GLOSARIO.

- Actividad:** se conoce como la concentración termodinámica o real de una molécula en un solvente o cualquier otro medio, y se caracteriza por tomar en cuenta los efectos de la presión, temperatura y la concentración de otras especies sobre la concentración de la especie química de interés.
- Adsorción:** proceso fisicoquímico mediante el cual una molécula se fija a una superficie, son que haya una reacción química entre ellas.
- Afinidad, química:** término usual en la literatura química mediante el cual se designa el grado que diferentes moléculas se parecen estructuralmente o interactúan favorablemente por polaridad, solubilidad o reactividad.
- Aguas abajo:** parte del módulo de permeación en donde se aplica la presión de vacío o por donde sale el permeado.
- Aguas arriba:** parte del módulo de permeación en donde se realiza la alimentación de la mezcla a separar.
- Alifático, compuesto:** todo aquel compuesto orgánico que esta formado por cadenas abiertas o ramificadas de átomos de carbono
- Anisótropo:** todo material en el cual sus propiedades físicas y/o químicas cambian según los diferentes puntos de su estructura.
- Aromático, compuesto:** todo aquel compuesto orgánico que contiene un anillo bencénico.
- Balance:** termino usado en la ingeniería química para designar la aplicación de la ley de conservación de la materia y la energía en un sistema dado.
- Banda:** cada uno de los picos que se pueden observar en un cromatograma.
- Calibración:** proceso mediante el cual se realizan mediciones con equipo de medición con el uso de muestras estándar.
- Calorimetría, diferencial de barrido:** técnica de caracterización de materiales, que en el caso de los polímeros se usa para determinar temperaturas características (T_g , T de fusión)
- Capa límite:** concepto de la teoría de transporte de masa que se refiere a una capa de fluido de tamaño hipotético δ en el cual comienza un cambio de las propiedades de transporte respecto a las que hay en el seno de la solución (concentración, densidad, coeficiente de transferencia de masa Etc.)
- Capacidad calorífica:** concepto termodinámico que defina la capacidad de almacenamiento de energía térmica en material dado, se mide en $\text{Cal} / \text{Kg} \times ^\circ\text{C}$.
- Cerámico, material:** material vidrioso o no vidrioso con estructura cristalina o en parte cristalina, que es producido a partir de sustancias esencialmente inorgánicas, no metálicas y esta formado de una masa fundida que se solidifica con la refrigeración, o que es formado y ,simultáneamente o posteriormente, madurado por la acción del calor.
- Coefficiente de reacción:** parámetro cinético mediante cual se mida la reactividad de un monómero(1) respecto a otro(2) en una

reacción de polimerización, ver reacciones de copolimerización de la Tabla 3.1 en la pag. 46, se definen como:

$$r_1 = \frac{k_{11}}{k_{12}} \quad \text{y} \quad r_2 = \frac{k_{22}}{k_{21}}$$

- Concentración micelar crítica:** concentración tensoactivo que es suficiente para saturar la superficie del agente dispersante con moléculas del mismo, de tal forma una vez superado dicho valor se inicia la formación de micelas con moléculas de tensoactivo.
- Conformación, atáctica, isotáctica y sindiotáctica:** es la forma que adoptan las cadenas macromoleculares, cuando los grupos laterales se encuentran en la misma posición dentro de la cadena se dice que es un polímero isotáctico, cuando están en posiciones alternadas se le llama sindiotáctico y cuando no hay orden alguno en las posiciones de los grupos laterales, se le conoce como atáctico.
- Conversión:** concepto que se usa para indicar la cantidad de de reactivo que se ha transformado en producto.
- Copolímero, al azar y en bloque:** un polímero que en su unidad repetitiva esta formado por dos tipos de monómeros, los cuales pueden alternarse uno después de otro a un intervalo irregular, copolímero al azar, o puede haber secciones relativamente grandes de un tipo de monómero y luego de otro en una misma cadena, copolímeros en bloque.
- Cromatografía de gases:** técnica de caracterización mezclas mediante el uso de columnas capilares que separan a los componentes de aquellas según su polaridad química o temperatura de ebullición, gracias a los materiales con los que se recubre a dichas columnas y a un adecuado programa de calentamiento.
- Cromatograma:** grafico que resulta de un análisis cromatográfico de una mezcla, y en el cual se presentan diferentes intensidades de picos respecto al tiempo d elusión correspondiente.
- Desorción:** proceso fisicoquímico mediante el cual una molécula, que ha sido adsorbida previamente, se separa de una superficie de un material dado.
- Destilación azeotrópica:** proceso de destilación que se usa en la ingeniería química para separar mezclas en las cuales hay una concentración limite en el destilado mas allá de la cual no se puede hacer una mayor purificación (azeótropo), por lo que se tiene que agregar una tercer componente o realizar el proceso con modificación en la presión de operación, por lo que resulta un proceso más complicado que la destilación tradicional.
- Difusión:** proceso fisicoquímico de transporte de una propiedad (materia, energía, momentum o luz) a través de otra sustancia que está en mayor proporción en el sistema.
- Disociación:** fenómeno químico mediante el cual una sustancia se descompone en dos o más moléculas que pueden o ser reactivas.

- Efecto de acoplamiento:** fenómeno fisicoquímico que ocurre en el proceso de preevaporación y mediante el cual una molécula que en principio no es permeable puede afectar el flux y la selectividad de una que sí lo es, por lo que no al hablar de estas propiedades siempre se ha de decir respecto a que mezcla.
- Elastómero:** son aquellos polímeros que al sufrir una deformación, debido a la aplicación de un esfuerzo, regresan rápidamente a sus dimensiones y estructura iniciales cuando cesa dicho esfuerzo.
- Emulsificante:** sustancia que es capaz de generar una emulsión.
- Emulsión:** sistema físico en el que dos sustancias inmiscibles se encuentran finamente dispersadas, de tal forma que forman una mezcla homogénea que solo puede ser separada por un método fisicoquímico.
- Energía libre:** es una función termodinámica de estado que combina los efectos de la entalpía y la entropía de un sistema a temperatura constante, y nos permite saber si el proceso fisicoquímico es favorable o no.
- Entalpía:** función termodinámica de estado que define el calor de un sistema en condiciones de presión constante cuando pasa de un estado de equilibrio a otro.
- Entrecruzamiento:** cuando dos cadenas de un polímero se unen químicamente por una molécula diferente a las que se encuentran en las unidades repetitivas (agente entrecruzante) o por un entrelazado físico de las mismas.
- Equilibrio termodinámico:** cuando todas las funciones termodinámicas asumen un valor fijo en el tiempo.
- Espectro:** gráfica que resulta de un análisis por espectrofotometría y que consiste en varios picos con diferentes tamaños, que se ordenan según su número de onda correspondiente.
- Espectrometría, infrarroja:** técnica de caracterización de sustancias mediante la cual se identifica la energía infrarroja que absorben o dejan pasar, permitiendo obtener un espectro característico para cada grupo funcional o sustancia en especial.
- Estereoscopio:** dispositivo binocular de observación óptica que mediante un arreglo especial de las lentes nos permite conservar el efecto de profundidad de la visión humana, dejando ver a detalle la estructura tridimensional del objeto, que en un microscopio convencional se perdería.
- Etapas cinéticas:** cada uno de los pasos que ocurren en el mecanismo de reacción en un sistema reaccionante y que determinan la velocidad de reacción total.
- Fase:** porción del sistema cuyas propiedades físicas son diferenciales y que mecánicamente se puede separar.
- Flux:** concepto de la teoría de transporte que se define con la propiedad que se transporta entre la unidad de área y tiempo.
- Formulación:** concepto que se utiliza usualmente en la industria de los polímeros para designar la proporción de reactivos y sustancias auxiliares que entran en la mezcla reaccionante de una reacción de polimerización.

- Fracción Peso:** es la razón entre el peso del componente de interés respecto al de la suma de todos los componentes, en una mezcla, multiplicada por cien
- Fracción volumen:** es la razón entre el volumen del componente de interés respecto al de la suma de todos los componentes, en una mezcla, multiplicada por cien.
- Fuerza directriz:** es la propiedad que, mediante su gradiente, permite el flujo de materia o de energía en un sistema dado.
- Gradiente:** la existencia de un valor mayor de alguna propiedad termodinámica en una región del sistema y un valor menor en otra región.
- Grupo funcional:** son estructuras submoleculares, caracterizadas por una conectividad y composición específica elemental, que confiere reactividad a la molécula que los contiene
- Hidrofílico:** sustancia que tiende a adsorber moléculas de agua.
- Hidrofóbico:** sustancia que no adsorbe moléculas de agua.
- Hinchamiento:** proceso mediante el cual una solvante interactúa con un polímero, permitiendo que las cadenas de este se extiendan y se aumente el volumen que ocupa aquel, gracias a las moléculas de solvante que se adsorben
- Iniciador:** sustancia que es capaz de producir radicales libres, por un proceso de disociación de su molécula, para inducir reacciones de sustitución o eliminación entre los reactivos.
- Interfase:** zona en la que dos superficies de diferentes materiales interactúan.
- Inversión de fase:** proceso de evaporación de una solución formada por un solvante y un polímero, mediante el cual se obtiene una película de polímero.
- Ley de Fick:** la primera ley de difusión postulada por Adol Fick en 1855 (el flux de masa es directamente proporcional a la fuerza directriz, pero inversamente proporcional al espesor de la superficie a través del cual se lleva a cabo el transporte).
- Material compuesto:** es un material formado por una combinación de materiales con muy diferentes propiedades, poliméricos, cerámicos, metálicos, madera, etc, con la finalidad de obtener un solo material que posea mejor desempeño.
- Membrana:** es una interfase que modera la permeación de las especies químicas que entran en contacto con ella, pueden ser de tipo sintético o biológico.
- Mezcla:** es una combinación de dos o más sustancias, se dice que es heterogénea cuando sus componentes se pueden separar por medios mecánicos y es homogénea cuando se requiere un proceso fisicoquímico para lograrlo.
- Micela:** estructura cerrada formada por una superficie de partículas de tensoactivo y que se encuentra en un sistema tipo emulsión.
- Módulo de permeación:** equipo en el cual se lleva a cabo una separación por medio de una tecnología a base de una membrana, por lo que debe estar constituida por una sección de entrada de la

mezcla, una configuración particular por donde pasa el retenido y otra por la que se recoge el perneado.

Monómero: molécula pequeña que se une químicamente con otra para formar un polímero.

Oligómero: es un polímero que contienen un número finito de unidades monoméricas, en comparación con los polímeros que contienen un número infinito de unidades monoméricas.

Parámetro de solubilidad: valor definido por la ecuación de Flory-Huggins expresado en $\text{cal}^{1/2} \times \text{cm}^{3/2}$ y que nos permite determinar la solubilidad de polímeros entre sí o con respecto a un solvente.

Partes activas (PA's): concepto usado para designar la cantidad de reactivo puro en una muestra comercial del mismo, considerando que una parte activa corresponde a una cantidad de sustancia que está libre de los contaminantes o de sustancias que no son de nuestro interés, así que al multiplicar esta cantidad por la pureza de la muestra comercial, se obtiene los gramos de muestra que se requieren para obtener las partes activas que se desean.

Penetrante: especies químicas que pueden difundirse a través de una membrana.

Permeación de Gel: técnica compleja de medición de peso molecular de un polímero, a partir del uso de columnas porosas que se calibran mediante el uso de polímeros estándar de alta pureza y con polidispersidad muy cercana a uno.

Permeación: proceso de difusión de un penetrante en una membrana.

Permeado: corriente que contiene el penetrante al que es selectiva una membrana en un módulo de permeación

Pervaporación: técnica de separación de mezclas homogéneas mediante el uso de membranas selectivas y la aplicación de la entalpía de vaporización se logra crear un gradiente de concentración y presión que permite dicha separación

Polaridad, química: diferencia de carga eléctrica parcial en una molécula, debido a la diferente electronegatividad de los átomos que forman su estructura.

Polarización por concentración: fenómeno del transporte de masa que consiste en que la velocidad de Permeación es inferior a la velocidad de absorción de moléculas en la superficie del material, por lo que el gradiente de concentración disminuye así como el transporte de perneado en general.

Polidispersidad: razón entre el peso molecular ponderal y el numeral en un polímero, que nos permite saber la dispersión de los diferentes tamaños de cadena que constituyen el material.

Polímero, amorfo y cristalino: son moléculas de muy alto peso molecular que están formadas por moléculas más pequeñas llamadas monómeros, debido a la estructura química de estos, las cadenas se pueden compactar en forma ordenada, polímeros cristalinos, o en forma desordenada, polímero amorfo, lo cual se refleja en las diferentes propiedades químicas y físicas del polímero resultante.

- Polímero:** macromolécula formada por una cadena de unidades repetitivas llamadas monómeros que se unen por enlaces covalentes.
- Presión barométrica:** se dice que es la presión atmosférica en un lugar particular del globo.
- Presión de vacío:** toda aquella presión que es menor a la presión barométrica.
- Radical libre:** especie atómica o molecular que tiene electrones desapareados de alta reactividad que inducen una reacción química con moléculas estables.
- Reacción exotérmica:** todas aquellas reacciones químicas que liberan calor en forma natural.
- Reactividad:** la capacidad de una sustancia de formar un nuevo enlace con otra sustancia o consigo misma.
- Reactivo:** cada una de las sustancias que intervienen una reacción química para formar el producto.
- Reactor:** todo aquel dispositivo o contenedor en donde se llevan a cabo reacciones químicas.
- Resistencia química:** capacidad de un material de no disolverse con los solventes o de reaccionar con otras sustancias que lo degraden y debiliten.
- Retenido:** corriente que contiene la sustancia a la que no es selectiva una membrana en un módulo de permeación
- Selectividad:** la afinidad química, o preferencia, de una membrana por un penetrante dado en una mezcla dada, se conoce también como factor de separación y se define como se indica en la pag. 30 ss.
- Sistema:** parte del universo que se aísla para su estudio.
- Solubilidad:** la cantidad de soluto que puede ser disuelta en un solvente bajo ciertas condiciones.
- Solvente:** toda sustancia orgánica o inorgánica que es capaz de disolver a otra.
- Suspensión:** sistema físico en el que dos sustancias inmiscibles se encuentran dispersadas, de tal manera que forman una mezcla heterogénea que se puede separar por un método mecánico o por medio del reposo prolongado.
- Tensoactivo:** toda aquella molécula formada por una parte hidrofóbica y otra hidrofílica, y que se caracteriza por afectar la tensión superficial de las sustancias, en especial la del agua.
- Terpolímero:** un polímero que contiene tres tipos de monómeros en su unidad repetitiva.
- Tg:** temperatura de transición vítrea, que es aquella en la cual los dominios amorfos de un polímero toman las características del estado cristalino.
- VOC (compuesto volátil orgánico):** cualquier compuesto orgánico de bajo peso molecular.
- Volumen libre:** fracción del volumen total de un material que no es ocupado por núcleos atómicos, y que permitiendo las vibraciones moleculares así como la difusión de solutos.
- Zeolita:** materiales inorgánicos altamente cristalinos que ofrecen la ventaja de tener una distribución de tamaño de poro muy pequeña.

BIBLIOGRAFÍA.

1. Aguilar-Vega, M, Herrera, K. W. ; Separación por pervaporación de mezcla de agua/etanol, usando membranas de PVA/PAA entrecruzadas químicamente con un dialdehído; XI Congreso Nacional de Polímeros (Memorias); C.D Madero Tamaulipas, (1998) 50-51.
2. Aptel, P., Challard, N., Cuny, J. and Néel, J., *J. Membr. Sci.*, 1 (1976) 271-281.
3. Aptel, P., Challard, N.; *J. Memb. Sci.*, 1 (1976) 271
4. Aptel, P., Cuny, J., Jozefonwics, J., Morel, J., Meel, J.; *J. Appl. Polym. Sci.*, 16 (1972) 1061-76
5. Arellano, G.M., Sánchez, P. M., y Forcada, S.A., *Impuestos ambientales (Lecciones en países de la OCDE y experiencias en México)*, Semarnat-ine, 2002
6. Asada, T.; Pervaporation membrane plant, industrial experience and plant desing in Japan, en: Huang, R.Y.M., *Pervaporation Membrane Separation Processes*, Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam, the Netherlands (1991).
7. ASTM; *Annual Book of ASTM Standars 2000*, section nine Rubber, Vol. 09.01
8. Baker, R.W. *Membrane Technology and Applications*. 2ª edición. Wiley: Chichester, USA, (2004) 1-538.
9. Baker, R.W. , Wijmans, J.G. , Athayde, A.L. , Daniels , R. , Le, M.; The effect of concentration polarization on the separation of volatile organic compounds from water by pervaporation, *J. Membr. Sci.*, 137 (1997) 159-172.
10. Binning, R.C., Lee, R. J. et al., *Separation of liquid mixtures by permeation*, *Ind. and Eng. Chem.*, 53 (1961) 45-50.
11. Blackadder, D.A., Keniry, J.S.; The measurement of the permeability of polymer membranes to solvating molecules. *Jour. Of applied Polym. Sci.*, 16 (1972) 2141-52.
12. Brandrup, J., Immergut, E.H., Grulke, E.A.; *Polymer Handbook*, 4th Ed., Wiley-interscience; Vol.2, 1999
13. Brun, J.P., larchet, C., Bulvestre, G., Auclair, B.; *J. Membr. Sci.*, 25 (1985) 55-100.
14. Bruno, J. Thomas, Svoronos, D.N.; *Handbook of Basic tables for chemical analysis*; 2th Ed., CRC press (2001) 361-395.
15. Brüsckke, H.E.A.; *Industrial application of membrane separation processes*, *Pure Appl. Chem.*, 67 (1995) 993-1002.
16. 2Cao, B., Henson, M. A.; Modeling of spiral wound pervaporation modules with application to the separation of styrene/ethylbenzene mixtures, *J. Membr. Sci.*, 197 (2002) 117–146.
17. Cao, B., Hinode, H., Kajiuchi, T.; Permeation and separation of styrene/ethylbenzene mixtures through cross-linked poly(hexamethylene sebacate) membranes; *J. Membr. Sci.*, 156 (1999) 43-47.
18. Casado, C. C.; *Comportamiento de membranas cerámicas de pervaporación en la deshidratación de disolventes orgánicos industriales*, tesis doctoral, Universidad de Cantabria, España, marzo 2005
19. Crowder, M. L., Gooding, C. H.; Spiral wound, hollow fiber membrane modules: A new approach to higher mass transfer efficiency, *J. Membr. Sci.*, 137 (1997) 17-29.

20. Drioli, E., and Romano, M.; Progress and New Perspectives on Integrated Membrane Operations for Sustainable Industrial Growth, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 4 (2001), 1277-1300
21. Ebewele, R. O; Polymer science and technology, CRC Press, USA, 2000 .
22. Espinosa, R. I.; Síntesis de copolímeros de estireno y butadieno dibloque, SB, y tribloque, SBS; Tesis de licenciatura, Mexico, D.F., UNAM, 2001.
23. Eustache, H., Histi, G.; *J. Membr. Sci.*, 8 (1981) 105-114
24. Fahmy, M. E. A.; Design methodology for the optimization of membrane separation properties for hybrid vapor permeation-distillation processes, *Sep. Sci. and Tech.*, 36(15), 3287–3304 (2001).
25. Fahmy M. E. A., Membrane Processes for the Dehydration of Organic Compounds, Doctoral Thesis, Hannover, 2002.
26. Flory, P. J., Principles of Polymer Chemistry, Cornell University Press, Ithaca, NY, 1953.
27. Hennepe , H. J. C., Bargeman, D., Mulder, M. H. V. and Smolders, C. A. , ; Zeolite Filled Silicone Rubber Membranes. Part I. Membrane Preparation and Pervaporation Results, *J. Membr. Sci.*, 35 (1987) 39.
28. Hildebrand, J.H., *J. Amer. Chem. Soc.*, 38 (1916) 1452.
29. Holtzman, Eric, B. Novikoff, Alex; Estructura y Dinámica Celular, Interamericana, México, 1988.
30. Huang, R.Y.M., Pervaporation Membrane Separation Processes, Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam, the Netherlands (1991).
31. Hwang ,S. T., Kammermeyer ,K.; Membranes in Separation, Wiley and Sons ;New York, (1975) 67
32. Ishida, M., Nakagawa, N.; Exergy analysis of a pervaporation system and its combination with a distillation column based on an energy utilization diagram, *J. Membr. Sci.*, 24 (1985) 271-283.
33. Jiratananon, R., Chanachai, A., Huang, R.Y.M.; Pervaporation dehydration of ethanol–water mixtures with chitosan/hydroxyethylcellulose (CS/HEC) composite membranas, *J. Membr. Sci.*, 199 (2002) 211–222.
34. Jonquieres, A., Clement, R., Lochon, P.; Permeability of block copolymers to vapors and liquids, *Prog. Polym. Sci.* 27 (2002) 1803–1877.
35. Jonquieres, A., Clement, R., Lochon, P., Néel, J., Marlène, D., Bruno C.; Industrial state-of-the-art of pervaporation and vapour permeation in the western countries, *J. Membr. Sci.*, 206 (2002) 87–117.
36. Kahlenberg, L.; On the nature of the precess of osmosis and osmotic presure with observations concerning diálisis, *Journ. Phys. Chem.*, 10 (1906) 141.
37. Kamakoti, P., Morreale, B. D., Ciocco, M. V., Howard, B. H., Killmeyer, R. P.; Anthony V. Cugini, David S. Sholl; Prediction of Hydrogen Flux Through Sulfur-Tolerant Binary Alloy Membranas, *Science*, 28 (January 2005) 307.
38. Kariduraganavar, M. Y., Kulkarni, S. S., Kittur, A. A.; Pervaporation separation of water–acetic acid mixtures through poly (vinylalcohol)-silicone based hybrid membranes, *J. Membr. Sci.*, 246 (2005) 83–93
39. Kober, P. A.; *J. Am. Chem. Soc.*, 39 (1917) 944.
40. Krevelen, D.W. V.; Properties of polymers, Elsevier, Ed. 3th USA, 1990
41. Kujawski, W., Kerres, J., Roszak, R.; Application of AB-crosslinked polymers composed of styrene/isoprene–siloxane copolymers to pervaporative removal of volatile organic compounds from water, *J. Membr. Sci.*, 218 (2003) 211–218.

42. Lee, R. J.; Permeation process using irradiated polyethylene membrana, U.S. Pat. 2984623, may 16, 1961
43. Lipnizki, F., Field, R. W., Ten., P.; Pervaporation-based hybrid process: a review of process design, applications and economics, *J. Membr. Sci.*, 153 (1999) 183-210.
44. Mandal, S., Pangarkar, V. G.; Separation of methanol–benzene and methanol–toluene mixtures by pervaporation: effects of thermodynamics and structural phenomenon, *J. Membr. Sci.*, 201 (2002) 175–190.
45. Marriott, J., Sorensen, E.; A general approach to modelling membrane modules, *Chem. Eng. Sci.*, 58 (2003) 4975 – 4990.
46. Mitchaels, A. S., Baddour, R.F., Bixler, H. J. and Choo, C. Y., *Ind. Eng. Chem. Proc. Deg. Develop.*, 1 (1962) 14.
47. Nomura, M., Fujita, K.; On the prediction of the rate emulsion copolymerization and copolymer compositions, *Makromol. Chem. Duppl.*, 10/11 (1985) 25-42.
48. Odian, G.; *Principles of Polymerization*, Fourth Edition, John Wiley & Sons, 2004
49. Oliveira, T. A.C. , Cocchini, U. , Scarpello, J. T. Livingston, A. G.; Pervaporation mass transfer with liquid flow in the transition regime, *J. Membr. Sci.*, 183 (2001) 119-133
50. Olsson, J., Trägårdh, G.; Pervaporation of volatile organic compounds from water, *J. Membr. Sci.*, 187 (2001) 23–37.
51. Palacio, M. L.; Caracterización estructural y superficial de membranas microporosas, Tesis de doctorado, Universidad de Valladolid, España, 1999.
52. Paul, D.R., Dibenedetto, A.T.; *J. Polym. Sci., C*, 10 (1965) 17.
53. Phillips, J. N.; *Traqs. Faraday. Soc.*, 51 (1955) 561
54. Pletcher, D.; *Industrial Electrochemistry*, Chapman and hall, London, 1990.
55. Roa, L. M.; Estudio experimental de entrecruzamiento térmico de polibutadienos, UNAM, México, D.F., 2003.
56. Ruiz –Treviño, F.A., Lagunas-Fuentes, C.; Syntheses and permslectivity properties of polysulfones based on Bisphenol A an 1,1 Bis-2 naphthol, *J. Polym. Sci.: Part B: Polymer Physics*, 42 (2004) 226-231.
57. Sakaguchi, T., Ken-ichi, Y., Kwak, G., Yoshikawa, M., Masuda, T.; Pervaporation of ethanol/water and benzene/cyclohexane mixtures using novel substituted polyacetylene membranas, *Polymer Bulletin*, 48 (2002) 271-276.
58. Sanchez, A. G.; Criterios termodinámicos para a selección de una membrana polimérica, empleada en le proceso de pervaporación para la separación de MMA, ISB y PRP, tesis de licenciatura, UNAM, México, D.F., 2000.
59. Schaetzel, P., Vauclair, C., Nguyen, Q. T., Bouzerar, R.; A simplified solution–diffusion theory in pervaporation: the total solvent volume fraction model, *J. Membr. Sci.*, 244 (2004) 117–127.
60. Seader, J.D.; *Separation Processes Principles*, John Wiley and Sons, 3th edition, (1998).
61. Shah, D. S.; Pervaporation of solvent mixtures using polymeric and zeolitic membranes: separation studies and modeling, Doctoral dissertation, University of Kentucky, Lexington, Kentucky, USA, 2001
62. Shanley ,A., Ondrey, G. , Moore, S. ; Pervaporation finds its niche, *Chem. Eng.* 101(9) (1994) 34-37

63. Shimidzu, T. and Yoshikawa, M.; Synthesis of novel copolymer membranes for pervaporation; *Polymer J.*, 15(2) (1983) 135.
64. Sirkor, K. K, Ho, W.S. Wiston; *Membrane Handbook*, Chapman and Hall, USA, (1992) 105-132.
65. Smitha B., Suhanya D., Sridhar S. and Ramakrishna M.; Separation of organic-organic mixtures by pervaporation, *J. Membr. Sci.*, 241 (2004) 1-21.
66. Soney, C. G., Sabu, T.; Transport phenomena Through polymeric systems; *Prog. Polym. Sci.*, 26(2001) 985-101.
67. TIFAC, *Membrane Separation Processes Technology and Business Opportunities*; (2005) <http://www.tifac.org.in/news/memb.htm>
68. Trevor, I. W., T.K. Derry; *Historia de la tecnología*, 5ª Ed., tomo II, Siglo veintiuno Editores, México, 1981.
69. U.S. EPA; National Risk Management Research Laboratory, *Cross-Flow Pervaporation Technology (Innovative Technology Evaluation Report)*, ZENON Environmental, Inc., Cincinnati, Ohio, 1998.
70. Uchytíl, P., Petrickovi, R.; Vapor permeation and pervaporation of propan-1-ol and propan-2-ol in polyethylene membrana, *J. Membr. Sci.*, 209 (2002) 67-79
71. Van Veen, H.M.; *Inorganic membranas for pervaporation. Proof of concep.*, Lyondell Chemical Netherlands BV inc. , march 2004.
72. Vargas, A., Sánchez-Albavera, F.; *La volatilidad de los precios del petróleo y su impacto en América Latina*, CEPAL, Santiago de Chile, septiembre, 2005.
73. Villaluenga, J.P. G., Tabe-Mohammadi A.; A review on the separation of benzene/cyclohexane mixtures by pervaporation processes, *J. Membr. Sci.*, 169 (2000) 159-174.
74. Vrentas, J.S., Duda, J.L.; *J. Pol. Sci.: Polym. Phys. Ed.*, 105(1977) 403-441.
75. Wang, Y., Li, C., Lee, Liaw, D.; Pervaporation separation of aqueous alcohol solution through acarbazole-functionalized norbornene derivative membrane using living ring-opening metathesis polymerization; *J. Membr. Sci.*, 246 (2005) 59-65.
76. Wijmans, J.G. , Athayde, A.L. , Daniels, R. , Ly, J.H., Kamaruddin, H.D. , Pinnau, I. ; The role of boundary layers in the removal of volatile organic compounds from water by pervaporation, *J. Membr. Sci.*, 109 (1996) 135.
77. William J.; Simplified analysis of gas/polymer selective solubility behavior, *J. Pol. Sci., Polym. Phys. Ed.*, 23 (1985) 1611-1628.
78. Xu, Z., Dai, Q., Liu, Z., Kou, R., Xu, Y.; Microporous polypropylene hollow fiber membranas Part II. Pervaporation separation of water/ethanol mixtures by the poly (acrylic acid) grafted membranas, *J. Membr. Sci.*, 214 (2003) 71-81.
79. Yoshida, W., Jou, J., Cohen, Y.; A novel ceramic-supported polymer membrane for pervaporation of dilute volatile organic compounds, *J. Membr. Sci.*, 162 (1999) 269-284.
80. Yoshikawa, M., Yukoshi, T., Sanui K. and Ogata, J. *Polym. Sci.: Part A: Polym. Let. Ed.*, 22 (1984) 473-475.
81. Zhou , F.; *Novel Pervaporation for Separating Acetic Acid and Water Mixtures Using Hollow Fiber Membranes*, Doctoral Thesis, Georgia Institute of Technology, USA, August 2005.