



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE MEMBRANAS
RETICULADAS DE POLI(ALCOHOL VINÍLICO) (PVA) CON
PROPIEDADES ÚTILES PARA EMPLEARSE EN PROCESOS DE
SEPARACIÓN DEL SISTEMA ALCOHOL-AGUA POR
PERVAPORACIÓN

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
INGENIERA QUÍMICA

PRESENTA

ALEJANDRA MARIEL REYES SALAZAR



MÉXICO, D.F.

2015



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

Jurado asignado

PRESIDENTE: Dr. Joaquín Palacios Alquisira
VOCAL: M. en C. Marco Antonio Uresti Maldonado
SECRETARIO: Dr. Néstor Noé López Castillo
1ER. SUPLENTE: Dr. Eduardo Vivaldo Lima
2° SUPLENTE: Dr. Jesús Torres Merino

Sitio donde se desarrolló el tema:

Laboratorio de Fisicoquímica Macromolecular. Facultad de Química. Universidad Nacional Autónoma de México.

Laboratorio de Ingeniería Química. Facultad de Química. Universidad Nacional Autónoma de México.

ASESOR DEL TEMA:

SUPERVISOR TÉCNICO:

DR. JOAQUÍN PALACIOS ALQUISIRA

DR. JESÚS TORRES MERINO

SUSTENTANTE:

ALEJANDRA MARIEL REYES SALAZAR

Índice general

Índice de figuras	iv
Índice de tablas	v
1. Introducción	1
1.1. Justificación	1
1.2. Objetivo del estudio	3
1.2.1. Objetivo general	3
1.2.2. Objetivos específicos	3
1.3. Hipótesis	3
1.4. Resumen	4
2. Revisión documental	5
2.1. Poli(alcohol vinílico)	5
2.2. Procesos de separación por medio de membrana	10
2.3. Pervaporación	12
2.3.1. Aplicaciones de la pervaporación en la industria	14
2.4. Membranas utilizadas en pervaporación para procesos de separación de sistemas etanol-agua	15
2.4.1. Membranas poliméricas	15
2.4.2. Membranas comerciales para deshidratación de alcoholes	19

3. Desarrollo Experimental	21
3.1. Materiales	21
3.2. Metodología	23
3.2.1. Preparación de membranas	23
3.2.2. Modificación de membranas	24
3.2.3. Caracterización	29
4. Resultados y análisis	32
4.1. Apariencia	32
4.2. Análisis infrarrojo FTIR	33
4.3. Análisis térmico	36
4.3.1. Discusión: Calorimetría diferencial de barrido DSC	37
4.3.2. Discusión: Termogravimetría TGA	38
4.4. Microscopía electrónica de barrido SEM	40
5. Conclusiones	44
5.1. Aportación a futuros estudios	45
Apéndices	46
A. Pruebas de determinación de grado de reticulación	47
B. Espectros FTIR	49
C. Termogramas	53
C.1. Termogravimetría TGA	53
C.2. Calorimetría diferencial de barrido DSC	57
D. Propiedades toxicológicas	60
D.1. Poli(alcohol vinílico)	60
D.2. Agentes reticulantes	61

D.2.1. Ácidos dicarboxílicos	61
D.2.2. Glutaraldehído	62
D.3. Catalizadores	63
D.4. Disolventes	64
Referencias	65
Hojas de Datos de Seguridad	70

Índice de figuras

2-1. Efectos de la masa molecular y del porcentaje de hidrólisis sobre las propiedades del PVA.	7
2-2. Diagrama esquemático de una unidad de pervaporación.	13
2-3. Diagrama esquemático de una unidad de destilación azeotrópica.	13
2-4. Diagrama esquemático de una unidad de destilación híbrida.	14
3-1. Reacción de reticulación de PVA por esterificación de Fischer	26
3-2. Reacción de reticulación de PVA por formación de acetales	27
4-1. Espectro FTIR de la membrana de PVA sin modificar.	33
4-2. Espectros FTIR de la membrana virgen y de la membrana modificada con glutaraldehído.	34
4-3. Espectros FTIR de la membrana virgen y de las membranas modificadas con ácidos dicarboxílicos.	35
4-4. Comparación de T_g en las membranas modificadas y sin modificar.	38
4-5. Comparación del C_p en las membranas sin modificar y modificadas.	39
4-6. Comparación de las pérdidas de masa en las membranas modificadas y sin modificar.	40
B-1. Espectro FTIR de la membrana de PVA virgen (PVA0)	49
B-2. Espectro FTIR de la membrana modificada con ácido malónico (M-4-1)	50
B-3. Espectro FTIR de la membrana modificada con glutaraldehído (Glu-2-1)	50

B-4. Espectro FTIR de la membrana modificada con ácido subérico (Su-2-2)	51
B-5. Espectro FTIR de la membrana modificada con ácido sebácico (Se-3-1)	51
B-6. Espectro FTIR de la membrana modificada con ácido disalicílico (Disal-01)	52
C-1. Gráfica TGA de la membrana de PVA virgen (PVA0)	53
C-2. Gráfica TGA de la membrana modificada con ácido malónico (M-4-1)	54
C-3. Gráfica TGA de la membrana modificada con glutaraldehído (Glu-2-1)	54
C-4. Gráfica TGA de la membrana modificada con ácido subérico (Su-2-2)	55
C-5. Gráfica TGA de la membrana modificada con ácido sebácico (Se-3-1)	55
C-6. Gráfica TGA de la membrana modificada con ácido disalicílico (Disal-01)	56
C-7. Gráfica DSC de la membrana de PVA virgen (PVA0)	57
C-8. Gráfica DSC de la membrana modificada con ácido malónico (M-4-1)	57
C-9. Gráfica DSC de la membrana modificada con glutaraldehído (Glu-2-1)	58
C-10. Gráfica DSC de la membrana modificada con ácido subérico (Su-2-2)	58
C-11. Gráfica DSC de la membrana modificada con ácido sebácico (Se-3-1)	59
C-12. Gráfica DSC de la membrana modificada con ácido disalicílico (Disal-01)	59

Índice de tablas

2-1. Propiedades físicas del poli(alcohol vinílico)	7
2-2. Procesos de separación de membrana	11
2-3. Membranas comerciales de pervaporación para deshidratación de alcoholes	20
3-1. Propiedades del poli(alcohol vinílico) utilizado	22
3-2. Agentes reticulantes utilizados en la modificación de membranas	22
3-3. Disolventes utilizados en la modificación de membranas	22
3-4. Catalizadores utilizados en la modificación de membranas	23
3-5. Concentraciones utilizadas de los agentes reticulantes.	29
4-1. Apariencia física de las membranas.	32
4-2. Resumen de los análisis FTIR realizados.	33
4-3. Resumen de resultados de los análisis térmicos realizados.	36
4-4. Calor específico en las membranas de PVA sin modificar y modificadas .	37
4-5. Resumen de micrografías obtenidas por SEM	41
D-1. Propiedades toxicológicas del poli(alcohol vinílico).	60
D-2. Propiedades toxicológicas de los ácidos malónico, subérico y sebácico . .	61
D-3. Propiedades toxicológicas del ácido disalicílico.	62
D-4. Propiedades toxicológicas del glutaraldehído.	62
D-5. Propiedades toxicológicas de los catalizadores.	63
D-6. Propiedades toxicológicas de los disolventes.	64

1

Introducción

Nihil est in intellectu quod prius non fuerit in sensu.
— *De veritate*. TOMÁS DE AQUINO.

1.1. Justificación

Hoy en día, las industrias han tenido que revisar sus métodos de producción para mantenerse competitivos en el mercado. La creciente consciencia de la necesidad de prevenir la contaminación ha requerido que tanto los productores como los usuarios de productos químicos den una revisión profunda a las operaciones de sus plantas. Los procesos industriales que cumplen con los requisitos de costos, desempeño, y que tienen un mínimo impacto ambiental son los procesos más buscados por las plantas de productos químicos.

Los azeótropos son mezclas líquidas que ebullen a temperatura constante y que se comportan como si estuviesen formadas por un solo componente, dificultando así la separación completa.

Los sistemas alcohol-agua presentan azeótropos en cierta concentración. Por ejemplo, el etanol y el agua presentan un azeótropo cuando se tiene 4% en masa de agua; asimismo, el isopropanol (IPA) y el agua presentan un azeótropo al 12% en masa de agua. La destilación azeotrópica – la forma tradicional de deshidratar completamente los alcoholes – consiste en adicionar un agente de arrastre a la mezcla alcohol-agua antes de la destilación y posteriormente, eliminarlo utilizando una etapa

de separación adicional. Sin embargo, el uso de agentes de arrastre añade una impureza al alcohol que puede ya no ser removida completamente, haciendo al producto (alcohol) no adecuado para ciertos procesos que requieren una pureza extremadamente alta, como lo son los procesos de la industria farmacéutica. Además, es una técnica muy costosa por añadir una etapa de separación adicional.

La pervaporación es un proceso de separación que involucra el uso de membranas, en las cuales ocurre un cambio de fase. Las membranas utilizadas están compuestas de dos capas; la primera capa es un soporte de un polímero poroso que tiene propiedades de separación específicas. La segunda capa, que es la capa activa o 'permselectiva', está diseñada para absorber preferentemente las especies químicas de interés.

La pervaporación ofrece una solución flexible y eficiente debido a que se rompe el azeótropo sin la necesidad de utilizar un agente de arrastre. Para una separación alcohol-agua, la membrana deshidratadora debe estar hecha de polímeros selectivos que dejen pasar de manera preferente las moléculas de uno de los componentes de la mezcla.

Por esto, la pervaporación se ha postulado como un método alternativo de la deshidratación de alcoholes que no requiere que los componentes de la mezcla alcancen el equilibrio químico, y puede romper el azeótropo sin la necesidad de componentes adicionales.

Las membranas de poli(alcohol vinílico) (PVA) muestran una alta resistencia a la abrasión, elongación, tensión de rotura, y mucha flexibilidad. Es un polímero hidrofílico con excelentes propiedades perm-selectivas al agua, y es utilizado en un gran número de membranas comerciales.

Sin embargo, por su naturaleza hidrofílica, el PVA debe modificarse para minimizar el hinchamiento por agua, en caso de utilizarse en aplicaciones de deshidratación. Existen diversos métodos para mejorar la integridad mecánica del PVA y evitar el hinchamiento de la membrana, tales como congelamiento, tratamiento térmico, radiación y reticulación química.

Sin realizar una modificación al PVA, el polímero sigue siendo soluble en agua y por

tanto, absorbe agua muy rápido y se hincha con facilidad. El hinchamiento de la membrana es un fenómeno indeseable porque disminuye la efectividad de la separación etanol-agua. Las membranas de PVA que están reticuladas pueden formar huecos pequeños por los cuales las moléculas de agua pueden difundirse.

1.2. Objetivo del estudio

1.2.1. Objetivo general

- Preparar membranas de poli(alcohol vinílico) (PVA) modificadas en su superficie por medio de agentes reticulantes. Estas membranas tendrán propiedades térmicas útiles para ser empleadas en un sistema de pervaporación para separar sistemas alcohol-agua.

1.2.2. Objetivos específicos

- Probar glutaraldehído como agente reticulante del poli(alcohol vinílico).
- Probar diferentes ácidos dicarboxílicos – ácido disalicílico, malónico, subérico y sebácico – como agentes reticulantes del poli(alcohol vinílico).
- Caracterizar las membranas obtenidas por las técnicas de espectroscopía de infrarrojo FTIR, termogravimetría TGA, calorimetría diferencial de barrido DSC y microscopía electrónica de barrido SEM.

1.3. Hipótesis

Las membranas de poli(alcohol vinílico) reticuladas químicamente tendrán mejores propiedades térmicas, como pueden ser, mayor estabilidad, pérdidas de masa menores y un calor específico más alto.

1.4. Resumen

Se prepararon membranas de poli(alcohol vinílico) (PVA) por el método de vaciado o casting. Se reticularon las cadenas del poli(alcohol vinílico), sumergiendo las membranas frescas en una disolución a una concentración variable y determinada del agente reticulante por 50 h a una temperatura constante. Se utilizaron diferentes agentes reticulantes: glutaraldehído, y ácidos dicarboxílicos tales como ácido malónico, ácido subérico y ácido sebácico; se probaron dos concentraciones diferentes para evaluar el efecto de la composición en la reacción de reticulación del polímero. Se caracterizaron las membranas utilizando las técnicas de espectroscopía FTIR, calorimetría diferencial de barrido DSC, termogravimetría TGA y microscopía electrónica de barrido SEM. Con base en la información obtenida por medio de las técnicas de análisis, se determinó la microestructura de las membranas y el efecto del agente reticulante sobre las propiedades térmicas.

2

Revisión documental

*-A cambio de tu ayuda, te ofrezco algo invaluable.
-¿Mi libertad?
-[...] Te ofrezco el conocimiento. Todo lo que he aprendido.
— Le Comte de Monte-Cristo ALEXANDRE DUMAS.*

2.1. Poli(alcohol vinílico)

El poli(alcohol vinílico) (PVA) es el polímero sintético y soluble en agua con mayor volumen de producción en el mundo. Es un polvo granulado translúcido, o color blanco marfil; inodoro e insípido. (Marten, 2002)

Fue preparado por primera vez por Haehnel y Herrmann en 1924, quienes, hidrolizaron el poli(acetato de vinilo) en una disolución transparente de etanol e hidróxido de potasio; obteniendo una disolución de poli(alcohol vinílico) de color marfil. (Haehnel y Herrmann, 1924)

Es producido comercialmente por la hidrólisis del poli(acetato de vinilo), debido a que su monómero, el alcohol vinílico, no puede ser obtenido en cantidades y purezas que hagan viable su polimerización. Los grupos acetato son hidrolizados por el intercambio de ésteres con el metanol en presencia de metóxido de sodio anhidro o de hidróxido de sodio acuoso. (Saxena, 2004)

La excelente resistencia química y las propiedades físicas de las resinas de PVA lo hacen tener un amplio uso en la industria. El polímero es un excelente adhesivo y posee

resistencia a disolventes, aceites y gases. Las membranas de poli(alcohol vinílico) exhiben una gran tensión de ruptura, resistencia a la abrasión y propiedades de barrera al oxígeno en las que bajo condiciones anhidras son superiores a la mayoría de los polímeros. La baja tensión superficial del PVA provee propiedades de emulsificación y de protección de coloides excelentes.

Los principales usos del PVA son en el apresto textil, adhesivos, coloides protectores para polimerización en emulsión, fibras, producción del poli(vinil butiral) y apresto de papel. También se utiliza en la producción de aditivos para concreto y cementos para la construcción de edificios, y para la preparación de membranas solubles en agua para bolsas, pesticidas, herbicidas y fertilizantes. Además, se usa como emulsificantes para cosméticos, capas protectoras temporales de membranas, agente protector de suelos para controlar la erosión y como placas para impresoras fotográficas.

Propiedades físicas

Las propiedades físicas del PVA están muy relacionadas con el método de preparación empleado. Las propiedades finales del polímero son afectadas por las condiciones de la polimerización del poli(acetato de vinilo), las condiciones de hidrólisis, el secado y el proceso de molienda.

Los efectos del porcentaje de hidrólisis y de la masa molecular sobre las propiedades del PVA se ilustran en la figura 2-1. Las variaciones en las propiedades respecto a la masa molecular son a porcentaje de hidrólisis constante, y el efecto del porcentaje de hidrólisis es a masa molecular constante.

Propiedad	Valores	Observaciones
Tensión de ruptura, MPa (98 - 99 % de hidrólisis)	67 - 110	Incrementa al aumentar su grado de cristalinidad y su masa molecular. Decrece al incrementar su humedad.
Tensión de ruptura, MPa (87 - 88 % de hidrólisis)	24 - 79	Incrementa al aumentar su masa molecular. Decrece al incrementar su humedad.
Elongación, %	0 - 300	Incrementa al aumentar su humedad
Coefficiente de expansión térmica, °C	$(7 - 12) \times 10^{-8}$	
Calor específico, J/(g·K)	1.67	
Conductividad térmica, W/(m·K)	0.2	
Temperatura de transición vítrea, K	358 331	98 - 99 % de hidrólisis 87 - 89 % de hidrólisis
Punto de fusión, K	503 453	98 - 99 % de hidrólisis 87 - 89 % de hidrólisis
Resistividad eléctrica, $\Omega \cdot \text{cm}$	$(3.7 - 3.8) \times 10^7$	
Grado de cristalinidad	0 - 0.54	Incrementa con tratamiento térmico y con el grado de hidrólisis
Índice de refracción n_D (20 °C)	1.55	
Flamabilidad	Se quema similar al papel	
Estabilidad de almacenamiento (sólido)	Indefinido si se protege de la humedad	
Estabilidad a la luz solar	Excelente	

Tabla continúa en la siguiente página

Propiedad	Valores	Observaciones
Estabilidad térmica	Se decolora gradualmente a T mayores a 100 °C. Se oscurece rápidamente a T mayores a 150 °C. Se descompone a T superiores a 200 °C	

Reticulación del poli(alcohol vinílico)

El poli(alcohol vinílico) puede reticularse utilizando compuestos multifuncionales que reaccionen con sus grupos hidroxilo. Este tipo de reacciones son de gran importancia industrial debido a que mejoran la resistencia del PVA. Los agentes reticulantes más utilizados son el glioxal, glutaraldehído, urea-formaldehído, melamina-formaldehído, ácido bórico e isocianatos. La mayoría de las reacciones de reticulación son catalizadas por un ácido o por una base.

Aún cuando se hace insoluble al agua por la reticulación, el poli(alcohol vinílico) se hincha con el agua. Insensibilidad completa hacia el agua no puede ser lograda.

Descomposición térmica

La descomposición térmica del PVA en ausencia de oxígeno ocurre en dos etapas. La primera etapa comienza a partir de 100 °C y es principalmente deshidratación, acompañada por la formación de productos volátiles. Los residuos son predominantemente carbón e hidrocarburos.

Biodegradación

El poli(alcohol vinílico) es uno de los pocos polímeros sintéticos realmente biodegradables, siendo sus productos de degradación agua y dióxido de carbono.

Al menos 55 especies de microorganismos pueden degradar o tomar un rol activo en la degradación del PVA. Bacterias, levaduras, mohos y hongos pueden degradar el PVA. Los microorganismos que degradan el PVA existen en la mayoría de los medios incluyendo lodos activados, digestores anaerobios, sistemas sépticos, compostas, sistemas acuáticos, tierra y basureros

2.2. Procesos de separación por medio de membrana

Una membrana puede ser definida como una barrera semi-permeable (activa o pasiva) que, con una cierta fuerza motriz, permite el paso selectivo de una o más especies (moléculas, partículas, o gases) de una mezcla o disoluciones líquidas y/o gaseosas. La corriente que pasa a través de la membrana se le llama permeato, mientras que la corriente rechazada por la membrana se le llama retentato. Los parámetros claves de operación de una membrana son el flux, asociado con la transferencia de masa a través de la membrana y la selectividad que es la habilidad para separar una o más especies de la mezcla. Como regla general, las membranas con mayor flux usualmente muestran una selectividad baja, y viceversa.

La fuerza motriz que permite a la membrana la separación de una especie en particular puede ser: gradiente de presión (ΔP), gradiente de presión parcial (Δp), gradiente de concentración (ΔC), gradiente de temperatura (ΔT), gradiente de potencial eléctrico (ΔE), entre otras. Dependiendo de la fuerza motriz y de la dimensión física de las especies separadas, los procesos de separación de membrana pueden ser clasificados como: ósmosis inversa (OI), ultrafiltración (UF), nanofiltración (NF), microfiltración (MF), electrodiálisis (ED), separación de gases, pervaporación (PV), y permeación gaseosa.

Desde 1970, el mercado de membranas ha sido dominado por membranas poliméricas donde sus aplicaciones han variado desde la desalinización de agua de mar y agua salobre, separación de mezclas azeotrópicas o con puntos de ebullición muy cercanos, separación de gases, hasta el procesamiento de alimentos y bebidas, así como, la hemodiálisis.

A continuación se presenta la tabla 2-1 con los procesos de separación de membrana, con sus principales características y aplicaciones.

Tabla 2-2: Procesos de separación de membrana (Baker, 2012)

Proceso	Fuerza motriz	Tamaño separado	Aplicación principal
Microfiltración (MF)	ΔP (10 - 500 kPa)	0.1 - 10 μm	Esterilización de líquidos.
Nanofiltración (NF)	ΔP (0.1 - 1 MPa)	5 - 10 nm	Separación de sales y microsolutos de disoluciones.
Ultrafiltración (NF)	ΔP (0.1 - 1 MPa)	1 -5 nm	Separación de disoluciones macromoleculares.
Ósmosis inversa	ΔP (2 - 10 MPa)	< 5 nm	Separación de sales del agua de mar.
Diálisis	ΔC	< 5 nm	Separación de sales y microsolutos de disoluciones.
Electrodiálisis (ED)	ΔE	< 5 nm	Desalinización de disoluciones iónicas.
Separación de gases	Diferencia de presión parcial Δp	< 1 nm	Separación de gases orgánicos/inorgánicos.
Pervaporación	Diferencia de presión parcial Δp	< 1 nm	Separación de mezclas azeotrópicas.
Permeado de vapor	Diferencia de presión parcial Δp	< 1 nm	Separación de mezclas azeotrópicas.

2.3. Pervaporación

El término ‘pervaporación’ es una contracción de las palabras *permeado* y *evaporación*, las dos etapas más importantes involucradas en esta operación.

La pervaporación es una operación que emplea una membrana para separaciones de líquidos. Usualmente se utiliza una membrana polimérica o inorgánica como barrera selectiva. En la pervaporación, la mezcla líquida de alimentación llega a la superficie de la membrana y un componente puede pasar preferentemente a través de ella. Esto es debido a que un componente tiene gran afinidad con la membrana y/o por la difusividad rápida en la membrana. Como consecuencia, tanto la especie permeada como la especie menos permeable en la mezcla de alimentación, pueden ser concentradas.

La barrera selectiva debe ser una película de un polímero sintético soportado en un material cerámico microporoso y/o una capa de polímero con un alto grado de reticulación que evita el hinchamiento excesivo de la membrana. Durante la pervaporación ocurre un cambio de fase líquida a fase vapor. Los procesos que involucran cambios de fase son generalmente de muy alto consumo energético.

La pervaporación supera el reto del cambio de fase por dos razones: (1) La pervaporación trata únicamente a los componentes con menor concentración (usualmente con menos del 10 % $_{m/m}$) de la mezcla de alimentación, y (2) utiliza las membranas más selectivas. La primera característica reduce efectivamente el consumo de energía en el proceso. La segunda característica generalmente permite la tecnología de separación de líquidos más eficiente.

Además, la pervaporación muestra ventajas incomparables en la separación de mezclas azeotrópicas o de mezclas cuyos componentes tienen puntos de ebullición muy cercanos debido a sus condiciones de operación; no realiza emisiones al ambiente y no involucra especies adicionales a la corriente de alimentación. En la figura 2-2 se esquematiza un diagrama de una unidad de pervaporación.

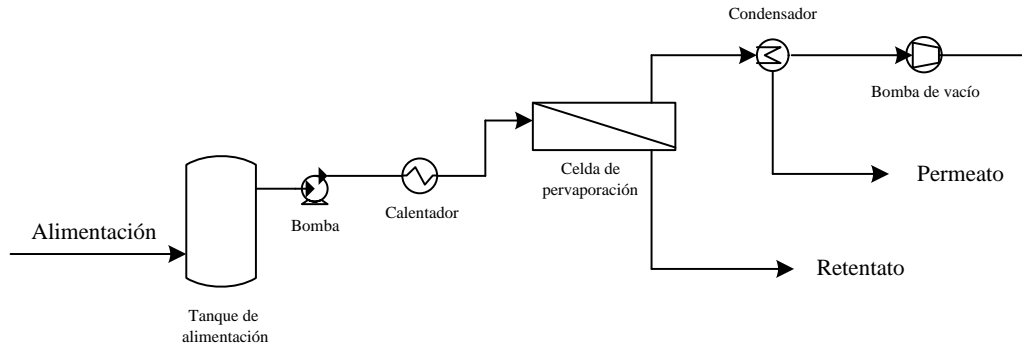


Figura 2-2: Diagrama esquemático de una unidad de pervaporación (Kaushik, 2008).

Este proceso es raramente utilizado como único proceso de separación debido a que compete con procesos más confiables y con más desarrollo tecnológico como la destilación, extracción líquido-líquido, adsorción y stripping . Sin embargo, los procesos híbridos, combinando la pervaporación con alguno de estos procesos o con un reactor químico se están haciendo más comunes en la industria. Añadiendo la pervaporación a los procesos tradicionales permite que el desempeño sea superior y que el proceso se optimice. La figura muestra un diagrama de una unidad de destilación azeotrópica tradicional, y la figura 2-4 muestra un diagrama de una unidad de destilación híbrida.

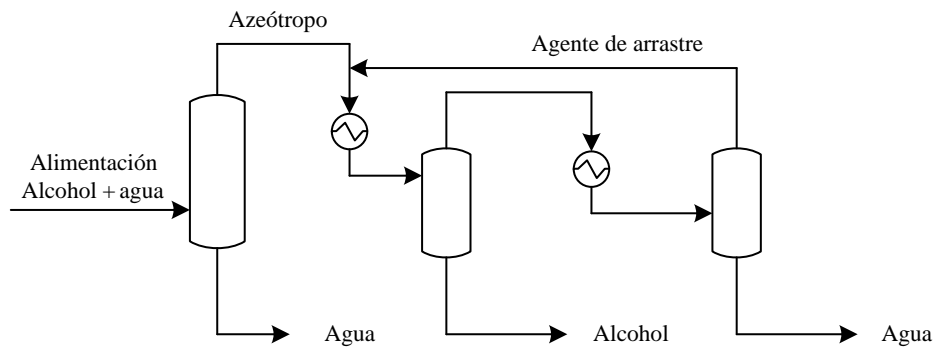


Figura 2-3: Diagrama esquemático de una unidad de destilación azeotrópica.

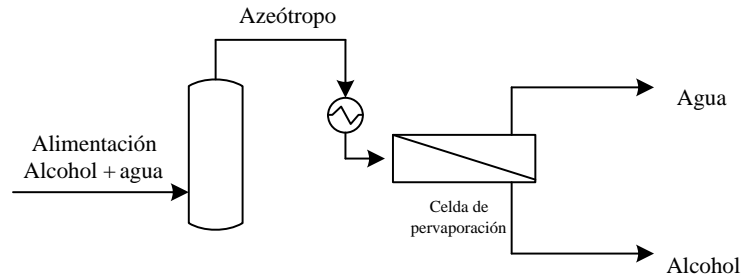


Figura 2-4: Diagrama esquemático de una unidad de destilación híbrida.

2.3.1. Aplicaciones de la pervaporación en la industria

A la fecha, la pervaporación ha encontrado aplicaciones viables en las siguientes tres áreas:

1. Deshidratación de disolventes orgánicos, tales como alcoholes, éteres, ésteres y ácidos carboxílicos
2. Eliminación de compuestos orgánicos diluidos en sistemas acuosos . Por ejemplo, la eliminación de compuestos orgánicos volátiles, recuperación del aroma y recuperación de biocombustibles de caldos de fermentación.
3. Separación de mezclas orgánicas-orgánicas (i.e. metil ter-butil éter/metanol, dimetil carbonato (DMC)/metanol)

De todas estas aplicaciones, la deshidratación de disolventes orgánicos es la técnica más desarrollada.

2.4. Membranas utilizadas en pervaporación para procesos de separación de sistemas etanol-agua

Actualmente se han realizado una gran cantidad de estudios en la deshidratación de alcoholes , siendo el sistema más estudiado, el sistema etanol-agua.

Pueden clasificarse las membranas en tres grandes rubros, de acuerdo al material con el que están preparadas:

- Membranas poliméricas: Son membranas preparadas por cadenas orgánicas poliméricas reticuladas y, por tanto, forman pequeños huecos por donde la molécula puede difundirse.
- Membranas inorgánicas: En los últimos años estas membranas se han convertido en el objetivo de estudio de muchas investigaciones. Pueden estar fabricadas de cerámica o de zeolitas.
- Membranas compuestas: Este tercer rubro puede definirse como la conjunción de membranas preparadas por cadenas orgánicas poliméricas pero que tienen partículas inorgánicas dispersas en su estructura polimérica. También se les llama membranas de matriz mezclada.

2.4.1. Membranas poliméricas

Las membranas poliméricas son ampliamente utilizadas hoy en día en la deshidratación de disolventes. El material y la estructura de la membrana, así como su soporte determinan su desempeño. Estas membranas tienen difusión y sorción altamente selectiva, que dependen de la estructura inter e intramolecular. Frecuentemente se preparan con polímeros de cadena rígida que son capaces de tener interacciones ion-dipolo o formar puentes de hidrógeno con agua. Las membranas de

polímeros hidrofílicos actúan como tamices moleculares que sorben preferentemente al agua que a otras moléculas en la corriente de proceso (Chapman *et al.*, 2008)

Actualmente, se ha progresado desde estudios iniciales con polímeros homogéneos modificando sus propiedades de diversas formas para incrementar el desempeño en la separación. Al incrementar el grado de reticulación o incrementando/disminuyendo la hidrofiliidad del polímero elegido, las características del desempeño en la separación puede ser alterado y por tanto, un gran número de experimentos pueden ser realizados para encontrar la membrana que ofrezca un flux y un factor de separación apropiado para algún proceso en específico.

Membranas reticuladas de PVA

Las membranas de poli(alcohol vinílico) (PVA) muestran una alta resistencia a la abrasión, elongación, tensión de rotura, y mucha flexibilidad. Es un polímero hidrofílico con excelentes propiedades perm-selectivas al agua, y es utilizado en un gran número de membranas comerciales.

Revisión de publicaciones en membranas reticuladas de PVA

A continuación se hará una reseña de las publicaciones más relevantes en membranas deshidratadoras de etanol para pervaporación.

Yong *et al.* (1990) modificaron químicamente la superficie del PVA con ácido monocloroacético. Esta reacción introdujo grupos carbonilos en la superficie de la membrana, y por tanto, incrementó la hidrofiliidad. La perm-selectividad de la superficie de la membrana modificada fue casi duplicada comparada con el PVA virgen.

Huang (1991) fue uno de los primeros en estudiar las membranas de PVA para pervaporación, y además en investigar el efecto del grado de reticulación en el desempeño de las membranas. El PVA mostró ser un material exitoso para la preparación de membranas deshidratadoras de alcohol, y gracias a este estudio, se abrió la puerta a más estudios para investigar las membranas de PVA para pervaporación.

Se han desarrollado un gran número de membranas compositas de PVA para mejorar el desempeño obtenido con una membrana simple de PVA. Por ejemplo Yamasaki *et al.* (1994) produjeron una membrana compuesta de ciclodextrina y PVA, al reticular el oligómero de ciclodextrina (CD) con PVA utilizando glutaraldehído para formar una membrana 2:1 en peso de PVA/CD. La molécula de ciclodextrina contiene un hueco hidrofóbico que podría influenciar la selectividad de la membrana al formar compuestos de inclusión. Los resultados del estudio mostraron que los oligómeros de ciclodextrina redujeron de forma efectiva los volúmenes libres para el flujo a través de la membrana. Gracias a esto, las moléculas de agua podían difundirse con más libertad que las membranas de etanol, y por tanto, se mejoró el factor de separación de la membrana. La ciclodextrina es un compuesto hidrofóbico y por tanto, tiene una mayor afinidad hacia al etanol que al agua.

En el estudio de Liang y Ruckenstein (1995) se sintetizaron redes poliméricas interpenetradas (IPN's) de PVA y poliacrilamida (PVA-PAAM IPN). PAAM es un material frágil pero que sorbe una mayor cantidad de agua que el PVA y tiene un factor de separación más alto con respecto al agua; además de tener una estabilidad térmica mayor. El objetivo era formar un material mejorado al combinar los dos polímeros, mejorando las propiedades del PAAM.

El estudio de Lee y Hong (1997) demostró que el grado de hidrólisis del PVA era importante en el desempeño de la membrana, pues esta propiedad determinaba en la cristalinidad del polímero y su polaridad. Además, su estudio concluyó que el flux que pasa a través de la membrana era inversamente proporcional al grado de hidrólisis del PVA, mientras que el factor de separación era directamente proporcional. Lee y Hong describieron como la cristalinidad reducía el flux al dificultar el transporte del disolvente a través de la membrana; en el caso del PVA, un grado de hidrólisis alto incrementa el número de grupos hidroxilos y por tanto, favorece el transporte del agua, y por tanto, incrementando el factor de separación por transporte preferencial de agua.

Praptowidodo (2005) estudió como el grado de reticulación en la membrana de PVA

afectaba su desempeño. Se utilizó glutaraldehído como agente reticulante de membranas de copolímeros de poli(alcohol vinílico)-co-ácido itacónico (PVA-It) y poli(alcohol vinílico)-co-N-3-trimetil-amonio-propil-cloruro de acrilamida (PVA-N).

El estudio de Chiang y Lin (2002) se enfocó en incrementar el flux y el factor de separación de una membrana de PVA, injertando copolímeros hidrofílicos en las cadenas de PVA durante la reticulación. Ellos seleccionaron al poli(sal de sodio estireno del ácido sulfónico-co-ácido maléico) (PSSStSA-co-MA) como agente reticulante y fue agregado a una solución de PVA antes del *casting* o vaciado. Posteriormente se le dio tratamiento térmico y se hicieron reaccionar los grupos hidroxilos del PVA con los grupos carbonilos del copolímero.

En 2003, Rafik *et al.* (2003) investigaron la modificación en plasma del PVA. El PVA modificado mostró que la hidrofiliidad de las membranas de PVA no porosas fue mejorada por la deposición de la capa de plasma en la superficie de la membrana. Las membranas de PVA fueron cubiertas por una capa de plasma polimerizado de ácido acrílico o alcohol alílico, y después se estudiaron las propiedades útiles para pervaporación de estas membranas en mezclas de etanol/agua al 95.6% en masa. Rafik *et al.* encontraron que las membranas injertadas con alcohol alílico no eran estables al pasar el tiempo, pues las membranas guardadas por un periodo de 30 días tuvieron un desempeño menor que las membranas producidas recientemente. Las membranas de PVA injertadas con ácido acrílico no mostraron este problema, sin embargo la capa tendía a romperse y formar grietas. Las membranas fabricadas eran películas densas y por tanto, los fluxes obtenidos eran bajos.

Gohil *et al.* (2006) investigaron la reticulación de membranas de PVA utilizando tratamiento térmico y ácido maleico. Este estudio concluye que la membrana reticulada con ácido maléico presenta mejor estabilidad térmica, comparando con la membrana virgen y con la membrana curada por tratamiento térmico. Adicionalmente se encontraron diferencias en la temperatura de transición vítrea en las membranas modificadas tanto por tratamiento térmico como las reticuladas con ácido maleico

respecto a la membrana de PVA virgen. Las membranas se caracterizaron utilizando espectroscopía infrarroja IR , encontrando en los espectros que la membrana modificada con ácido maleico presentaba enlaces éster; así como enlaces dobles en la membrana modificada por tratamiento térmico.

Un estudio muy novedoso fue el de Gimenes *et al.* (2007). Ellos mezclaron sericina y PVA, y compararon el desempeño con membranas simples de sericina y PVA. La sericina es una proteína macromolecular que consiste de aminoácidos con un gran número de radicales polares. Esta estructura la hace muy hidrofílica. Gimenes *et al.* seleccionaron esta proteína para mejorar el rendimiento de la membrana de PVA e incrementar su hidrofiliidad debido a que la sericina es un residuo del proceso de producción de la seda, y por tanto es un material barato y sustentable. Se reticularon químicamente estas membranas utilizando dimetilurea, y se comparó con la reticulación por tratamiento térmico. La membrana reticulada química fue la técnica más adecuada. Mezclar PVA con sericina demostró mejorar el factor de separación pero no mejoró significativamente el desempeño que sólo utilizando membranas de PVA sin modificar.

2.4.2. Membranas comerciales para deshidratación de alcoholes

En la actualidad, las membranas comerciales existentes aún son muy limitadas. Se detallan las membranas, material, compañía fabricante y características de dichas membranas en la tabla 2-3. Cabe destacar que la membrana comercial similar a las preparadas en este estudio es la membrana PERVAP[®] comercializada por Sulzer, Chemtech.

Tabla 2-3: Membranas comerciales de pervaporación para deshidratación de alcoholes
(Wang y Chung, 2012)

Membrana	Fabricante
Membrana cerámica de NaA	Jiangsu Jiuwu Hi-Tech, China
Membrana de zeolitas de NaA	Misui, Japón
Membrana de zeolitas de NaA	Inocermic GmbH, Alemania
Fibra hueca de poliimida Siftek™	Vaperma, Canadá
Membrana ZeoSep A	I3 Nanotec LLC, Estados Unidos
Membrana de poliimida aromática	UBE America, Estados Unidos
Membrana reticulada de PVA soportada en PAN: PERVAP®	Sulzer Chemtech, Suiza
Membrana reticulada de PVA	CM-Celfa AG, Suiza
Membrana cerámica a base de sílica	IBMEM Industrial Biotech Membranes, Alemania

3

Desarrollo Experimental

¿Qué es la vida? Un frenesí. ¿Qué es la vida? Una ilusión, una sombra, una ficción; y el mayor bien es pequeño; que toda la vida es sueño, y los sueños, sueños son.

— *La vida es sueño.* PEDRO CALDERÓN DE LA BARCA

La primera parte del desarrollo experimental consistió en la preparación de disoluciones de poli(alcohol vinílico) (PVA), para posteriormente, preparar las membranas de PVA a partir de dichas disoluciones.

La segunda parte se enfocó en la modificación química y caracterización de las membranas previamente preparadas. Para la modificación de las membranas, se hicieron variaciones en la elección del agente reticulante y en su concentración utilizada. Finalmente, las membranas se caracterizaron utilizando diferentes técnicas de análisis.

A continuación se presentan a detalle los materiales y la metodología empleada en este proyecto.

3.1. Materiales

Se utilizó poli(alcohol vinílico) (PVA) con las propiedades y características mostradas en la tabla .

Tabla 3-1: Propiedades del poli(alcohol vinílico) utilizado

% de hidrólisis	Masa monómero g/mer	M_n g/mol	M_w g/mol	DP mer/mol	PDI	Proveedor
99 - 100	44	11 000	31 000	250	2.81	J.T. Baker

Como agentes reticulantes se utilizaron ácido malónico, ácido subérico, ácido sebácico, ácido disalicílico y glutaraldehído. Sus características se encuentran descritas a continuación en la figura 3-1.

Tabla 3-2: Agentes reticulantes utilizados en la modificación de membranas

Nombre	Fórmula	M g/mol	T_f °C	T_b °C	Pureza %	Proveedor
Ácido malónico	$C_2H_2O_4$	104.06	132-135	-	99	Sigma-Aldrich
Ácido subérico	$C_8H_{14}O_4$	174.19	140 - 144	-	98	Sigma-Aldrich
Ácido sebácico	$C_{10}H_{18}O_4$	202.25	133 - 137	-	99	Sigma-Aldrich
Ácido disalicílico	$C_{14}H_{10}O_5$	258.23	-	-	98	Sigma-Aldrich
Glutaraldehído	$C_5H_8O_2$	100.12	-21	187	50	Sigma-Aldrich

Se utilizaron como disolventes acetona y dimetilformamida, cuyos datos están en la tabla 3-3.

Tabla 3-3: Disolventes utilizados en la modificación de membranas

Nombre	Fórmula	M g/mol	T_b °C	Densidad g/cm^3	Pureza %	Proveedor
Acetona	C_3H_6O	58.08	57	0.788	99	J.T. Baker
Dimetilformamida	C_3H_7NO	73.09	153	0.9445	98 - 100	J.T. Baker

Como agentes catalizadores de las reacciones de reticulación de PVA, se utilizaron ácido clorhídrico y ácido sulfúrico. Sus características se encuentran en la tabla 3-4.

Tabla 3-4: Catalizadores utilizados en la modificación de membranas

Nombre	Fórmula	M g/mol	T_b °C	Densidad en disolución g/cm ³	Pureza % _{m/v}	Proveedor
Ácido clorhídrico	<i>HCl</i>	36.46	110	1.18	36.5 - 38	J.T. Baker
Ácido sulfúrico	<i>H₂SO₄</i>	98.079	337	1.84	98	Indeq

En todos los experimentos de este estudio se utilizó agua desionizada. Ésta fue proporcionada por el laboratorio 106 del Edif. E de la Facultad de Química. Su conductividad es $< 1 \mu S \cdot cm^{-1}$.

3.2. Metodología

3.2.1. Preparación de membranas

Para la preparación de las membranas o películas de poli(alcohol vinílico) (PVA), se utilizó el método de vaciado o *casting*.

Se prepararon disoluciones al 10%_{m/m} de poli(alcohol vinílico), disolviendo 50 g del polímero en 500 g de agua desionizada. Para lograr una disolución completa, se utilizó una parrilla de agitación magnética y se agitó la disolución a 85 °C por una hora, hasta que la disolución estuviese completamente homogénea. Esta disolución fue vaciada en placas de vidrio de 20 x 20 cm y extendida cuidadosamente con una regla para que no se formasen burbujas. Las membranas se dejaron secar a condiciones ambientales en campana a una temperatura de 20 °C y humedad relativa del 34 % por 24 horas. Después de este tiempo, se despegaron las membranas de la placa de vidrio y se guardaron para

su posterior modificación y caracterización.

Ahora bien, para llegar a esta metodología se hicieron una serie de pruebas preliminares tanto de disolución del poli(alcohol vinílico) como de la preparación de las membranas.

Por un lado, se hicieron disoluciones sin calentamiento, con calentamiento a temperaturas menores a 85 °C y mayores a 85 °C. Todas estas pruebas no fueron exitosas porque el poli(alcohol vinílico) no se disolvía en su totalidad, o bien, calentando la disolución a temperaturas mayores a 85 °C, el polímero se adhería en el fondo del vaso y se quemaba el material.

Por otro lado, para preparar las membranas por vaciado, se intentó inicialmente con un molde de teflón. El molde estaba conformado por un semi-cilindro y un anillo que lo rodeaba. El semicilindro tenía las siguientes dimensiones: $r_{interno} = 2.5$ cm, $r_{externo} = 3.5$ cm y $h = 3$ cm. El anillo tenía estas dimensiones: $r_{interno} = 3.5$ cm, $r_{externo} = 4$ cm y $h = 2$ cm. Las membranas preparadas en este molde tenían la desventaja que no se podía extender la disolución de poli(alcohol vinílico) con tanta facilidad, pues la disolución podía derramarse por los bordes. Es por esto que las membranas presentaban mayor cantidad de burbujas de aire. Después se intentó preparar las membranas en cajas de Petri. Las membranas preparadas en cajas de Petri únicamente presentaban desventajas para despegarlas. Finalmente se utilizaron las placas de vidrio de 20 x 20 cm, con las que se obtuvieron las mejores membranas.

3.2.2. Modificación de membranas

Como se ha descrito antes, las membranas preparadas están en estado fresco, es decir, el polímero sigue siendo soluble en agua y, por lo tanto, absorbe agua muy rápido y se hincha con facilidad. El hinchamiento de la membrana es un fenómeno indeseable porque disminuye la efectividad de la separación alcohol-agua.

Se modificaron las membranas utilizando dos diferentes reacciones de reticulación:

- Esterificación de Fischer.
- Formación de acetales.

Reticulación por esterificación de Fischer

La esterificación de Fischer convierte los ácidos carboxílicos y los alcoholes en ésteres por sustitución nucleofílica en el grupo acilo, catalizada por un ácido. El grupo $-OH$ de la función carboxílica es reemplazado por el grupo $-OR$ del alcohol. (Wade, 2004)

Todos los pasos son reversibles, y la reacción puede conducirse en cualquier dirección eligiendo las condiciones de reacción. La formación de ésteres es favorecida cuando un exceso de alcohol es usado, pero la formación de ácido carboxílico es favorecida cuando está presente un gran exceso de agua. (McMurry, 2008)

Jian y Xiao~Ming (1987) propusieron reticular el poli(alcohol vinílico) vía esterificación de Fischer utilizando un ácido dicarboxílico – ácido maleico – como agente reticulante. En este estudio, se probaron los siguientes ácidos dicarboxílicos:

- Ácido malónico
- Ácido subérico
- Ácido sebácico
- Ácido disalicílico

Se eligió el ácido disalicílico debido a que en la literatura revisada, no existen registros de que se haya probado este ácido en otros estudios.

El medio de reacción elegido fue dimetilformamida (DMF) por ser un disolvente no polar. Se utilizó ácido sulfúrico como agente catalizador.

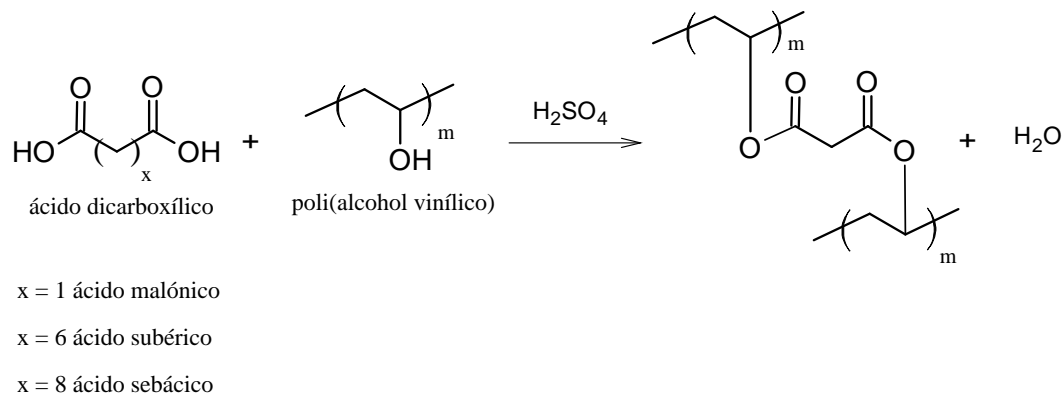


Figura 3-1: Esquema de reacción de reticulación de PVA por esterificación de Fischer.

Se prepararon dos disoluciones de reacción de cada uno de los ácidos dicarboxílicos en DMF a dos diferentes concentraciones – 2.5 mmol y 5 mmol – para un volumen total de 25 mL. Ambas disoluciones fueron preparadas por duplicado. Se sumergió una membrana de 1 cm de diámetro en la disolución de reacción durante 50 h a 90 °C utilizando un baño de aceite.

Adicionalmente, se agregó una trampa de cloruro de calcio anhidro (CaCl_2) para eliminar el agua producida durante la reacción y así desplazar el equilibrio de reacción hacia los productos. Al terminar la reacción, las membranas se sacaron de la disolución reaccionante, se lavaron con agua desionizada y después se sumergieron en agua desionizada por 24 h a 40 °C para eliminar cualquier posible residuo del catalizador o del agente reticulante. Finalmente, las membranas se dejan secar por 24 h en condiciones de laboratorio.

Reticulación por formación de acetales

Los aldehídos reaccionan reversiblemente con dos equivalentes de un alcohol en la presencia de un catalizador ácido para producir acetales. En la formación de un acetal, se elimina una molécula de agua. (Wade, 2004)

Debido a que todos los pasos en la formación del acetal son reversibles, la reacción se puede dirigir en forma directa (del aldehído al acetal) o de manera inversa (del acetal al aldehído), dependiendo de las condiciones. La reacción directa es favorecida por las condiciones que eliminan agua del medio y, por lo tanto, desplazan el equilibrio hacia la derecha. La reacción inversa es favorecida cuando se trata del acetal con un gran exceso de ácido acuoso para desplazar el equilibrio hacia la izquierda. (McMurry, 2008)

En este estudio, se siguió la técnica propuesta por Yeom y Lee (1996) por ser la técnica más reportada en la literatura. Se sumergió una membrana de 1 cm de diámetro en una disolución de glutaraldehído, con ácido clorhídrico como catalizador en acetona. La reacción se llevó a cabo a una temperatura de 40 °C por 50 h en un baño de aceite.

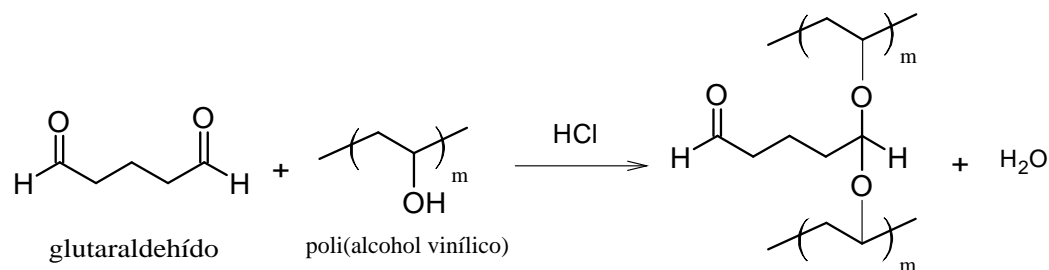


Figura 3-2: Esquema de reacción de reticulación de PVA por formación de acetales

Se prepararon dos disoluciones en acetona con dos concentraciones diferentes del glutaraldehído – 5 mmol y 10 mmol – para un volumen total de 25 mL. Ambas disoluciones fueron preparadas por duplicado.

Al igual que en el experimento anterior, se agregó una trampa de cloruro de calcio anhidro ($CaCl_2$) para eliminar el agua producida durante la reacción. Además, el disolvente empleado, acetona, también solvata a las moléculas de agua, desplazando así el equilibrio de reacción hacia los productos.

Después de que terminó la reacción, las membranas se sacaron de la disolución reaccionante, se lavaron con agua desionizada y fueron sumergidas en agua desionizada

por 24 h a 40 °C para eliminar cualquier posible residuo del catalizador o del agente reticulante. Finalmente, las membranas se dejan secar por 24 h en condiciones de laboratorio.

Las condiciones de reacción descritas, tanto para esterificación de Fischer como para formación de acetales, fueron resultado de diversas pruebas preliminares donde variaban condiciones de reacción, medio de reacción o el uso de agente desecante.

Por ejemplo, durante las primeras reacciones realizadas, no se utilizó la trampa de cloruro de calcio anhidro. Las reacciones hechas sin dicha trampa no fueron exitosas pues no se aprovechaba que la reacción de reticulación es una reacción al equilibrio.

En otra ocasión se hicieron reacciones durante 75 h. Estas reacciones no fueron exitosas, pues las membranas se disolvían en el medio de reacción.

Otro intento más fue el de utilizar la parrilla de agitación magnética en lugar del baño de aceite como medio de calentamiento. Esta prueba no fue exitosa pues constantemente chocaba con la membrana, ocasionando que después de las 50 h de reacción, la membrana sufría desgaste o se rompía.

Resumen de experimentos

En la tabla 3-5 se presenta una tabla con la información del agente reticulante utilizado, su concentración y la respectiva clave de la muestra modificada.

Tabla 3-5: Concentraciones utilizadas de los agentes reticulantes.

Clave muestra	Agente reticulante		
	Agente utilizado	C en cadena	Concentración (mmol)
PVA0	PVA Virgen	0	-
M-4-1	Ácido malónico	3	5.0
M-4-3			2.5
Glu-2-1	Glutaraldehído	5	10.0
Glu-2-3			5.0
Su-2-2	Ácido subérico	8	5.0
Su-2-3			2.5
Se-3-1	Ácido sebácico	10	5.0
Se-3-3			2.5
Disal-01	Ácido disalicílico	14	0.2

3.2.3. Caracterización

Una vez terminada la etapa de modificación de las membranas, se recurrió a diversas técnicas de análisis para caracterizar las membranas y confirmar que se reticuló la molécula de PVA.

Espectroscopía de infrarrojo FTIR

La espectroscopía FTIR es una técnica de análisis muy útil puesto que las reacciones químicas efectuadas sobre el poli(alcohol vinílico) pueden seguirse por la aparición o desaparición de grupos funcionales. En el caso de la esterificación de Fischer; se espera que la banda del grupo hidroxilo disminuya (3500 cm^{-1}) y la banda del enlace C=O éster aparezca (1735 cm^{-1}). Asimismo, en la reacción de formación de acetales, se espera que aparezca la banda del enlace C-O (en 1050 cm^{-1} o en 1150 cm^{-1}) y que disminuya la banda del grupo hidroxilo.

Para los análisis de espectroscopía FTIR se utilizó el espectrofotómetro de FTIR / FIR Spectrum 400 de Perkin-Elmer. Con un rango de 4000 a 400 cm^{-1} .

Análisis térmico

En este estudio se realizaron los análisis de termogravimetría (TGA) y de calorimetría diferencial de barrido (DSC).

En el análisis termogravimétrico (TGA) una muestra se pesa continuamente mientras ésta se calienta. Algunos de los procesos que afectan el peso de la muestra son la volatilización, reacción química, deshidratación y degradación. Además, la estabilidad química puede estar afectada por la presencia de agentes reticulantes. En el análisis de calorimetría diferencial de barrido (DSC), los calorímetros son capaces de medir la cantidad de calor absorbido o eliminado de la muestra durante su calentamiento. Es por esto que este análisis es utilizado para caracterizar procesos como la fusión y la cristalización así como temperaturas de transiciones vítreas (T_g) de materiales.

Para los análisis térmicos realizados se utilizó un termoanalizador Mettler-Toledo con módulos de DSC, TGA/DTA, DSC 821e-DSC1 y TGA/SDTA 851e. Se seleccionó una tasa de calentamiento de 1 °C/min en una atmósfera inerte de nitrógeno tanto para el análisis TGA como para el análisis DSC.

Microscopía electrónica de barrido SEM

Se utilizó un microscopio electrónico de barrido marca JEOL modelo JSM 5600LV. Es un microscopio capaz de inducir alto vacío y vacío parcial (10 Pa - 10^{-4} Pa) con un detector secundario de electrones basado en un diseño de Everhardt y Thornley de un centelleador-fotomultiplicador. Además, está equipado con un detector de electrones retrodispersados de estado sólido para brindar información composicional y topográfica. El microscopio se puede utilizar con aceleración de voltaje de entre 1 - 30 kV . Las fotografías se guardan digitalmente y/o en película.

Para tomar las fotografías, las membranas se sumergieron en nitrógeno líquido durante un minuto. Posteriormente se sacaron las membranas para romperlas por la mitad y así cribarlas. Este proceso se realizó para no utilizar tijeras o cuchillos que pudiesen interferir al momento de tomar la fotografía transversal de la membrana.

4

Resultados y análisis

El pájaro rompe el cascarón. El cascarón es el mundo. Quien quiera nacer, tiene que destruir un mundo
— *Demian*. HERMANN HESSE

4.1. Apariencia

Una vez modificadas las membranas, se notaron cambios en la apariencia física de cada una de ellas. En la tabla 3-5 se presentan las diferencias observadas.

Tabla 4-1: Apariencia física de las membranas.

Clave muestra	Color	Transparente	Flexibilidad
PVA0	No	Sí	Sí
M-4-1	No	Sí	No
Glu-2-1	Ámbar	No	No
Su-2-2	Café claro	Sí	No
Se-3-1	Café claro	No	No
Disal-01	No	Sí	Sí

4.2. Análisis infrarrojo FTIR

A continuación se presenta la tabla 4-2 que sintetiza los resultados de los análisis FTIR.

Tabla 4-2: Resumen de los análisis FTIR realizados.

Clave muestra	Caracterización FTIR		
	Banda 1735 cm^{-1}	Banda 1668 cm^{-1}	Banda 1150 cm^{-1}
PVA0	No	No	No
M-4-1	Sí	Sí	No
Glu-2-1	No	No	Sí
Su-2-2	Sí	Sí	No
Se-3-1	Sí	Sí	No
Disal-01	Sí	Sí	No

En la figura 4-1 se muestra el espectro FTIR de la membrana virgen de PVA. Se puede apreciar la banda de 3200 cm^{-1} que corresponde a la banda de absorción del grupo hidroxilo OH; además de la banda en 2900 cm^{-1} que corresponde a los grupos metilenos del polímero.

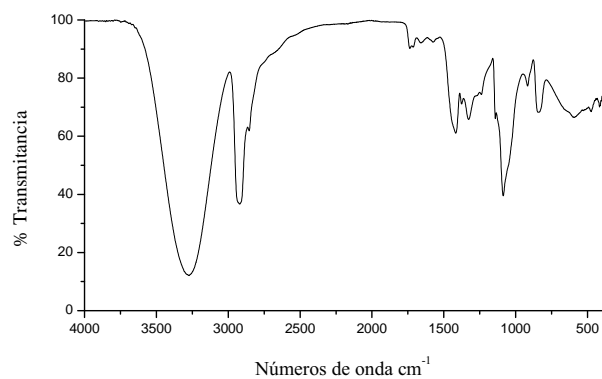


Figura 4-1: Espectro FTIR de la membrana de PVA sin modificar.

En la reticulación por formación de acetales, la banda característica es la de 1150 cm^{-1} que es la banda del grupo éter C–O. Se puede observar en la figura 4-2 que hay una formación de dicho grupo en la muestra Glu-2-1. Ahora bien; en la reticulación por esterificación, las bandas características son 1735 cm^{-1} y 1668 cm^{-1} , por ser éstas las bandas en las que el grupo éster absorbe energía. Esto indica una formación importante de éster. En la figura 4-3 se puede apreciar que la formación del éster es más pronunciada en el ácido sebácico (muestra Se-3-1).

Además, en la figura 4-3 se puede apreciar que la banda del grupo OH que es 3200 cm^{-1} decrece considerablemente al aumentar el número de átomos de carbono en el agente reticulante. Esto se aprecia en la muestra Se-3-1, hay mayor cantidad de grupos ésteres y menor cantidad de grupos OH en el compuesto formado. Esto indica una conversión importante del PVA a PVA reticulado.

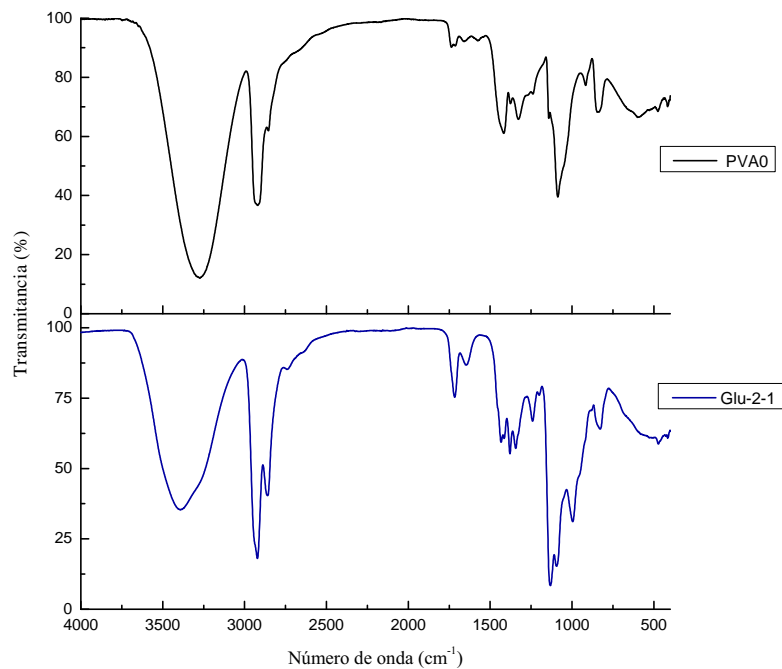


Figura 4-2: Espectros FTIR de la membrana virgen y de la membrana modificada con glutaraldehído.

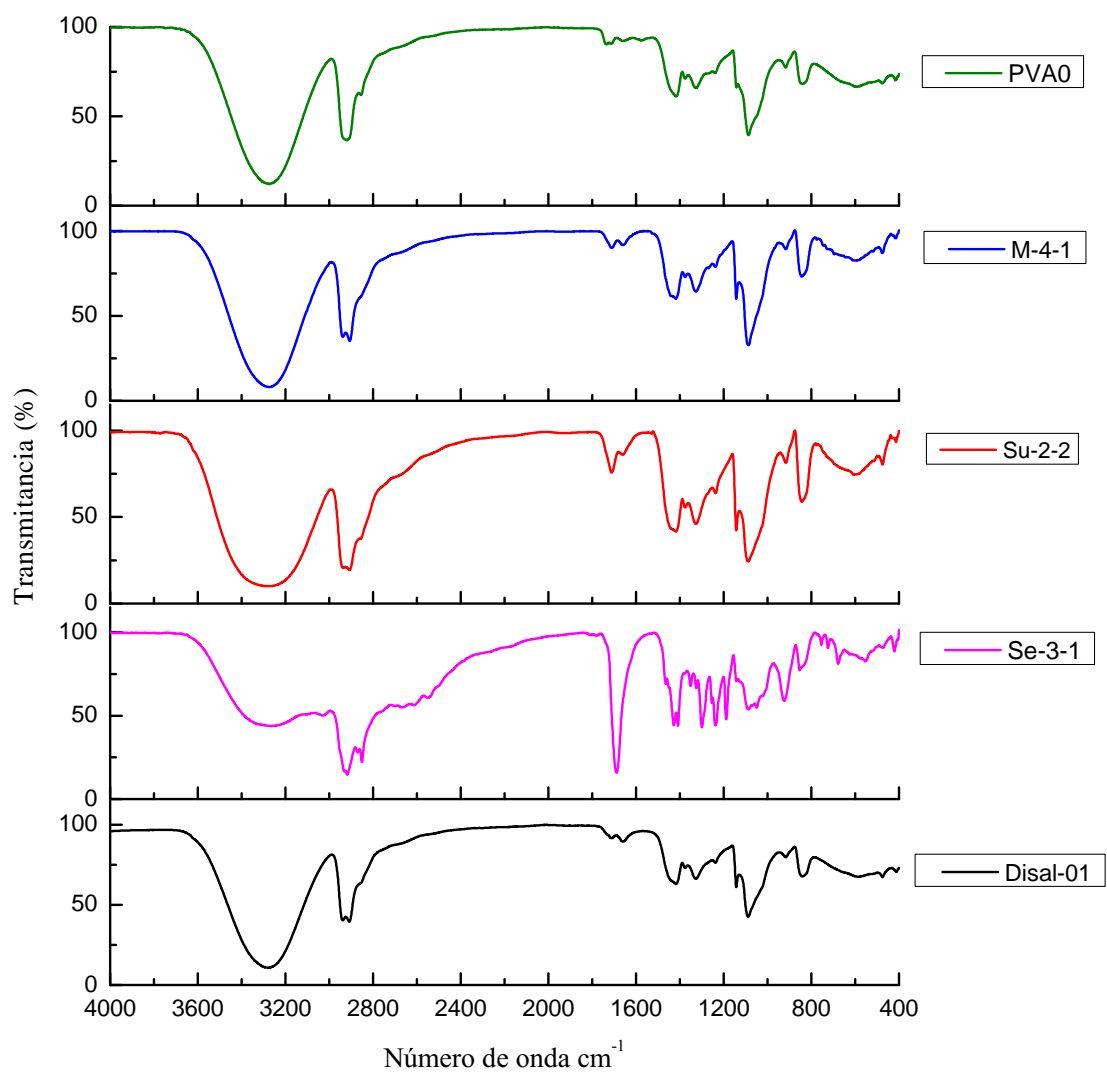


Figura 4-3: Espectros FTIR de la membrana virgen y de las membranas modificadas con ácidos dicarboxílicos.

4.3. Análisis térmico

A continuación en la tabla 4-2, se resumen los resultados de los análisis térmicos DSC y termogravimetría. Las pérdidas de masa se representan como porcentaje de masa perdido.

Tabla 4-3: Resumen de resultados de los análisis térmicos realizados.

Clave muestra	DSC	Caracterización TGA								
		Pérdidas de masa								
	T_g °C	1a %m	T °C	2a %m	T °C	3a %m	T °C	4a %m	T °C	T degradación °C
PVA0	116.2	6.85	105	60.10	330	16.77	425	13.00	478	480
M-4-1	120.68	5.12	105	27.88	305	14.50	370	27.19	420	470
Glu-2-1	143.77	30.44	190	42.95	410	-	-	-	-	460
Su-2-2	119.4	4.65	105	49.50	340	22.03	418	-	-	465
Se-3-1	110.83	6.48	100	34.14	220	28.47	420	-	-	465
Disal-01	112.76	6.43	115	73.07	325	-	-	-	-	460

En esta tabla se puede apreciar que la membrana con mayor estabilidad es la membrana M-4-1, que es la membrana modificada por ácido malónico. La membrana con menor estabilidad es la membrana modificada Disal-01, que es la membrana modificada por ácido disalicílico.

La primera pérdida de masa para las muestras modificadas con ácidos dicarboxílicos se encuentra alrededor del valor de 100 °C, siendo ésta, una pérdida de agua. Por otro lado, la primera pérdida de masa de la muestra modificada con glutaraldehído tiene una pérdida a una temperatura de 190 °C, siendo ésta, una pérdida de glutaraldehído residual en la membrana ($T_b = 187$ °C).

En la tabla se presenta los resultados de los análisis de determinación del calor

específico de la membrana sin modificar y las membranas modificadas.

Tabla 4-4: Calor específico en las membranas de PVA sin modificar y modificadas

PVA0		M-4-1		Glu-2-1		Su-2-2		Se-3-1		Disal-01	
T	C_p	T	C_p	T	C_p	T	C_p	T	C_p	T	C_p
°C	$J/g^{\circ}C$	°C	$J/g^{\circ}C$	°C	$J/g^{\circ}C$	°C	$J/g^{\circ}C$	°C	$J/g^{\circ}C$	°C	$J/g^{\circ}C$
99.41	4.62	-	-	96.25	6.85	98.07	3.42	98.74	5.41	87.26	3.07
121.76	4.63	-	-	119.23	7.88	120.43	3.97	121.03	6.06	111.42	3.76
144.1	4.62	-	-	142.20	9.58	142.78	4.06	143.32	6.26	135.59	4.05
166.45	4.62	-	-	165.18	10.31	165.14	4.23	165.61	7.32	159.76	4.45
188.8	4.63	-	-	188.15	12.34	187.49	4.84	187.89	8.71	183.83	4.96

Cabe destacar que se omiten los valores de calor específico para la membrana modificada con ácido malónico (Muestra M-4-1). Esto se hizo porque los valores obtenidos no caen en el intervalo del C_p de referencia. Este análisis no pudo repetirse porque la muestra M-4-1 se agotó completamente.

4.3.1. Discusión: Calorimetría diferencial de barrido DSC

En la figura 4-4, se compara la temperatura de transición vítrea T_g respecto al número de átomos de carbono que tiene la cadena del agente reticulante. Al aumentar el número de átomos de carbono en el agente reticulante, la flexibilidad del polímero reticulado aumenta; por tanto, la T_g tiende a disminuir. La T_g del PVA sin modificar es más baja porque la reticulación rigidiza a la molécula. Al reticular a las macromoléculas, la red formada limita el movimiento y las partes de la macromolécula no pueden desplazarse fácilmente, es por eso que la T_g aumenta. El dato del glutaraldehído (C5) muestra otro comportamiento. Esto se atribuye a que el polímero reticulado tiene una estructura molecular más rígida por el enlace éter (-C-O-) que es

diferente al que presentan las estructuras obtenidas por esterificación.

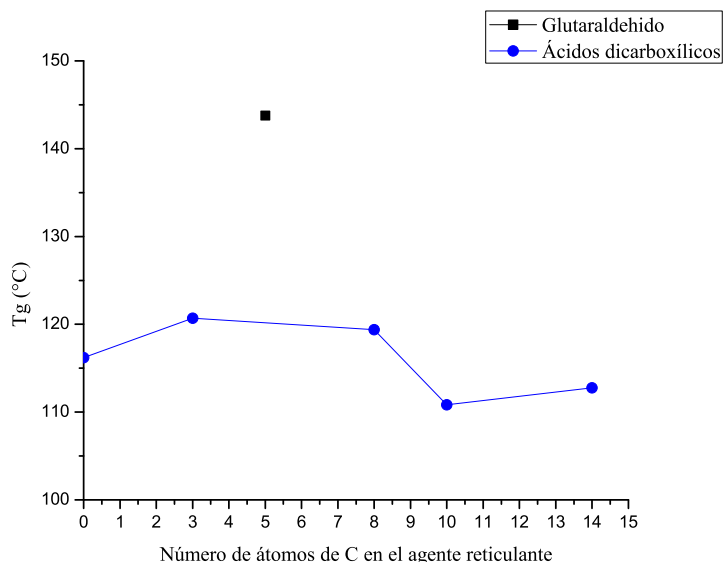


Figura 4-4: Comparación de T_g en las membranas modificadas y sin modificar.

4.3.2. Discusión: Termogravimetría TGA

Calor específico C_p

En la figura 4-5, se analiza el cambio del valor del calor específico C_p de las muestras reticuladas con respecto a la temperatura. El calor específico aumenta proporcionalmente al aumentar la temperatura. Las muestras modificadas con algún agente reticulante muestran un calor específico mayor respecto al de la muestra de PVA sin modificar. Se analizó sólo hasta una temperatura de 200 °C porque a partir de esta temperatura, las muestras empiezan a perder masa y a degradarse; y por tanto, el calor específico se ve afectado y disminuye. En la figura 4-6 se pueden apreciar mejor las pérdidas de masa de las membranas respecto a la temperatura.

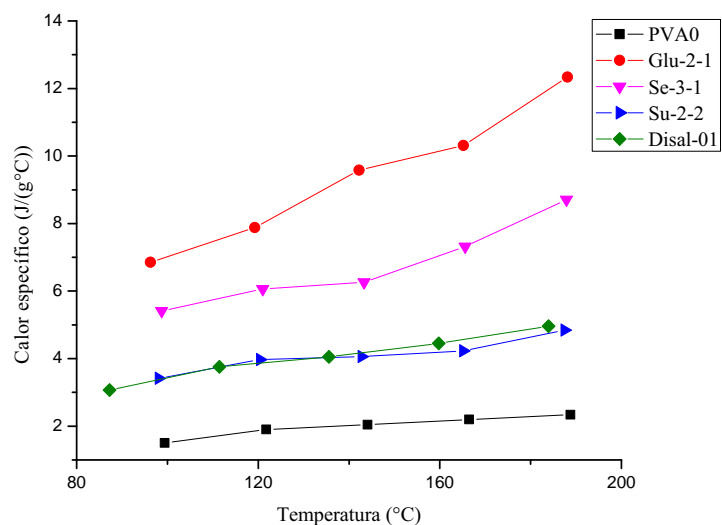


Figura 4-5: Comparación del calor específico C_p en las membranas sin modificar y modificadas.

Pérdidas de masa

En la gráfica 4-6 se aprecia que la membrana de PVA sin modificar tiene una estabilidad baja, evidenciándose por tener una pérdida de masa del 60% a 330 °C. Las membranas modificadas tienen una estabilidad mayor a la membrana sin modificar; esto se puede apreciar en la gráfica al ver que sus curvas de pérdidas de masa están por debajo de la curva de la membrana sin modificar.

Caso particular es el de la membrana modificada con ácido disalicílico, que tiene la menor estabilidad de todas las membranas, perdiendo un 73% de masa a 325 °C. Este resultado se atribuye a que la concentración utilizada de dicho agente reticulante fue la menor de todas, 0.2 mmol, y por tanto su comportamiento será más parecido al observado para la membrana de PVA no modificada por reticulación.

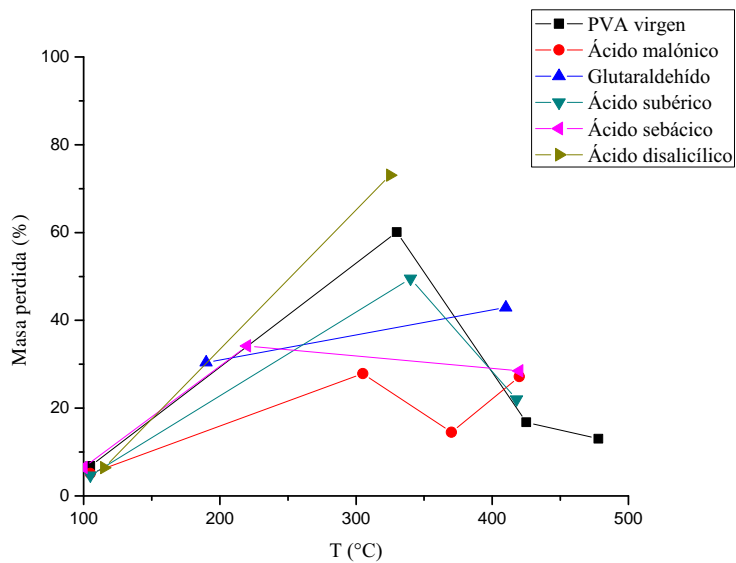


Figura 4-6: Comparación de las pérdidas de masa en las membranas modificadas y sin modificar.

4.4. Microscopía electrónica de barrido SEM

A continuación se muestra la tabla 4-5, donde se presentan las imágenes obtenidas por microscopía SEM de las membranas modificadas y sin modificar de PVA.

Tabla 4-5: Resumen de micrografías obtenidas por SEM de las membranas de poli(alcohol vinílico) sin reticular y reticuladas

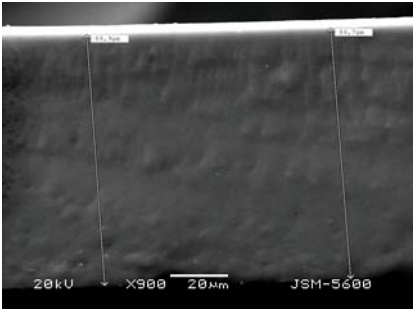
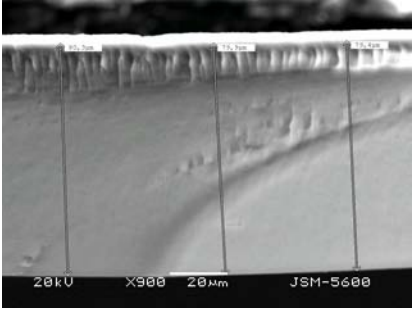
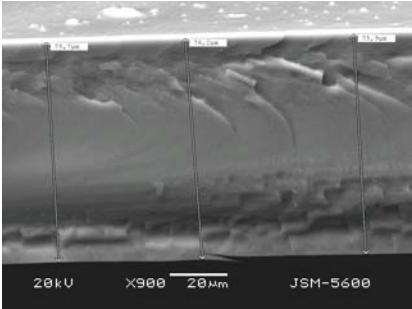
Muestra	Micrografia	Observaciones
PVA0		<p>La imagen muestra el corte transversal visto en microscopía SEM de la membrana de PVA sin modificar. Se puede apreciar que esta membrana es uniforme, sin canales ni huecos. Se observa una superficie no porosa. Tiene un espesor de 20 μm. Esta micrografía fue obtenida a 900x.</p>
M-4-1		<p>Esta imagen muestra la formación de estrías perpendiculares a la superficie de la membrana. Las estrías están localizadas en la parte superior, interrumpiéndose antes de llegar al centro de la membrana. La membrana tiene un espesor de 20 μm. Esta micrografía fue obtenida a 900x.</p>
Glu-2-1		<p>La imagen muestra la formación de grietas y estrías en la membrana. Se pueden apreciar tres regiones: parte superior con formación de grietas con estrías, una parte central uniforme y la parte inferior con una grieta paralela a la superficie. El espesor de esta membrana es de 20 μm. Esta micrografía fue obtenida a 900x.</p>

Tabla continúa en la siguiente página

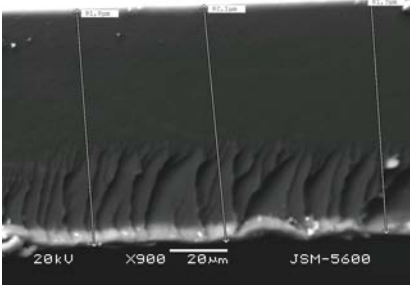
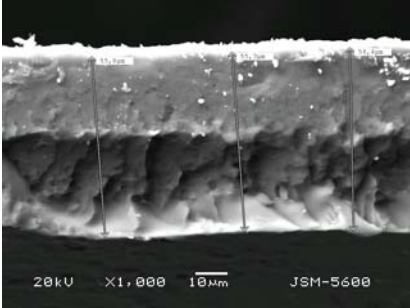

Muestra	Micrografía	Observaciones
Su-2-2		<p>La micrografía de la membrana modificada con ácido subérico muestra formación de grietas y estrías en la parte inferior de la membrana, hacia el centro de ella. Las estrías presentan una inclinación ordenada a aproximadamente 80° con respecto a la superficie. La membrana tiene un espesor aproximado de $20 \mu\text{m}$. Esta micrografía fue obtenida a $900\times$.</p>
Se-3-1		<p>Esta micrografía muestra que la membrana fue completamente modificada en las dos superficies. El espesor de esta membrana es de aproximadamente $10 \mu\text{m}$. En la parte media se puede notar un color claro que confirma la formación de una capa de polímero reticulado con el ácido sebácico. En la parte central se observa la formación de estrías profundas o grietas. Las estrías no son regulares pues presentan ángulos que oscilan entre los 45° a 90° respecto a la superficie. En la parte inferior se ve nuevamente la formación de capas de polímero modificado por reticulación. El resultado es claro, se ha formado una película o membrana asimétrica.</p>

Tabla continúa en la siguiente página

Muestra	Micrografia	Observaciones
Disal-01		<p>La fotografía de la membrana modificada con ácido disalicílico refuerza los resultados obtenidos en los análisis anteriores (IR y análisis térmicos). Esta membrana no sufrió modificación considerable, pues muestra una estructura similar a la fotografía obtenida para la membrana de PVA sin modificar. Las estrías que se aprecian en esta membrana son muy finas y uniformes. No se observa formación de grietas. Se observa una tonalidad diferente sobre la parte superior de la superficie. Probablemente la modificación en esta membrana se manifieste con una tonalidad diferente. El espesor de esta membrana es de 20 μm. Esta micrografía fue obtenida a 900x.</p>

5

Conclusiones

When you have eliminated the impossible, whatever remains, however improbable, must be the truth
— *The Sign of the Four*. SIR ARTHUR CONAN DOYLE

En este estudio se encontró que las membranas de PVA reticuladas muestran un comportamiento térmico diferente al de la membrana sin modificar. Las membranas reticuladas muestran mejoras en las propiedades térmicas. Tanto el valor de calor específico C_p es mayor como la T_g es mayor en las muestras modificadas, por lo que las membranas modificadas tienen mejor estabilidad térmica. De ellas, la membrana que presenta mayor estabilidad es la muestra modificada por glutaraldehído. Esto es porque el enlace C-O-C es más rígido que el del enlace éster.

La elección del agente reticulante es clave para la mejora de las membranas de PVA. Un agente reticulante con mayor número de átomos de carbono en su estructura logra formar enlaces éster más fuertes en las cadenas del polímero, logrando así una reticulación más efectiva. La reticulación se puede apreciar más a detalle con los espectros IR, dependiendo el tipo de reacción de reticulación, aparece la banda característica del grupo éster o del grupo éter, respectivamente; y disminuye la banda del grupo -OH. Las membranas mostraron claramente un cambio en su estructura molecular evidenciándose esto con la aparición de las bandas características del grupo éster (1735 cm^{-1}) y del grupo éter (1150 cm^{-1}).

Las membranas modificadas presentan características físicas diferente a la de la membrana de PVA sin modificar. La membrana virgen de PVA es flexible y muestra un color transparente. Las membranas modificadas presentan una coloración ámbar, dejan de ser transparentes y no tienen flexibilidad.

5.1. Aportación a futuros estudios

El objetivo principal de este proyecto fue la preparación de membranas modificadas de PVA para su uso en la deshidratación de alcoholes por medio de pervaporación. Este proyecto deja la aportación del método de preparación de membranas de PVA, las condiciones de reacción para las modificaciones posteriores, así como el efecto de la concentración y del agente reticulante más efectivo.

Futuros estudios pueden concentrarse en diversos temas que no se discutieron en este proyecto, como son:

- Estudios adicionales de modificación de membranas utilizando diferentes concentraciones u otros agentes reticulantes.
- Desarrollo de la unidad de pervaporación para deshidratar alcoholes utilizando las membranas estudiadas en este proyecto.
- Estudio sobre la transferencia de masa en las membranas durante la pervaporación.

Apéndices

A

Pruebas de determinación de grado de reticulación

*Ahí está el puente
para cruzarlo o no cruzarlo.*

*Yo lo voy a cruzar
sin prevenciones.*

*En la otra orilla alguien me espera
con un durazno y un país.*

— *El puente.* MARIO BENEDETTI

La reticulación se mide utilizando experimentos de hinchamiento de membrana. La muestra reticulada es sumergida en un disolvente a una temperatura específica; y tanto el cambio en la masa o el cambio en volumen es medido. Mientras más reticulado este un material, menor hinchamiento tendrá. De acuerdo al grado de hinchamiento, el parámetro de interacción de Flory (que relaciona la interacción del disolvente con la muestra), y la densidad del disolvente, el grado de reticulación teórico puede ser calculado de acuerdo a la teoría de redes de Flory (Flory, 1953).

Comúnmente se utilizan dos estándares ASTM para medir el grado de reticulación en termoplásticos:

- ASTM D2765
- ASTM F2214

En la ASTM D2765, la masa de la muestra es determinada y la muestra es sumergida en un disolvente por 24 h. Terminado este periodo de tiempo, la muestra hinchada se pesa nuevamente y después se seca y se pesa. El grado de hinchamiento y la porción de la muestra que se solubilizó puede ser calculada con estos datos.

Ahora bien, en la ASTM F2214, la muestra se coloca en un instrumento que mide el cambio en la altura de la muestra que está sumergida en disolvente. Este estándar permite la determinación del cambio en el volumen de la muestra. Esta técnica considera que la muestra está reticulada isotrópicamente y que el cambio en las dimensiones son uniformes en todas las direcciones. Siguiendo esta técnica, se evita la incertidumbre causada por la evaporación del disolvente o el cambio de temperatura.

B

Espectros FTIR

La tristeza da profundidad. La felicidad da altura. La tristeza da raíces. La felicidad da ramas. La felicidad es como un árbol que va hacia el cielo, la tristeza es como raíces que van hacia el vientre de la tierra. Ambas son necesarias, y cuanto más alto va un árbol, más profundamente llega simultáneamente. Cuanto más alto es el árbol, más grandes serán sus raíces, siempre en proporción. Es un equilibrio.
— 365 meditaciones para el aquí y el ahora. OSHO

A continuación se presentan los espectros FTIR individuales de todas las membranas analizadas en este estudio.

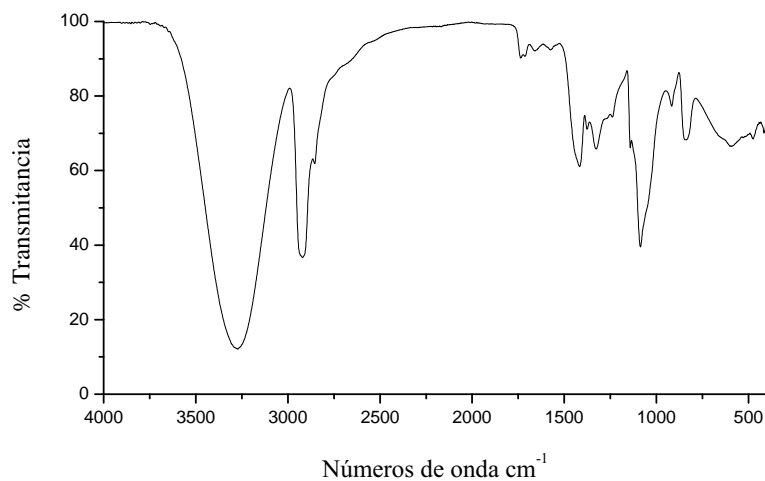


Figura B-1: Espectro FTIR de la membrana de PVA virgen (PVA0)

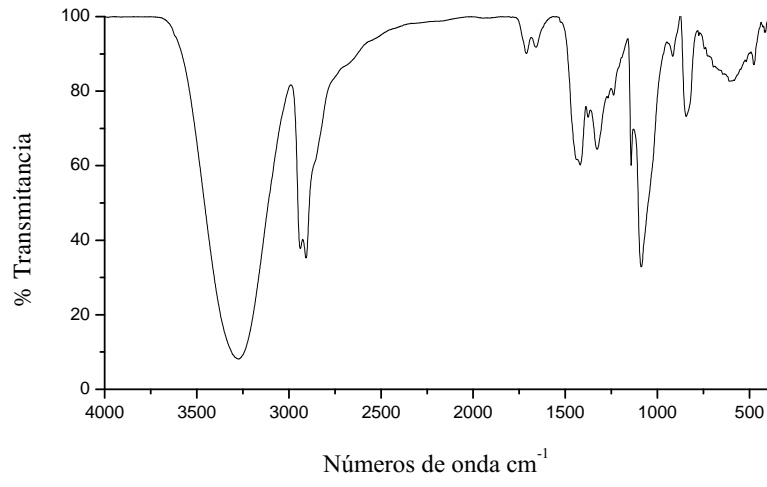


Figura B-2: Espectro FTIR de la membrana modificada con ácido malónico (M-4-1)

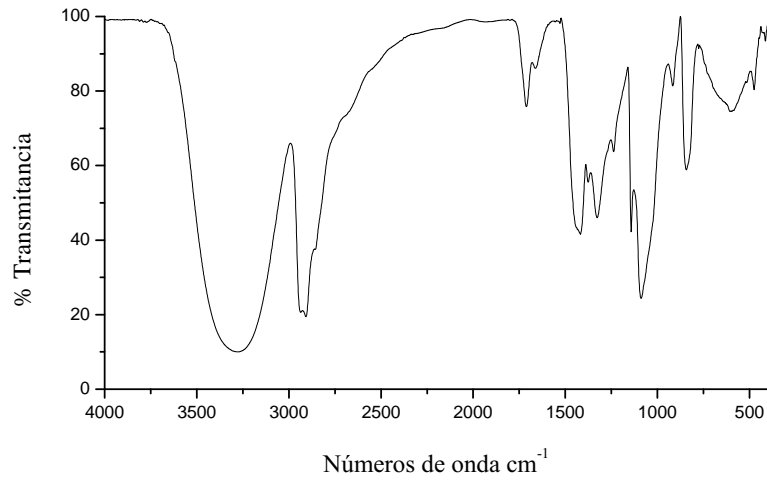


Figura B-3: Espectro FTIR de la membrana modificada con glutaraldehído (Glu-2-1)

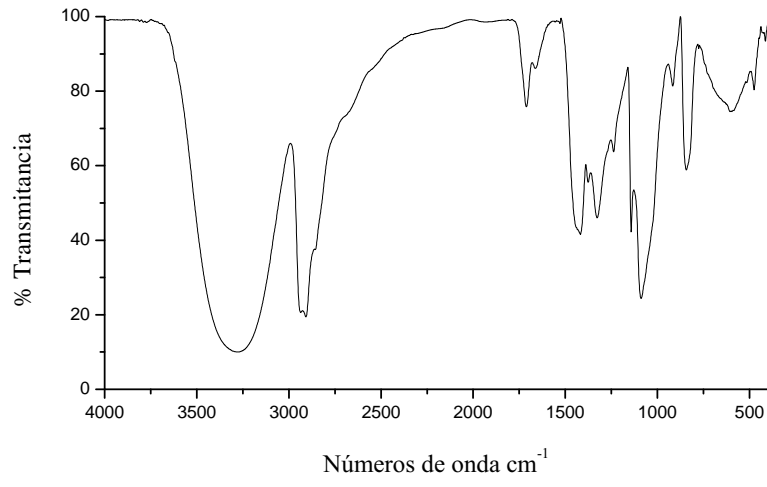


Figura B-4: Espectro FTIR de la membrana modificada con ácido subérico (Su-2-2)

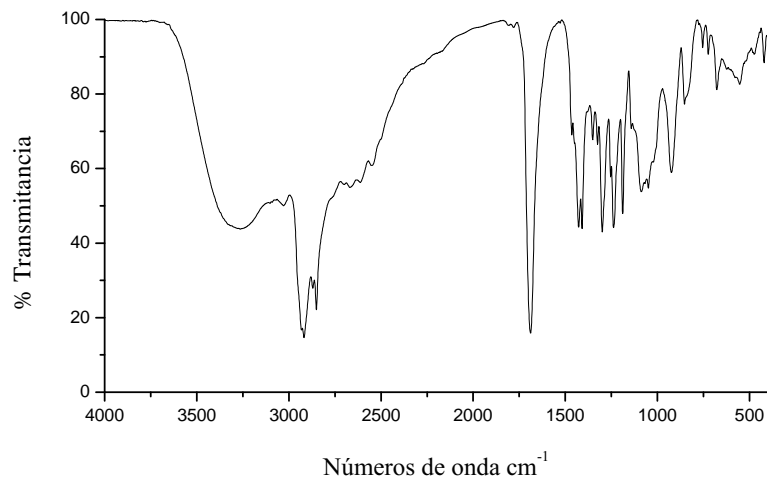


Figura B-5: Espectro FTIR de la membrana modificada con ácido sebácico (Se-3-1)

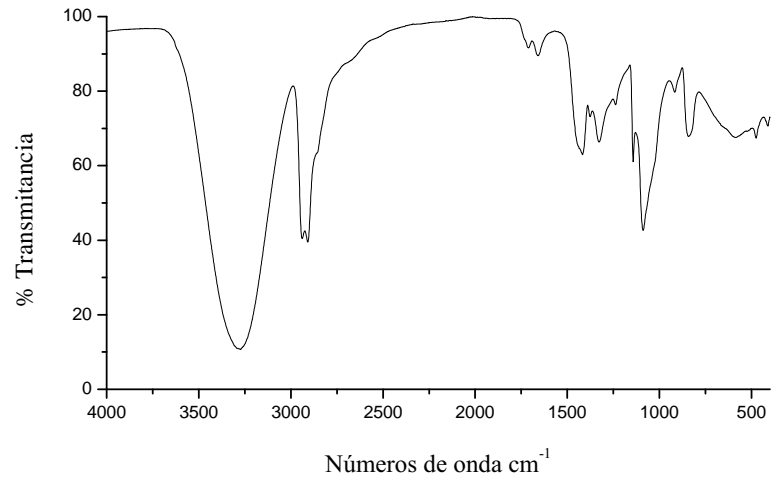


Figura B-6: Espectro FTIR de la membrana modificada con ácido disalicílico (Disal-01)

C

Termogramas

La gente tiene estrellas que no son las mismas. Para quienes viajan, las estrellas son guías. Para otros no son más que pequeñas luces. Para otros que son sabios, ellas son problemas. Para el hombre de negocios significaban oro. Pero todas esas estrellas son mudas. Tú tendrás estrellas como no tiene nadie...
— *Le Petit Prince*. ANTOINE DE SAINT-EXUPERY.

C.1. Termogravimetría TGA

A continuación se presentan los termogramas individuales de todas las membranas analizadas en este estudio.

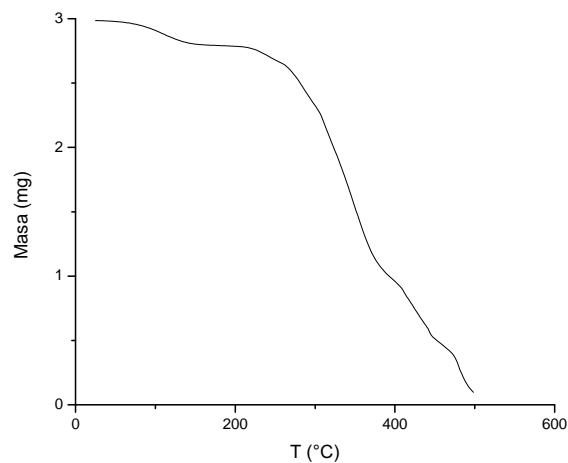


Figura C-1: Gráfica TGA de la membrana de PVA virgen (PVA0)

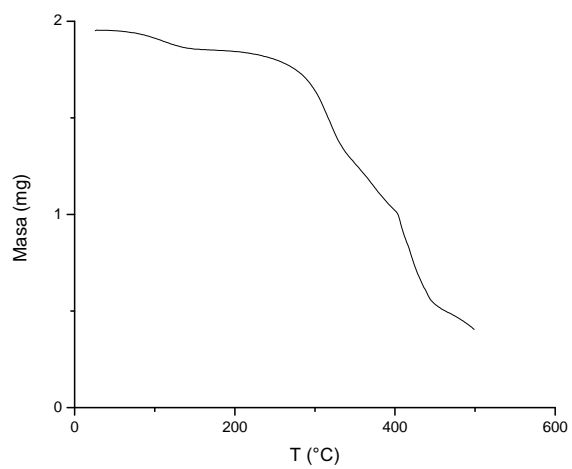


Figura C-2: Gráfica TGA de la membrana modificada con ácido malónico (M-4-1)

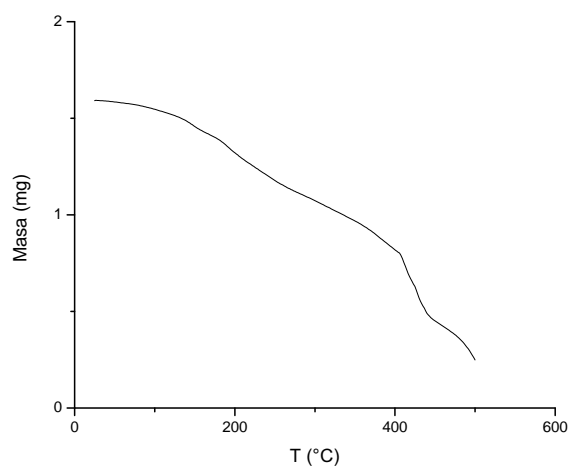


Figura C-3: Gráfica TGA de la membrana modificada con glutaraldehído (Glu-2-1)

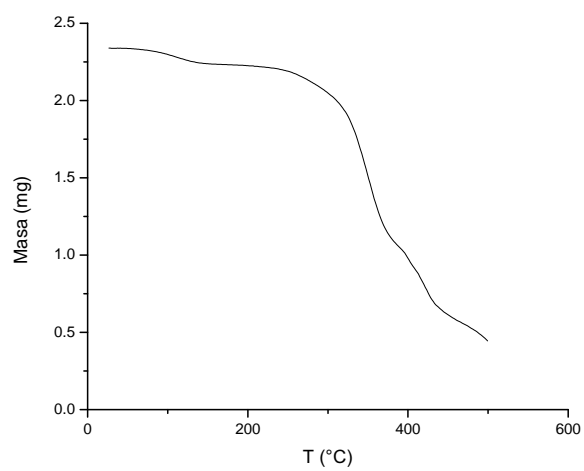


Figura C-4: Gráfica TGA de la membrana modificada con ácido subérico (Su-2-2)

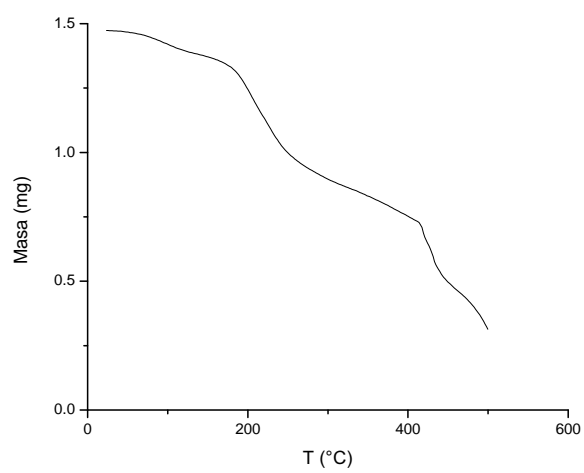


Figura C-5: Gráfica TGA de la membrana modificada con ácido sebácico (Se-3-1)

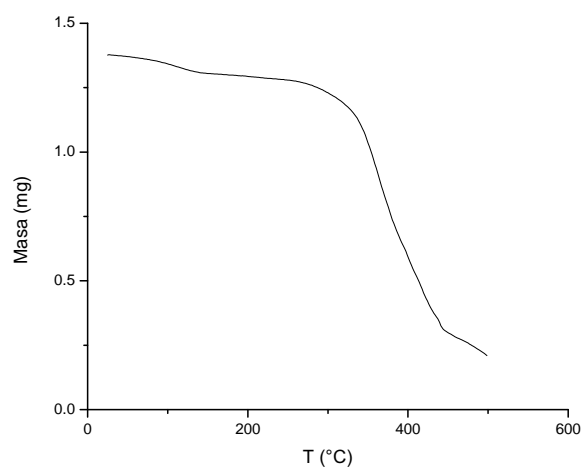


Figura C-6: Gráfica TGA de la membrana modificada con ácido disalicílico (Disal-01)

C.2. Calorimetría diferencial de barrido DSC

A continuación se presentan los resultados individuales del análisis DSC de todas las membranas analizadas en este estudio.

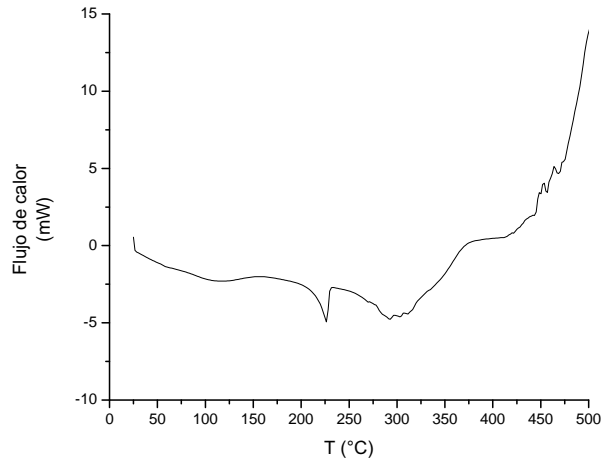


Figura C-7: Gráfica DSC de la membrana de PVA virgen (PVA0)

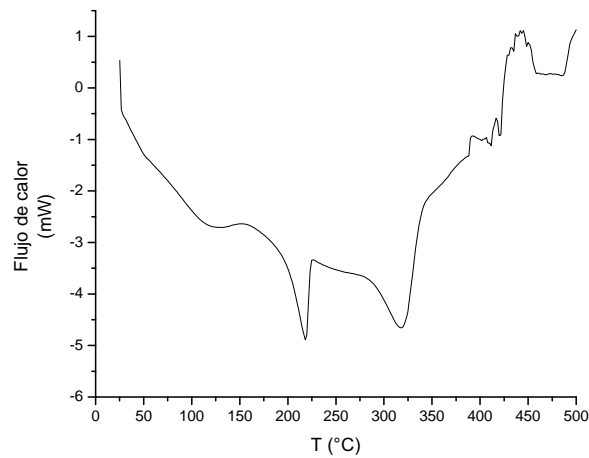


Figura C-8: Gráfica DSC de la membrana modificada con ácido malónico (M-4-1)

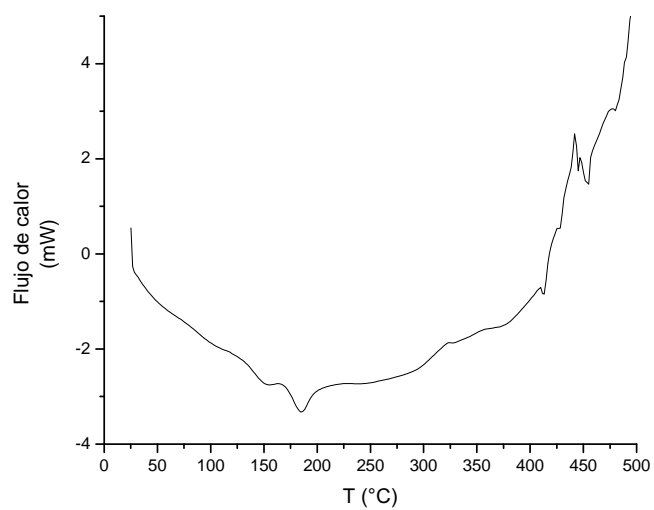


Figura C-9: Gráfica DSC de la membrana modificada con glutaraldehído (Glu-2-1)

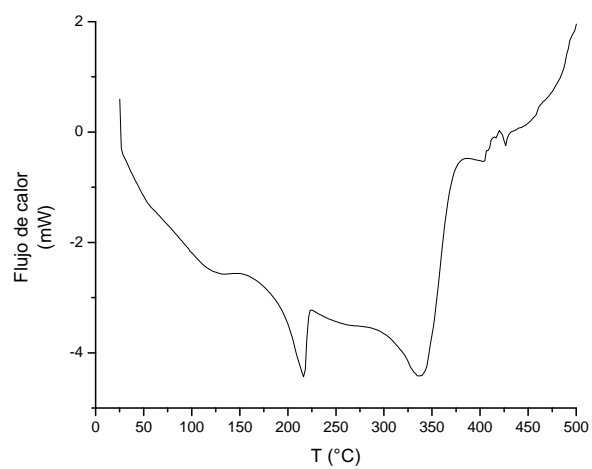


Figura C-10: Gráfica DSC de la membrana modificada con ácido subérico (Su-2-2)

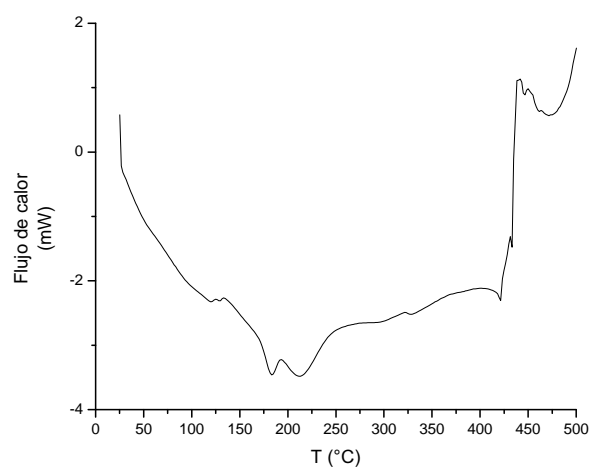


Figura C-11: Gráfica DSC de la membrana modificada con ácido sebácico (Se-3-1)

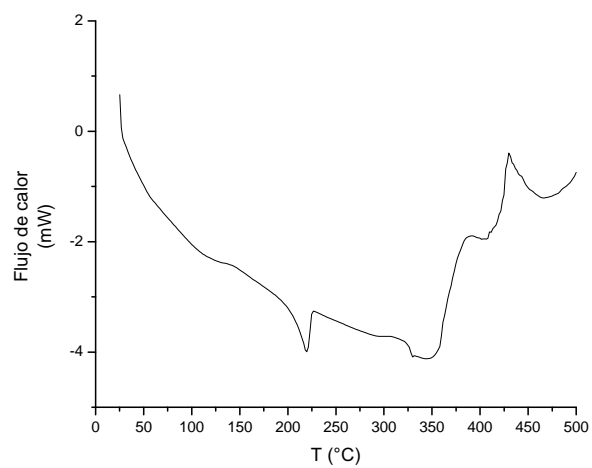


Figura C-12: Gráfica DSC de la membrana modificada con ácido disalicílico (Disal-01)

D

Propiedades toxicológicas

Sospecho que la luna es el ojo del cielo y en la mañana gira con descontrolado frenesí. Y que hay magia en el aire pues me hechicé para mirar al cielo y entonces empezar, miradas a la luna, y a enamorarme de ella.
— *El ojo del cielo.* DAVID AGUILAR

D.1. Poli(alcohol vinílico)

DL₅₀ oral mg/kg	Punto de inflamabilidad °C	Códigos de riesgo	Declaraciones de riesgo	Primeros Auxilios
>5000	79	Sin datos disponibles	Puede formar nubes con el polvo.	En caso de contacto cutáneo, lavar área expuesta con agua y jabón. En caso de contacto con los ojos, enjuagar.

Tabla D-1: Propiedades toxicológicas del poli(alcohol vinílico).

D.2. Agentes reticulantes

D.2.1. Ácidos dicarboxílicos

Sustancia	Ácido malónico	Ácido subérico	Ácido sebácico
DL_{50} oral, mg/kg	1310	2000	4500
Punto de inflamabilidad °C	172	210	Sin datos disponibles
Código de riesgo	Irritante	Irritante	Sin datos disponibles
Declaraciones de riesgo	Provoca irritación en la piel, ojos y tracto respiratorio.	Provoca irritación ocular grave. Nocivo si es tragado.	Puede provocar irritación en el tracto respiratorio, piel y ojos.
Primeros auxilios	Utilizar equipo de protección personal. Si es inhalado, mover la persona al aire fresco. En caso de contacto con la piel, eliminar lavando con jabón y mucha agua. En caso de contacto con los ojos, lavar a fondo con agua abundante durante 15 minutos al menos.	Utilizar equipo de protección personal. Si es inhalado, mover la persona al aire fresco. En caso de contacto con la piel, eliminar lavando con jabón y mucha agua. En caso de contacto con los ojos, lavar a fondo con agua abundante durante 15 minutos al menos. Acudir al servicio médico.	Utilizar equipo de protección personal. Si es inhalado, mover la persona al aire fresco. En caso de contacto con la piel, eliminar lavando con jabón y mucha agua. En caso de contacto con los ojos, lavar a fondo con agua abundante. Acudir al servicio médico.

Tabla D-2: Propiedades toxicológicas de los ácidos malónico, subérico y sebácico

DL₅₀ oral mg/kg	Punto de inflamabilidad °C	Códigos de riesgo	Declaraciones de riesgo	Primeros Auxilios
Sin datos disponibles	Sin datos disponibles	Tóxico	Nocivo en caso de ingestión. Puede provocar una irritación en la piel y en los ojos	Si aspiró, mueva la persona al aire fresco. En caso de contacto con la piel, eliminar lavando con jabón y mucha agua. En caso de contacto con los ojos, lavarse abundantemente los ojos con agua como medida de precaución.

Tabla D-3: Propiedades toxicológicas del ácido disalicílico.

D.2.2. Glutaraldehído

DL₅₀ oral mg/kg	Punto de inflamabilidad °C	Códigos de riesgo	Declaraciones de riesgo	Primeros Auxilios
460	Sin datos disponibles	Tóxico	Toxicidad aguda: Oral, inhalación y cutánea. Provoca lesiones oculares graves.	En caso de contacto cutáneo, lavar área expuesta con agua y jabón. En caso de contacto con los ojos, enjuagar.

Tabla D-4: Propiedades toxicológicas del glutaraldehído.

D.3. Catalizadores

Sustancia	Ácido clorhídrico	Ácido sulfúrico
DL ₅₀ oral mg/kg	900	2140
Punto de inflamabilidad °C	172	210
Código de riesgo	Corrosivo	Tóxico
Declaraciones de riesgo	Provoca quemaduras graves de la piel y de los ojos. Provoca quemaduras químicas en el tubo digestivo. Niebla o vapores extremadamente irritantes para los ojos y tracto respiratorio.	Causa quemaduras en la piel, en los ojos, tracto respiratorio y digestivo. Órganos objetivo: Ojos, piel, pulmones, dientes.
Primeros Auxilios	Lavarse las manos concienzudamente tras la manipulación. No respirar el polvo/el humo/el gas/la niebla/los vapores/el aerosol. Si es inhalado, mover la persona al aire fresco y dar apoyo médico inmediato. En caso de contacto con la piel, eliminar lavando con jabón y mucha agua. En caso de contacto con los ojos, lavar con agua abundante. Acudir al servicio médico.	Utilizar equipo de protección personal. Si es inhalado, mover la persona al aire fresco. En caso de contacto con la piel, eliminar lavando con jabón y mucha agua. En caso de contacto con los ojos, lavar a fondo con agua abundante durante 15 minutos al menos. Acudir al servicio médico.

Tabla D-5: Propiedades toxicológicas de los catalizadores.

D.4. Disolventes

Sustancia	Acetona	Dimetilformamida
DL ₅₀ oral mg/kg	5800	2800
Punto de inflamabilidad °C	-18	58
Presión de vapor kPa	24	0.56
Temperatura de auto-ignición °C	538	445
Código de riesgo	Inflamable	Tóxico
Declaraciones de riesgo	<p>El vapor es más denso que el aire y puede extenderse a ras del suelo; posible ignición en punto distante.</p> <p>La sustancia se puede absorber por inhalación y a través de la piel. Puede causar efectos en el sistema nervioso central, el hígado, el riñón y el tracto gastrointestinal.</p>	<p>Puede encenderse por calor, flamas o chispas. Causa irritación ocular. Muy peligroso si se absorbe en la piel. Causa irritación en el tracto respiratorio. Órganos objetivo: Ojos, piel, sistema respiratorio, sistema nervioso central, órganos reproductores e hígado.</p>
Primeros Auxilios		<p>Utilizar equipo de protección personal. Si es inhalado, mover la persona al aire fresco. En caso de contacto con la piel, eliminar lavando con jabón y mucha agua. En caso de contacto con los ojos, lavar con agua abundante durante 15 minutos al menos.</p>

Tabla D-6: Propiedades toxicológicas de los disolventes.

Referencias

- Airvol Poly(vinyl alcohol) Manual*. Air Product and Chemicals, Inc., Allentown, Pa. (1990)
- ASTM D2765-11, Standard Test Methods for Determination of Gel Content and Swell Ratio of Crosslinked Ethylene Plastics, ASTM International, West Conshohocken, PA, (2006)
- ASTM F2214-02, Standard Test Method for In Situ Determination of Network Parameters of Crosslinked Ultra High Molecular Weight Polyethylene (UHMWPE), ASTM International, West Conshohocken, PA (2008)
- APTEL, P. Y NÉEL, J. *Pervaporation*. Springer-Verlag (1986)
- BAKER, R. *Membrane technology and applications*. 2^a edición. John Wiley & Sons (2012)
- BARBER, T.A. Y MILLER, B.D. Pervaporation technology: Fundamentals and environmental applications. *Chemical Engineering* págs. 88 – 90 (1994)
- BILLMEYER, F.W. *Textbook of Polymer Science*. 3^a edición. John Wiley & Sons (1984)
- BOLTO, B., TRAN, T., HOANG, M., Y XIE, Z. Crosslinked poly(vinyl alcohol) membranes. *Progress in Polymer Science* **34**(9):969–981 (2009)
- BOLTO, B., HOANG, M., Y XIE, Z. A review of membrane selection for the dehydration of aqueous ethanol by pervaporation. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification* **50**(3):227 – 235 (2011)

- BROWN, M.E. *Introduction to Thermal Analysis: Techniques and Applications*. Springer (2001)
- BURSHE, M., SAWANT, S., JOSHI, J., Y PANGARKAR, V. Sorption and permeation of binary water-alcohol systems through PVA membranes crosslinked with multifunctional crosslinking agents. *Separation and Purification Technology* **12**(2):145 – 156 (1997)
- CHAPMAN, P.D., OLIVEIRA, T., LIVINGSTON, A.G., Y LI, K. Membranes for the dehydration of solvents by pervaporation. *Journal of Membrane Science* **318**(1–2):5 – 37 (2008)
- CHIANG, W.Y. Y LIN, Y.H. Properties of modified poly(vinyl alcohol) membranes prepared by the grafting of new polyelectrolyte copolymers for water-ethanol mixture separation. *J. Appl. Polym. Sci.* **86**(11):2854–2859 (2002)
- FLORY, P.J. *Principles of Polymer Chemistry*. The George Fisher Baker Non-Resident Lectureship in Chemistry at Cornell University, 1^a edición. Cornell University Press (1953)
- GIMENES, M.L., LIU, L., Y FENG, X. Sericin/poly(vinyl alcohol) blend membranes for pervaporation separation of ethanol/water mixtures. *Journal of Membrane Science* **295**(1-2):71–79 (2007)
- GOHIL, J.M., BHATTACHARYA, A., Y RAY, P. Studies On The Crosslinking Of Poly (Vinyl Alcohol). *Journal of Polymer Research* **13**(2):161–169 (2006)
- HAEHNEL, W. Y HERRMANN, W.O. *Verfahren zur Darstellung von polymerem Vinylalkohol*. 450 286 (1924)
- HUANG, R.Y.M. (editor). *Pervaporation Membrane Separation Processes (Membrane Science and Technology)*. Elsevier Science (1991)

- HYDER, M.N. *Preparation, Characterization and Performance of Poly (vinyl alcohol) based Membranes for Pervaporation Dehydration of Alcohols*. Tesis Doctoral, University of Waterloo (2008)
- JIAN, S. Y XIAO MING, S. Crosslinked PVA-PS thin-film composite membrane for reverse osmosis. *Desalination* **62**:395–403 (1987)
- KAUSHIK, N. *Membrane Separation Processes*. PHI Learning (2008)
- KIM, K.J., LEE, S.B., Y HAN, N.W. Effects of the degree of crosslinking on properties of poly (vinyl alcohol) membranes. *Polymer Journal* **25**(12):1295–1302 (1993)
- KIM, K.J., LEE, S.B., Y HAN, N.W. Kinetics of crosslinking reaction of PVA membrane with glutaraldehyde. *Korean Journal of Chemical Engineering* **11**(1):41–47 (1994)
- KONIETZNY, R. *Pervaporation and gaspermeation*. Institut für Organische Chemie und Makromolekulare Chemie. Universität Düsseldorf (2013)
- LANG, K., SOURIRAJAN, S., MATSUURA, T., Y CHOWDHURY, G. A study on the preparation of polyvinyl alcohol thin-film composite membranes and reverse osmosis testing. *Desalination* **104**(3):185–196 (1996)
- LEE, C. Y HONG, W. Influence of different degrees of hydrolysis of poly(vinyl alcohol) membrane on transport properties in pervaporation of IPA/water mixture. *Journal of Membrane Science* **135**(2):187–193 (1997)
- LEE, K.H., KIM, H.K., Y RHIM, J.W. Pervaporation separation of binary organic-aqueous liquid mixtures using crosslinked PVA membranes. III. Ethanol-water mixtures. *Journal of Applied Polymer Science* **58**(10):1707–1712 (1995)
- LIANG, L. Y RUCKENSTEIN, E. Polyvinyl alcohol-polyacrylamide interpenetrating polymer network membranes and their pervaporation characteristics for ethanol-water mixtures. *Journal of Membrane Science* **106**(1-2):167–182 (1995)

- MARTEN, F.L. *Vinyl Alcohol Polymers*. 4^a edición. Wiley Blackwell (John Wiley & Sons) (2002)
- MCMURRY, J. *Química Orgánica*. 7^a edición. Cengage Learning Editores S.A. de C.V. (2008)
- NÉEL, J. *Pervaporation*. Lavoisier Technique & Documentation (1997)
- PENG, P., SHI, B., Y LAN, Y. A Review of Membrane Materials for Ethanol Recovery by Pervaporation. *Separation Science and Technology* **46**(2):234–246 (2010)
- PEX, P. *Eighty percent energy saving by using membranes*. Energy Efficiency in Industry (2006)
- PRAPTOWIDODO, V.S. Influence of swelling on water transport through PVA-based membrane. *Journal of Molecular Structure* **739**:207 – 212 (2005)
- RAFIK, M., MAS, A., GUIMON, M.F., GUIMON, C., ELHARFI, A., Y SCHULÉ, F. Plasma-modified poly(vinyl alcohol) membranes for the dehydration of ethanol. *Polymer International* **52**(7):1222–1229 (2003)
- RODRIGUEZ, F. *Principios de Sistemas de Polímeros*. Manual Moderno (1984)
- SANDLER, S.R., KARO, W., BONESTEEL, J., Y PEARCE, E.M. *Polymer Synthesis and Characterization: A Laboratory Manual*. Academic Press (1998)
- SAXENA, S.K. *Poly(vinyl alcohol) (PVA) Chemical and Technical Assessment*. Food and Agriculture Organization (2004)
- SHANLEY, A., ONDREY, G., Y MOORE, S. Pervaporation finds its niche. *Chemical Engineering* págs. 34 – 37 (1994)
- SHAO, P. Y HUANG, R. Polymeric membrane pervaporation. *Journal of Membrane Science* **287**(2):162–179 (2007)

- STUART, B. *Polymer Analysis*. Analytical Techniques in the Sciences Series. John Wiley & Sons (2002)
- THOMAS, P. *Analytical Methods: IR and NMR spectroscopy applied to polymer characterisation*. University of Technology, Sydney (2012)
- TORZEWSKI, K. Facts at your fingertips: Membranes. *Chemical Engineering* pág. 85 (2008)
- WADE, L.G. *Química Orgánica*. 5ª edición. Pearson (2004)
- WANG, Y. Y CHUNG, T.S. Membranes for Biofuel Separation. *Asia Pacific BioTech* **16**(5):34 – 39 (2012)
- YAMASAKI, A., IWATSUBO, T., MASUOKA, T., Y MIZOGUCHI, K. Pervaporation of ethanol/water through a poly(vinyl alcohol)/cyclodextrin (PVA/CD) membrane. *Journal of Membrane Science* **89**(1-2):111–117 (1994)
- YEOM, C.K. Y LEE, K.H. Pervaporation separation of water-acetic acid mixtures through poly(vinyl alcohol) membranes crosslinked with glutaraldehyde. *Journal of Membrane Science* **109**(2):257–265 (1996)
- YONG, S.K., SANG, W.L., UN, Y.K., Y JYONG, S.S. Pervaporation of water-ethanol mixtures through crosslinked and surface-modified poly(vinyl alcohol) membrane. *Journal of Membrane Science* **51**(1-2):215–226 (1990)
- ZHANG, W., ZHAO, X., ZHANG, Z., XU, Y., Y WANG, X. Preparation of poly(vinyl alcohol)-based membranes with controllable surface composition and bulk structures and their pervaporation performance. *Journal of Membrane Science* **415-416**:504–512 (2012)

Hojas de Datos de Seguridad

- Acetona. *Hoja de Datos de Seguridad*. Avantor Materials. 2013. Visto en <http://www.avantormaterials.com/documents/MSDS/usa/sap/00001379.pdf>
- Ácido clorhídrico. *Hoja de Datos de Seguridad*. Avantor Materials. 2013. Visto en <http://www.avantormaterials.com/documents/MSDS/usa/sap/00001379.pdf>
- Ácido malónico. *Hoja de Datos de Seguridad*. Sigma-Aldrich. 2012. Visto en <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/sial/m1296?lang=es>
- Ácido sebácico. *Hoja de Datos de Seguridad*. Sigma-Aldrich. 2012. Visto en <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/28325?lang=es>
- Ácido subérico. *Hoja de Datos de Seguridad*. Sigma-Aldrich. 2012. Visto en <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/s5200?lang=es>
- Ácido sulfúrico. *Hoja de Datos de Seguridad*. Avantor Materials. 2013. Visto en <http://www.avantormaterials.com/documents/MSDS/usa/sap/00001379.pdf>
- Dimethylformamide. *Hoja de Datos de Seguridad*. Avantor Materials. 2011. Visto en http://www.avantormaterials.com/documents/MSDS/usa/English/D6408_msds_us_cov_Default.pdf
- Glutaraldehyde solution. *Hoja de Datos de Seguridad*. Sigma-Aldrich. 2012. Visto en <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/sial/g5882?lang=es>

- Polyvinyl alcohol. *Hoja de Datos de Seguridad*. Avantor Materials. 2011. Visto en http://www.avantormaterials.com/documents/MSDS/usa/English/P5282_msd_s_us_Default.pdf
- Salsalate - Disalicylic acid. *Hoja de Datos de Seguridad*. Sigma-Aldrich. 2012. Visto en <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/sigma/sml0070?lang=es>