



Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C.

Posgrado en Energía Renovable.

“Comparación de Membranas Poliméricas con Base Hidrofílica de Polietilen Glicol (PEG) y Acrilato de Sodio (AcNa), en un Sistema de Pervaporación de la Mezcla Azeotrópica de Agua-Etanol (H<sub>2</sub>O/EtOH)”

Tesis que presenta

GIANY PATRICIA SÁNCHEZ POOL.

En opción al título de

MAESTRO EN CIENCIAS  
EN ENERGÍA RENOVABLE

Mérida, Yucatán, México,

2011.

---

## **DECLARACIÓN DE PROPIEDAD**

Declaro que la información contenida en la sección de materiales y métodos experimentales, los resultados y discusión de este documento proviene de las actividades de experimentación realizadas durante el período que se me asignó, para desarrollar mi trabajo de tesis, en las Unidades, Laboratorios del Centro de Investigación Científica de Yucatán, A. C., y que dicha información le pertenece en términos de la Ley de la Propiedad Industrial, por lo que no me reservo ningún derecho sobre ello.

Mérida, Yucatán, México

2011

---

Giany Patricia Sánchez Pool.

---

---

El presente trabajo se realizó en la Unidad de Materiales del Centro de Investigación Científica de Yucatán A.C., bajo la asesoría del Dr. Manuel de Jesús Aguilar Vega.

---

---

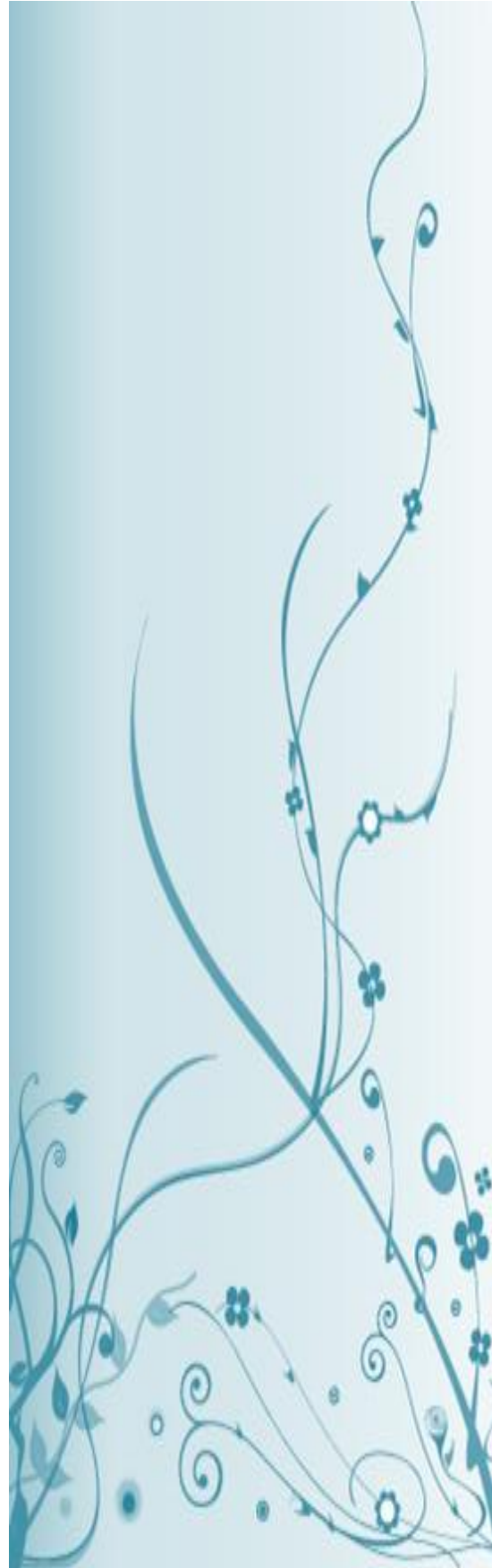
## *Dedicatoria.*

*A Dios, que me ha otorgado cada día sus bendiciones y la vida.*

*A mis padres que me enseñaron a luchar por lo que se desea y nunca rendirse.*

*Mis hermanos: Lidia, Ana, Pedro y Marcial que me brindaron su apoyo incondicional y siempre han sido un ejemplo en mi vida.*

*Y a una persona que ha estado a mi lado, desde el momento en que tomé la decisión de iniciar esta meta de mi vida. Brindándome su apoyo y viendo siempre mi bienestar en todos los aspectos: mi esposo Marwin.*



---

## **AGRADECIMIENTOS.**

Al Dr. Manuel Aguilar Vega por brindarme su paciencia y conocimientos en la materia, y por su disposición para aclarar preguntas y asesorarme en este trabajo, así como permitirme laborar en este proyecto de investigación.

A mi comité revisor, el Dr. Jorge O. Aguilar Aguilar y el Dr. Felipe Barahona Pérez que estuvieron pendientes de mi trabajo y concediéndome su valioso tiempo para encaminar mi trabajo.

A las técnicas del laboratorio M.M.P. María Isabel Loría Bastarrachea y a la IQ. Lourdes A. Morales Dzul, por haberme apoyado en las adquisiciones y siempre dispusieron de su tiempo para atender mis solicitudes con gran atención.

Al Dr. José Luis Santiago García y a la Dra. Yamile Pérez Padilla que me brindaron sus consejos, conocimientos y me apoyaron en muchas de mis dudas, durante mi estancia en el laboratorio de membranas.

A los técnicos M.C. Francisco Espadas, M.C. Jorge Domínguez y M.C. Tanit Toledano por su paciencia, apoyo y facilitarme el equipo para mis pruebas finales.

Así como al Centro de Investigación Científica de Yucatán A.C., por haberme facilitado sus instalaciones durante mi estancia en los dos años transcurridos.

Y finalmente, al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por la beca No. 336510 otorgada para cursar la Maestría en Ciencias en Energía Renovable y el proyecto 108920 Fomix Yucatán.

---

---

## CONTENIDO.

Contenido.....	I
Listado de tablas.....	III
Listado de figuras.....	IV
Abreviaturas.....	VI
Resumen.....	VIII
Abstract.....	IX
Introducción.....	1
Hipótesis.....	5
Objetivos.....	6
<b>Capítulo 1. Antecedentes.....</b>	<b>7</b>
1.1 Pervaporación.....	7
1.2 Transporte de masa en membranas de pervaporación.....	9
1.3 Modelo de solución-difusión.....	10
1.4 Teoría de pervaporación.....	12
1.5 Materiales poliméricos para pervaporación.....	15
1.6 Membranas de pervaporación para deshidratación de etanol.....	16
<b>Capítulo 2. Materiales y Métodos.....</b>	<b>19</b>
2.1 Materiales.....	19
2.2 Reactivos de las copolieteramidas.....	19
2.3 Síntesis de copolieteramidas por policondensación de Yamazaki.....	20
2.3.1 Preparación de membranas densas a partir de copolieteramidas.....	22
2.4 Reactivos del copolímero de Acrilato de Sodio-co-Estireno.....	24
2.5 Síntesis del copolímero AcNa-co-St en emulsión por radicales libres.....	24
2.5.1 Preparación de membranas densas a partir de copoliacrilatos.....	26
2.6 Caracterizaciones.....	27
2.6.1 Grado experimental de hinchamiento.....	27
2.6.2 Viscosidad inherente.....	28
2.6.3 Espectroscopía de infrarrojo.....	28
2.6.4 Análisis termogravimétrico.....	29
2.6.5 Calorimetría diferencial de barrido.....	29
2.7 Pervaporación.....	29

---

2.7.1 Sistema de pervaporación.....	29
2.7.2 Pruebas de pervaporación.....	30
2.7.3 Determinación de concentración de etanol por espectrofotometría.....	32
<b>Capítulo 3. Copolieteramidas.....</b>	<b>33</b>
3.1 Introducción.....	33
3.2 Resultados y discusión.....	34
3.2.1 Síntesis de copolieteramidas.....	34
3.2.2 Propiedades fisicoquímicas de las copolieteramidas.....	36
3.2.2.1 Espectroscopía de infrarrojo de las copolieteramidas.....	36
3.2.2.2 Propiedades térmicas de las copolieteramidas.....	37
3.2.2.3 Porcentaje de hinchamiento de las copolieteramidas.....	39
3.3 Evaluación de las propiedades de permeación en membranas de copolieteramidas.....	41
<b>Capítulo 4. Copoliacrilatos.....</b>	<b>42</b>
4.1 Introducción.....	42
4.2 Resultados y discusión.....	43
4.2.1 Síntesis de copoliacrilatos.....	43
4.2.2 Elaboración de membranas de copoliacrilatos.....	44
4.2.3 Propiedades fisicoquímicas de los copoliacrilatos.....	46
4.2.3.1 Espectroscopía de infrarrojo de los copoliacrilatos.....	46
4.2.3.2 Propiedades térmicas de los copoliacrilatos.....	47
4.2.3.3 Porcentaje de hinchamiento de los copoliacrilatos.....	51
4.4 Evaluación de las propiedades de permeación en membranas de copoliacrilatos.....	52
4.4.1 Efecto de la temperatura.....	53
4.4.2 Selectividad.....	57
4.4.3 Efecto de la concentración.....	59
<b>Capítulo 5. Conclusiones.....</b>	<b>60</b>
<b>Perspectivas.....</b>	<b>62</b>
<b>Anexos.....</b>	<b>63</b>
Anexo A. Composición del material polimérico.....	63
Anexo B. Flujos de permeabilidad.....	64
Anexo C. Curva de calibración de etanol por dicromato de potasio.....	65
<b>Bibliografía.....</b>	<b>66</b>

---

## LISTADO DE TABLAS.

Tabla 2.1 Monómeros para la copolimerización por policondensación de Yamazaki...	20
Tabla 2.2 Concentración de los reactivos para la síntesis de copolieteramidas.....	22
Tabla 2.3 Monómeros para la copolimerización en emulsión.....	24
Tabla 3.1 Propiedades físicas de las copolieteramidas.....	35
Tabla 3.2 Propiedades físicas de los copolímeros de AcNa-co-St.....	43
Tabla 4.1 Energías de activación de las membranas a base de AcNa.....	55
<b>Anexos</b>	
Tabla 1-A. Composición de los copoliacrilatos.....	63
Tabla 2-A. Composición de las copolieteramidas.....	63
Tabla 1-B. Análisis de flujo de la membrana de AcNa-co-St (25-75% p:p).....	64
Tabla 2-B. Análisis de flujo de la membrana de AcNa-co-St (30-70% p:p).....	64



---

## LISTADO DE FIGURAS.

Figura 1.1	Proceso de permeación.....	8
Figura 1.2	Principales etapas en el desarrollo de la PV.....	9
Figura 1.3	Mecanismo del modelo de solución-difusión.....	10
Figura 1.4	Modelo de Solución-Difusión para el transporte de masa en una membrana.....	12
Figura 1.5	Proceso de PV teórico en dos fases.....	14
Figura 2.1	Esquema de síntesis de copolieteramidas.....	21
Figura 2.2	Síntesis de las copolieteramidas.....	23
Figura 2.3	Esquema de síntesis del copolímero de AcNa-co-St.....	25
Figura 2.4	Síntesis del copolímero de AcNa-co-St.....	26
Figura 2.5	Configuración de la celda de permeación.....	30
Figura 2.6	Diagrama esquemático de la cámara de pervaporación.....	31
Figura 3.1	Aspecto de las membranas de HFAISO-co-PEG y HFATERT-co-PEG.	35
Figura 3.2	Espectrograma de las copolieteramidas HFAISO-co-PEG y HFATERT-co-PEG.....	36
Figura 3.3	Termograma de TGA y su derivada (DTGA) del copolímero HFAISO-co-PEG.....	38
Figura 3.4	Termograma de TGA y su derivada (DTGA) del copolímero HFATERT-co-PEG.....	38
Figura 3.5	Termograma de DSC de HFATERT-co-PEG.....	39
Figura 3.6	Porcentaje de hinchamiento en agua de las copolieteramidas.....	40
Figura 4.1	Mezclas de solventes y material no funcionales.....	45
Figura 4.2	Aspecto de las membranas de copoliacrilatos.....	46
Figura 4.3	Espectrograma del copolímero AcNa-co-St (25-75% p:p).....	47
Figura 4.4	Termograma de TGA y su derivada (DTGA) del AcNa-co-St (25-75% p:p).....	48
Figura 4.5	Termograma de TGA y su derivada (DTGA) del AcNa-co-St (30-70% p:p).....	48
Figura 4.6	Termograma de DSC del AcNa-co-St (25-75% p:p).....	50
Figura 4.7	Termograma de DSC del AcNa-co-St (30-70% p:p).....	50

---

Figura 4.8	Porcentaje de hinchamiento en etanol de los copoliacrilatos.....	52
Figura 4.9	Flujo contra temperatura del AcNa-co-St (25-75% p:p).....	54
Figura 4.10	Flujo contra temperatura del AcNa-co-St (30-70% p:p).....	54
Figura 4.11	Flujo graficado mediante la ecuación de Arrhenius del AcNa-co-St (25-75% p:p).....	56
Figura 4.12	Flujo graficado mediante la ecuación de Arrhenius del AcNa-co-St (30-70% p:p).....	56
Figura 4.13	Selectividad de las membranas de AcNa-co-St.....	58
<b>Anexos</b>		
Figura 1-C.	Curva de calibración para determinar etanol por dicromato de potasio.....	65

---

## ABREVIATURAS.

**AcNa-co-St:** copolímero de acrilato de sodio y estireno.

**AcNa:** Acrilato de Sodio.

**CaCl<sub>2</sub>:** Cloruro de Calcio.

**DCM:** Diclorometano.

**DMA:** N,N- dimetilacetamida.

**DMF:** Dimetilformamida.

**DSC:** Diferencial Scanning Calorimetry ó, Calorimetría Diferencial de Barrido

**EtOH:** Etanol.

**FTIR:** Espectroscopía de Infrarrojo con Transformada de Fourier.

**HFA:** 4,4'-hexafluoroisopropiliden diamina.

**HFAISO-co-PEG:** Copolímero de poliamida aromática (4,4'-hexafluoroisopropiliden diamina) y un diácido (ácido isoftálico) en conjunto de un poliéter (polietilenglicol).

**HFATERT-co-PEG:** Copolímero de poliamida aromática (4,4'-hexafluoroisopropiliden diamina) y un diácido (ácido 5-tertbutilisoftálico) en conjunto de un poliéter (polietilenglicol).

**ISO:** Ácido Isoftálico.

**KBr:** Bromuro de Potasio.

**KPS:** Persulfato de Potasio.

**Na-PSF:** Sulfonato de Sodio Polisulfona.

**NMP:** N-metil-2-pirrolidinona.

**PAA:** Poli (ácido acrílico).

**PAcNa:** Poliacrilato de Sodio.

**PAN:** Poliacrilonitrilo.

**PEG:** Polietilenglicol.

**PS:** Poliestireno.

**PV:** Pervaporación.

---

**PVA:** Poli(alcohol vinílico).

**Py:** Piridina.

**SA:** Alginato de Sodio.

**SAP:** Polímeros superabsorbentes.

**St:** Estireno.

**TERT:** Ácido 5-tertbutilisoftálico.

**Tg:** Temperatura de Transición Vítrea.

**Td:** Temperatura de Descomposición.

**TGA:** Análisis Termogravimétrico.

**TPP:** Trifenilfosfito.

$\eta_{inh}$ : Viscosidad Inherente.

---

## RESUMEN.

El presente trabajo de investigación plantea el uso de membranas hidrofílicas para la deshidratación de etanol, por la técnica de pervaporación (PV). Se proponen 4 tipos de materiales poliméricos para la elaboración de las membranas, con el propósito de evaluar la capacidad de deshidratación de etanol por PV. Para dicho efecto, se realizó la síntesis de dos copolímeros hidrofílicos a base de Polietilen Glicol (PEG), y dos de Acrilato de Sodio (AcNa) preparados por copolimerización al azar con poliamidas aromáticas y estireno, respectivamente. La síntesis del material a base de PEG, se efectuó mediante la técnica de policondensación directa; empleando ácido isoftálico (ISO) o ácido 5-tertbutilisofáltico (TERT). En tanto que los copolímeros a base de AcNa, se sintetizaron en emulsión de radicales libres, bajo dos diferentes concentraciones de 25 y 30% p:p del componente hidrofílico, AcNa.

La evaluación de la permeabilidad de las membranas, se realizó con una mezcla de 80% etanol y 20% v:v de agua, a 4 diferentes temperaturas: 35, 40, 45 y 50°C. Se logró evaluar únicamente las membranas de copoliacrilatos, ya que aquellas a base de PEG, eran extremadamente hidrofílicas y al entrar en contacto con la mezcla etanol/agua, perdían su estructura y en algunos casos se hinchaban y disolvían.

La membrana con el 25% de AcNa, logró obtener 8.4 lt/h\*m<sup>2</sup>\*mm como máximo de flujo a 50°C, usando una energía de activación ( $E_a$ ) de 7.46 Kcal/mol, mostrando mayor sensibilidad a la temperatura. Por otra parte, la membrana con mayor contenido de AcNa (30% p:p), mostró un máximo de 3.75 lt/h\*m<sup>2</sup>\*mm y una  $E_a$  de 6.01 Kcal/mol.

No obstante, la separación del agua del etanol no se logró, ya que las membranas de copoliacrilatos mostraron un comportamiento hidrofóbico, y al estar en las condiciones bajo vacío, los sitios hidrofílicos se activaron, permitiendo el paso de agua y etanol, hasta encontrar un equilibrio entre la composición del pervaporado y el retenido en 90 % etanol/10% agua para la mezcla azeotrópica 95/5 o un equilibrio 71% etanol / 29% agua en la mezcla 80/20 a través de la membrana. Por lo que la hipótesis planteada en este trabajo, no puede ser validada. Dado la baja selectividad mostrada por parte de los copoliacrilatos y la alta hidrofiliidad de las membranas con base de PEG, al agua y al etanol.

---

## ABSTRACT.

The present work deals with the preparation and use of hydrophilic polymeric membranes for ethanol dehydration by pervaporation (PV). The membranes were synthesized based on hydrophilic copolymers from: polyethylene glycol (PEG) and sodium acrylate (SA); prepared by random copolymerization with aromatic polyamides (PA) and styrene (St), respectively. The synthesis of the material based on PEG was made through direct polycondensation, using isophthalic acid (ISO), or 5 t-butylisophthalic acid (TERT) and 4,4'-(hexafluoroisopropylidene) dianiline(HFA) in each case. On other hand, the copolymers based on SA were synthesized in emulsion by free radicals, varying the concentration of the hydrophilic component with 25% and 30% w/w.

Pervaporation measurements of the membranes was made with a mixture of 80% of ethanol and 20% v:v of water, at 4 different temperatures of: 35, 40, 45 and 50°C. It was only possible to evaluate the membranes of copolyacrylates, given the fact that the membranes based on PEG, were highly hydrophilic and in contact with the mixture ethanol water, they lose their structure and dissolved.

Membranes with 25% AcNa, reach maxim flow at 50°C with 8.4 lt/h\*m<sup>2</sup>\*mm, and present an activation energy ( $E_a$ ) of 7.46 kcal/mol, showing greater sensitivity to temperature. On the other hand, the membranes with higher content of AcNa (30% w/w), showed a maximum flow of 3.75 lt/h\*m<sup>2</sup>\*mm and an activation energy  $E_a$  of 6.01 kcal/mol.

However, the separation of ethanol/water wasn't achieved because the copolyacrylate's membranes show a hydrophobic behavior, and under vacuum conditions, the hydrophilic sites were activated, allowing the passage of water and ethanol through the membrane. Therefore the hypothesis proposed in this work could not be validated since the membranes reached and equilibrium in the pervaporated and retentated at 71% ethanol 29% water. Given the low selectivity by the copolyacrylates and the high hydrophilicity of the membranes based on PEG, to the water and ethanol.

---

## **INTRODUCCIÓN.**

La dependencia y el uso irracional de los combustibles fósiles, como la principal fuente de energía; ha provocado diversas problemáticas ambientales. Esto debido a la gran demanda y al desgaste de estos recursos finitos. En respuesta a lo anterior, la sociedad se ha visto en la necesidad de buscar nuevas alternativas. Con especial atención en las energías renovables, como una fuente energética basada en la utilización de los recursos naturales como el sol, el viento, o la biomasa vegetal y/o animal [1].

El bioetanol, es uno de los biocombustibles que ha destacado de entre los energéticos obtenidos a partir de recursos renovables. Puesto que el bioetanol, se genera a partir de residuos vegetales ricos en polisacáridos, tales como el bagazo de la caña de azúcar, rastrojo de maíz, pajas de trigo y de arroz, viruta de madera, la fibra del henequén, entre otras. Además de grasas animales y vegetales, ya sean vírgenes o recicladas [2].

Por otro lado, el bioetanol, puede ser usado en mezcla con las gasolinas derivadas del petróleo, o incluso puro, en maquinarias especializadas. Las ventajas del bioetanol, son variadas; ya que no es corrosivo, ni tóxico, proporciona un mayor octanaje y eleva el calor de vaporización, mejorando el desempeño de las gasolinas. Lo anterior, optimiza la combustión, con lo cual reduce las emisiones de gases del escape [3].

No obstante, existe una gran barrera que impide el desarrollo de la producción del etanol y la competitividad del mismo, en contra de los combustibles fósiles, y este es el alto costo de producción en comparación con los energéticos tradicionales. Además que la crisis de energéticos, ha impulsado las producciones de bajo consumo de energía y altas tasas de rendimientos.

Por lo tanto, es necesario perfeccionar la producción del bioetanol. Entre las medidas para lograr una producción competitiva del bioetanol, se encuentran: la disminución de costos de operación, evitar la formación de subproductos no deseables, tales como el ácido acético, agua y vinazas. O bien, buscar alternativas de deshidratación de bajo coste, con el propósito de evitar el aumento de costos de producción [4].

La deshidratación del bioetanol, es un punto de especial importancia por su alto precio, debido a que involucra hasta el 50% de los costos totales de la producción [5, 6]. Ya que

---

el proceso de fermentación, sólo llega a producir etanol al 95 vol%, debido a la formación de la mezcla azeotrópica (agua-etanol), lo que impide la destilación, por estar en equilibrio el líquido y vapor, impidiendo la separación completa del agua en el producto [7].

Por otro lado, para el uso del bioetanol como combustible, es necesario una concentración de 99.9% etanol, esto, para evitar problemas en la combustión. Puesto que, la gasolina y el etanol son miscibles en todas las proporciones, y en un amplio rango de temperaturas, el agua contenida en la mezcla etanol-gasolina puede causar la separación del etanol de la gasolina. Por lo que, en ocasiones es necesario añadir ciertos aditivos de mezcla (benceno, acetona y butanol) con el fin de evitar dicha separación. No obstante, la suma de estos aditivos, eleva los costos para el consumidor, lo que representa una desventaja más ante la gasolina convencional [8].

Sin embargo, existen diversos métodos para deshidratar el etanol. Entre las opciones, se encuentran la destilación azeotrópica, extractiva y la deshidratación por tamices moleculares [9]. Por otro lado existen técnicas, como presentan Uayazán y col. [10], en donde proponen la modificación de las condiciones de operación en la destilación, integrando posteriormente, diversas técnicas de adsorción y permeación, como la utilización de zeolitas y/o membranas de Pervaporación (PV), así como procesos híbridos que combinan diversos procesos y técnicas.

A pesar de conocer dichas tecnologías, es necesario tomar en cuenta, ciertos aspectos para elegir el método más conveniente. Los puntos principales son: costos de inversión inicial, operación, consumo energético, eficiencia en la separación e impacto ambiental.

Razones por las cuales, la deshidratación con membranas poliméricas, mediante la técnica de PV es uno de los métodos de deshidratación que se visualizan como prometedores para obtener bioetanol libre de agua. Esto gracias a la sencillez del diseño, consumo eficiente de energía, menor costo en comparación con los procesos convencionales, operación continua, además de no utilizar aditivos y que puede ser parte de procesos híbridos [11], permitiendo su aplicación a gran escala.

Aunque la PV es una tecnología con diversas aplicaciones en la industria, las membranas comerciales de PV suelen tener bajos flujos de permeado, por lo que se requiere accesorios adicionales, incrementando el costo de ésta técnica.



---

Por lo que diversas investigaciones se han enfocado a la mejora en el desempeño de las membranas —velocidad de permeación, factores de separación y selectividad—; a través de la síntesis de nuevos materiales poliméricos, los cuales son de bajo presupuesto, con características diversas que pueden ser adecuadas para el proceso de PV [10].

El punto anterior, se debe a que la eficiencia de la membrana, depende fundamentalmente de la estructura química del polímero. La ventaja del uso de nuevos polímeros, es que existen ciertas interacciones que pueden ser arregladas mediante la variación (en cantidad o ubicación) de cierta especie química, en la estructura de la cadena macromolecular. Lo cual tiene como consecuencia, un cambio en sus propiedades físicas y químicas [12].

Por lo cual, la búsqueda de nuevos materiales poliméricos es un área de investigación primordial, en cuanto a la tecnología de membranas. Al igual que el análisis de transporte de materia y energía durante la PV. De esta manera, la integración de la tecnología de membranas, dentro del proceso de elaboración de bioetanol, ayudaría a hacer de éste un sistema óptimo, con la respectiva baja de consumo de energéticos y costos.

Evidentemente la selección del material ideal para la elaboración de la membrana, es una tarea ardua. Puesto que durante la PV, las membranas son sometidas a severos hinchamientos al momento de entrar en contacto con la alimentación del sistema; requiriendo de altos flujos de permeación, y alta selectividad [13].

Entre los materiales que se han investigado para la realización de membranas de PV, diversos autores han comprobado que las poliamidas aromáticas son un material apropiado para la PV. Esto debido a su estabilidad térmica, resistencia química y propiedades mecánicas [14]. Además que las poliamidas, constituyen un sector atrayente, debido a la presencia de los grupos amida (-NH-CO-) que confieren hidrofiliidad. De igual manera, el grupo amida es capaz de formar puentes de hidrógeno que promueven fuertes interacciones intermoleculares con el agua [15].

A pesar de sus características favorables, las poliamidas poseen una desventaja: son polímeros vítreos y por lo tanto su permeabilidad es baja [16]. No obstante, dicha desventaja puede ser remediada mediante la inserción de segmentos flexibles, y con ello es posible aumentar su permeabilidad. En cuanto a la selectividad, ésta podría elevarse a

---

través de la introducción de un polímero hidrofílico, no iónico, como es el polietilenglicol (PEG), que debido a su estructura molecular posee una alta solubilidad en agua [17].

De esta manera, si se emplean dos monómeros, uno de los cuales sea hidrofílico y otro hidrofóbico, puede existir un cambio en el sitio de nucleación de la polimerización [18]. Asimismo, Bajpai *et al.*, y Marandi *et al.* [19, 20], han constatado que la introducción de un monómero hidrofóbico como comonómero en una red hidrofílica, mejora claramente la estructura de la red, así como las propiedades de hinchamiento, resultando un copolímero con gran capacidad de absorción.

Aunando a una polimerización al azar, (método con el cual es posible combinar las propiedades de ambos monómeros en un único material homogéneo) [12], es posible diseñar un polímero con las características deseadas.

Otro material que ha sido explorado, son los polímeros que contienen grupos iónicos, esto debido a la variedad de propiedades y aplicaciones que resultan de la interacción entre iones ligados a macromoléculas orgánicas. Entre ellos se encuentra el acrilato de sodio (AcNa), que posee la capacidad de ser ionizado en agua, lo que sugiere una alta permeabilidad y selectividad para el agua [21]. Por otro lado, el Estireno (St), es usado normalmente como una sección hidrofóbica, que proporciona una estructura de mayor resistencia, mejorando las propiedades de hinchamiento y absorción de agua.

Por lo que este trabajo de investigación, se enfoca en la caracterización, estudio y las propiedades de permeación del proceso de PV; para la deshidratación de una mezcla de agua-etanol, utilizando 4 tipos de membranas poliméricas y comparando sus resultados.

Dos de ellas elaboradas a partir de poliamidas aromáticas, con distintos grupos funcionales (ácido Isoftálico y ácido 5-tertbutilisofthálico) y un segmento flexible de alto peso molecular (PEG) como componente hidrofílico. En tanto que el otro par de membranas se obtienen a partir de un polímero de AcNa de gran hidrofiliidad y St como elemento hidrofóbico, en dos concentraciones de 30-70% p/p y 25-75% p/p respectivamente. Con el objetivo de evaluar el efecto de la concentración del polímero hidrofílico y el cambio de los grupos funcionales, de las membranas hidrofílicas de PEG y AcNa, respectivamente, sobre las propiedades de separación agua-bioetanol, por pervaporación.

---

## **HIPÓTESIS.**

Dada la hidrofiliidad de los materiales de Polietilenglicol (PEG) y Acrilato de Sodio (AcNa), se espera obtener una permeación alta de agua en los sistemas de pervaporación, a través de las membranas de PEG y AcNa, sintetizadas por polimerización al azar, puesto que la preparación de copolímeros permite que la membrana sea coherente, y al mismo tiempo la fase impermeable (poliamida aromática y poliestireno, respectivamente) influya en la capacidad de permeación.

Esto permitirá conocer la influencia del cambio de grupo funcional (en las membranas PEG) y la concentración de polímero hidrofílico (25-30% p:p de AcNa) sobre su capacidad de separación de agua del bioetanol. Esto último con el propósito de determinar la estructura con mayores posibilidades de uso o una modificación de la misma para encontrar un mejor balance entre la capacidad de separación y la permeación del agua.

---

## **OBJETIVOS.**

### **Objetivo general.**

- ◆ Determinar y evaluar la capacidad de permeación en membranas poliméricas, durante el proceso de pervaporación para la deshidratación de la mezcla azeotrópica de agua/etanol; al igual que la relación que posee la concentración del polímero hidrofílico, así como el cambio de grupos funcionales en las membranas de AcNa y PEG, respectivamente.

### **Objetivos específicos.**

- ◆ Sintetizar copolímeros hidrofílicos (PEG y AcNa) con base hidrofóbica, mediante copolimerización al azar con poliamidas aromáticas y poliestireno, respectivamente; y preparar las membranas con el material polimérico obtenido.
- ◆ Caracterizar los polímeros por medio de pruebas de espectroscopia de infrarrojo con Transformada de Fourier, para conocer los grupos funcionales presentes en los copolímeros sintetizados.
- ◆ Determinar las propiedades térmicas de los polímeros sintetizados, mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC) y el análisis termogravimétrico (TGA).
- ◆ Evaluar el efecto de la concentración del polímero hidrofílico y el cambio de los grupos funcionales de las membranas hidrofílicas de PEG y AcNa, respectivamente. sobre las propiedades de separación agua-bioetanol, por pervaporación.

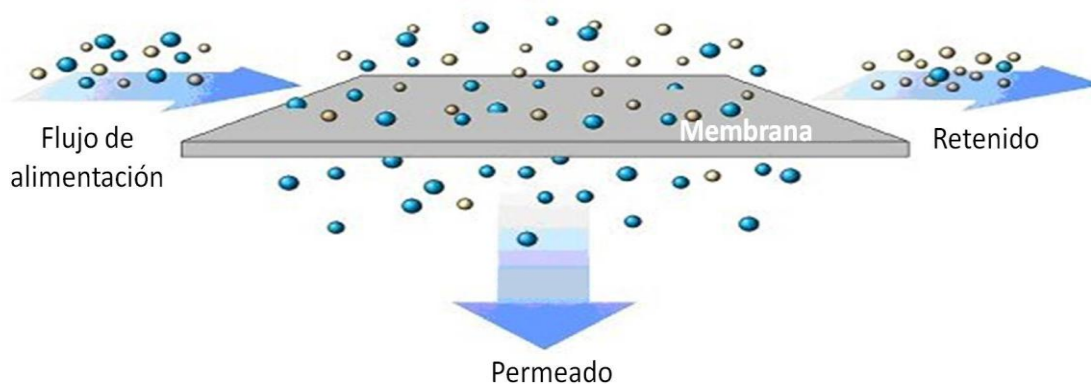
# Capítulo 1.

## Antecedentes.

### 1.1 PERVAPORACIÓN.

El término Pervaporación (PV), surge de las palabras permeación y evaporación. Puesto que se trata de un proceso de separación, en el cual, una mezcla líquida se pone en contacto con una membrana selectiva. Este proceso, ocurre al momento de contacto de la mezcla con la membrana, y uno de los componentes de dicha mezcla, se transporta mediante permeación preferencial, a través de la membrana, saliendo en fase de vapor al otro lado de esta [22] (Ver Figura 1.1).

La tecnología de PV en estos días, es uno de los procesos con una amplia gama de aplicaciones a nivel industrial, ya que permite la separación de compuestos sensibles a la temperatura, con la ventaja de que no se necesita calentar la mezcla a temperatura de ebullición. Obteniendo un permeado rico en el componente que permea de forma preferente y se condensa para su posterior uso. En tanto que el retenido se enriquece en el otro componente y puede ser reciclado en otro proceso o para aumentar la separación [23].



**Figura 1.1. Proceso de permeación.**

La PV posee una gran ventaja en la separación de azeótropos, así como para la eliminación de sustancias presentes en bajas concentraciones, ya que el proceso requiere únicamente evaporar una fracción de la mezcla. Además, otra de las ventajas a favor de la PV, es el bajo consumo de calor latente en comparación con la destilación [24].

Uno de los factores de mayor importancia en la PV, son las membranas las cuales se escogen por su alta selectividad, y suelen ser densas, es decir, no porosas [11]. Una membrana como tal puede definirse de diversas maneras, de forma general, puede describirse como un sistema de separación de dos fases macroscópicas, de espesor muy delgado como una película, y que actúa como un control selectivo de las transferencias de materia y energía [24].

La PV en sí, es un proceso relativamente nuevo, puesto que posee elementos en común con la ósmosis inversa y la separación de gases. El desarrollo de la PV (Figura 1.2), a escala industrial se observó en 1982, cuando la empresa GFT (Gesellschaft Für Trenntechnik), ahora propiedad de Sulzer Chemtech, instaló la primera planta piloto comercial en Sao Paulo, Brasil. Utilizando PV para la deshidratación de mezcla de agua/etanol, con una capacidad de 1,300 lt/día.

En años posteriores se instalaron más de 20 plantas, con capacidades de entre 2,000 a 15,000 lt/día. Para 1988, se instaló la planta de Pervaporación Bethenville en Marne,

Francia; diseñada por GFT con una producción de 150,000 lt/día de etanol deshidratado [25].

Dando pie a la aplicación de la PV en diferentes campos, ya sea en la extracción de aromas, la separación de compuestos inorgánico/orgánico, orgánico/orgánico, orgánico/agua, por mencionarlos a grosso modo [26].

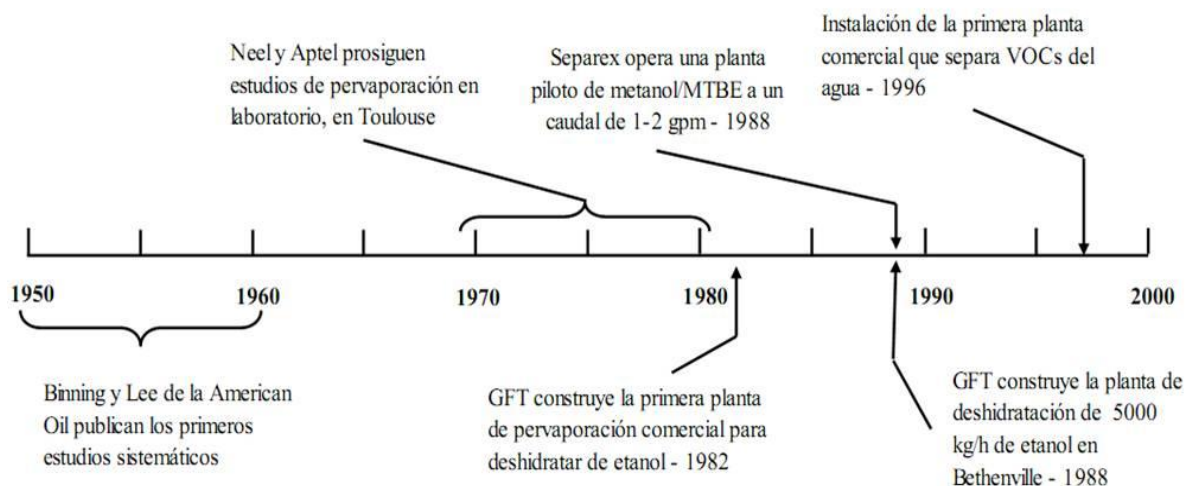


Figura 1.2 Principales etapas en el desarrollo de la PV [23].

## 1.2 TRANSPORTE DE MASA EN MEMBRANAS DE PERVAPORACIÓN.

Investigadores como Feng & Huang y Shao [27, 28], han realizado algunos modelos para describir el proceso de PV, sin embargo, ninguno de los modelos ha sido aceptado en su totalidad. Ya que a diferencia de los otros procesos de membrana (microfiltración, ultrafiltración, diálisis, ósmosis inversa, separación de gases, entre otros), la PV ocurre en dos fases diferentes (líquido-vapor) del lado de alimentación de la membrana y del permeado.

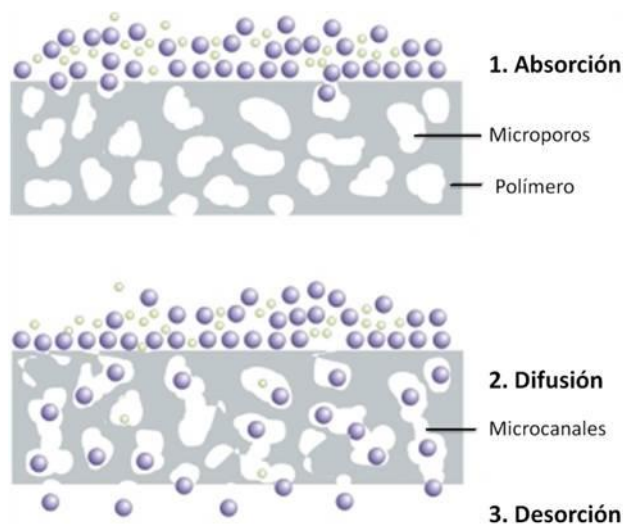
El mecanismo de transporte en PV es una combinación de adsorción y difusión. La difusión, favorece la permeación de agua, ya que al utilizar membranas densas, éstas tienen como característica la capacidad de separar moléculas de tamaño similar [29]. Por lo que el proceso de permeación a través de membranas de PV puede describirse mediante el modelo de solución-difusión [30].

La alternativa a usar el modelo de solución-difusión fue dado por Binning *et al.*, [31] que describieron el fenómeno de PV con dicho modelo, sugiriendo que la selectividad, ocurre en la capa divisoria entre la zona líquida y la zona de formación del vapor en la membrana.

La propuesta antes mencionada es aceptada en la actualidad dado que el modelo ha sido utilizado con éxito en la prueba y comparación de membranas; cuando el acoplamiento entre los flujos de los componentes de las mezclas es despreciable, es decir, para concentraciones muy bajas del componente que permea preferentemente en la alimentación [30].

### 1.3 MODELO DE SOLUCIÓN-DIFUSIÓN.

De acuerdo al modelo de solución-difusión, la PV tiene lugar en tres etapas fundamentales (Figura 1.3): la primera en la adsorción de los componentes de la mezcla líquida en la membrana, la segunda en la difusión de los compuestos adsorbidos a través de la membrana, y finalmente la desorción en el lado del permeado, con un efecto calorífico [23].



**Figura 1.3 Mecanismo del modelo de Solución-Difusión.**

De las tres etapas mencionadas en el párrafo anterior, las dos primeras, que son solubilidad y difusividad, son las responsables de la selectividad y permeabilidad de la



membrana. Ya que la última etapa, se considera usualmente un paso no selectivo, si la presión parcial se mantiene baja.

En un sistema de PV, la permeabilidad de un componente  $i$  puede expresarse de acuerdo a la Ecuación 1.1.

$$P_i = D_i \cdot S_i \quad (\text{Ecuación 1.1})$$

En donde  $P_i$  es el coeficiente de permeabilidad,  $S_i$  es el coeficiente de solubilidad y  $D_i$  es el coeficiente de difusión (Figura 1.4). Asimismo, la ecuación de transporte de el componente  $i$  para PV, puede ser formulada con base en la ley de Fick (Ecuación 1.2), usando diferentes expresiones de concentración que dependen de la solubilidad y difusividad [23].

$$J_i = -D_i \frac{dc_i}{dx} \quad (\text{Ecuación 1.2})$$

En donde  $J_i$ , es la razón de flujo del componente  $i$ , siendo  $D_i$  el coeficiente de difusión ( $\text{cm}^2/\text{s}$ ), y  $\frac{dc_i}{dx}$  el gradiente de concentración del componente  $i$ .

No obstante, para conocer el flujo de una especie  $i$  a través de una membrana de PV, la ecuación 1.2 puede describirse en términos de presiones parciales de vapor en ambas caras de la membrana, como se describe en la siguiente ecuación:

$$J_i = \frac{P_i^G}{\ell} (p_{i0} - p_{i\ell}) \quad (\text{Ecuación 1.3})$$

En donde  $J_i$  es el flujo,  $\ell$  es el grosor de la membrana y  $P_i^G$  es coeficiente de permeabilidad de separación de gases. De igual manera se aplica la misma ecuación para el otro componente de la mezcla que se denomina  $j$ .

Si bien, usando la ecuación 1.3, es posible calcular la permeabilidad de la membrana; es necesario conocer las presiones parciales de los componentes en ambas caras de la membrana. Las presiones parciales en el lado del permeado pueden obtenerse de la presión total del permeado y la composición del permeado. Sin embargo, las presiones

parciales del vapor de los componentes en el flujo de alimentación, son difíciles de calcular.

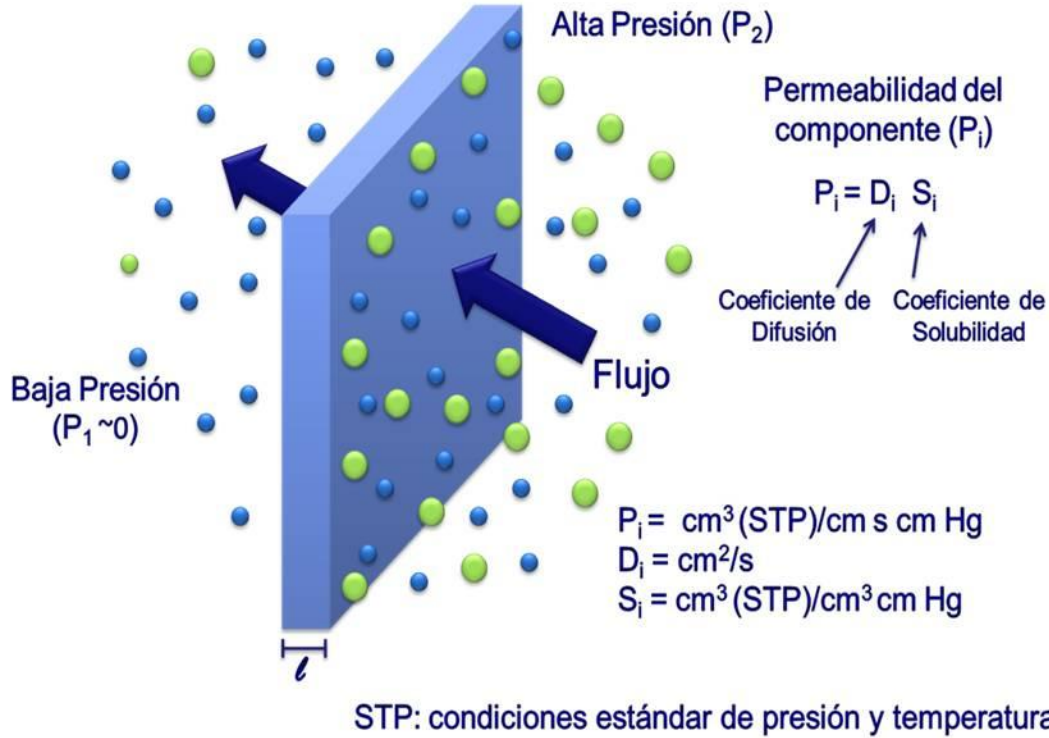


Figura 1.4 Modelo de Solución-Difusión para el transporte de masa en una membrana.

#### 1.4 TEORÍA DE PERVAPORACIÓN.

De acuerdo a la literatura, existen tres aspectos a evaluar para conocer el rendimiento de una membrana en el proceso de PV, que son: la **selectividad**, **productividad** y la **estabilidad** [30].

La **selectividad**, es cuantificada mediante dos cocientes alternativos  $\alpha$  y  $\beta$ . Para  $\alpha$ , la ecuación 1.4 la define como:

$$\alpha_{agua/etanol} = \left( \frac{Y_i}{Y_j} \right) \left( \frac{X_i}{X_j} \right) \quad (\text{Ecuación 1.4})$$

Donde  $X_i/X_j$  y  $Y_i/Y_j$ , son las fracciones en peso del agua y del etanol en la alimentación y el permeado, respectivamente.

El parámetro  $\alpha$  es la forma más común de cuantificar la selectividad de una membrana, y proviene de la descripción de la separación de gases, donde  $\alpha$  corresponde al cociente de permeabilidades de la membrana al poner ésta en contacto con gases puros de manera sucesiva.

En el caso de la pervaporación, el significado físico de  $\alpha$  no está tan claro como en la separación de gases, ya que los componentes de la mezcla de alimentación no permean de manera independiente, sino que el flujo de uno influye en el del otro; en ocasiones el acoplamiento de la mezcla es demasiado fuerte.

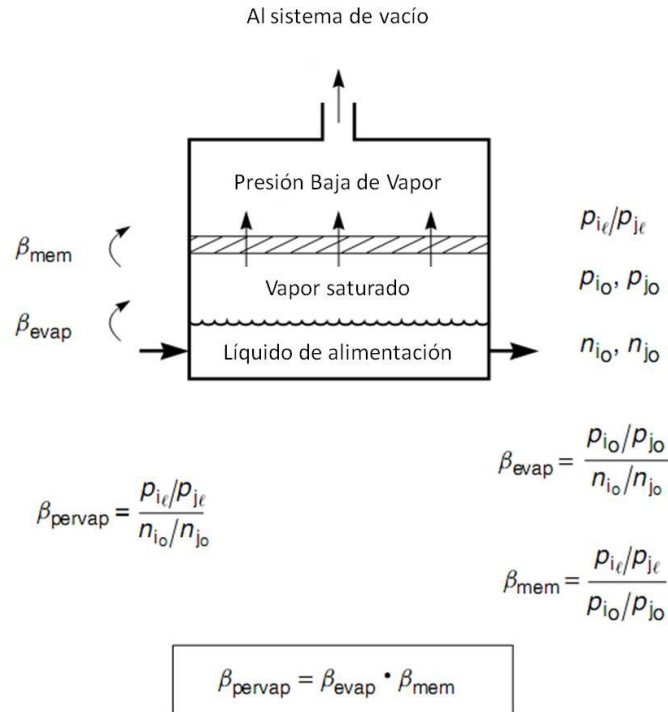
En tanto que el factor de separación  $\beta_{pervap}$ , se define para un fluido de dos componentes, como la razón de los dos componentes en el lado permeado de la membrana dividido por la proporción de los dos componentes en el lado de alimentación de la membrana. Por lo que el término  $\beta_{pervap}$  puede ser escrito de diversas maneras:

$$\beta_{pervap} = \frac{c_{i\ell}/c_{j\ell}}{c_{io}/c_{jo}} = \frac{n_{i\ell}/n_{j\ell}}{n_{io}/n_{jo}} = \frac{p_{i\ell}/p_{j\ell}}{p_{io}/p_{jo}} \quad (\text{Ecuación 1.5})$$

En donde  $c_i$  y  $c_j$  son las concentraciones,  $n_i$  y  $n_j$  son las fracciones molares, y  $p_i$  como  $p_j$  son las presiones parciales de los componentes  $i$  y  $j$ .

Para entender mejor los atributos del factor de separación ( $\beta_{pervap}$ ), es necesario dividir el proceso de pervaporación en dos pasos, como se muestra en la Figura 1.4. El primer paso es la evaporación del líquido de alimentación a una fase de vapor saturado que entra en contacto con la membrana; el segundo paso es la difusión de este vapor a través de la membrana a baja presión en el lado permeado.

Hay que aclarar, que esta descripción de dos pasos es únicamente una representación conceptual, ya que en la PV no existe una fase de vapor que haga contacto con la membrana. Sin embargo, la representación es completamente equivalente termodinámicamente al proceso de PV.



**Figura 1.5 Proceso de PV teórico en dos fases [23].**

Como se aprecia en la Figura 1.5, el primer paso que es la evaporación, produce la separación de los componentes en el líquido de alimentación, esto debido a los diferentes puntos de ebullición de la mezcla. Dicha separación, puede definirse como  $\beta_{evap}$ , tal y como se muestra en la Ecuación 1.6.

En donde  $\beta_{evap}$ , es la proporción de concentración de los componentes en el vapor de alimentación a sus concentraciones en el líquido de alimentación:

$$\beta_{evap} = \frac{p_{i_o}/p_{j_o}}{n_{i_o}/n_{j_o}} \quad (\text{Ecuación 1.6})$$

El segundo paso, que es la permeación de los componentes  $i$  y  $j$  a través de la membrana (equivalente a la separación de gases convencional). Se toma como la diferencia de presiones de vapor de los componentes en el flujo de alimentación y los vapores permeados:

$$\beta_{mem} = \frac{p_{i\ell}/p_{j\ell}}{p_{io}/p_{jo}} \quad (\text{Ecuación 1.7})$$

La Ecuación 1.8 muestra la separación lograda en la PV, que es igual al producto de la separación alcanzado por la evaporación del líquido y la separación lograda por la permeación selectiva de la membrana.

$$\beta_{pervap} = \beta_{evap} \cdot \beta_{mem} \quad (\text{Ecuación 1.8})$$

La **productividad** de una membrana se caracteriza experimentalmente mediante el flujo de permeado, es decir, la cantidad de compuesto que atraviesa la unidad de área de membrana por unidad de tiempo, midiéndose habitualmente en kg/m<sup>2</sup>h, dado mediante la ecuación 1.9.

$$\text{Flujo} = \frac{Q}{A \cdot t} \quad (\text{Ecuación 1.9})$$

La **estabilidad**, es la capacidad que tiene ésta de mantener las mismas condiciones de permeabilidad y selectividad durante largos periodos de tiempo. Debido al tiempo necesario para realizar pruebas de estabilidad sobre membranas de pervaporación, hay pocos estudios publicados acerca de la caracterización de membranas de PV en condiciones transitorias [11].

El flujo y la selectividad dependen a su vez de variables de operación, tales como: la presión de la alimentación y/o permeado, la temperatura, la composición de la alimentación, y las variables asociadas a la membrana (material elegido, estructura de la membrana y el espesor de la capa activa) [32].

### 1.5 MATERIALES POLIMÉRICOS PARA PERVAPORACIÓN.

La elección del polímero para la elaboración de una membrana de PV, requiere de ciertas características y propiedades, entre las cuales se enlistan las propiedades mecánicas, estabilidad térmica y química, así como una alta permeabilidad y selectividad. Con énfasis en el factor de mayor importancia, la selectividad. Ya que una tasa baja de separación es

poco probable que sea compensada con otras propiedades [33]. Además que a nivel industrial, el proceso no sería redituable.

Puntualizando la deshidratación de líquidos orgánicos como es el bioetanol; un polímero hidrofílico es el material indicado. No obstante, hay que tener en cuenta que la hidrofiliidad del polímero, sea causada por grupos funcionales que sean capaces de interactuar con las moléculas de agua mediante las interacciones dipolo-dipolo [16]. Ya que de acuerdo a Bolto y col., el material ideal para flujos altos en PV bien podría ser aquel que contenga dominios opuestos (hidrofílicos-hidrofóbicos) en la proporción adecuada [34].

Actualmente, se han hecho diversos estudios para hallar el material adecuado para obtener una membrana de alta selectividad y flujo; haciendo uso de membranas de PVA, quitosano, alginato, polisulfonas, poliimidaz, poliamidas, polianilina, y polielectrolíticas, entre otros [35].

Lo anterior se debe a que son las propiedades intrínsecas del material polimérico las que determinan el grado de selectividad y permeabilidad; dado que la separación ocurre a nivel molecular [29]. Razón por la cual, la búsqueda del material apropiado para el proceso de PV todavía requiere de un largo trayecto de investigación.

## **1.6 MEMBRANAS DE PERVAPORACIÓN PARA DESHIDRATACION DE ETANOL.**

Los materiales poliméricos de mayor uso destinados a la deshidratación de etanol, son el poli(ácido acrílico) (PAA), polialcoholvinílico (PVA), y poliacrilonitrilo (PAN), por mencionar los más usuales. Ya que la primera membrana comercial, se trataba de membranas densas hidrófilas de PVA sobre un soporte de PAN reforzado por una red de poliéster, que proporcionaba estabilidad mecánica [23]. No obstante, los flujos se mantenían bajos para la industria.

Seki y Masuda, trabajaron en el polímero de alto peso molecular: [(o-trifluorometil)fenil] acetileno (o-CF<sub>3</sub>PA). El estudio, demostró que la permeabilidad así como la selectividad del etanol, incrementa junto con el incremento del contenido de flúor. Indicando que los grupos (CF<sub>3</sub>) favorecen la deshidratación del etanol [36].

Algunos investigadores se han dado la tarea de crear nuevas membranas a partir de diversas modificaciones. Por ejemplo, en 1998 Rhim *et al.* [37] entrecruzaron membranas de PVA con ácido sulfosuccínico ( $-\text{SO}_3\text{H}$ ) para la deshidratación de mezclas de  $\text{H}_2\text{O}/\text{MEtOH}$ . Sin embargo, la separación no resultó como se esperaba, ya que la existencia de grupos sulfónicos ácidos impidió el paso del agua.

Yeom y Lee, intentaron mejorar la PV por medio de membranas de Alginato de Sodio (SA), con ello consiguieron emplear las membranas a una temperatura  $80^\circ\text{C}$ , con lo cual el factor de separación agua-etanol se incrementó, aunque a concentraciones mayores de 90% de etanol, la tasa de separación disminuía, lo que impide alcanzar el 100% de pureza [38].

Cabe destacar, que es preferible que la temperatura de manejo en la PV, no sobrepase la temperatura de ebullición del azeótropo ( $\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}$ ), la cual es de  $78.2^\circ\text{C}$ . Por lo que si se eleva la temperatura a más de  $80^\circ\text{C}$ , se estará perdiendo material, y por ende la eficiencia del proceso se ve afectada.

En el 2008 Kaminski y col. [7], realizaron un estudio para determinar el efecto de las diversas variables que ocurren en el proceso de la pervaporación, usando una membrana hidrofílica comercial (PERVAP 2210), de la compañía Sulzer Chemtech, para deshidratar solventes orgánicos como el etanol o isopropanol. Se eligieron tres temperaturas diferentes ( $65$ ,  $70$  y  $75^\circ\text{C}$ ) para llevar a cabo el proceso de PV (bajo condiciones estacionarias), usando dos valores de presiones ( $3$  y  $30$  mbar) en el lado de baja presión de la membrana.

De acuerdo a los resultados obtenidos, el flujo de permeación en el sistema de  $\text{EtOH}/\text{H}_2\text{O}$  probado, mostró un flujo de  $0.8$   $\text{Kg}/\text{m}^2\text{h}$  a una temperatura de  $65^\circ\text{C}$  con  $3$  mbar y de  $1.7$   $\text{Kg}/\text{m}^2\text{h}$  cuando la mezcla llegó a los  $80^\circ\text{C}$ , en tanto que, el flujo a  $30$  mbar apenas alcanzó  $0.18$ - $0.45$   $\text{Kg}/\text{m}^2\text{h}$  bajo las mismas condiciones [7]. Requiriendo de baja presión para un buen funcionamiento.

Durante los últimos años, se ha incrementado el interés en polímeros que contengan grupos iónicos, esto debido a la variedad de propiedades y aplicaciones que resultan de la interacción entre iones ligados a macromoléculas orgánicas [39].

En 1991, Ruckenstein & Chen realizaron trabajos de membranas compuestas de Poliacrilato de Sodio (PACNa) en la fase dispersa, y Polidivinil benceno en la fase continua, para sistema de agua/etanol. Las pruebas de PV se realizaron en un intervalo de temperatura entre 30-50°C, se observó en dicho trabajo que la velocidad de permeación se incrementa levemente, conforme se incrementa la temperatura de la alimentación [21]. Puntualizando la alta selectividad causada por el PACNa debido a los grupos iónicos en la membrana.

Otro ejemplo, son las membranas de Sulfonato de Sodio Polisulfona (Na-PSF) con un nivel de separación alto, que se le atribuye al efecto de hidratación de los iones y la diferencia en la tasa de difusión en las moléculas de agua y etanol. No obstante, el mecanismo de la membrana de Na-PSF, se ve afectado conforme la concentración del etanol incrementa y mostrando fluctuaciones en cuanto a separación, esto debido a los incrementos de temperatura [40].

Wang y colaboradores, realizaron un estudio para la separación de mezclas de alcohol/agua con membranas de poliamidas aromáticas. Para lo cual utilizaron una serie de poliamidas aromáticas que contenían flúor en mezcla con diversos diácidos aromáticos, como el ácido isoftálico, 5-tertbutil isoftálico y 2,6-ácido naftálico, mediante policondensación directa. En dicho trabajo, se encontró que a mayor temperatura en la mezcla de alimentación existe un aumento de la movilidad en la cadena polimérica, por lo que existe un hinchamiento en la matriz de la membrana. Lo que provoca un aumento en flujo de permeación [41].

Shude *et al.*, sintetizaron copoliamidas de alta hidrofiliidad por policondensación, utilizando 2,2 Bi [4-(3,4-dicarbofenoxi) fenil] propano dianhidro (BPADA) y 4,4'-(hexafluoroisopropiliden) anhidro diftálico (6FDA). Observando que la introducción de una estructura flexible a una especie rígida, puede producir ciertos espacios dentro de la cadena polimérica y con ello elevar el flujo [42].



## CAPÍTULO 2.

### Materiales y Métodos.

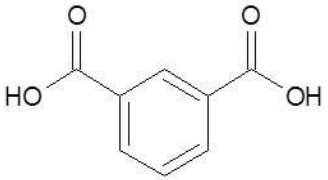
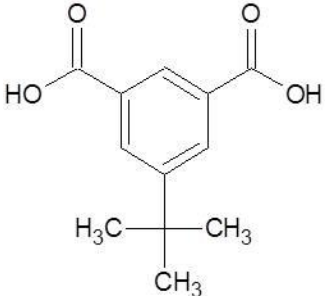
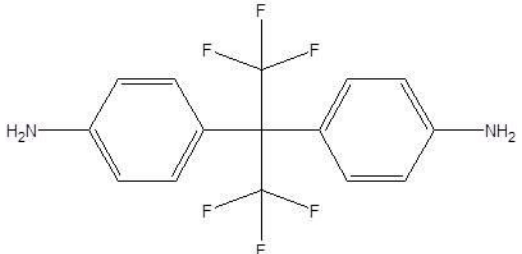
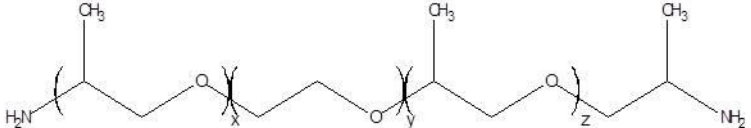
#### 2.1 MATERIALES.

En este capítulo, se detallarán los materiales para la síntesis de copolímeros, como se muestran en las Tablas 2.1 y 2.3, para la copolimerización de adición y en emulsión, respectivamente. Asimismo, se describen las técnicas para la copolimerización y las ventajas de su uso.

#### 2.2 REACTIVOS DE LAS COPOLIETERAMIDAS.

Para la síntesis de las copolieteramidas, se emplearon los monómeros ácido isoftálico (ISO), ácido 5-tertbutil isoftálico (TERT), 4,4'-(hexafluoro isopropiliden) diamina (HFA) y el poliéter comercial con terminaciones aminas, conocido como Jeffamine; cuyas estructuras se encuentran en la Tabla 2.1. Los reactivos usados para la síntesis, fueron: trifenilfosfito (TPP), piridina (Py), y como disolvente el N-metil-2-pirrolidinona (NMP); los cuales fueron almacenados con un tamiz molecular de 4Å sin ningún tratamiento previo, de igual manera que los monómeros. A excepción del cloruro de calcio ( $\text{CaCl}_2$ ), el cual se mantuvo en una estufa a 100°C y previo a la reacción, se secó a presión reducida a 180°C durante 24 horas antes de ser empleado. Todos los reactivos y disolventes fueron obtenidos de la compañía Aldrich Chemical Co.

Tabla 2.3 Monómeros para la copolimerización por policondensación de Yamazaki.

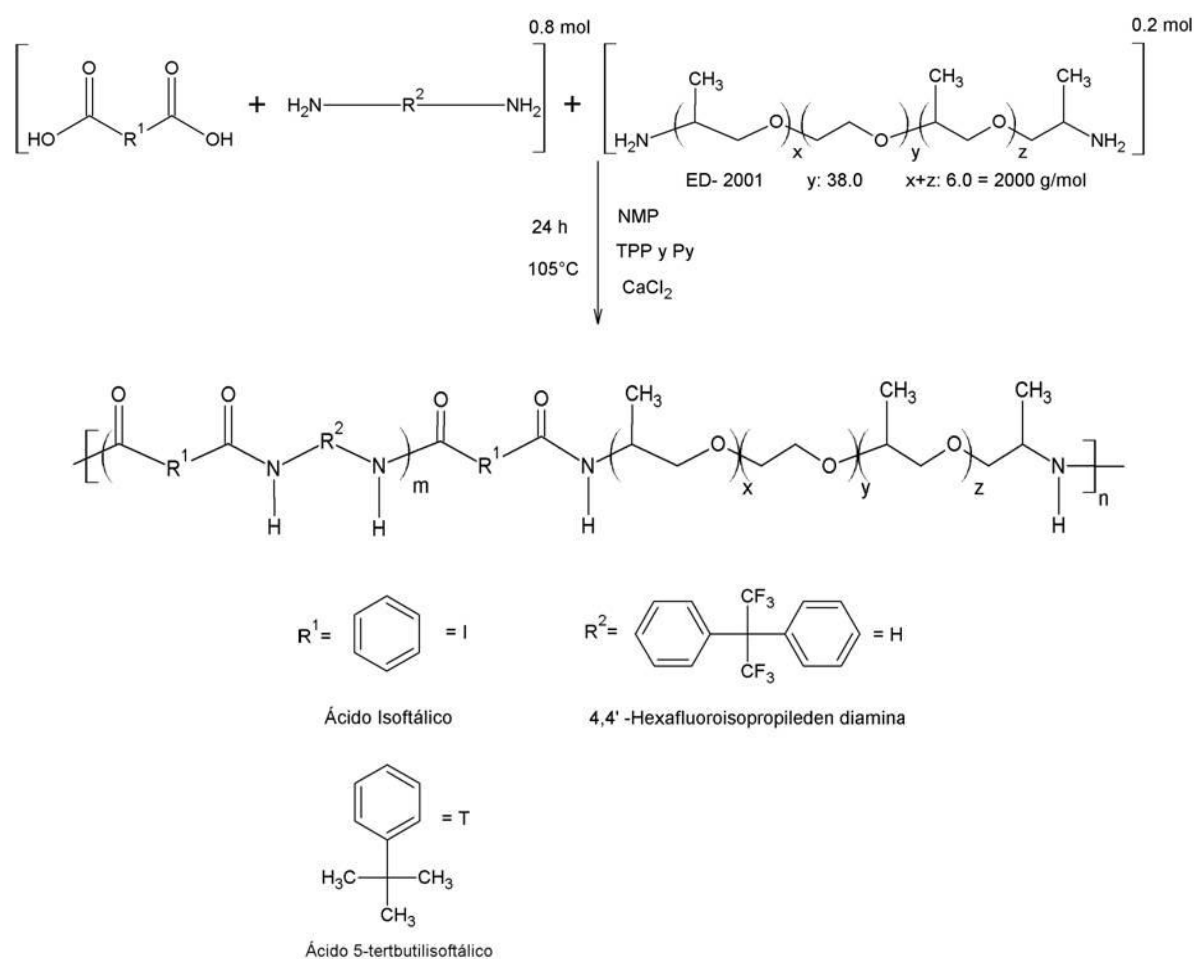
COMPUESTO	ESTRUCTURA QUÍMICA	PUREZA
<b>Ácido Isoftálico (ISO)</b>		99%
<b>Ácido 5- tertbutilisoftálico (TERT)</b>		98%
<b>4,4'-(hexafluoro isopropiliden) diamina (HFA)</b>		98%
<b>Jeffamine</b>	 $y=38.0 \quad x+z= 6.0 - 2000 \text{ g/mol}$ $PM=2000\text{g/mol}$	99.9%

### 2.3 SÍNTESIS DE COPOLIETERAMIDAS POR POLICONDENSACIÓN DE YAMAZAKI.

La reacción de copolimerización por policondensación de Yamazaki [43], es usada comúnmente para aquellos polímeros cuyas unidades estructurales se encuentran unidas por grupos funcionales entre unidades, como es el caso de las poliamidas y los poliésteres [44]. Asimismo, la policondensación produce materiales con pesos

moleculares de amplia distribución, lo cual se manifiesta en la variación de las propiedades físicas del material [45], deseable para este caso y así redefinir los rangos de permeabilidad en la membrana para un aumento en su selectividad y permeabilidad.

A continuación, se describe de manera sintetizada el sistema de reacción que se llevó a cabo para las copolieteramidas (Figura 2.1).



**Figura 2.1** Esquema de síntesis de copolieteramidas.

La reacción se llevó a cabo en un matraz de reacción de tres bocas (Figura 2.2), cada una de ellas fue sellada con un tapón de goma. La entrada y salida del nitrógeno se reguló mediante la inserción de agujas conectadas a una entrada de nitrógeno, y otra aguja de salida, con el fin de mantener la reacción en una atmósfera inerte y estable, la tercera boca se utilizó únicamente como medio de alimentación a la reacción. El sistema de reacción se mantuvo a una temperatura de 105°C, con agitación magnética.

Los reactivos utilizados en las síntesis con las cantidades respectivas se muestran en la Tabla 2.2.

**Tabla 4.2 Concentración de los reactivos para la síntesis de copolieteramidas.**

Copolieteramida	Diamina (HFA)	Diácido (ISO ó TERT)	Poliéter (Jeffamine)
<b>HFAISO-co-PEG</b>	2 mmol	2.5 mmol	0.5 mmol
<b>HFATERT-co-PEG</b>	2 mmol	2.5 mmol	0.5 mmol

En ambas reacciones se utilizaron los mismos reactivos en las mismas cantidades: 1.42 ml de Py (99%), 1.48 ml de TPP (97%) y 5.5 ml de NMP (99.5%) como disolvente. Por otro lado se mantuvo a una concentración de 7.04 mmol de  $\text{CaCl}_2$  con un exceso de ~100 mg, para evitar problemas con la humedad ambiental.

Las copolieteramidas fueron precipitadas en 1lt de agua fría y recuperadas por filtración, posteriormente se realizaron lavados con agua destilada a temperatura ambiente, repetidas veces, hasta que la fibra obtenida no tuviera residuos de solventes.

El secado del material se realizó a temperatura ambiente durante aproximadamente 48 horas, posteriormente se dejan a 60°C con vacío, durante 24 horas.

### 2.3.1 PREPARACIÓN DE MEMBRANAS DENSAS A PARTIR DE COPOLIETERAMIDAS.

La elaboración de las membranas densas, se realizó mediante el método de evaporación del disolvente, usando 900 mg del copolímero sintetizado, y 6 ml de una mezcla de disolventes a base de dimetilformamida (DMF) y diclorometano (DCM), en proporción 1:6 (v/v).

La disolución es pasada a través de un filtro (Daigger) de 0.45  $\mu\text{m}$  de diámetro de poro, y colocada en un aro metálico de 6 cm  $\varnothing$ , forrado con una hoja de aluminio (cuya función es de contener la mezcla). El aro se coloca sobre una placa de calentamiento y es cubierto con un embudo de vidrio, para mantener una atmósfera con evaporación constante de disolvente.



**Figura 2.2 Síntesis de las copolietéramidas.**

La solución se deja evaporar a temperatura ambiente aproximadamente 2 horas, después de este tiempo se deja a una temperatura de 40°C durante 48 horas, para la evaporación del disolvente. Luego, la película se deja por 24 horas en la estufa de vacío a 50 °C. Una vez eliminado por completo el disolvente, se retira la película del papel aluminio.

Los espesores de las películas se determinaron por medio de un calibrador de espesores marca Mitutoyo.

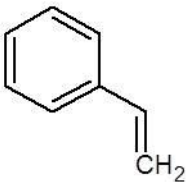
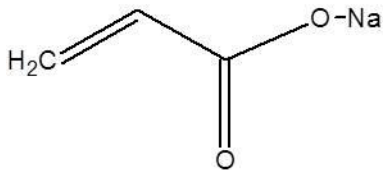
## 2.4 REACTIVOS DEL COPOLÍMERO DE ACRILATO DE SODIO-CO-ESTIRENO.

En la síntesis por polimerización en emulsión del Acrilato de Sodio (AcNa) y Estireno (St), por radicales libres, se emplearon los monómeros que se detallan en la Tabla 2.3.

Para llevar a cabo la reacción en emulsión, del copolímero AcNa-co-St, se usó como iniciador, el persulfato de potasio (KPS), como agente emulsificante el dodecil sulfato de sodio (SDS), e hidroquinona para detener la reacción. Todos los reactivos mencionados con una pureza del 99%, y fueron obtenidos de la compañía Aldrich Chemical Co.

El único reactivo que tuvo un tratamiento previo fue el St, el cual se mantuvo almacenado en refrigeración, y fue purificado mediante una columna de tertbutilcatecol (de la compañía Aldrich Chemical Co.) para eliminar la hidroquinona que actúa como inhibidor.

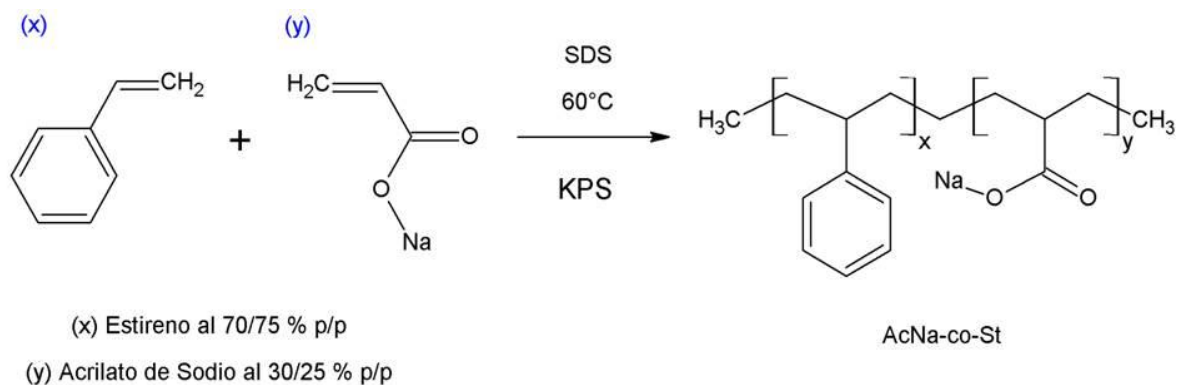
**Tabla 2.3 Monómeros para la copolimerización en emulsión.**

COMPUESTO	ESTRUCTURA QUÍMICA	PUREZA
Estireno		99%
Acrilato de Sodio		97%

## 2.5 SÍNTESIS DEL COPOLÍMERO AcNa-co-St EN EMULSIÓN POR RADICALES LIBRES.

La copolimerización en emulsión, es una de las técnicas de uso industrial favoritas, esto debido a sus ventajas tales como su bajo costo, seguridad, una alta velocidad de polimerización y un alto consumo de monómero [46].

En la Figura 2.2 se observa la síntesis del copolímero de AcNa-co-St, el cual se realizó mediante la técnica en emulsión de radicales libres, como ya se ha hecho mención.



**Figura 2.3 Esquema de síntesis del copolímero de AcNa-co-St.**

La reacción del copolímero de AcNa-co-St (en ambas concentraciones) se realizó en un reactor de 1 litro de cuatro bocas. El sistema consistió en colocar el reactor dentro de un baño María a 30°C, con agitación mecánica y burbujeo de nitrógeno (ver Figura 2.4).

En la boca central del reactor, se colocó el agitador mecánico; en otra boca un refrigerante tipo rosario, a 10°C para condensar la evaporación; y se mantuvo la entrada de nitrógeno durante la reacción y por último se colocó una columna de alimentación de 10 ml, la cual funcionó como salida del nitrógeno y como medio de alimentación al reactor.

Al inicio de la reacción, se coloca 215 ml de agua desionizada (la cual fue previamente hervida, para eliminar las burbujas de CO<sub>2</sub>) dentro del reactor junto con el surfactante dodecil sulfato de sodio, SDS a una concentración de 0.018 M. Posteriormente se activa la agitación mecánica a 250 rpm y se eleva la temperatura del baño María a 60°C.

Cuando el sistema alcanzó los 60°C, se agregaron el AcNa (disuelto en 30 ml de agua desionizada) seguido del St, e inmediatamente después se añadió el KPS en concentración de 0.0028% p/p diluido en 5 ml de agua destilada libre de CO<sub>2</sub>. La reacción se mantiene a la temperatura de 60 °C durante 3 horas, al finalizar se agrega hidroquinona al 0.05 M para detener la reacción (la solución de hidroquinona se realiza al momento para evitar la degradación del reactivo por luz).

Obtenido el látex se deja reposar durante 24 horas. Posteriormente es secado sobre una placa de calentamiento a 40°C. Luego se procede a realizar tres lavados; el primero con agua caliente (para eliminar los residuos de la hidroquinona y SDS), el segundo con metanol y finalmente con tolueno (en cada uno de los lavados el material se deja reposar

durante 12 horas). El polímero obtenido es precipitado en metanol y secado en estufa a 100 °C durante 24 horas.

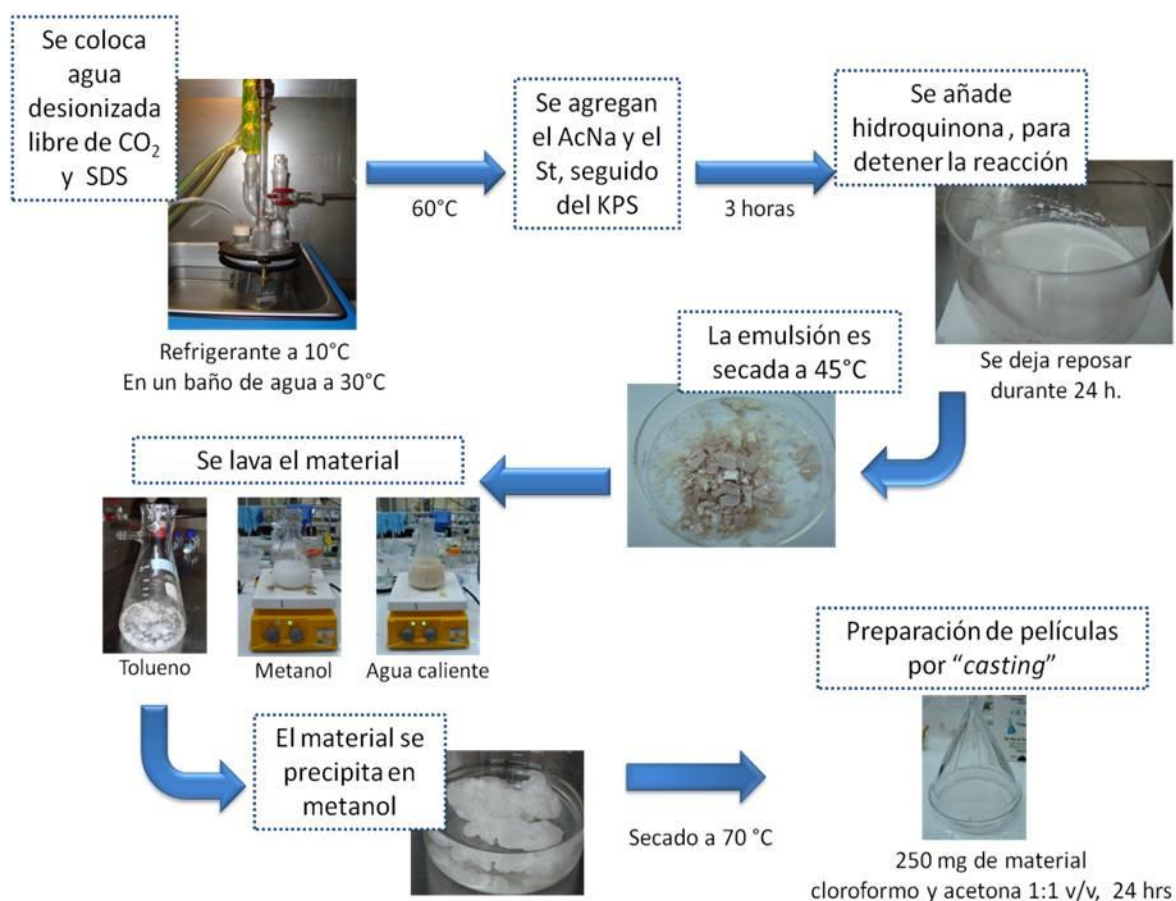


Figura 2.4 Síntesis del copolímero de AcNa-co-St.

### 2.5.1 PREPARACIÓN DE MEMBRANAS DENSAS A PARTIR DEL COPOLÍACRILATOS.

La preparación de membranas densas con el copolímero de AcNa-co-St en sus dos concentraciones, se realizó por la técnica de evaporación de disolvente usando 0.25 mg del material sintetizado y como solvente, una mezcla de cloroformo y acetona 1:1 v/v (Ver apartado 3.5).

Cuando el material se disuelve, éste es vertido en una caja Petri de 9 cm Ø, cubriendo ésta con un embudo de cristal para evitar el flujo de aire. Se deja reposar durante 24 horas, finalmente se coloca en la estufa de vacío a 60°C, otras 24 horas más para obtener la película sin trazas de solventes.



## 2.6 CARACTERIZACIONES.

En este apartado se describen las diferentes técnicas y las condiciones bajo las cuales se realizaron las caracterizaciones de las membranas de HFAISO-co-PEG, HFATERT-co-PEG y AcNa-co-St. Esto con el objetivo de conocer las propiedades físicas y químicas, de las membranas realizadas en este trabajo de investigación.

### 2.6.1 GRADO EXPERIMENTAL DE HINCHAMIENTO.

Para definir el grado de hinchamiento de las membranas hidrofílicas, se tomaron muestras cuadrangulares de 1 cm x 1 cm; por duplicado. Todas las muestras fueron secadas en vacío a 60 °C, durante 24 horas, previo a cada prueba.

Las muestras fueron colocadas dentro de tubos de ensayo con agua desionizada, y sumergiendo éstos en el interior de un baño de agua, por un periodo de 24 horas. Las pruebas se realizaron a cuatro diferentes condiciones de temperatura, 35°C, 40°C, 45°C y 50°C.

Al término de cada prueba, las muestras se retiraron del baño y fueron secadas con papel absorbente, para remover el exceso superficial de agua, y ser pesadas nuevamente ( $W_{eh}$ ). Luego se procedió a secar las muestras en vacío, durante 24 horas a 70°C. Finalmente, el cambio porcentual del grado de hinchamiento, se determinó mediante la Ecuación 4.1.

$$Q \% = \frac{W_h - W_0}{W_0} \times 100 \quad (\text{Ecuación 4.1})$$

En donde  $W_0$  es el peso de la membrana seca y  $W_h$  es el peso de la membrana húmeda, después de las 24 horas en el baño a la temperatura determinada.

De manera análoga, se realizaron las pruebas de absorción en etanol, únicamente en las membranas de copoliacrilatos para observar su comportamiento. Las muestras fueron sumergidas en etanol de 99.2 % pureza, en viales con tapa; los cuales fueron sumergidos en el baño a las diferentes temperaturas, realizando el mismo procedimiento en el pesaje.

### 2.6.2 VISCOSIDAD INHERENTE.

La viscosidad de un polímero reside en su naturaleza así como en la del solvente. En el caso particular de las disoluciones poliméricas, la viscosidad se eleva como consecuencia del tamaño de las partículas disueltas, ya que éstas experimentan una gran resistencia al movimiento. Por lo que la técnica de viscosimetría, permite estimar un peso molecular promedio; dado que la viscosidad, depende de la distribución de los pesos moleculares [47].

La viscosidad inherente ( $\eta_{inh}$ ) de los copolímeros, se determinó usando un viscosímetro Ubbelohde No. 50. La concentración (C) del polímero para la realización de las pruebas, fue de 0.5 g/dL. El solvente empleado para los copolímero de HFAISO-co-PEG y HFATERT-co-PEG, fue N,N- dimetilacetamida (DMA); en el caso de los copolímeros de AcNa-co-St, se utilizó 1,4 dioxano, de acuerdo a lo reportado por Nuño y col. [39].

Para cada material se realizaron 10 lecturas a  $30 \pm 0.1$  °C, tomando el promedio ( $t$ ) de dichas lecturas. El procedimiento para la determinación de la viscosidad inherente, consistió en evaluar el tiempo de fluidez del disolvente puro ( $t_0$ ) previo a los tiempos de fluidez de las soluciones de los copolímeros ( $t$ ), en sus respectivos solventes. Aplicando la Ecuación 4.2, se determinó en primera instancia la viscosidad relativa.

$$\eta_r = \frac{t}{t_0} \quad (\text{Ecuación 4.2})$$

Partiendo de la viscosidad relativa y la concentración de las pruebas, se determinó la viscosidad inherente de los copolímeros sintetizados, por medio de la Ecuación 4.3.

$$\eta_{inh} = \frac{\ln [\eta_r]}{C} \quad (\text{Ecuación. 4.3})$$

### 2.6.3 ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO.

Se evaluó la presencia de los grupos funcionales mediante la técnica de Espectroscopia de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR, por sus siglas en inglés). Para lo cual, se utilizó un espectrofotómetro FTIR Nicolet, modelo 460. El análisis se realizó con 100 barridos, a una resolución de  $4 \text{ cm}^{-1}$ , en el intervalo de  $4000\text{-}400 \text{ cm}^{-1}$ , a una velocidad de  $0.6329 \text{ cm/s}$ . El método empleado para la lectura de las membranas por FTIR, fue mediante películas delgadas del material polimérico de forma directa al haz del láser.

#### 2.6.4 ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (TGA).

Para determinar la estabilidad térmica (inicio de la temperatura de descomposición y pérdida de masa por temperatura), se utilizó un analizador termogravimétrico TGA-7, marca Perkin-Elmer. Las condiciones del análisis fueron bajo atmósfera de nitrógeno, en un rango de temperatura de 50-600°C, a una razón de calentamiento de 10°C/min. El peso de las muestras empleadas osciló entre 6-12 mg de peso.

Las corridas se realizaron por duplicado, para cerciorarse de que los datos arrojados en el análisis resultaran equivalentes, y con ello verificar si el material realmente llegó a ser homogéneo, por ser materiales copolimerizados al azar.

#### 2.6.5 CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC).

Para el estudio de las propiedades térmicas de los copolímeros sintetizados, se usó un calorímetro DSC-7, marca Perkin Elmer. Asimismo, las pruebas por DSC se realizaron bajo dos intervalos de temperatura, en el caso de las copolieteramidas se usó un rango de 50°C hasta los 350°C. En el caso de los copolímeros de AcNa-co-St, el intervalo de temperatura fue de 45-200°C.

Las condiciones de trabajo en el equipo para todas las muestras, se realizaron las mediciones bajo atmósfera de nitrógeno, a una razón de calentamiento de 10°C/min, para todas las membranas. Se utilizó 3.5-4 mg de muestra en copolieteramidas y 5 mg para los copoliacrilatos.

### 2.7 PERVAPORACIÓN.

#### 2.7.1 SISTEMA DE PERVAPORACIÓN.

La eficiencia de las membranas se evaluó con un sistema de PV a escala laboratorio; la configuración del sistema de PV se aprecia en la Figura 2.6.

La alimentación de la mezcla se realizó a través de un cilindro con una capacidad de 75ml, conectado a la celda de permeación. El área efectiva de la membrana fue de 12.56 cm<sup>2</sup>. La mezcla de alimentación se recirculó dentro del sistema a través de una bomba de diafragma.

La temperatura en el interior de la cámara fue controlada con un reóstato. El sistema de baja presión, se logró mediante una bomba de vacío marca Edwards. La presión se mantuvo constante, y fue monitoreada con un medidor de presión Sper modelo 840064.



**Figura 2.5. Configuración de la celda de permeación.**

El vapor permeado se recolectó a través de un condensador doble, enfriado con nitrógeno líquido. Las muestras de la composición del permeado y la alimentación fueron almacenadas en viales con sello, y mantenidas en refrigeración, la determinación de la composición del permeado así como de la mezcla de alimentación, se realizó por medio del análisis de cromatografía de gases (CG) (ver apartado 2.7.3).

#### 2.7.2 PRUEBAS DE PERVAPORACIÓN.

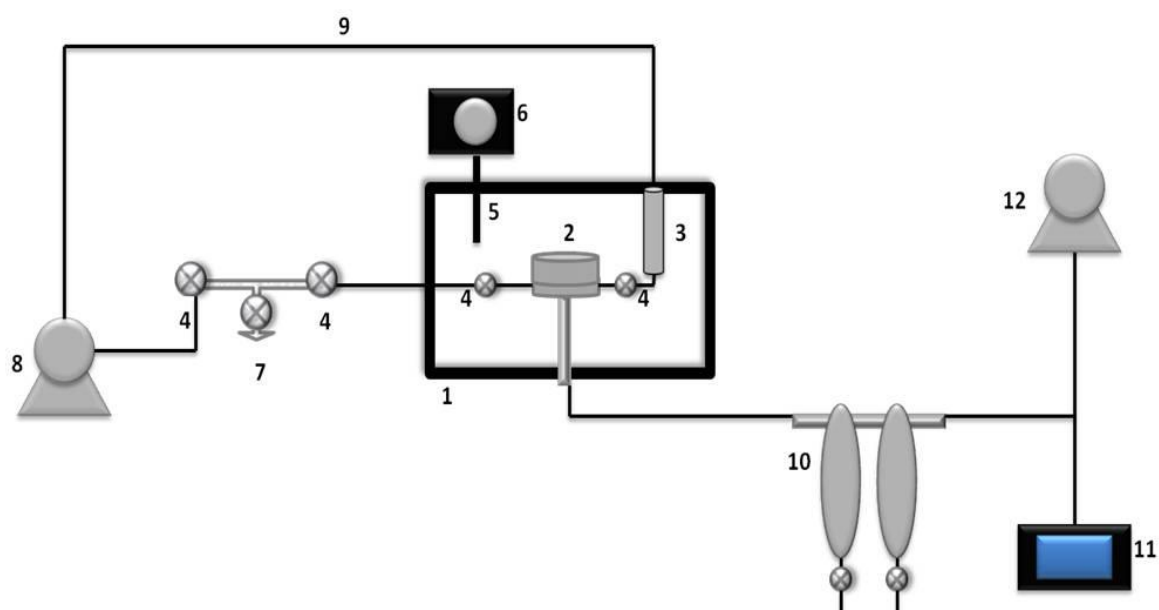
Las pruebas de PV se realizaron empleando membranas de 50 mm de diámetro, colocadas sobre la superficie porosa de la base en la celda de permeación, usando una mezcla de 80% - 20% v:v de etanol y agua, respectivamente.

Previo a cada prueba, la membrana se vectorizó en el interior de la cámara de PV durante un tiempo de 30 - 40 minutos. La vectorización consistió en pasar el flujo de la mezcla de alimentación en un lado de la membrana con la temperatura de trabajo, pero sin tener

vacío en el sistema. Esto con el fin de evitar un cambio drástico de las condiciones y/o una fractura de la membrana.

Al término de la vectorización, se procedió a la aplicación del vacío de forma gradual hasta llegar a una presión de 10 mmHg, al llegar a este punto se inició el conteo del tiempo de permeación. Asimismo, el condensador se mantuvo frío con nitrógeno líquido, durante todo el proceso de pervaporación, esto con la finalidad de recuperar el permeado en forma de gas.

La última prueba de PV, se realizó después de hallar la membrana con mayor flujo en el permeado, usando el mismo procedimiento de las pruebas previas, con una mezcla 96 - 4% etanol/agua v/v. Esto con la finalidad de hallar si la membrana posee una separación eficaz en el punto azeotrópico.

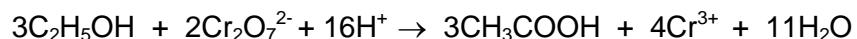


1) Cámara de PV, 2) celda de permeación, 3) Cilindro de alimentación, 4) válvula de paso, 5) termopar, 6) reóstato, 7) válvula de salida, 8) bomba de diafragma, 9) recirculación 10) condensadores, 11) medidor de presión, 12) bomba de vacío

**Figura 2.6. Diagrama esquemático de la cámara de Pervaporación.**

### 2.7.3 DETERMINACIÓN DE CONCENTRACIÓN DE ETANOL POR ESPECTROFOTOMETRÍA.

Las concentraciones de etanol en peso en las mezclas del permeado y retenido, fueron determinados por el método colorimétrico de dicromato de potasio. Dado que el etanol se oxida cuantitativamente a ácido acético, debido a un exceso de dicromato de potasio estandarizado, es posible cuantificar a través de dicha oxidación, el etanol en peso [48]. La reacción antes mencionada se describe como:



Esta reacción sucede al momento de que el alcohol se difunde sobre la mezcla oxidante de dicromato de potasio en ácido sulfúrico, el ión crómico de color amarillo-naranja se reduce a ión cromoso de coloración verde/azul, en ese instante, el etanol es oxidado cuantitativamente a acetaldehído, ácido acético y agua [49].

Para realizar dicha técnica, es necesario realizar una disolución de 1:100 de la muestra. Tomando de la disolución 1 ml en un tubo de ensayo, agregando 2 ml de la solución oxidante (mezcla formada por 33.76 g de dicromato de potasio y 325 ml de ácido sulfúrico, aforando con agua destilada a 1000 ml), homogenizando en vórtex a 150 rpm durante 10 segundos; y dejando reposar por 10 min. Pasado el tiempo, se agregó 5 ml de agua destilada, y se homogenizó de manera análoga en vórtex.

Las lecturas de la absorbancia, se leyeron en un espectrofotómetro modelo DU® 650, marca Beckman Coulter™ a 585 nm.

La estandarización del método empleado, se realizó mediante un blanco y una curva patrón trazada a partir de estándares de etanol; estimando las ecuaciones de las respectivas rectas de regresión y el coeficiente de correlación ( $r^2$ ) (Ver Anexo C).

## CAPÍTULO 3.

### Copolieteramidas.

#### 3.1 INTRODUCCIÓN.

La simplicidad estructural, la disponibilidad de monómeros, al igual que las buenas características mecánicas y de resistencia química de las poliamidas aromáticas, ha despertado el interés en el área de investigación para el desarrollo de nuevos materiales poliméricos a partir de éstas. Entre ellos, membranas para procesos de separación, ya sean para gases o pervaporación [41, 50, 51].

No obstante, las poliamidas aromáticas presentan gran dificultad para ser disueltas en solventes orgánicos, esto debido a su tendencia a cristalizar y su rigidez estructural [52]. Por lo que, para optimizar la solubilidad se han empleado diversos métodos, como es la introducción de grupos flexibles hexafluoroisopropiliden (HFA) [53] entre los anillos rígidos fenil, de la cadena polimérica, o la inserción de enlaces flexibles [54].

La síntesis empleada en este trabajo para las poliamidas aromáticas, se realizó con un diácido carboxílico aromático meta-orientado, sin grupo pendiente voluminoso (ISO); y mediante la incorporación de un grupo voluminoso tertbutilo (TERT), ambas en reacción con una diamina aromática con dos grupos voluminosos  $-\text{CF}_3-$  (HFA), respectivamente. Debido a la baja solubilidad de las poliamidas aromáticas en solventes orgánicos, se

realizó la inserción de segmentos flexibles de poliéteres comerciales (conocidos como Jeffamines<sup>®</sup>), con el propósito de aumentar dicha solubilidad.

El método empleado para la preparación de poliamidas aromáticas, se realizó mediante una reacción de fosforilación, descrita por Yamazaki [43]. Dicha técnica, ha sido reportada como uno de los métodos favoritos, para la preparación de poliamidas aromáticas, al no requerir de la pureza extrema de los disolventes y reactivos, además que dicha técnica ha permitido la obtención a escala industrial de poliamidas aromáticas [55].

Los diácidos ISO y TERT, fueron elegidos debido a su estabilidad térmica, ya que las unidades derivadas de ácidos tereftálicos e isoftálicos, presentan las resistencias térmicas más altas en comparación con otras poliamidas aromáticas [52].

## **3.2 RESULTADOS Y DISCUSIÓN.**

### **3.2.1 SÍNTESIS DE COPOLIETERAMIDAS.**

La síntesis de copolieteramidas HFAISO-co-PEG y HFATERT-co-PEG al azar, se realizó mediante la técnica de policondensación directa de alta temperatura. La reacción, sucede debido a la formación de una sal N-fosfonio-piridina, seguida por la aminólisis (etapa en la cual, es posible optimizar la solubilidad de las poliamidas). Y un agregado de sal metálica, el CaCl<sub>2</sub> que evita una reacción secundaria [43].

Un factor primordial en la técnica de Yamazaki, son los reactivos así como el disolvente, ya que de ellos depende la calidad y el rendimiento del polímero a obtenido [55]. El disolvente empleado para la policondensación conocido NMP, es de carácter básico (actuando como aceptores de ácido, HCl), siendo polar aprótico, es inerte ante los reactivos y posee la capacidad de disolver el polímero hasta que la reacción finaliza [56].

No obstante, para lograr con éxito la obtención de poliamidas de alto peso molecular, el factor que afectó en gran medida la reacción fue la cantidad de CaCl<sub>2</sub>, tal y como lo reporta Carrera-Figueiras [57]. Ya que dicha técnica precisa de cuidado en el manejo de los reactivos, puesto que la humedad ambiental, afecta gravemente a los monómeros, por lo cual se requirió de un exceso de CaCl<sub>2</sub> para contrarrestar los efectos.



El producto de la reacción resultó en fibras blancas alargadas, las cuales al secarse cambiaron de aspecto a fibras cristalinas. El rendimiento de la reacción se mantuvo entre el 99-85%, lo cual señala que no existe gran pérdida de monómeros. La metodología fue la misma para la preparación de membranas a partir de copolieteramidas, por la técnica de evaporación de solventes. Las membranas obtenidas de los materiales sintetizados presentaban una coloración ámbar (ver Figura 3.1), y una estructura flexible.

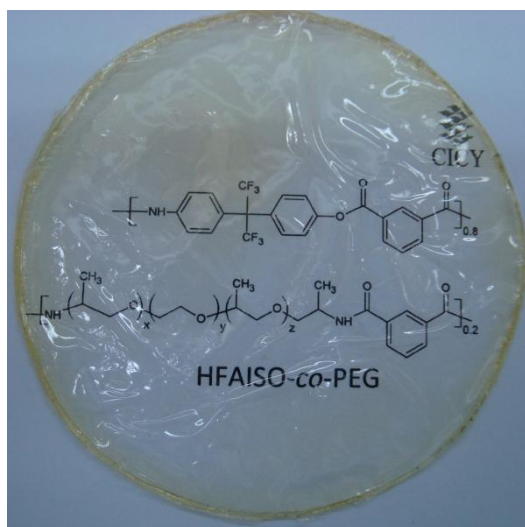
Los resultados de las propiedades físicas de los materiales sintetizados, se muestran en la Tabla 3.1.

**Tabla 3.1. Propiedades físicas de las copolieteramidas.**

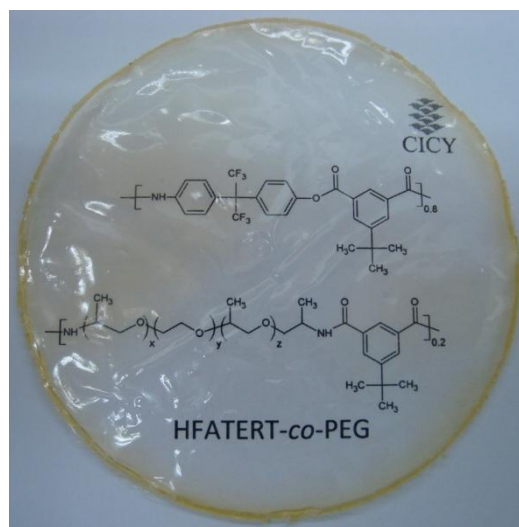
Copolieteramida	HFA (mg)	ISO ó TERT (mg)	PEG (mg)	Rendimiento (%)	Espesor (mm)	Tg (°C)	$\eta_{inh}$ (g/dl)
HFAISO-co-PEG	682.183	423.80	1000	85	0.110	--	0.379
HFATERT-co-PEG	682.183	566.938	1000	99	0.264	281	0.328

--No identificado

Película de HFAISO-co-PEG.



Película de HFATERT-co-PEG.

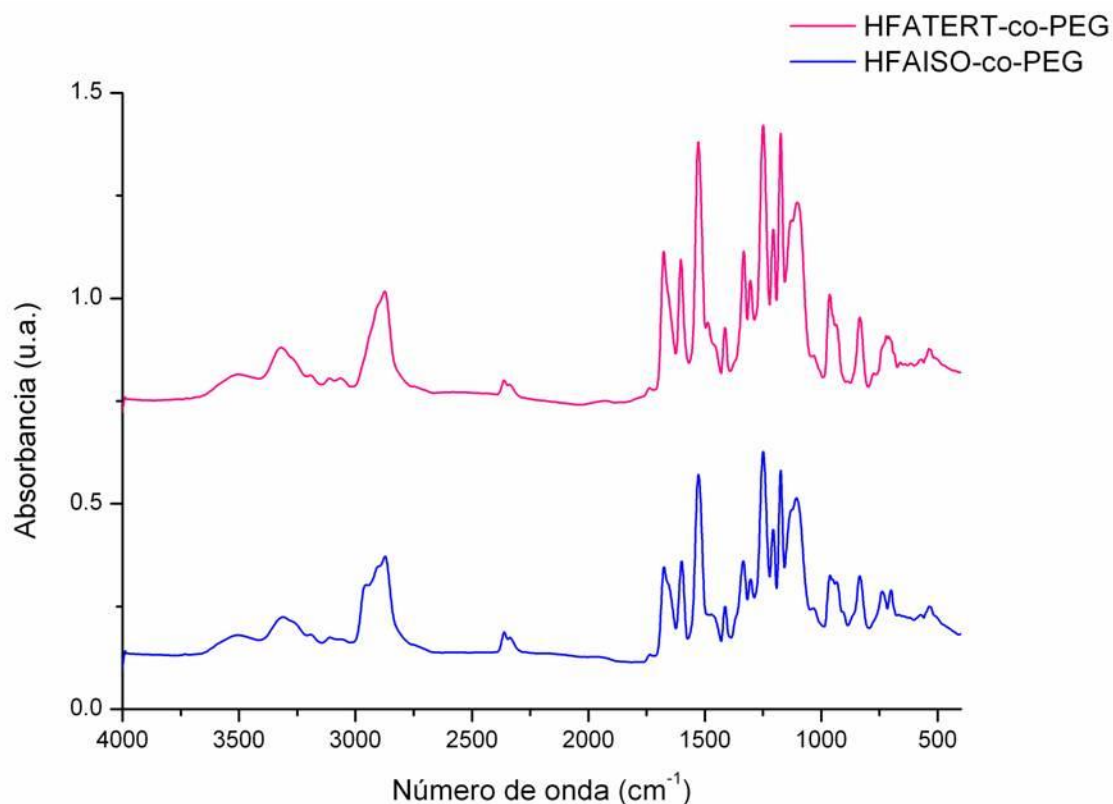


**Figura 3.1 Aspecto de las membranas de HFAISO-co-PEG y HFATERT-co-PEG.**

### 3.2.2 PROPIEDADES FÍSICOQUÍMICAS DE LAS COPOLIETERAMIDAS.

#### 3.2.2.1 Espectroscopía de infrarrojo de las copolieteramidas.

En la Figura 3.2 se muestran los espectros de infrarrojo de las copolieteramidas, en ella es posible vislumbrar varias bandas que son típicas de las poliamidas aromáticas; puesto que a  $1660\text{ cm}^{-1}$  se muestra la banda de absorción característica del grupo carbonilo en amidas ( $\text{C}=\text{O}$ ), asimismo se observa una banda atribuida al grupo amida ( $-\text{CO}-\text{NH}-$ ) a  $3300\text{ cm}^{-1}$  [58].



**Figura 3.2** Espectrograma de las copolieteramidas HFAISO-co-PEG y HFATERT-co-PEG.

Por otra parte, en los espectros de las copolieteramidas se observan bandas de absorción a  $2880\text{ cm}^{-1}$  y a  $1100\text{ cm}^{-1}$ , los cuales corresponden a las vibraciones típicas del estiramiento de los enlaces  $\text{C}-\text{H}$  y  $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ , respectivamente, y que son característicos de poliéteres. Además es posible observar un incremento en la banda de absorción del grupo

metilo a  $2960\text{ cm}^{-1}$ , en el espectro del HFATERT-co-PEG, esto debido al contenido de metilos del grupo voluminoso tertbutilo (TERT).

Estos resultados confirman que la reacción de copolimerización, entre las poliamidas aromáticas HFAISO y HFATERT junto con los poliéteres, se realizó exitosamente mediante copolimerización al azar.

### 3.2.2.2 Propiedades térmicas de las copolieteramidas.

Los resultados termogravimétricos de ambas copolieteramidas, HFAISO-co-PEG y HFATERT-co-PEG, indican una estabilidad similar, ya que ambas presentan una temperatura de descomposición ( $T_d$ ) de  $430^\circ\text{C}$ . Sin embargo, se puede observar una pequeña disminución en la copolieteramida de HFAISO-co-PEG, esto puede deberse a la incorporación del grupo voluminoso (TERT) en la copolieteramida HFATERT-co-PEG, la cual logra incrementar la estabilidad térmica del material.

Asimismo, como el análisis termogravimétrico se basa en la pérdida en porcentaje de masa, es posible que la estabilidad térmica también se vea afectada por el contenido de PEG. Puesto que la copolieteramida HFATERT-co-PEG, posee un menor contenido de poliéter, cerca del 44.46% en peso, que a diferencia del HFAISO-co-PEG, contiene un 47.48% (ver Anexo A).

Y en la literatura, la descomposición de las homopoliamidas HFAISO y HFATERT, inicia a partir de los  $490^\circ\text{C}$  [57], en tanto que la del PEG-2000 es de  $423^\circ\text{C}$  [54]. Por consiguiente y como se aprecia en las Figuras 3.3 y 3.4, el inicio de la pérdida de peso, inicia a partir de  $300^\circ\text{C}$ , puesto que la inserción del poliéter disminuye la  $T_d$  del material.

Por otra parte, el análisis de calorimetría diferencial de barrido (DSC, por sus siglas en inglés) resultó difícil de realizar, ya que las  $T_g$  de las homopoliamidas HFAISO y HFATERT, se encuentran entre los  $306^\circ\text{C}$  y  $294^\circ\text{C}$ , respectivamente, de acuerdo a lo reportado por Carrera-Figueiras [53]; en tanto que la  $T_g$  del poliéter es de  $83^\circ\text{C}$  [54]. Por lo que, al elevar la temperatura hasta los  $300^\circ\text{C}$ , el material comienza a volverse un hule viscoso, y tiende a salirse de la charola del DSC.

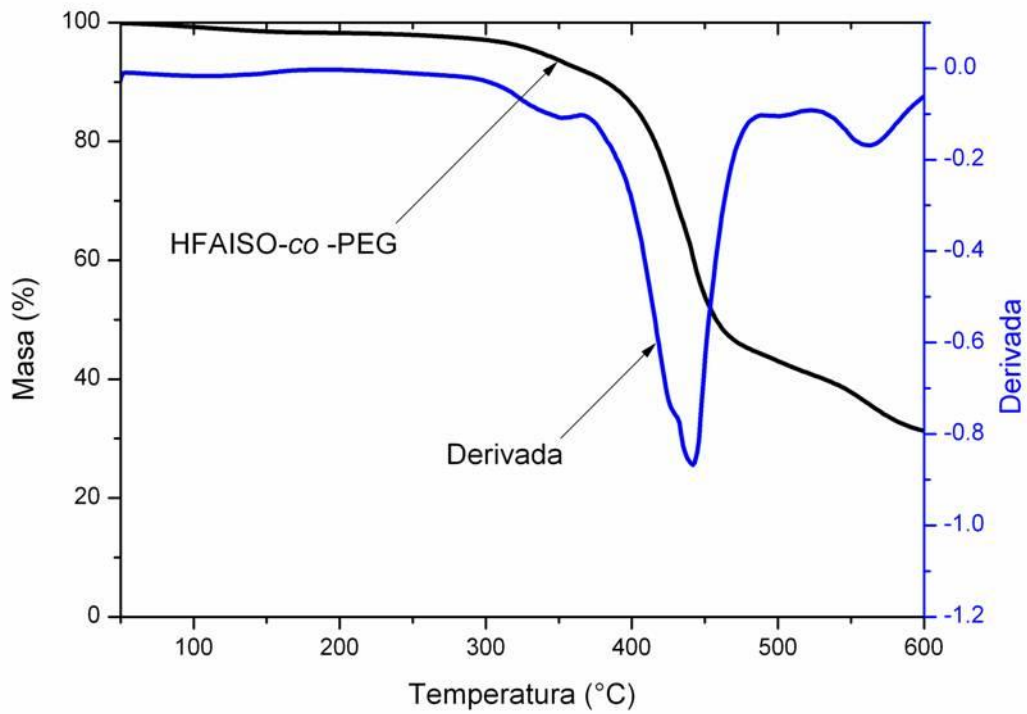


Figura 3.3 Termograma de TGA y su derivada (DTGA) del copolímero HFAISO-co-PEG.

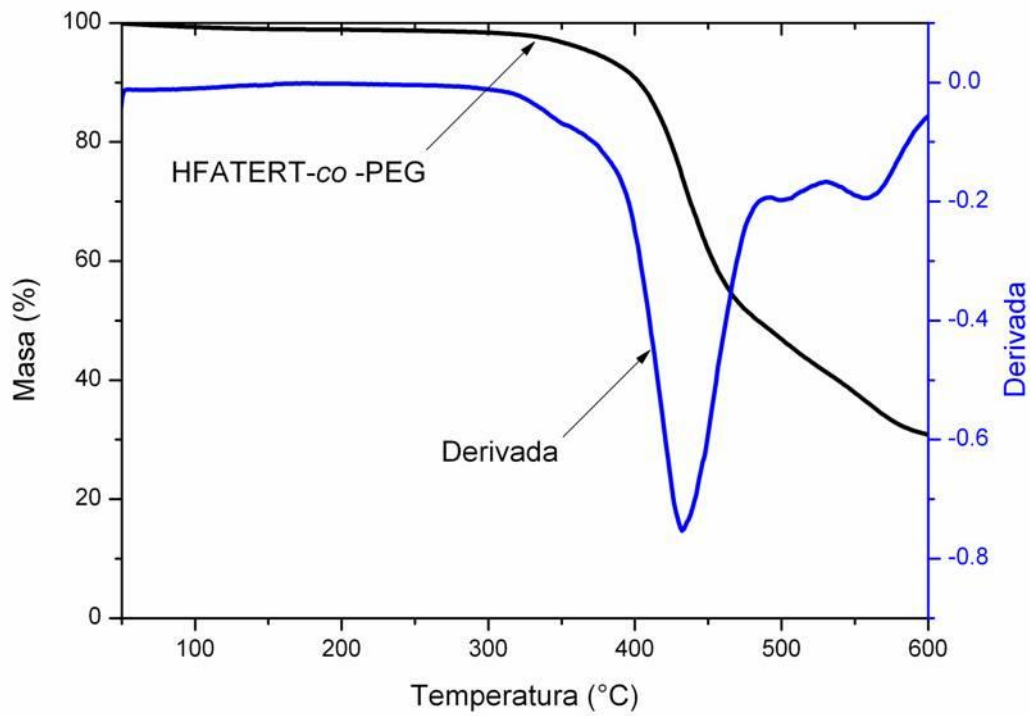
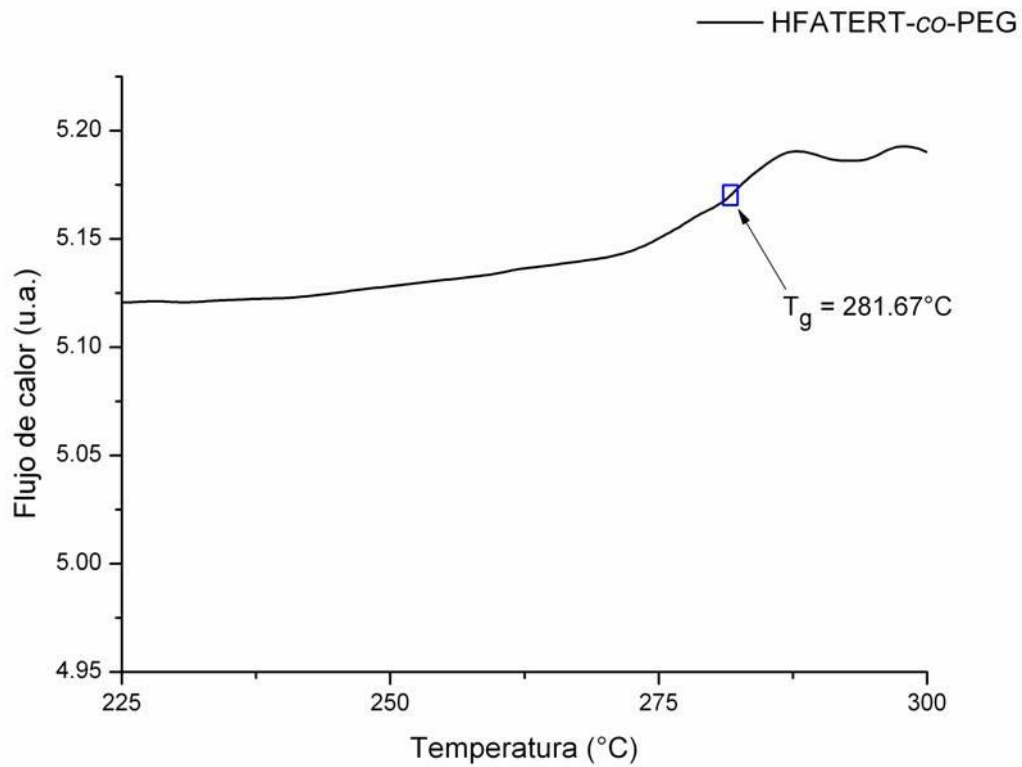


Figura 3.4 Termograma de TGA y su derivada (DTGA) del copolímero HFATERT-co-PEG.



**Figura 3.5** Termograma de DSC de la membrana de HFATERT-co-PEG.

No obstante, sólo se logró obtener el valor de la  $T_g$  del HFATERT-co-PEG siendo de 281°C, por lo tanto y dado que la polimerización se realizó al azar, se consiguió hallar una sola temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ), indicando que no existe la separación de fases en los materiales.

### 3.2.2.3 Porcentaje de hinchamiento de las copolieteramidas.

De acuerdo a las pruebas de absorción, las copolieteramidas muestran un incremento en su capacidad de retención de agua respecto al incremento de la temperatura, lo que concuerda con lo observado por Yueh-Hua y col., donde señalan que un efecto calorífico incrementa el grado de absorción en membranas de poliamidas aromáticas [59].

La membrana de HFAISO-co-PEG logró alcanzar un 60% de hinchamiento respecto a su peso a una temperatura de 50°C, y a la temperatura más baja de 35°C se obtuvo un 43% de hinchamiento.

En tanto que, en las membranas de HFATERT-co-PEG se observa un comportamiento donde el porcentaje de hinchamiento en promedio es de aproximadamente el 20% a 35°C. Como se observa en la Figura 3.6, el máximo hinchamiento se encuentra a partir de 45°C con un 22% para HFATERT-co-PEG, y se mantiene constante a 50°C.

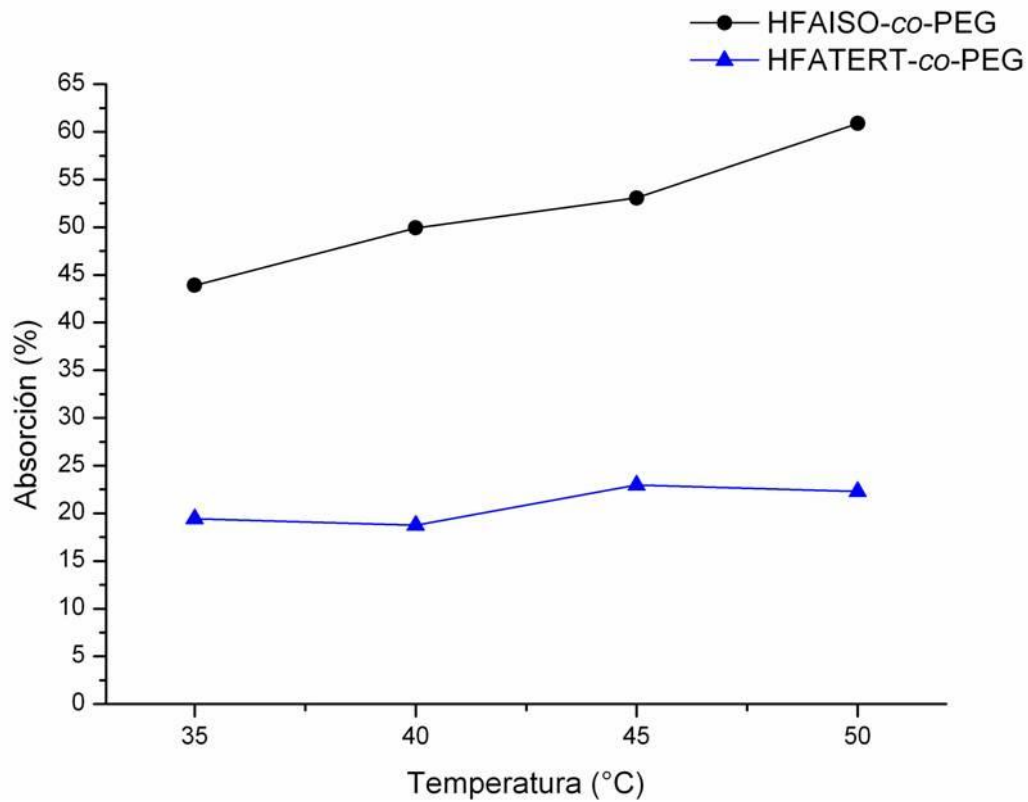


Figura 3.6 Porcentaje de hinchamiento en agua de las copolieteramidas.

La diferencia de absorción, puede asumirse debido a la diferencia en porcentaje en peso de los materiales con los cuales se sintetizaron. Ya que, a pesar de estar en las mismas cantidades molares para realizar la síntesis, la relación en peso en la membrana de HFAISO-co-PEG presenta una cantidad 3% mayor de poliéter, así como un incremento de 2% en peso del monómero HFA (los cuales son responsables del aumento de

absorción de agua en el material), en comparación con las membranas con grupos *tert*-butilos HFATERT-co-PEG (ver Anexo A).

### **3.3. EVALUACIÓN DE LAS PROPIEDADES DE PERMEACIÓN EN MEMBRANAS DE COPOLIETERAMIDAS HFAISO-co-PEG Y HFATERT-co-PEG.**

La evaluación de permeación de las copolieteramidas no fue viable, esto debido a que las membranas al entrar en contacto con la mezcla de etanol/agua, perdían su estructura y permitían el paso completo de la mezcla. En el caso de la membrana de HFAISO-co-PEG, ésta se disolvía por completo, por otra parte la membrana de HFATERT-co-PEG, perdía rigidez y la fuerza de la presión resquebrajaba la membrana.

Este comportamiento indica que concentración de poliéter (PEG) dentro de la estructura de la membrana, que son los segmentos altamente hidrofílicos, estaba en exceso y causa la pérdida de la estructura de la membrana y en particular aumenta la capacidad de disolución de estos segmentos en el etanol por consecuencia al perder su estructura ya no es posible llevar a cabo la separación. La interacción del etanol con la membrana se relaciona con un mecanismo que indica que el etanol al entrar en contacto con el PEG, forma puentes de hidrógeno con los grupos OH del PEG hinchándolo inicialmente y abriendo la estructura de la membrana de tal manera que no es posible permear selectivamente el agua a través de ella. [60].

El efecto que ocasionó éste fenómeno, sitúa a las membranas de copolieteramidas con concentraciones del orden del 45 a 50% en peso de PEG como un material no apto para la deshidratación del etanol. No obstante, debido a su gran capacidad de absorción de agua puede ser utilizada en otras áreas, como la recuperación de materiales en industria mezclados en agua, y realizar un tratamiento de aguas o la recuperación de otros solventes que no reaccionen con el poliéter.

## CAPÍTULO 4.

### Copoliacrilatos.

#### 4.1 INTRODUCCIÓN.

Estudios previos han observado que el uso y/o la inclusión de grupos iónicos o hidrofílicos en la estructura base de una membrana, mejora evidentemente la selectividad al agua [61, 62, 63]. Esto se debe principalmente a la formación de puentes de hidrógeno que se forman con los grupos funcionales; concediendo de esta manera, el paso preferencial al agua [64].

Entre la gama de polímeros hidrofílicos, se pueden mencionar la poliacrilamida [65], el poli(alcohol vinílico) (PVA) [66], el alginato de sodio, poli(acrilonitrilo) (PAN) [67] y el acrilato de sodio [68, 69], por mencionar unos ejemplos.

Sin embargo, a pesar de incrementar la selectividad, los polímeros hidrofílicos poseen una desventaja en cuanto a la transferencia de materia. Principalmente, en cuanto a la separación en soluciones acuosas, ya que al entrar en contacto con éstas, los polímeros hidrofílicos suelen perder su estructura conformacional, debido a su excesivo hinchamiento, dejando libre el paso a todos los elementos de una mezcla o solución.



Debido a lo anterior, es necesario controlar el transporte de masa suprimiendo parte de la hidrofiliidad al ajustar la composición o morfología del comportamiento de absorción. Lo anterior puede lograrse mediante la copolimerización con polímeros (hidrofóbicos) [70], o la adición de agentes entrecruzantes [71].

Por otro lado, se ha reportado que membranas poliméricas con segmentos hidrofóbicos como son el poliestireno (PS) [72, 73], permean de forma preferencial el agua de las soluciones acuosas en la PV. Lo cual se le atribuye a las fuertes interacciones entre los alcoholes y los polímeros hidrofóbicos; así como al hecho de que las moléculas del agua son de menor tamaño en comparación con las moléculas de etanol [10], lo que permite que las moléculas del agua sean capaces de circular a través de la membrana [74, 73].

## 4.2 RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

### 4.2.1 SÍNTESIS DE COPOLIACRILATOS.

En este trabajo de investigación se realizó la síntesis de copolímeros a base de un polímero superabsorbente al agua (SAP, por sus siglas en inglés) como es el Acrilato de Sodio, copolimerizado con Estireno (monómero hidrofóbico), en dos concentraciones de AcNa (25 y 30% p/p) para su uso en la separación del agua de mezclas etanol/agua por medio de PV. Ya que la versatilidad de los polímeros acrílicos permite obtener polímeros con un amplio rango de temperaturas de transición vítrea así como polaridad, derivando en excelentes propiedades mecánicas, ópticas y de adhesión [75].

**Tabla 4.1. Propiedades físicas de los copolímeros de AcNa-co-St.**

AcNa-co-St	AcNa (g)	St (ml)	Rendimiento (%)	Espesor (mm)	Tg (°C)
<b>25-75 % p/p</b>	6.44	18.75	60	0.08	91.47
<b>30-70 % p/p</b>	7.73	19.25	60	0.044	110.29

La síntesis del material de AcNa-co-St o copoliacrilatos, se realizó mediante una emulsión de radicales libres, proceso de polimerización de alto rendimiento y con un bajo impacto ambiental, ya que el solvente usado es agua [46]. Las propiedades físicas del polímero de AcNa-co-St sintetizado, se observan en la Tabla 4.1.

#### 4.2.2 ELABORACIÓN DE MEMBRANAS DE COPOLIACRILATOS.

La preparación de membranas de acrilato de sodio y estireno, fue necesaria para la evaluación de las propiedades de transporte en PV. Sin embargo, se intentó elaborar la membrana de acuerdo al protocolo reportado por Gutiérrez-Jáber [76], en donde se usó únicamente cloroformo para la disolución del polímero, no obstante el material sólo presentaba un hinchamiento y el material se mantenía como un gel.

Por lo que se requirió de la evaluación de diversos solventes para obtener una membrana estable, así como diferentes concentraciones. Entre los solventes utilizados para la elaboración de las membranas, se utilizaron: cloroformo, acetona, acetonitrilo, tetrahidrofurano (THF), DMF, DCM, tolueno y 1,4 dioxano.

Sin embargo, los solventes THF, DMF, DCM, y tolueno únicamente hinchaban el material, y solamente el 1,4 dioxano logró disolver el material en su mayoría, como lo reporta Nuño–DonLucas y col. [39]. Sin embargo, al secarse el material tendía a segregarse en el centro, impidiendo la formación de una membrana uniforme. Además que, el uso de este disolvente por su naturaleza toxicológica, no aplicó como un disolvente necesario, ya que las tecnologías requeridas hoy en día, requieren una manufactura de bajo impacto ambiental.

Por lo que se optó por buscar otra alternativa, entre las cuales surgió la mezcla de solventes, ya que al diluir un copolímero se debe tener en cuenta que las características de los homopolímeros se encuentran presentes en el material. De esta manera, se usaron los solventes que lograron diluir la parte correspondiente al poliacrilato de sodio, por lo que se probaron las mezclas cloroformo/ acetonitrilo y cloroformo/acetona.

La disolución del material se prolongó de 24 a 48 horas, con agitación magnética en un vial sellado. La mezcla de cloroformo/acetonitrilo fue vertida en un molde de teflón de 10cm de diámetro; sin embargo, el acetonitrilo tendió a evaporarse muy rápido lo que

ocasionó que el copolímero precipitara y no formara la membrana, dejando una capa del polímero condensado en el molde (ver Figura 4.1).

Por otro lado, la mezcla de disolventes cloroformo/acetona formó una película muy delgada, por lo que se tuvo que variar las concentraciones de los solventes (8:2, 7:3, 1:1) usando 0.15 g y 0.25 g de polímero.

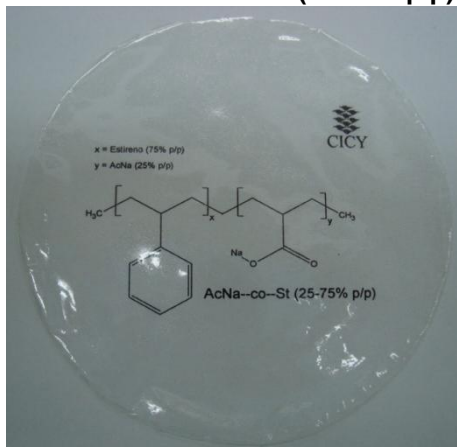


**Figura 4.1 Mezclas de solventes y material no funcionales.**

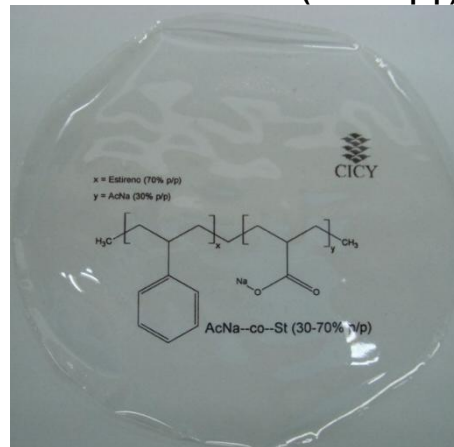
Las concentraciones óptimas para lograr obtener una membrana adecuada (como se describe en el apartado 2.5.1), fue mediante una mezcla de 1:1 v/v de cloroformo y acetona, con 0.25 g de material polimérico. Las membranas obtenidas se muestran en la Figura 4.2.

Asimismo, el material producido muestra un comportamiento diferente de sus homopolímeros, ya que es insoluble en solventes propios del poliacrilato de sodio y muy poco soluble en tolueno o THF, solventes que disolverían el poliestireno (PS). Por lo tanto, la solubilidad de dicho material da indicios de la formación de un copolímero y no una mezcla física de los homopolímeros [39].

**Película de AcNa-co-St (25-75% p/p).**



**Película de AcNa-co-St (30-70% p/p).**



**Figura 4.2 Aspecto de las membranas de copoliacrilatos.**

### 4.2.3 PROPIEDADES FÍSICOQUÍMICAS DE LOS COPOLIACRILATOS.

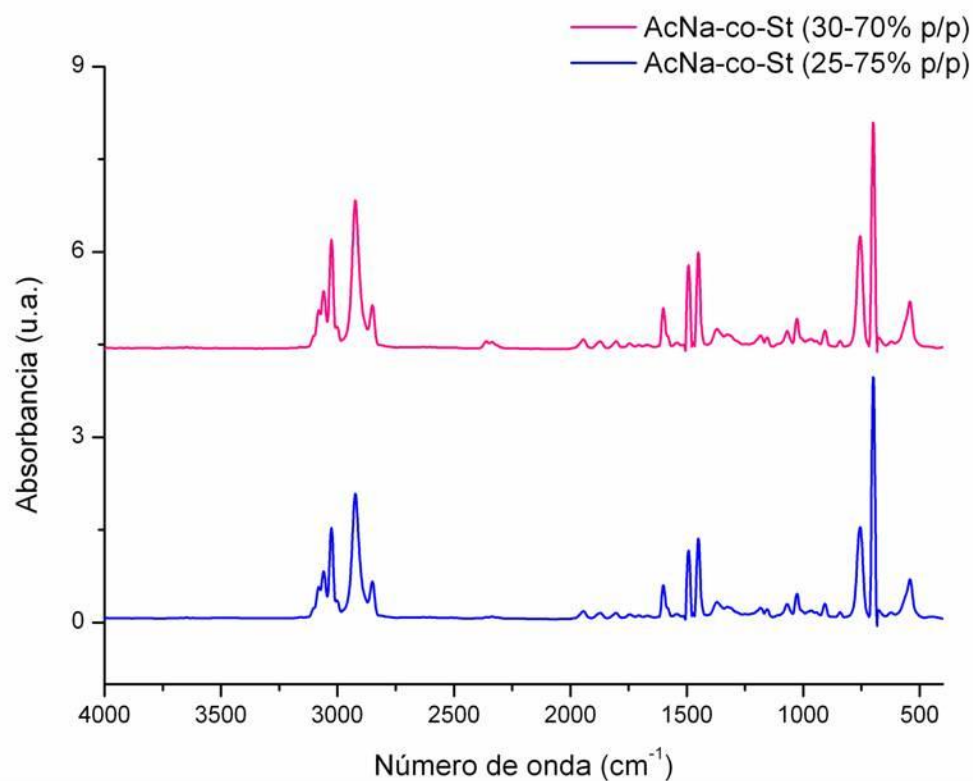
#### 4.2.3.1 Espectroscopía de infrarrojo de los copoliacrilatos.

Los espectros obtenidos por FTIR de los copoliacrilatos que se observan en la Figura 4.3, son similares, esto era esperado ya que ambos copolímeros tienen los mismos grupos funcionales presentes y la diferencia principal está en el incremento del contenido de acrilato de sodio el cual es un 5% en el copolímero AcNa-co-St 30/70.

En ambos espectros se pueden observar las bandas entre  $1375$  y  $1590 \text{ cm}^{-1}$ , las cuales se deben a los grupos carboxílicos ( $\text{COO}^-$ ), mismas que se han observado en los espectrogramas del acrilato de sodio (AcNa) como único elemento [68].

En el espectrograma realizado por FTIR, del polímero de AcNa-co-St, que se muestra en la Figura 4.3, se muestra un triplete entre los  $3000$  y  $3090 \text{ cm}^{-1}$ , los cuales se deben al estiramiento del enlace C-H, del poliestireno.

De igual manera en el espectro de los copoliacrilatos, se observa una banda de absorción a  $760 \text{ cm}^{-1}$ , la cual se encuentra asociada a una flexión de los enlaces C-H, propios de estireno, y a  $1600 \text{ cm}^{-1}$ , se puede observar un pico, el cual se debe al estiramiento del anillo aromático C=C.



**Figura 4.3** Espectrograma del copolímero AcNa-co-St (25-75% p:p).

Lo que indica que los principales grupos funcionales de los monómeros están presentes en el material sintetizado.

#### 4.2.3.2 Propiedades térmicas de los copoliacrilatos.

Los análisis de termogravimetría, proporcionan información de la estabilidad térmica del material en cuestión, de igual manera es posible detectar algún tipo de material ajeno como pueden ser solventes. Mediante este análisis se registra principalmente la variación porcentual en el peso de un material al ser sometido a un calentamiento controlado y es posible calcular la temperatura de descomposición ( $T_d$ ) [77].

Las curvas de descomposición térmica que se aprecian en la Figuras 4.4 y 4.5, muestran el comportamiento térmico de los copoliacrilatos, donde se exhibe un ligero desplazamiento a temperaturas mayores de la  $T_d$  conforme aumenta la concentración de AcNa, así como un comportamiento de degradación térmica similar al St puro [78].

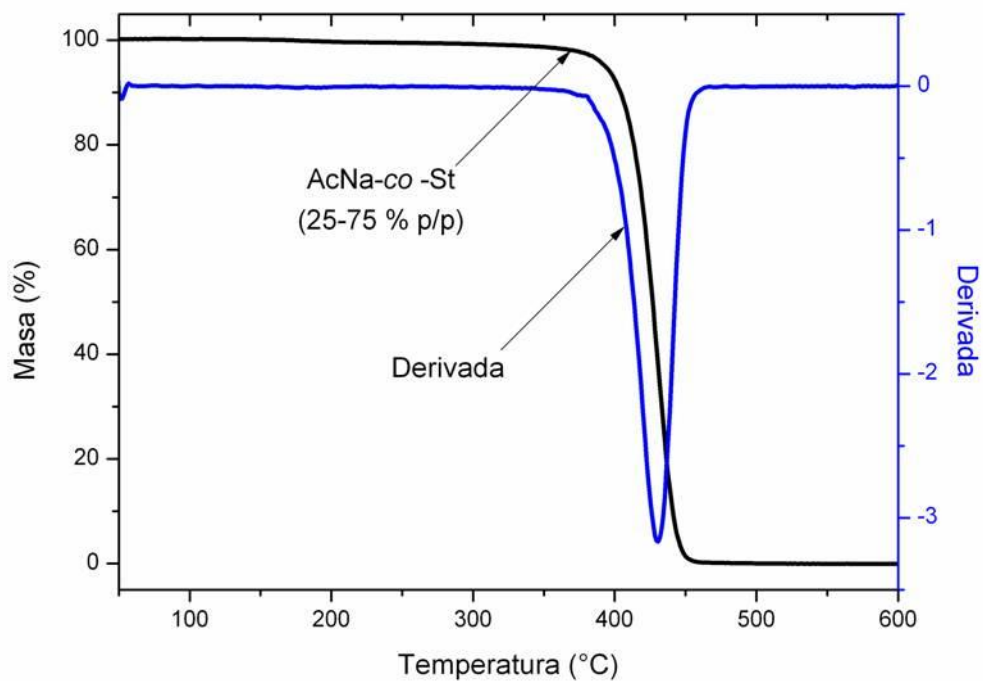


Figura 4.4 Termograma de TGA y su derivada (DTGA) del AcNa-co-St (25-75% p:p)

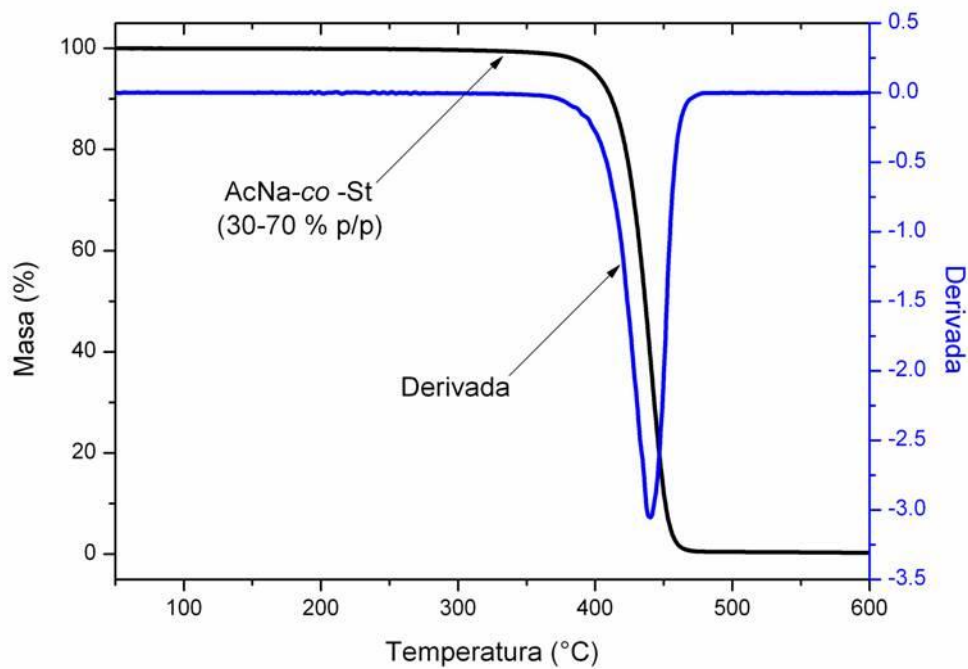


Figura 4.5 Termograma de TGA y su derivada (DTGA) del AcNa-co-St (30-70% p:p).

Ya que la  $T_d$  del copolímero de AcNa-co-St (25:75% p/p) se encuentra a 430°C, en tanto que el copoliacrilato con una concentración del 30% p:p de AcNa, muestra una  $T_d$  a 432°C. Como bien se ha mencionado el diferencial de concentraciones es relativamente bajo, por lo que el comportamiento del material es similar.

Por otra parte, se ha reportado que la  $T_d$  del St se encuentra a 390°C [76] y la del AcNa es de 440 °C [79]. Por consiguiente el incremento de la temperatura de descomposición en el copolímero, se debe esencialmente al acoplamiento del acrilato de sodio en el copolímero, esto confirma lo reportado por Gutiérrez-Jáber en donde demuestra que existe una tendencia lineal de la  $T_d$  del copolímero de AcNa-co-St, conforme la concentración de AcNa aumenta [76].

Asimismo, es posible apreciar en los termogramas de los copoliacrilatos, la temperatura inicial de descomposición del material a una temperatura de 400°C, la cual muestra una caída drástica, que se atribuye al inicio de la descomposición completa del material la cual ocurre en un rango de aproximadamente 50°C. Esta  $T_d$  inicial, refleja de igual forma que la copolimerización del AcNa y St se realizó con éxito. Ya que la  $T_d$  inicial de St puro, se encuentra a 317°C [76] y la  $T_d$  inicial de los copolímeros de AcNa-co-St, está por encima de los 400°C.

Por otro lado, la calorimetría diferencial de barrido realizada a los copoliacrilatos, comprueba la formación de un copolímero al azar, puesto que en los termogramas de las Figuras 4.6 y 4.7, se visualiza una única  $T_g$ , de cada material de AcNa-co-St.

El copolímero de AcNa-co-St con una concentración de 25% p:p del monómero hidrofílico (AcNa) presenta una  $T_g$  de 91.47 °C, muy cercana a la del poliestireno puro que se sitúa en 102°C y el copoliacrilato con el 30% p:p incrementa su  $T_g$  hasta 110.3 °C, lo que indica que el aumento de la  $T_g$ , es debido al aumento de la concentración AcNa.

Tomando en consideración que el St posee una  $T_g$  en 102 °C [80] y el AcNa en 250°C, y dado que la polimerización se realizó de forma aleatoria, las propiedades del copolímero dependen de las concentraciones de los homopolímeros presentes; en este caso, presentan valores mas cercanos a la  $T_g$  del poliestireno que es el componente que se encuentra en mayor proporción en ambos copolímeros. La caracterización térmica, corrobora que la síntesis por emulsión de radicales libres produjo copolímeros al azar, en

forma de un material homogéneo con características que dependen de las concentraciones de los monómeros utilizados en la síntesis.

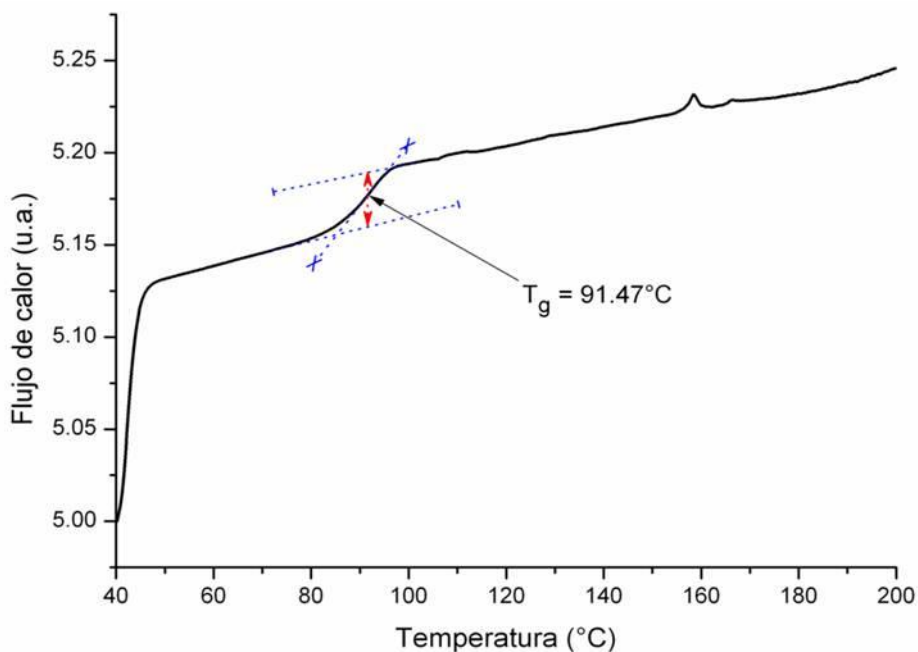


Figura 4.6 Termograma de DSC del AcNa-co-St (25-75% p:p).

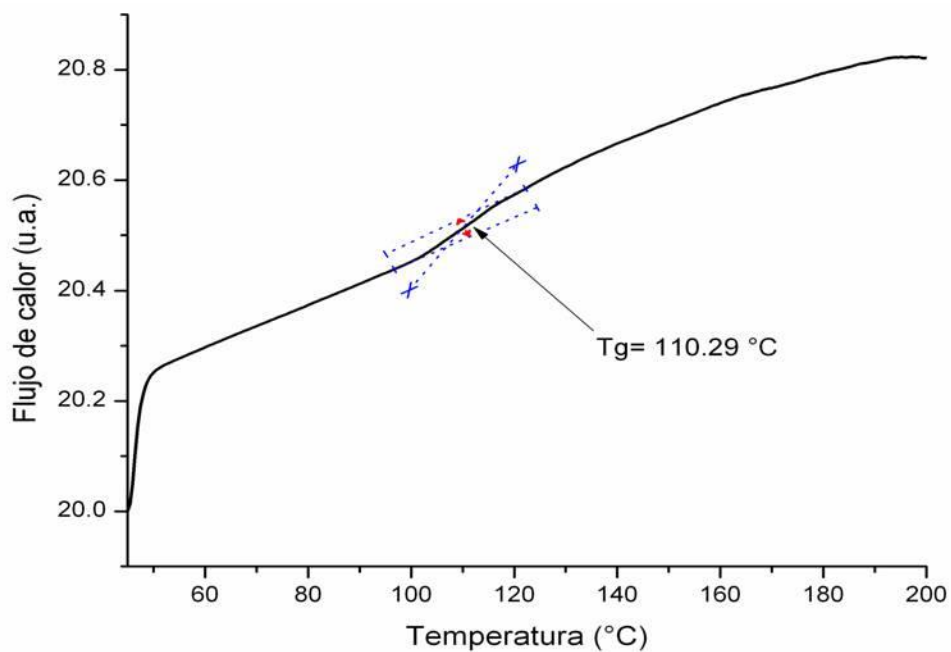


Figura 4.7 Termograma de DSC de la película de AcNa-co-St (30-70% p:p).



#### 4.2.3.3 Porcentaje de hinchamiento de los copoliacrilatos.

Las pruebas de absorción o hinchamiento efectuadas a las membranas de AcNa-co-St, en sus dos concentraciones (25 y 30% p:p de AcNa), reflejaron un porcentaje nulo de hinchamiento en agua. Esto podría deberse al alto contenido del material hidrofóbico (St) presente en el material. Ya que a pesar del aumento de la temperatura en cada prueba (35 a 50°C), no hubo cambio alguno en el peso de las membranas.

Lo que indica que el material tiene una tendencia a la hidrofobicidad o bien, la cantidad de AcNa en el copolímero es insuficiente para lograr absorber el agua y mantenerla dentro de su estructura. Dado este comportamiento hidrofóbico, se decidió realizar las pruebas de absorción con etanol de las membranas de copoliacrilatos, con el propósito de corroborar si realmente llegan a absorber etanol.

En la Figura 4.8, se muestra que al elevar la temperatura, existe un aumento en la absorción de etanol. El comportamiento hidrofóbico de las membranas, posiblemente se deba al alto porcentaje de estireno (componente hidrofóbico), ya que a pesar de tener en su estructura el acrilato de sodio, éste se ve inhibido.

Como se observa en la Figura 4.8, el mayor grado de absorción procede de la membrana con el 25% p:p de AcNa, teniendo un 6.46% de absorción de etanol a 50°C. En tanto que la membrana con el 30% p:p del monómero hidrofílico, presenta un 4.1% de absorción a la misma temperatura.

Esta diferencia marcada del grado de hinchamiento, en membranas casi homólogas; se vincula a la concentración de presente de St en el material. Puesto que dicho material presenta fuertes interacciones con el etanol, y con el incremento en la concentración de etanol, ésta interacción se vuelve mayor, incluso si posee partes hidrofílicas, como lo reporta Chi-Lan *et al.* [72]. En el caso de las membranas de AcNa-co-St, aquella que tiene una mayor concentración del St, es que muestra una mayor absorción en etanol, coincidiendo estos resultados con investigaciones similares [72, 73]

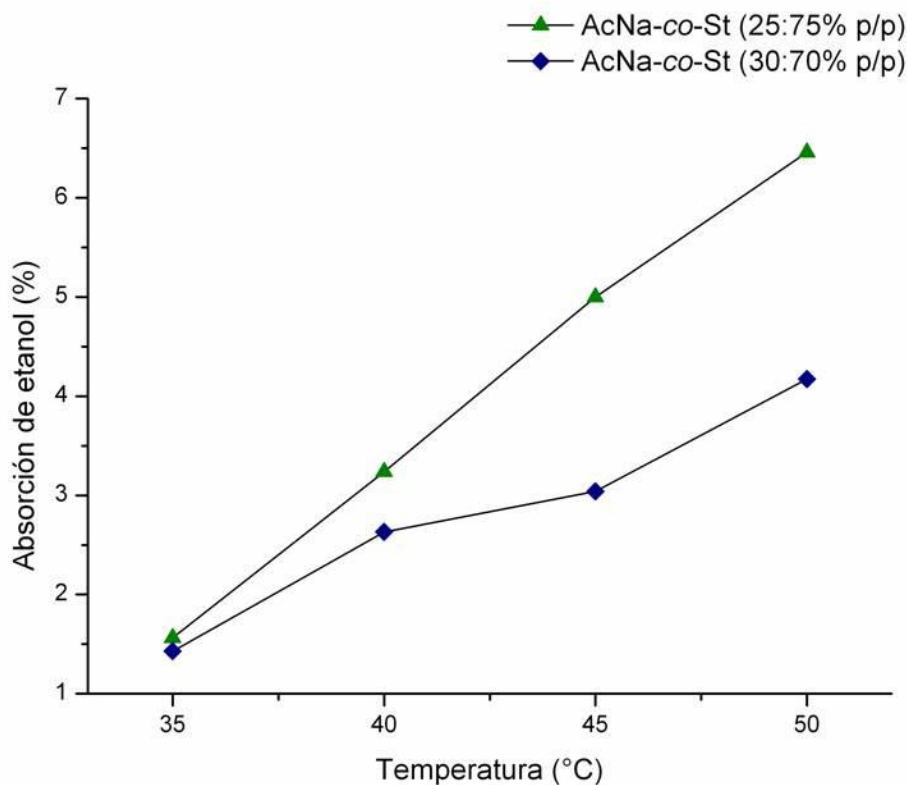


Figura 4.8. Porcentaje de hinchamiento en etanol de los copoliacrilatos.

#### 4.4 EVALUACIÓN DE LAS PROPIEDADES DE PERMEACIÓN EN MEMBRANAS DE COPOLIACRILATOS.

El método de pervaporación, posee ciertas ventajas dentro de los diversos métodos de deshidratación ya que la selectividad en la separación del agua-etanol es alta e independiente del equilibrio de fases termodinámico, lo que permite variar los parámetros de operación según las necesidades del proceso [23]. Además, la PV posee un mayor ahorro energético, ya que no requiere de procesos auxiliares para la recuperación del agente de separación. Otra ventaja por sobre esos mismos procesos es el bajo impacto ambiental, puesto que no usa solventes ni sales orgánicas y las membranas pueden ser recicladas al finalizar su tiempo de servicio [25].

A pesar de ello, las limitaciones que poseen las membranas en su selectividad conllevan a buscar constantemente nuevos tipos de membranas, por ende es necesario descartar y

elegir nuevos materiales para optimizar este proceso, el cual se encuentra regido por la transferencia de masa y la adsorción.

#### 4.4.1 EFECTO DE LA TEMPERATURA.

La temperatura en el proceso de PV asume una función de gran importancia en la separación, ya que un efecto calorífico, incrementa el flujo de permeado a través de la membrana, al mismo tiempo que optimiza el proceso [7]. Esto se debe a que la fuerza impulsora de la PV depende de la temperatura, dado que el coeficiente de actividad de las especies que permean, así como su potencial químico, se ven incrementados conforme se eleva la temperatura [34].

De acuerdo a los resultados obtenidos (Figura 4.9 y 4.10), en los experimentos de pervaporación llevados a cabo con las membranas de acrilato de sodio, se encontró que el mayor flujo para ambas concentraciones, se obtiene a la temperatura más alta en la cual se trabajó, que es de 50°C.

Lo anterior, concuerda además con la teoría del volumen libre, donde se relaciona el incremento en la temperatura con un aumento en la movilidad de las cadenas poliméricas, con lo que se generan más espacios libres entre las cadenas en la matriz polimérica; y por ende, se facilita el paso y la difusión de los compuestos a través de la membrana [82]. Por lo tanto, el aumento de temperatura implica que tanto el agua como el etanol permean en mayor rapidez y como consecuencia el flujo aumenta considerablemente.

Por lo general, cuando la temperatura de la alimentación se incrementa al igual que su flujo como se puede apreciar en las figuras 4.9 y 4.10; este aumento en el flujo obedece a una ecuación de tipo Arrhenius. Con esta ecuación, es posible realizar un análisis más amplio de la dependencia del flujo, en función de la temperatura en un proceso como lo es la PV, ya que es posible determinar la energía de activación ( $E_a$ ) “aparente” para realizar el proceso de permeación de las especies a través de las membrana.

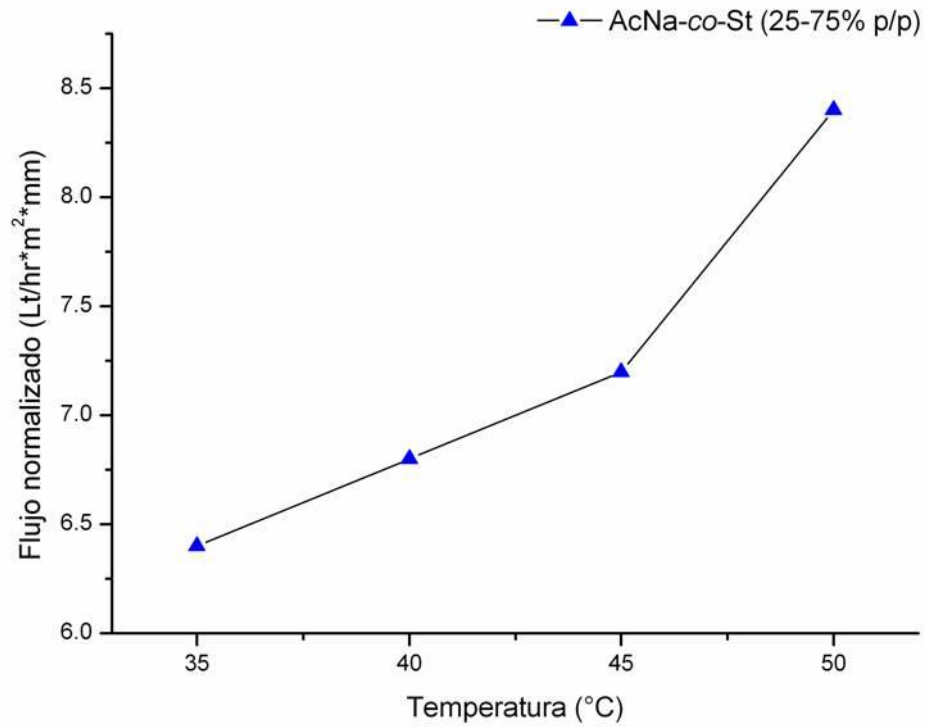


Figura 4.9. Flujo contra temperatura del AcNa-co-St (25-75% p:p)

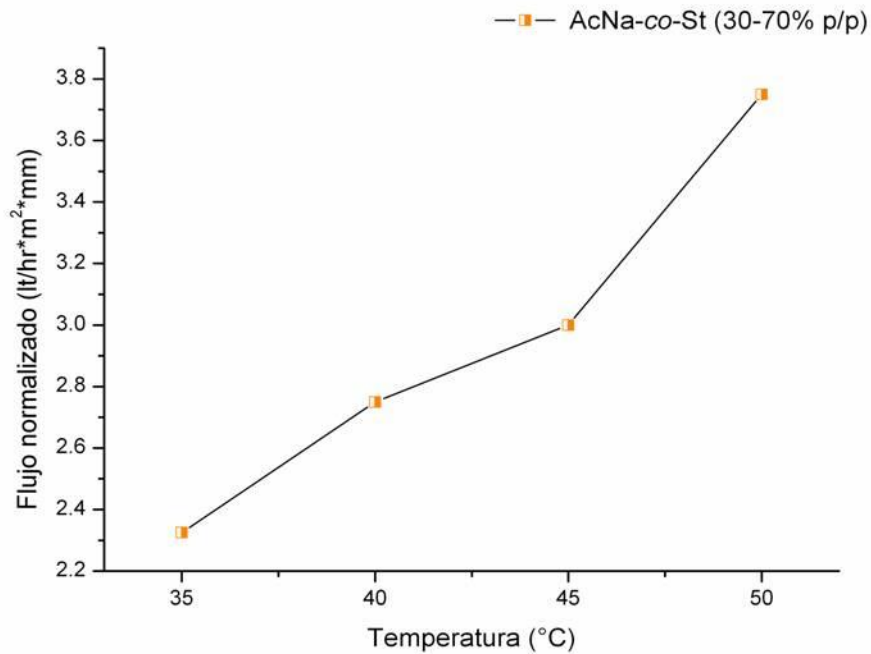


Figura 4.10. Flujo en función de la temperatura AcNa-co-St (30-70% p:p)

La energía de activación ( $E_a$ ), juega un papel importante, puesto que ésta es la energía mínima para iniciar el flujo a través de la membrana (energía proveniente de la energía cinética, o movilidad de las especies que se trasladan dentro de la membrana, la cual es aprovechada para saltar de un espacio vacío a otro entre las cadenas que forman la membrana en espacios tan pequeño que son del orden de algunos Amstrongs cúbicos. Este proceso puede ayudarse de la vibración y rotación de las cadenas poliméricas, o sea de su movilidad), y si esta energía es insuficiente, las moléculas no serían capaces de viajar a través del grosor de la membrana [83].

Para conocer la  $E_a$ , se requiere de la relación de Arrhenius, que se expresa en la ecuación 4.1.

$$J = A \cdot e^{\frac{-E_a}{RT}} \rightarrow \ln(J) = \ln(A) - \frac{E_a}{R \cdot T} \quad (\text{Ecuación 4.1})$$

En donde  $J$  corresponde al flujo de permeación,  $A$  es el factor pre-exponencial,  $E_a$  es la energía de activación,  $T$  la temperatura absoluta en °K y  $R$  es la constante universal de los gases ideales (1.9872 cal/mol K).

Esta  $E_a$ , se obtiene a partir de la gráfica del logaritmo del flujo, frente al inverso de la temperatura en grados Kelvin, Figuras 4.11 y 4.12, cuyo resultado genera una recta cuya pendiente corresponde a  $E_a/R$ , con lo cual es posible calcular la energía de activación “aparente” [84]. Se denomina aparente, dado que incluye los procesos de adsorción, así como difusión en la membrana polimérica [85].

En la Tabla 4.1 se aprecia la energía de activación de las membranas a base de AcNa, los resultados indican que los mecanismos de permeación para la mezcla de EtOH/H<sub>2</sub>O son similares. Y que a menor concentración de AcNa, se requiere elevar la energía de activación; asimismo la membrana con el 25% p:p de monómero hidrofílico, es aquella que se muestra una energía de activación más baja, y por ende la que presenta un mayor flujo en la pervaporación.

**Tabla 4.1. Energías de activación de las membranas a base de AcNa.**

Energía de activación	AcNa-co-St	
$E_a$	25-75% p:p	30-70% p:p
Kcal/mol·K	3.43	6.01

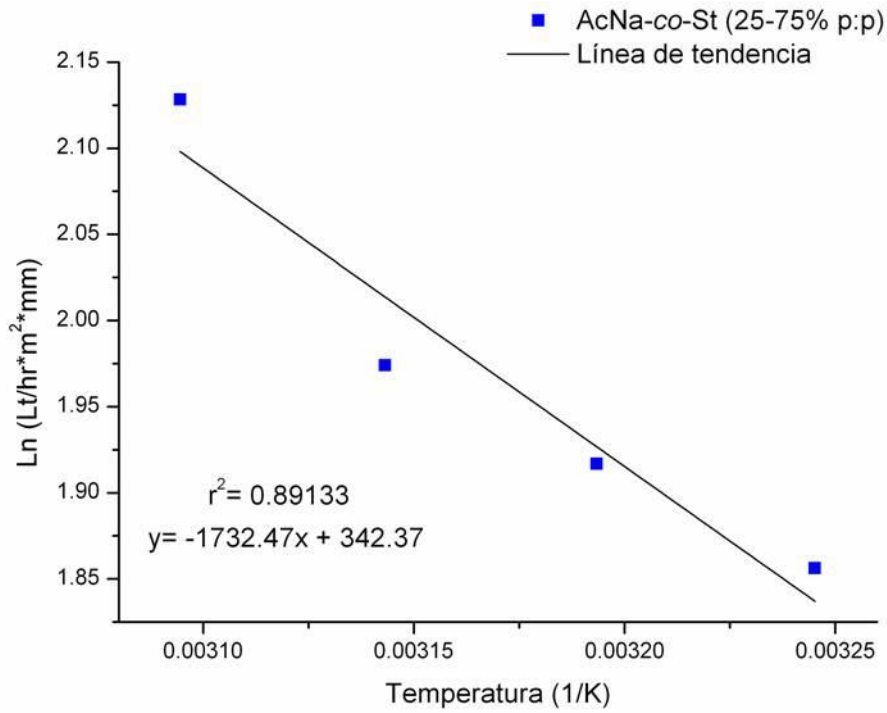


Figura 4.11. Flujo graficado mediante la ecuación de Arrhenius del AcNa-co-St (25-75% p:p)

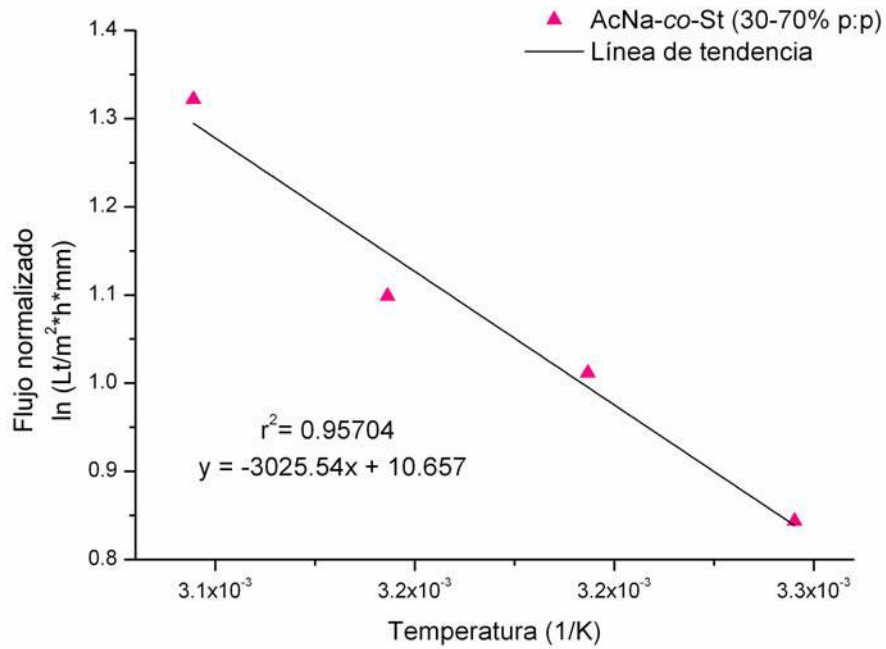


Figura 4.12. Flujo graficado mediante la ecuación de Arrhenius del AcNa-co-St (30-70% p:p)

Un punto importante a subrayar, es que la membrana con la menor concentración de acrilato de sodio (25% p:p), es aquella que obtuvo el mayor flujo. Este hecho coincide con lo reportado por Gilmer Viana [86], en donde se halló que la máxima permeabilidad de agua, sucede a una concentración del 25% p:p de AcNa, y que al elevar ésta concentración del monómero hidrofílico en la membrana, la permeación sufre un decremento por parte de ésta.

Este fenómeno, pudiera deberse a que durante la emulsión, al tener una concentración mayor de 25% p:p de acrilato de sodio, en la polimerización se obtenga como producto principal el poliacrilato de sodio, en lugar de un copolímero y durante el lavado con metanol se pierda éste producto de la reacción, por lo que realmente los sitios hidrofóbicos del copoliacrilato sintetizado, sean menores a los esperados por el monómero perdido en el lavado.

#### 4.4.2 SELECTIVIDAD.

La selectividad de las membranas a base de copoliacrilatos, muestran un comportamiento muy diferente entre ellas. Ya que las selectividades más altas se encontraron a 50°C en el caso de 25% de AcNa y a 35°C, para aquellas que poseen el 30% de AcNa. Asimismo, la membrana con 30% p:p de AcNa, no muestra cambios en la selectividad a las temperaturas de 40 a 50°C, manteniendo esta selectividad casi constante, por abajo de 0.14.

Caso contrario a la membrana con el 25% de AcNa, ya que muestra una tendencia a aumentar la selectividad conforme se eleva la temperatura, un efecto poco usual ya que al tener un mayor flujo, la selectividad generalmente disminuye en la mayor parte de los casos estudiados. El incremento en el factor de separación, de la membrana con 25% p:p de monómero hidrofóbico, podría deberse a la presencia de mayor cantidad de monómero hidrofóbico, el cual al no interactuar con el agua mantiene su estructura manteniendo su volumen libre todavía lo suficientemente grande como para que fluyan el agua, restringiendo las moléculas de etanol, por lo tanto el aumento de la temperatura afecta en mayor medida al transporte de agua que el del alcohol.

No obstante, los valores tan bajos de los factores de separación que se encuentran por debajo de 0.2, indican que a pesar de que la membrana muestra un comportamiento hidrofóbico, ésta posee sitios hidrofílicos que se activan con el sistema de bajo vacío. Lo que se ve reflejado en una permeación de ambos componentes, ya que deja pasar tanto etanol como agua. Dando como resultados concentraciones similares en el permeado y en el retenido.

Aunque, este comportamiento también podría deberse al efecto de acondicionamiento de la membrana [11], que es un periodo de inestabilidad al verse contra un cambio en las variables como lo es la temperatura, el flujo e incluso la presión. En algunos casos este tiempo llega a ser entre 15 y 20 horas de trabajo continuo de la membrana [85], y dado que las tomas de muestreo no duraron más de 10 horas, es posible que la membrana se haya mantenido en este periodo de inestabilidad, el cual reportan permeabilidades con mayor contenido de etanol en sistemas hidrofílicos [11].

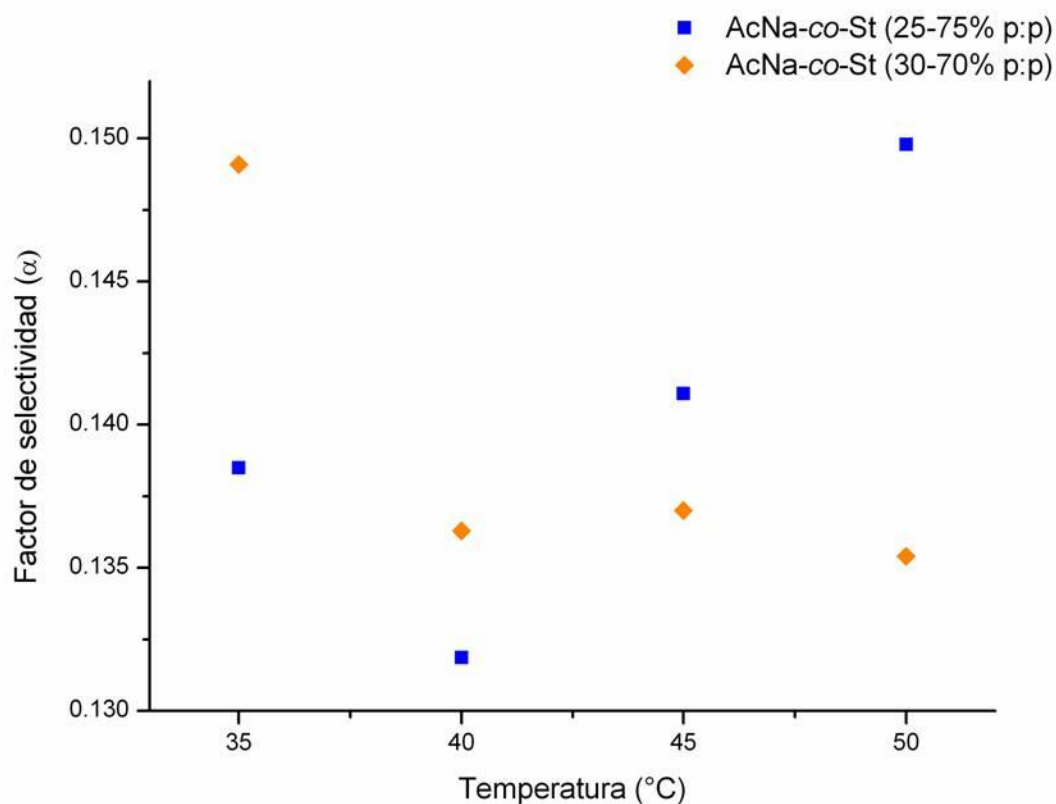


Figura 4.13. Selectividad de las membranas de AcNa-co-St.



#### 4.4.3 EFECTO DE LA CONCENTRACIÓN.

Dado los resultados que se obtuvieron utilizando una mezcla 80% etanol y 20% agua en volumen, se realizó una última prueba de PV con una mezcla de 96% EtOH y 4% H<sub>2</sub>O % v:v (punto azeotrópico), por 12 horas de trabajo continuo. Se eligió la temperatura que mostró el mayor rendimiento en flujo, la cual fue de 50°C.

Esto se realizó con la finalidad de confirmar si la selectividad de las membranas de copoliacrilatos, está sujeta a la concentración de la mezcla. Los resultados mostraron que el flujo incrementó a 13.2 lt/hr\*m<sup>2</sup>\*mm. Sin embargo, el factor de separación  $\alpha$  para esta prueba tuvo un resultado de 0.06, muy por debajo factor de separación alcanzado con la mezcla 80-20% EtOH/H<sub>2</sub>O a la misma temperatura.

## CAPÍTULO 5.

### Conclusiones.

En este trabajo de investigación se logró obtener membranas elaboradas a base de copolímeros hidrofílicos: Polietilen Glicol (PEG) y Acrilato de Sodio (AcNa); preparados por copolimerización al azar con poliamidas aromáticas y poliestireno, respectivamente. Mediante las técnicas de policondensación directa y emulsión de radicales libres, correspondiente a cada caso.

Asimismo, los materiales fueron caracterizados por FTIR, TGA, DSC, al igual que su comportamiento de absorción de agua, para finalmente analizar su uso como membrana para el proceso de pervaporación en la separación de la mezcla etanol/agua. De acuerdo a los resultados obtenidos, se puede concluir que:

1. Los análisis por FTIR confirman la presencia de los grupos funcionales de los que conforman a los copolímeros.
2. La caracterización térmica por TGA demostró buena estabilidad térmica en los copolímeros, ya que presentan pérdidas en peso, a partir de 300°C por parte de las copolieteramidas, y en caso de los copoliacrilatos, la pérdida inicia a 400°C.

3. El análisis por DSC demostró una Tg para cada material, lo que indica que no hay una separación de fases, al no existir una segregación de dos fases, constituyendo una única especie química, demostrando que el material es homogéneo es decir un copolímero al azar.
4. Las pruebas de absorción reflejaron un incremento en la absorción de agua en las copolieteramidas de hasta un 60% en la membrana de HFAISO-co-PEG y un 20% como máximo en las membranas de HFATERT-co-PEG, lo cual es atribuido a la alta afinidad del PEG al agua. Por otro lado el comportamiento de los copoliacrilatos mostró indicios de hidrofobicidad, que fue corroborado al realizar pruebas de absorción con agua y etanol, mostrando hasta un máximo de absorción de etanol de 6.46 y 4.1% de absorción de etanol a 50°C por parte de las membranas a base de AcNa al 25 y 30% p:p, respectivamente.
5. Las membranas de copolieteramidas no resultaron óptimas para la separación de etanol/agua, debido a su alta hidrofiliidad, ya que éstas pierden su integridad estructural al estar en contacto con la mezcla.
6. La pervaporación de etanol/agua mediante membranas de copoliacrilatos, no resultó adecuada para la deshidratación del etanol. Ya que existe un balance en el flujo de las compuestos, permitiendo el paso de agua así como de etanol, obteniendo membranas poco selectivas.

## PERSPECTIVAS.

### Trabajo a seguir.

Con base en esta investigación, es de interés realizar estudios que optimicen los resultados obtenidos, mediante diversos trabajos, como son:

- ⊙ Evaluar la permeabilidad de las membranas de copolieteramidas de ésta síntesis para la separación de mezclas compuestos orgánicos-agua, con el fin de observar una utilidad diferente a la deshidratación de etanol.
- ⊙ Realizar una modificación de la síntesis de las membranas de copolieteramidas, mediante el entrecruzamiento del PEG y las poliamidas aromáticas, o la disminución de la concentración del mismo PEG, con el propósito de generar una red polimérica con mayor estabilidad, y evitar que la matriz polimérica se hinche en exceso.
- ⊙ Sintetizar el material de AcNa-co-St (50:50% p/p), bajo las mismas condiciones en las cuales se trabajó para observar si éste material es capaz de separar en mayor concentración agua o etanol, y en base a ello obtener el material adecuado para la deshidratación del etanol.

# ANEXOS.

## Anexo A.

### COMPOSICIÓN DEL MATERIAL POLIMÉRICO.

Tabla 1-A. Composición de los copoliacrilatos.

HFAISO-co-PEG	mmol	Peso (mg)	% Masa
HFA	2	682.18	32.39
ISO	2.5	423.8	20.12
PEG	0.5	1000	47.48
<b>Total</b>		<b>2,105.98</b>	<b>99.99</b>

Tabla 2-A. Composición de las copolieteramidas.

HFATERT-co-PEG	mmol	Peso (mg)	% Masa
HFA	2	682.18	30.33
TERT	2.5	566.9	25.20
PEG	0.5	1000	44.46
<b>Total</b>		<b>2,249.08</b>	<b>99.99</b>

## Anexo B.

## FLUJOS DE PERMEABILIDAD.

Tabla 1-B. Análisis de flujo de la membrana de AcNa-co-St (25-75% p:p)

Membrana	Espesor (mm)	Tiempo (hr)	Flujo de permeado (ml)	Flujo $\left(\frac{lt}{hr \cdot m^2}\right)$	Flujo normalizado $\left(\frac{lt}{hr \cdot m^2 \cdot mm}\right)$
	0.05	8	2.4	0.24	4.8
AcNa-co-St	0.05	8	3.4	0.34	6.8
25:75% p/p	0.05	8	3.6	0.36	7.2
	0.05	8	4.2	0.42	8.4

Tabla 2-B. Análisis de flujo de la membrana de AcNa-co-St (30-70% p:p).

Membrana	Espesor (mm)	Tiempo (hr)	Flujo de permeado (ml)	Flujo $\left(\frac{lt}{hr \cdot m^2}\right)$	Flujo normalizado $\left(\frac{lt}{hr \cdot m^2 \cdot mm}\right)$
	0.04	8	0.93	0.093	2.325
AcNa-co-St	0.04	8	1.1	0.11	2.75
30:70% p/p	0.04	8	1.2	0.12	3
	0.04	8	1.5	0.15	3.75

## Anexo C.

### CURVA DE CALIBRACIÓN DE ETANOL POR DICROMATO DE POTASIO.

Para la realización de la curva de calibración por el método de dicromato de potasio, se realizó una mezcla de 20 g/lt, de etanol en agua. A partir de esta solución, se realizaron diez diluciones, en concentraciones que van de 2 a 20 g/lt de etanol en tubos de ensayo. Homogenizando las muestras con un vórtex a 150 rpm.

Después se le añade 2 ml de la solución patrón de dicromato de potasio a cada tubo de ensayo (homogenizando la muestra) y se deja reposar por 10 minutos. Finalmente, se agregan 5 ml de agua destilada para luego dar lectura a las muestras. Las lecturas de la absorbancia, se leyeron en un espectrofotómetro modelo DU® 650, marca Beckman Coulter™ a 585 nm. El procedimiento se realizó por triplicado, y los datos expuestos son un promedio de las lecturas hechas.

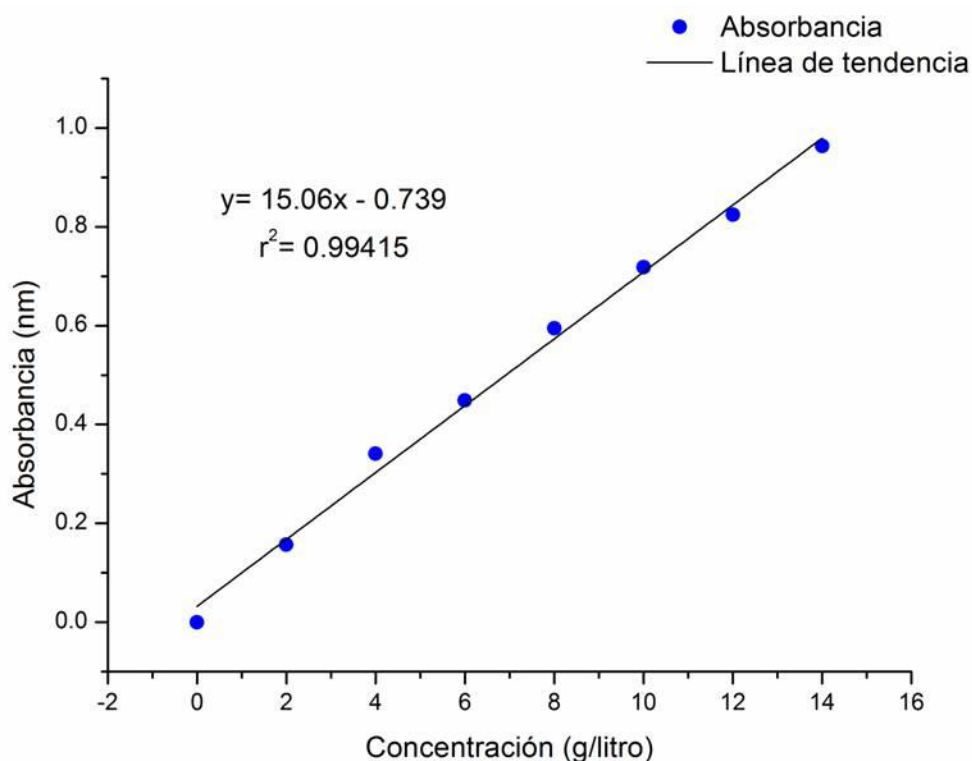


Figura 1-C. Curva de calibración para determinar etanol por dicromato de potasio.

**BIBLIOGRAFÍA.**

- [1] Navarro-Susino, C. El nuevo reto de las energías alternativas. *Revista Electrónica de Derecho Ambiental* (5), 1-19, 2001.
- [2] Cáceres-Farfán, M., Lappe, P., Larqué-Saavedra, A., Magdub-Méndez, A., & Barahona-Pérez, L. Ethanol production from henequen (*Agave fourcroydes* Lem.) juice and molasses by mixture of two yeasts. *Bioresource Technology* (99), 9036-9039, 2008
- [3] Black, C. Distillation modeling of ethanol recovery and dehydration processes for ethanol and gasohol. *Chemical Engineering Progress*, 76, 78-85, 1980.
- [4] Zaldivar, J., Nielsen, J., & Olson, L. Fuel ethanol production from lignocellulose: a challenge for metabolic engineering and process integration. *Applied Microbiology Biotechnology*, 56, 17-34, 2001
- [5] Montoya, M. I., Quintero, J., Julián-Sánchez, Ó., & Cardona, C. Evaluación económica del proceso de obtención de alcohol carburante a partir de caña de azúcar y maíz. *Universidad EAFIT*, 41 (139), 76-87, 2005.
- [6] Ligeró, E., & Ravagnani, T. Dehydration of ethanol with salt extractive distillation: a comparative analysis between processes with salt recovery. *Chemical Engineering and Processing*, 42 (7), 543-552, 2003.
- [7] Kaminski, W., Marszalek, J., & Ciolkowska, A. Renewable energy source-Dehydrated ethanol. *Chemical Engineering Journal*, 135, 95-102, 2008.
- [8] Roehr, M. *The biotechnology of ethanol. Classical and future applications*. Germany: Wiley-VCH, 2001.
- [9] Cerpa, M. *Producción del etanol anhidro como aditivo para la gasolina a partir de la caña de azúcar de la región del Río Huallaga*. Valladolid: Universidad de Valladolid, 2005.
- [10] Uyazán, A., Gil, I., Aguilar, J., & Caicedo, L. Deshidratación del etanol. *Ingeniería e Investigación*, 24 (3), 49-59, 2004.
- [11] Casado-Coterillo, C. *Comportamiento de membranas cerámicas de pervaporación en la deshidratación de disolventes orgánicos industriales*. Santander: Universidad de Cantabria. Tesis doctoral, 2005.
- [12] Horta-Zubieta, A. *Macromoléculas* (Vol. Tomo I). Madrid, España: Universidad Nacional de Educación a Distancia, 1991.
- [13] Van Krevelen, D. *Properties of polymers. Their correlation with chemical structure; their numerical estimation and prediction from additive group contributions* (Cuarta edición ed.). (K. Te Nijenhuis, Ed.), Slovenia: Editorial Elsevier, 2009.
- [14] Shu-Chin, F., Yi-Chieh, W., Keir-Rarn, L., Der-Jang, L., & Juin-Yih, L. Application of aromatic polyamide membranes for pervaporation and vapor permeation. *Desalination*, 148, 43-48, 2002.
- [15] Armelin, E. *Síntesis y caracterización de nuevas poliésteramidas: Estudio de sus propiedades*. Barcelona: Universidad Politécnica de Cataluña. Tesis doctoral, 2002.
- [16] Xiao, S. *Synthesis and modification of polymer membranes for pervaporation and gas separation*. Waterloo, Ontario, Canadá: University of Waterloo. Tesis doctoral, 2007.
- [17] Capuano, F., Mangiapia, G., Ortona, O., d'Errico, G., & Sartorio, R. Sodium chloride molar conductance in different poly(ethylene glycol)-water mixed solvents. *Journal Solution Chemistry* (36), 617-629, 2007.



- 
- [18] Dhamodaran, A., Sanga, Z., Seenimeera, M. K., & Jana, T. Emulsion copolymerization of styrene and sodium styrene sulfonated: kinetics, monomer reactivity ratios and copolymer properties. *Polymer International*, 58, 88-96, 2009.
- [19] Bajpai, A., & Shrivastava, M. Swelling kinetics a hydrogel of poly(ethylene glycol) and poly(acrylamide-co-styrene). *Journal of Applied Polymer Science*, 85 (7), 1419-1428, 2002.
- [20] Marandi, G. B., Hariri, S., & Mahdavinia, G. R. Effect of hydrophobic monomer on the synthesis and swelling behavior of a collagen-graf-poly[(acrylic acid)-co(sodium acrylate)] hydrogel. *Polymer International*, 58 (2), 227-235, 2009.
- [21] Ruckenstein, E., & Chen, H. Preparation of a water-permselective composite membrane by the concentrated emulsion method: Its swelling and permselectivity characteristics. *Journal of Applied Polymer Science*, 42 (9), 2429-2434, 1991.
- [22] Bøddeker, K. Pervaporation versus evaporation. En K. Bøddeker, *Liquid separations with membranes* (págs. 81-104). Berlín: Editorial Springer, 2008.
- [23] Baker, R. *Membrane technology and applications* (Segunda edición ed.). Inglaterra: John Wiley & Sons Ltd., 2004.
- [24] Hernández-Fernández, F. *Desarrollo de nuevos procesos biotecnológicos basados en el uso de líquidos iónicos, fluidos supercríticos y tecnologías de membrana*. Murcia: Universidad de Murcia. Tesis doctoral, 2008.
- [25] Brüscke, H. (2001). *Membrane technology in the chemical industry*. Wiley-VCH.
- [26] Peng, M., Vane, L., & Liu, S. Recent advances in VOCs removal from water by pervaporation. *Journal of Hazardous Materials*, 69-90, 2003.
- [27] Feng, X., & Huang, R. Liquid separation by membrane pervaporation: a review. *Industrial & Engineering Chemistry Research* (36), 1048-1066, 1997.
- [28] Shao, P. *Pervaporation dehydration membranes based on chemically modified poly(ether ether ketone)*. Waterloo: University of Waterloo. Tesis doctoral, 2003.
- [29] Mulder, M. *Basic principles of membrane technology*. Kluwer Academic Publishers, 1991
- [30] Yampolski, Y., Pinnau, I., & Freeman, B. (Edits.). *Materials science of membranes for gas and vapor separation*. Inglaterra: John Wiley & Sons, 2006.
- [31] Binning, R., Lee, R., Jennings, J., & Martin, E. Separation of liquid mixtures by permeation. *Industrial & Engineering Chemistry* (53), 45-50, 1961.
- [32] Heintz, A., & Stephan, W. A generalized solution-diffusion model of the pervaporation process through composite membranes. Part I. Prediction of mixture solubilities in the dense active layer using the UNIQUAC model. *Journal of Membrane Science*, 89, 143-151, 1994.
- [33] Huang, R. *Pervaporation membrane separation processes*. Amsterdam: Editorial Elsevier, 1990.
- [34] Bolto, B., Hoang, M., & Xie, Z. A review of membrane selection for the dehydration of aqueous ethanol by pervaporation. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 50, 227-235, 2011.
- [35] Chapman, P., Oliveira, T., Livingston, A., & Li, K. Membranes for the dehydration of solvents by pervaporation. *Journal of Membrane Science*, 318, 5-37, 2008.
- [36] Seki, H., & Masuda, T. Polymerization of [o-n-(perfluorohexyl)phenyl] acetylene and polymer properties. *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, 33, 1907-1912, 1995.
- [37] Rhim, J., Yoem, C., & Kim, S. Modification of poly(vinyl alcohol) membranes using sulfosuccinic acid and its application to pervaporation separation of water-alcohol mixtures. *Journal of Applied Polymer Science* (68), 1717-1723, 1998.
-

- [38] Yeom, C., & Lee, K. Characterization of permeation behaviors of ethanol-water mixtures through Sodium Alginate membrane with crosslinking gradient during pervaporation separation. *Journal of Applied Polymer Science*, 69, 1607-1619, 1998.
- [39] Nuño-Donlucas, S., Rhoton, A., Corona-Galván, S., Puig, J., & Kaler, E. Emulsion copolymerization of styrene and sodium acrylate. *Polymer Bulletin*, 30 (2), 207-214, 1993.
- [40] Hung, M., Chen, S., Liou, R., Hsu, C., & Lai, J. Pervaporation separation of water/ethanol mixture by a sodium sulfonate polysulfone membrane. *Journal of Applied Polymer Science*, 90, 3374-3383, 2003.
- [41] Wang, Y., Li, C., Huang, J., Lin, C., Lee, K., Liaw, D., y otros. Pervaporation of benzene/cyclohexane mixtures through aromatic polyamides membranes. *Journal of Membrane Science*, 185, 193-200, 2001.
- [42] Shude, X., Feng, X., & Huang, Y. 2,2-Bis[4-(3,4-dicarboxyphenoxy)phenyl]propane dianhydride (BPADA) based polyimide membranes for pervaporation dehydration of isopropanol: Characterization and comparison with 4,4'-(hexafluoroisopropylidene)diphthalic anhydride (6FDA) based polyimide membranes. *Journal of Applied Polymer Science*, 110, 283-296, 2007.
- [43] Yamazaki, N., Makoto, M., & Fujuki, H. Studies on reactions of the N-phosphonium salts or pyridines. XIV. Wholly aromatic polyamides by the direct polycondensation reaction by using phosphites in the presence of metals salts. *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition* (13), 1373-1380, 1975.
- [44] Wang, Y.-H., Lee, K.-R., Liaw, D.-J., & Lai, J.-Y. Permselectivities of aromatic polyamide membranes for aqueous alcohol mixtures in pervaporation. *Journal of Polymer Research*, 5, 31-36, 1998.
- [45] Seymour, R., & Carraher, C. *Introducción a la química de los polímeros*. España: Editorial Reverté, S.A., 2002
- [46] Van Herk, A. *Chemistry and technology of emulsion polymerisation* (Vol. 10). Wiley-Blackwell, 2005.
- [47] Raimond, S., & Carraher, C. *Introducción a la química de los polímeros*. (R. Areal-Guerra, Trad.) Barcelona, España: Editorial Reverté, S.A., 1995.
- [48] Laitinen, H., & Harris, W. *Análisis químico*. (E. Casassas Simó, M. Valcárcel, & M. Pérez, Trads.) España: Editorial Reverté, S.A., 1982.
- [49] Vela-Arévalo, V., Rodríguez, M., Hernández, M., & Valdez, V. Propuesta de un método económico para la cuantificación de alcohol etílico. 29 (1), 126, 2004.
- [50] Teng, M., Lee, K., Fan, S., Liaw, D., Huang, J., & Lai, J. Development of aromatic polyamide membranes for pervaporation and vapor permeation. *Journal of Membrane Science*, 164, 241-249, 2000.
- [51] Lee, K., Wang, Y., Teng, M., Liaw, D., & Lai, J. Preparation of aromatic polyamide membrane for alcohol dehydration by pervaporation. *European Polymer Journal*, 35, 861-866, 1999.
- [52] Calderón-Carpintero, V. *Síntesis, caracterización, propiedades y aplicaciones de nuevas poliamidas aromáticas con subestructuras benzoéter corona y benzopodandos en la cadena lateral*. Burgos, España: Universidad de Burgos. Tesis doctoral, 2007.
- [53] Carrera-Figueiras, C., & Aguilar-Vega, M. Gas permeability and selectivity of hexafluoroisopropylidene aromatic isophthalic copolyamides. *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, 43, 2625-2638, 2005.
- [54] Santiago-García, J. L. *Síntesis, caracterización y propiedades de transporte de*

- gases y copolieteramidas*. Mérida, México: Centro de Investigaciones Científicas de Yucatán. Tesis doctoral, 2010.
- [55] Carretero, P., Sandín, R., Molina, S., Martínez, A., de la Campa, J., Lozano, Á., y otros. Linear polyisophthalamides from the trifunctional monomer 5-hydroxyisophthalic acid. A convenient approach towards functionalized aromatic polymers. *European Polymer Journal*, 47, 1054-1064, 2011.
- [56] García-Pérez, J. M. *Nuevas poli(éter amida)s alifático aromáticas. Síntesis, caracterización y estudio de propiedades*. Madrid, España: Universidad Complutense de Madrid. Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros (CSIC). Tesis doctoral, 1995.
- [57] Carrera-Figueiras, C. *Propiedades de transporte y separación de gases en membranas obtenidas de copoliamidas aromáticas y la relación con su estructura*. Mérida, Yucatán, México: Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C. Tesis doctoral, 2005.
- [58] Vargas-Coronado, R. *Síntesis y caracterización de poliamidas aromáticas*. Mérida: Tesis de licenciatura. Universidad Autónoma de Yucatán, 1999.
- [59] Yueh-Hua, W., Kueir-Rarn, L., Der-Jang, L., & Juin-Yih, L. Permselectivities of aromatic polyamide membranes for aqueous alcohol mixtures in pervaporation. *Journal of Polymer Research*, 5 (1), 31-36, 1998.
- [60] Comini, E., Faglia, G., & Sberveglieri, G. (Edits.). *Solid state gas sensing*. Editorial Springer, 2008.
- [61] Ruckenstein, E., & Park, J. The separation of water-ethanol mixtures by pervaporation through hydrophilic-hydrophobic composites membranes. *Journal of Applied Polymer Science*, 40 (1-2), 213-220, 1990.
- [62] Lee, Y. M., Nam, S. Y., & Kim, J. H. Pervaporation of water-ethanol through poly(vinyl alcohol)/chitosan blend membrane. *Polymer Bulletin*, 29, 423-429, 1992.
- [63] Hoshi, M., Kobayashi, M., Saitoh, T., & Nakagawa, T. Separation of organic solvent from dilute aqueous solutions and from organic solvent mixtures through crosslinked acrylate copolymer membranes by pervaporation. *Journal of Applied Polymer Science*, 69, 1483-1494, 1998.
- [64] Wu, K., Xu, Z-I., & Wei, Y-M. Sodium alginate-polyvinyl alcohol/polysulfone (SA-PVA/PSF) hollow fiber composite pervaporation membrane for dehydration of ethanol-water solution. *Journal of Shanghai University*, 12 (2), 163-170, 2008.
- [65] Klamklang, S., Soontarapa, K., & Damronglerd, S. Preparation and characterization of hydrophilic pervaporation membranes from natural rubber latex based polymer. *Science Asia* (28), 135-143, 2002.
- [66] Huang, R. Y., & Shieh, J. J. Crosslinked blended poly(vinyl alcohol)/N-methylol nylon-6 membranes for the pervaporation separation of ethanol-water mixtures. *Journal of Applied Polymer Science*, 70, 317-327, 1998.
- [67] Kurkuri, M., & Aminabhavi, T. Polyacrylonitrile-g-poly(vinyl alcohol) membranes for the pervaporation separation of dimethyl formamide and water mixtures. *Journal of Applied Polymer Science*, 91, 4091-4097, 2004.
- [68] Nuño-Don Lucas, S., Díaz-Nájera, L., González-Núñez, R., Martínez-Rico, M., & Puig, J. Ionomer synthesis by emulsion polymerization of styrene and sodium acrylate. *Journal of Applied Polymer Science*, 66, 879-889, 1997.
- [69] Wang, W., Kang, Y., & Wang, A. Synthesis, characterization and swelling properties of guar gum-g-poly(sodium acrylate-co-styrene)/muscovite superabsorbent composites. *Science and Technology of Advanced Materials*, 11, 10, 2010.
- [70] Du Prez, F., Goethals, E., Schué, R., Qariouh, H., & Schué, F. Segmented network

- structures for the separation of water/etanol mixtures by pervaporation. *Polymer International*, 46, 117-125, 1998.
- [71] Bolto, B., Tran, T., Hoang, M., & Xie, Z. Crosslinked poly(vinyl alcohol) membranes. *Progress in Polymers Science*, 34, 969-981, 2009.
- [72] Li, C. L., Wang, Y. C., Kao, S. T., Fan, S. C., Lee, K. R., & Lai, J. Y. Selective separation of water from aqueous alcohol mixtures through functionalized syndiotactic poly(styrene-co-4-methylstyrene) membranes by pervaporation. *Journal of Applied Polymer Science*, 86, 2247-2254, 2002.
- [73] Zhang, H., Ni, H. G., Wang, X. P., Wang, X. B., & Zhang, W. Effect of chemical groups of polystyrene membranes surface on its pervaporation. *Journal of Membrane Science*, 281 (1-2), 626-635, 2006.
- [74] Okuno, H., Morimoto, K., & Uragami, T. Permselectivities of poly(vinyl chloride) membrane for binary alcohol mixtures in pervaporation. *Polymer Bulletin*, 28, 683-687, 1992.
- [75] Chern, C.-S. *Principles and applications of emulsion polymerization*. John Wiley and Sons, 2008.
- [76] Gutiérrez-Jáber, L. R. *Elaboración de una membrana polimérica para empaques de frutas que sea selectiva al CO<sub>2</sub> y al O<sub>2</sub>*. Mérida, Instituto Tecnológico de Mérida: Tesis de licenciatura, 2002.
- [77] Skoog, D., Holler, F. J., & Crouch, S. R. *Principios de análisis instrumental* (Sexta Edición ed.). (S. Cervantes-González, Ed., & M. Anzures, Trad.) México: Cengage Learning Editores, 2008.
- [78] León, R., & Ramírez, M. Síntesis, caracterización y aplicación del PS entrecruzado a partir de residuos de PS. *Revista Iberoamericana de Polímeros*, 8 (2), 112-137, 2007.
- [79] Eisenberg, A., & Joon-Seop, K. *Introduction to ionomers*. Michigan: Wiley Interscience Publication, 1998.
- [80] Pineda, P., Prieto, N., Gómez, C., Rosales-Rivera, A., & Quintaro, D. Estudio de la transición vítrea en el poliestireno por DSC y MDSC. *Revista Colombiana de Física*, 38 (3), 1142-1145, 2006.
- [81] Ronova, I. Structural aspects in polymers: interconnections between conformational parameters of the polymers with their physical properties. *Structural Chemistry*, 21 (3), 541-553, 2010.
- [82] Wallace-Billmeyer, F. *Ciencia de los polímeros*. Barcelona: Editorial Reverté, 1975.
- [83] Brown, T., LeMay, E., Bursten, B., & Burdge, J. *Química: la ciencia central* (Novena edición ed.). (G. Trujano-Mendoza, Ed.) México: Editorial Pearson Educación, 2004.
- [84] López-Dehesa, C., González-Marcos, J., & González-Velasco, J. Pervaporation of 50 wt% ethanol-water mixtures with poly(1-trimethylsilyl-1-propyne) membranes at high temperatures. *Journal of Applied Polymer Science*, 103, 2843-2848, 2007.
- [85] Sánchez, F. *Pervaporación de mezclas de agua y alcohol con membranas polímero/materiales inorgánicos nanoporosos*. Zaragoza: Universidad de Zaragoza. Tesis de licenciatura, 2011.
- [86] Viana G. Reporte interno de estancia de verano científico. Unidad de Materiales. Centro de Investigación Científica de Yucatán.