



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

**DETERMINACIÓN DEL PARÁMETRO DE
SOLUBILIDAD Y PROPIEDADES TERMODINÁMICAS
DEL POLI (ALCOHOL VINÍLICO) (PVA) RETICULADO
CON ÁCIDOS DICARBOXÍLICOS ALIFÁTICOS
MEDIANTE PRUEBAS DE HINCHAMIENTO**

TESIS

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
INGENIERO QUÍMICO**

PRESENTA

DIEGO ABRAHAM TORRES LEÓN

DIRECTOR DE TESIS

DR. JOAQUÍN PALACIOS ALQUISIRA



Ciudad Universitaria, Cd. Mx., 2016



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: **Profesor: JOAQUIN PALACIOS ALQUISIRA**
VOCAL: **Profesor: CARLOS GUZMAN DE LAS CASAS**
SECRETARIO: **Profesor: JOSE MANUEL MENDEZ STIVALET**
1er. SUPLENTE: **Profesor: LUIS MIGUEL TREJO CANDELAS**
2do. SUPLENTE: **Profesor: IRENE SARA AUDELO MENDEZ**

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

**LABORATORIO DE FISICOQUÍMICA MACROMOLECULAR, EDIFICIO D,
FACULTAD DE QUÍMICA, UNAM.**

ASESOR DEL TEMA:

SUSTENTANTE:

DR. JOAQUIN PALACIOS ALQUISIRA

DIEGO ABRAHAM TORRES LEÓN

Agradecimientos

Al proyecto PAPIIT IG100815, DGAPA-UNAM por el financiamiento a la investigación codirigida por los Profesores Eduardo Vivaldo Lima, Martín Hernández Luna y Joaquín Palacios Alquisira, de la cual formó parte mi trabajo de tesis.

Índice general

1. Resumen	1
2. Problema	2
3. Objetivo	2
3.1 Objetivos específicos	2
4. Hipótesis	2
5. Marco teórico y antecedentes	3
5.1 Proceso de Pervaporación	3
5.1.1 Mecanismo de la Pervaporación	4
5.2 Membranas	6
5.3 Poli (alcohol vinílico) (PVA)	7
5.3.1 Membranas de Poli (alcohol vinílico) Reticuladas	7
5.4 Parámetros Termodinámicos	9
5.4.1 Parámetro de solubilidad	12
5.4.2 Relación entre δ y ΔH_m	14
5.4.3 Relación entre δ y ΔH_v	15
5.4.4 Método de contribución de grupos	15
5.4.5 Parámetros de solubilidad para sistemas polares	16
5.4.6 Presión Interna como criterio de solubilidad	17
5.5 Peso molecular promedio entre puntos de reticulación	19
5.6 Determinación de X_{12} por cromatografía de gases inversa [3]	20
6. Antecedentes Experimentales	21
7. Metodología de Cálculo para las propiedades termodinámicas	27
7.1 Resultados de X_{12} como criterio de solubilidad	32
7.2 Resultados calculados de Presión Interna	34
8. Desarrollo Experimental	39
8.1 Reticulación de las membranas	39
8.2 Preparación de membranas de PVA	40
8.3 Determinación del parámetro de solubilidad	41
8.3.1 Pruebas de hinchamiento	41

9. Resultados y discusión	42
9.1 Pruebas de hinchamiento.....	43
10. Conclusiones	49
11. Referencias	51
12. Nomenclatura	54
13. Hojas de Datos de Seguridad	56

1. Resumen

Se realizó una secuencia útil para el cálculo de los parámetros de solubilidad del parámetro de interacción X_{ij} , y de la presión interna P_i , así como de las funciones termodinámicas, entalpía de mezclado ΔH_m , entropía de mezclado ΔS_m y energía libre de Gibbs de mezclado ΔG_m ; con el propósito de predecir la posibilidad de ocurrencia del proceso de disolución en forma espontánea. Se prepararon membranas de Poli (alcohol vinílico), PVA, mediante el proceso de vaciado o casting. Se reticularon las membranas de PVA con cuatro diferentes ácidos di carboxílicos, ácido malónico, ácido sebácico, ácido subérico y ácido tereftálico, como agentes reticulantes. Para la reticulación las membranas se sumergieron en dimetilformamida, DMF, con el agente reticulante en 1% en masa durante 48h a una temperatura constante de 90°C. Las membranas reticuladas se sometieron a pruebas de hinchamiento sumergiéndolas en disolventes para determinar su parámetro de solubilidad. Los disolventes utilizados fueron agua desionizada, metanol, etanol, 1-propanol, 1-butanol, 1-pentanol, 1-hexanol y 1-octanol.

2. Problema

El hinchamiento en las membranas poliméricas puede ser un problema al realizar separaciones por las técnicas de pervaporación, ya que al encontrarse con un grado alto de hinchamiento la permeabilidad de la membrana aumenta y la selectividad disminuye, perdiendo su función. Las membranas de poli (alcohol vinílico) se utilizan para separar agua de compuestos orgánicos y presentan la característica del hinchamiento en presencia de agua, por lo que se busca determinar el parámetro de solubilidad del poli (alcohol vinílico) reticulado con diferentes ácidos dicarboxílicos alifáticos, así mismo se determinará como afectan los distintos agentes reticulantes en el grado de hinchamiento de la membrana.

3. Objetivo

El objetivo de este proyecto de investigación es obtener resultados experimentales a través de pruebas de hinchamiento en membranas de poli (alcohol vinílico) reticuladas con ácidos dicarboxílicos alifáticos para determinar propiedades como son el parámetro de solubilidad (δ_i) y el parámetro de interacción X_{12} .

3.1 Objetivos específicos

Preparar membranas de poli (alcohol vinílico) reticuladas con diferentes ácidos dicarboxílicos alifáticos con concentración de 1% en peso.

Las pruebas de hinchamiento se llevarán a cabo en diferentes disolventes (agua y alcoholes), de los cuales se conoce el parámetro de solubilidad, para obtener el parámetro de las membranas modificadas.

4. Hipótesis

El hinchamiento de membranas está relacionado con la termodinámica de las disoluciones, que estudian propiedades como el parámetro de solubilidad de los componentes de la mezcla y la entalpía, entropía y energía libre de Gibbs de la mezcla. Termodinámicamente la energía libre de mezcla debe de ser cero o negativa para que el proceso de disolución ocurra espontáneamente. Así el hinchamiento dependerá de la temperatura y del disolvente, la cual se expresa en

términos de su parámetro de solubilidad, cuando el parámetro de solubilidad es igual para el disolvente y el polímero se alcanza un hinchamiento máximo.

5. Marco teórico y antecedentes

Las membranas poliméricas son películas orgánicas que exhiben la capacidad de restringir el paso de gases, vapores y líquidos orgánicos. Su importancia como un artículo de comercio es reconocido por su utilidad en el envasado de alimentos y las industrias relacionadas. Estos polímeros, cuando se usan solos o en combinación con otros polímeros o materiales, proporcionan un método eficiente y económico para el envasado y prolongación de la vida de alimentos y bebidas.

5.1 Proceso de Pervaporación

La pervaporación (PV) es un proceso que emplea una membrana eficiente para la separación de líquidos; es la evaporación selectiva de un componente de una mezcla líquida al entrar en contacto con una membrana permeable o semi-permeable, donde uno de los componentes de la mezcla se transporta a través de la membrana mediante una permeación preferencial selectiva, saliendo en fase vapor del otro lado de la misma [1].

Cuando una membrana está en contacto con una mezcla líquida, uno de los componentes puede ser separado preferentemente de la mezcla debido a su mayor afinidad con, y/o rápida difusividad en la membrana. Como resultado, tanto las especies más permeables en el permeado, y las especies menos permeables en la alimentación, se pueden concentrar.

La pervaporación tiene lugar en tres etapas fundamentales: adsorción de los componentes de la mezcla líquida en la membrana, difusión de los compuestos adsorbidos a través de la membrana y desorción en el lado del permeado (Fig. 4.1.1) [1].

Una de las principales ventajas que presenta la PV es que sólo es necesario evaporar una fracción de la mezcla, siendo el consumo de energía latente inferior al requerido en destilación, lo que representa una solución en la separación de

azeótropos y mezclas¹ de componentes cuyos punto de ebullición están cercanos, así como para eliminar sustancias presentes en bajas concentraciones.

La pervaporación es una tecnología emergente cuyas principales aplicaciones se centran en la deshidratación de compuestos orgánicos (por ejemplo, alcoholes, éteres, ésteres, ácidos), eliminación de compuestos orgánicos de disoluciones acuosas (por ejemplo, la eliminación de compuestos orgánicos volátiles, la recuperación de aroma y biocombustibles a partir de caldo de fermentación) y separación de mezclas orgánicas (por ejemplo, metil ter-butil éter (MTBE) / metanol, carbonato de dimetilo (DMC) / metanol). Entre ellos, la deshidratación de disolventes orgánicos se desarrolla mejor. En este proceso se busca obtener flujos altos y alta selectividad en la separación del compuesto deseado.

5.1.1 Mecanismo de la Pervaporación

La pervaporación funciona mediante ósmosis inversa, es decir que se produce el paso solamente del disolvente desde una zona de alta concentración hacia una zona de baja concentración. Esto se logra aumentando la presión del lado de mayor concentración. La PV tiene lugar en tres etapas fundamentales: adsorción de los componentes de la mezcla líquida en la membrana, difusión de los compuestos adsorbidos a través de la membrana y desorción en el lado del permeado, con un efecto calorífico (Fig.4.1.1)¹.

¹ Disolución: Una disolución es una mezcla homogénea a nivel molecular o iónico de dos o más sustancias puras que no reaccionan entre sí, cuyos componentes se encuentran en proporciones variables.

Solubilidad: Es una medida de la capacidad de disolverse de una determinada sustancia (solute) en un determinado medio (disolvente). Implícitamente se corresponde con la máxima cantidad de soluto que se puede disolver en una cantidad determinada de disolvente, a determinadas condiciones de temperatura, e incluso presión (en caso de un soluto gaseoso). Puede expresarse en unidades de concentración: molaridad, fracción molar, etc.

Miscibilidad es un término usado en química que se refiere a la propiedad de algunos líquidos para mezclarse en cualquier proporción, formando una disolución.

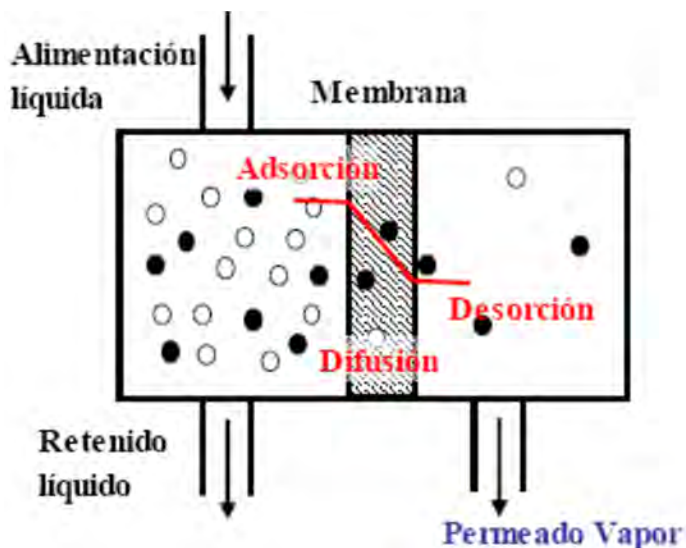


Figura 4.1.1. Diagrama del mecanismo de pervaporación a través de una membrana

La fuerza impulsora se puede establecer de dos maneras para mantener una diferencia de presión en el lado del permeado: aplicando vacío o mediante una purga con un gas de arrastre Figura 4.1.2. El vapor obtenido como permeado es rico en el componente que permea de forma preferente y se condensa para posteriores tratamientos; mientras, el retenido se enriquece en el otro componente y puede bien ser utilizado en otro proceso o reciclado para mayor separación.

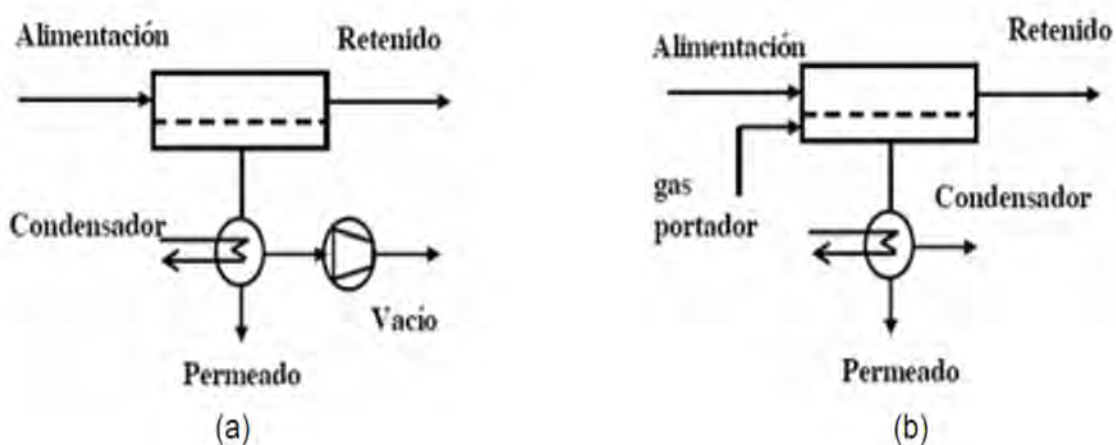


Figura 4.1.2. Esquemas generales de una unidad de pervaporación a vacío (a) y con gas de arrastre (b).¹

5.2 Membranas

Una membrana es una estructura interpuesta entre dos fases fluidas, actuando como barrera selectiva en relación al transporte de materia entre las fases adyacentes a ella. Las membranas de pervaporación se escogen por su alta selectividad, y suelen ser densas, es decir, no porosas.

El rendimiento de una membrana de pervaporación en la separación de una mezcla se caracteriza evaluando tres aspectos: la productividad de la membrana, la selectividad y la estabilidad de la membrana.

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/m²h. La selectividad se cuantifica mediante dos cocientes alternativos α y β^1 , definidos como:

$$\alpha = \frac{C_i^P / C_j^P}{C_i^F / C_j^F} \quad Y \quad \beta = \frac{C_i^P}{C_j^F}$$

Donde C^P y C^F son las concentraciones másicas del componente i ó j en la mezcla de permeado o de alimentación, respectivamente.

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

El flujo y la selectividad dependen a su vez de variables de operación tales como la presión de la alimentación, la presión de permeado, la temperatura, la composición de la alimentación, así como de variables asociadas a la membrana: el material elegido, la estructura de la membrana y el espesor de la capa activa.

Hay membranas con una afinidad por el agua muy elevada debido a que contienen grupos –OH hidrófilos o iónicos en su superficie, y gracias a la gran movilidad de las moléculas de agua presentan una alta selectividad. No obstante, los flujos de agua pueden ser bajos, a causa de bajas temperaturas de operación o de una capa activa muy gruesa, cuando ésta es necesaria para aportar resistencia mecánica a la membrana.

La estabilidad de la membrana es la capacidad que tiene ésta de mantener las mismas condiciones de permeabilidad y selectividad durante largos periodos de tiempo.

5.3 Poli (alcohol vinílico) (PVA)

5.3.1 Membranas de Poli (alcohol vinílico) Reticuladas

Las membranas reticuladas son aquellas que se han preparado agregando un agente reticulante, el cual modifica la superficie de la membrana para formar una red en un espacio plano, hay que distinguir entre reticulante y entrecruzante, el entrecruzante une las cadenas poliméricas formando una macromolécula y ocupa las 3 dimensiones espaciales, mientras que el reticulante solo forma redes superficiales.

El poli (alcohol vinílico) o PVA tiene buena estabilidad química, térmica y mecánica. Es apropiado para preparar membranas impulsadas por presión, diseñadas para una variedad de aplicaciones de tratamiento de agua, tales como la micro filtración (MF) para la eliminación de partículas, los residuos de células microbianas y la turbidez, la ultra filtración (UF) para remover grandes moléculas orgánicas, nano filtración (NF) para la remoción de pequeñas moléculas orgánicas y ablandamiento, y ósmosis inversa (RO por sus siglas en inglés) para la desalinización². La naturaleza altamente polar de PVA minimiza el ensuciamiento en tales aplicaciones, ya que está bien establecido que las superficies no polares fomentan la adsorción de los contaminantes del agua debido a las interacciones hidrófobas.

Debido a sus propiedades oleóforas, las membranas de PVA son útiles en el tratamiento de aguas residuales. También se utilizan para la recuperación del producto y para la separación de compuestos orgánicos de agua por medio de la pervaporación (PV), donde el vapor de un componente se transfiere selectivamente a través de la membrana con base en la polaridad, no de la diferencia de volatilidad. Las membranas de PVA se adaptan especialmente a los procedimientos de deshidratación.

Debido a su naturaleza hidrófila, el PVA debe ser modificado para minimizar la hinchazón que presentan en agua cuando se fabrican membranas para aplicaciones acuosas. Existe una creciente investigación sobre este aspecto. La estabilidad de PVA reticulado en entornos altamente ácidos o altamente alcalinos ha sido demostrada. Mientras que la investigación sobre aplicaciones como membranas o de material de apoyo en el tratamiento del agua avanza lentamente, se ha realizado un esfuerzo continuo en el área de la biotecnología para utilizar membranas de PVA para la recuperación de proteínas. Además, los geles de PVA se han estudiado ampliamente como biomateriales. Los métodos para mejorar la estabilidad mecánica de PVA incluyen congelación, tratamiento térmico, irradiación, y la reticulación química².

Las membranas de poli (alcohol vinílico) han sido desarrolladas y comercializadas actualmente por algunas empresas para procesos de pervaporación, microfiltración y ósmosis inversa. Las empresas Merck millipore y Sulzer utilizan una capa activa de PVA en sus membranas, con diferentes agentes reticulantes, para la deshidratación de mezclas, deshidratación de alcoholes, remoción de metanol de compuestos orgánicos menos polares, remover COV's (compuestos orgánicos volátiles) de soluciones acuosas, etc. Estas membranas se encuentran en el mercado en forma de tubos con empaques (ver fig.4.3.1).



Figura 4.3.1.- Membranas de PVA para la deshidratación de mezclas, Sulzer[®]
membrane technology

5.4 Parámetros Termodinámicos

Paul Flory y Maurice Huggins, desarrollaron una teoría, trabajando independientemente, para comprender la naturaleza no ideal de las disoluciones de polímeros. La teoría está basada en un modelo simple de enrejado que puede utilizarse para comprender la naturaleza no ideal de las disoluciones de polímeros. En este modelo los sitios del enrejado o celda, son del tamaño de la molécula de disolvente. Un ejemplo sencillo es considerar la mezcla de un disolvente de bajo peso molecular (medios continuo) con un soluto de bajo peso molecular (soluto). Se asume que la molécula de soluto tiene el mismo tamaño que la molécula del disolvente, en el caso ideal solo una molécula de disolvente o soluto puede ocupar un solo sitio dentro del enrejado en un tiempo dado (ver fig. 4.4.1)³.

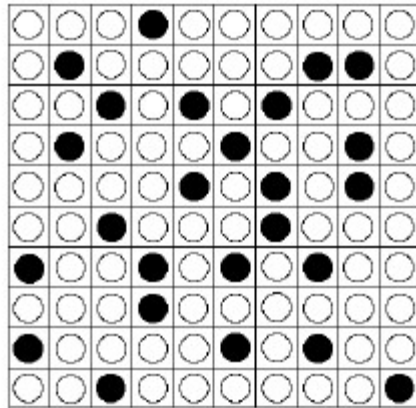


Figura 4.4.1.- Representación de enrejado Flory-Huggins en 2 dimensiones conteniendo moléculas de disolventes (O) y moléculas de bajo peso molecular de soluto (●).

El cambio o incremento en la entropía debido a la mezcla de un soluto y un disolvente se puede calcular por la relación de Boltzmann:

$$\Delta S_m = k \ln \Omega$$

Dónde k es la constante de Boltzmann (1.38×10^{-23} J/K) y $\Omega = N! / (n_1! + n_2!)$ es el número total de maneras de organizar n_1 moléculas de disolventes indistinguibles y n_2 moléculas de soluto, donde $N = n_1 + n_2$ es el número total de sitios de enrejado.

La expresión de la entropía de mezclado por molécula es:

$$\Delta S_m = -k(n_1 \ln x_1 + n_2 \ln x_2) \quad (4.1)$$

La entropía de mezclado de un disolvente de bajo peso molecular con un polímero de alto peso molecular es pequeña comparada con la dada por la ecuación 4.1 para una mezcla de bajo peso molecular. En el desarrollo para una expresión de la ΔS_m para el sistema de polímero de alto peso molecular y un disolvente, el enrejado se establece dividiendo la cadena del polímero en r segmentos, cada uno del tamaño de una molécula de disolvente, donde r es la proporción del volumen ocupado por el polímero al volumen del disolvente.

Para n_2 moléculas de polímero, el número total de sitios de enrejado es entonces $N = n_1 + rn_2$. Un ejemplo de enrejado conteniendo moléculas de disolvente de bajo peso molecular y una sola cadena de polímero es ilustrada en la Figura 4.4.2.³

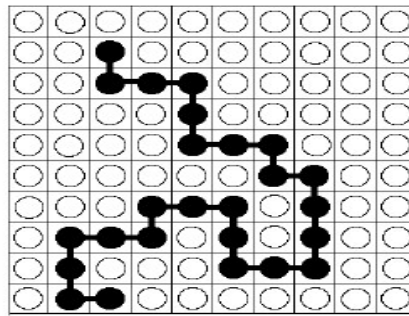


Figura 4.4.2.- Modelo de enrejado para una cadena de polímero en disolución. Los símbolos representan moléculas de disolvente (O) y segmentos de cadena del polímero (●).

La expresión para el cambio de entropía ΔS_m debido al mezclado está dada como³:

$$\Delta S_m = -k(n_1 \ln \phi_1 + n_2 \ln \phi_2) \quad (4.2)$$

Donde Φ representan las fracciones en volumen del disolvente y el polímero y están dadas como:

$$\phi_1 = \frac{n_1}{n_1 + rn_2} \quad (4.2.1) \quad \text{y} \quad \phi_2 = \frac{rn_2}{n_1 + rn_2} \quad (4.2.2)$$

Otras formas de calcular la fracción volumen, tomando en cuenta la información disponible: número de moles del polímero n_2 , fracción mol de polímero x_2 , volumen molar del polímero y del disolvente v_i .

$$\phi_1 = \frac{n_1}{n_1 + \rho_{\bar{v}} n_2} = \frac{1 - x_2}{1 + (\rho_{\bar{v}} - 1)x_2}$$

$$\phi_2 = \frac{\rho_{\bar{v}} n_2}{n_1 + \rho_{\bar{v}} n_2} = \frac{x_2 \rho_{\bar{v}}}{1 + (\rho_{\bar{v}} - 1)x_2}$$

n_1 y n_2 son el número de moles del disolvente y el polímero respectivamente; x_2 es la fracción molar del polímero $x_2 = n_2 / (n_1 + n_2)$, $\rho_{\bar{v}}$ es la relación entre volúmenes molares de las sustancias puras, $\rho_{\bar{v}} = \bar{v}_2^0 / \bar{v}_1^0$, \bar{v}_1^0 es el volumen molar del disolvente puro y \bar{v}_2^0 del polímero puro⁴.

La ecuación 4.2 es el término de entropía en la expresión para la energía libre de Gibbs de mezclado para una disolución polimérica, dada como³ :

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m \quad (4.3)$$

La expresión que Flory y Huggins desarrollaron para la entalpía de mezclado es:

$$\Delta H_m = z n_1 r_1 \phi_2 \Delta \omega_{12} \quad (4.4)$$

Dónde z es el número de coordinación de la red, r_1 representa el número de segmentos en una molécula de disolvente en consideración al caso más general, y $\Delta \omega_{12}$ es el cambio en la energía interna debido a la formación de interacciones entre pares de moléculas diferentes (disolvente-polímero o 1-2) dados por la expresión:

$$\Delta \omega_{1,2} = \omega_{1,2} - \frac{1}{2}(\omega_{1,1} + \omega_{2,2})$$

ω_{ij} es la energía potencial de las interacciones i - j .

Como z y ω_{12} tienen características de parámetros empíricos, es útil definir un solo parámetro de energía llamado el parámetro de interacción de Flory, X_{12} , dado como³:

$$X_{12} = \frac{zr_1\Delta\omega_{12}}{kT} \quad (4.5)$$

El parámetro de interacción es una cantidad adimensional que caracteriza la energía de interacción por molécula de disolvente (teniendo r_1 segmentos) dividido entre kT .

Sustituyendo la ecuación (4.5) en la (4.4) obtenemos una expresión de entalpía de mezclado como

$$\Delta H_m = kTX_{12}n_1\phi_2 \quad (4.6)$$

Combinando la expresión para el cambio entrópico (Ec. 4.2) y entálpico (Ec. 4.6) obtenemos la ecuación de Flory-Huggins para la energía libre de Gibbs de mezclado.³

$$\Delta G_m = kT(n_1\ln\phi_1 + n_2\ln\phi_2 + X_{12}n_1\phi_2) \quad (4.7)$$

La ecuación de Flory Huggins ha sido ampliamente utilizada para describir los parámetros termodinámicos de las disoluciones poliméricas, sin embargo existen consideraciones importantes para dicha ecuación, como son:

- Sólo aplica para disoluciones que están suficientemente concentradas para que tengan una densidad uniforme.
- No hay cambio de volumen en la mezcla.
- No hay arreglos energéticamente preferentes de los segmentos de moléculas de polímeros y disolventes en el enrejado.
- El parámetro de interacción es independiente de la composición.

5.4.1 Parámetro de solubilidad

El parámetro de solubilidad (δ) proporciona una estimación cuantitativa del grado de interacción entre moléculas. El parámetro de solubilidad refleja la energía cohesiva de un material, es igual a la energía de vaporización molar por unidad de volumen molar. Los valores de la densidad de energía de cohesión (CED por sus siglas en inglés) pueden usarse para predecir la solubilidad, puesto que las atracciones intermoleculares de un disolvente y un soluto deben superarse cuando se disuelve el soluto.

Los materiales con valores de δ_i similares tienden a ser miscibles; el concepto δ_i es por lo tanto ampliamente utilizado en ciencia y en aplicaciones prácticas a lo hora de buscar un disolvente adecuado.³ Existen varias aproximaciones para la estimación del δ_i , que han dado lugar a la definición de parámetro de solubilidad, entre los cuales destacan el parámetro de solubilidad de Hildebrand y el parámetro de solubilidad de Hansen [3].

Termodinámicamente la energía libre de mezcla debe ser pequeña, cero o negativa para que el proceso de disolución ocurra espontáneamente.

Como se mencionó anteriormente, Flory y Huggins⁵ obtuvieron la expresión de la energía libre de Gibbs de mezclado que incluye al parámetro adimensional de interacción Flory-Huggins, X_{12} , actualmente se admite que X_{12} está compuesto por dos contribuciones: entálpica y entrópica, suponiendo que los tamaños de los segmentos del polímero son parecidos a los de las moléculas del disolvente.

$$X_{12} = 0.34 + \frac{v_1}{RT} (\delta_1 - \delta_2)^2 \quad (4.8)$$

La teoría de Flory-Huggins tiene sus limitaciones, pero puede usarse para predecir el comportamiento en equilibrio entre fases líquidas que contengan un polímero amorfo. Algunas de estas limitaciones fueron resueltas por Flory y Krigbaum, que supusieron la presencia de un volumen excluido ocupado por una cadena de polímero con interacciones intramoleculares de largo alcance. Estas interacciones fueron descritas en función de la energía libre introduciendo los términos de entalpía y entropía K_1 y ψ_1 ⁵. Estos términos son nulos cuando ΔG es igual a cero. La temperatura a la que predominan estas condiciones es la temperatura Θ a la cual el efecto del volumen excluido desaparece y la molécula del polímero asume una conformación no alterada en disoluciones diluidas. La temperatura Θ es la temperatura más baja a la que un polímero de peso molecular infinito es completamente miscible en un disolvente determinado.

El término de parámetro de solubilidad fue utilizado por primera vez por Hildebrand y Scott. El trabajo anterior de Scatchard y otros contribuyó a este desarrollo⁶. El parámetro de solubilidad de Hildebrand se define como la raíz cuadrada de la densidad de energía de cohesión:

$$\delta = \left(\frac{E}{v}\right)^{1/2} \quad (4.9)$$

v es el volumen molar del disolvente puro y E es la energía de vaporización.

La disolución de un polímero en un líquido de bajo peso molecular hace que las cadenas se expandan y ocupen un volumen mayor de lo que sería en estado amorfo seco. Si el polímero está compuesto de moléculas individuales, se puede producir el flujo viscoso, y la viscosidad se verá aumentada a medida que la cadena del polímero se expande. Se espera que cuando el polímero y el disolvente tienen el mismo δ , la máxima expansión se producirá y por lo tanto se obtiene la más alta viscosidad (para una concentración dada). Mediante la medición de la viscosidad de disoluciones del mismo polímero a la misma concentración, (por lo general diluido) en una variedad de disolventes, uno debe ser capaz de deducir un valor constante de δ_2 para el polímero. Si el polímero es una red, no puede ocurrir la disolución, pero las partes individuales de las cadenas de polímero, es decir, segmentos de polímero, pueden disolverse para dar un gel hinchado. Una vez más, se espera que la hinchazón máxima tenga lugar cuando δ_2 alcance δ_1 del disolvente.

5.4.2 Relación entre δ y ΔH_m

Hildebrand y Scott³ proponen que el calor de mezcla de un soluto y un disolvente es proporcional al cuadrado de la diferencia de los parámetros de solubilidad.

La ecuación (4.10) da el calor de mezcla propuesto por Hildebrand y Scott:

$$\Delta H_M = \phi_1 \phi_2 V_M (\delta_1 - \delta_2)^2 \quad (4.10)$$

Dónde δ_1 y δ_2 son los parámetros de solubilidad del disolvente y el soluto respectivamente y V_M es el volumen de la mezcla.

Esta ecuación proporciona el calor de mezclado de disoluciones regulares en este caso los componentes se mezclan sin cambio de volumen a una presión constante, no ocurre reacción entre los componentes y no existe una formación compleja o asociaciones especiales. El calor de mezclado debe ser menor que el término entrópico en la ecuación (4.3) para que ocurra la miscibilidad polímero-disolvente

($\Delta G_m \leq 0$). Cuando $\delta_1 = \delta_2$, la energía libre de mezclado debe ser siempre menor a cero para disoluciones regulares y los componentes serán miscibles entre sí en todas las proporciones.

5.4.3 Relación entre δ y ΔH_v

El cambio de energía en una evaporización isotérmica puede ser relacionado a la entalpía de evaporización [7].

$$\Delta E_v = \Delta H_v + \Delta H_\infty - RT + P_s V \quad (4.11)$$

Donde ΔH_v es la entalpía de evaporización a condiciones estándar, ΔH_∞ es el incremento molar en la entalpía expandiendo isotérmicamente el vapor de saturación a presión cero, R la constante de gas ideal y P_s es la presión de vapor de saturación a la temperatura T. A presiones menores a 1 atm, los términos ΔH_∞ y $P_s V$ son usualmente mucho menores que los términos ΔH_v y RT y la ecuación 4.11 se reduce a

$$\Delta E_v = \Delta H_v - RT \quad (4.11.1)$$

El parámetro de solubilidad de materiales volátiles (por ejemplo disolventes) puede ser determinado midiendo su entalpía de evaporización⁷ o usando correlaciones para esta cantidad y usando la siguiente ecuación

$$\delta = \left(\frac{(\Delta H_v - RT)}{v} \right)^{1/2} \quad (4.12)$$

Se sustituye el volumen molar V por el cociente equivalente del peso molecular M y la densidad D por la facilidad de medición.

$$\delta = \left(\frac{D(\Delta H_v - RT)}{M} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (4.13)$$

5.4.4 Método de contribución de grupos

Como el calor de vaporización de los polímeros sólidos no es fácil de obtener, el parámetro de solubilidad puede ser estimado utilizando uno de los métodos de contribución de grupos, como propone Small³, las cuales son aditivas. El cálculo del parámetro de solubilidad por el método de contribución de grupos requiere

conocer el valor de la constante de atracción molar, F_i , para cada uno de los grupos químicos en la unidad repetitiva del polímero y pueden usarse en la siguiente ecuación para la estimación del parámetro de solubilidad de los polímeros no polares:

$$\delta = \frac{\sum F_i}{v} \quad (4.14)$$

Tabla 4.4.4.1- Constantes de atracción molar a 25 °C*

Grupo	Constantes de atracción molar, F (Mpa) ^{1/2} cm ³ mol ⁻¹		
	Small	Hoy	Van Krevelen
-CH3	438	303	420
-CH2-	272	269	280
>CH-	57	176	140
>C<	-190	65.5	0
-CH(CH3)-	495	479	560
-C(CH3)2-	686	672	840
-CH=CH-	454	497	444
>C=CH-	266	422	304
Fenilo	1504	1398	1517
p-fenileno	1346	1442	1377
-O- (éter)	143	235	256
-OH	----	462	754
-CO- (cetona)	563	538	685
-COO- (éster)	634	668	512
-OCOO- (carbonato)	----	904	767
-CN	839	726	982
-N=C=O	---	734	---
-NH-	---	368	---
-S- (sulfuro)	460	428	460
-F	250	84.5	164
-Cl (primario)	552	420	471
-Br (primario)	696	528	614
-CF3 (n-fluorocarbono)	561	---	---
-Si-	-77	---	---

*Tomado de Fried "Polymer Science and Technology", Prentice Hall 9th (2009).

5.4.5 Parámetros de solubilidad para sistemas polares

Algunos investigadores han separado el parámetro de solubilidad de Hildebrand en términos, cada uno representando diferentes contribuciones a la energía libre de

mezclado. Hildebrand utilizó términos de contribución a la solubilidad polar y dispersiva para disolventes con el parámetro dado por⁷

$$\delta^2 = \delta_d^2 + \delta_p^2 \quad (4.15)$$

Donde δ_d es el término dispersivo y δ_p el término polar.

Hansen y Skaarup asumieron que la energía cohesiva surge de fuerzas dispersivas, interacciones permanentes dipolo-dipolo, dipolo inducido y enlaces de hidrógeno⁷:

$$\delta^2 = \delta_d^2 + \delta_p^2 + \delta_h^2 \quad (4.16)$$

Donde δ_h abarca una variedad de enlaces, incluyendo enlaces por puente de hidrógeno y enlaces permanentes dipolo-dipolo inducido.

El parámetro de solubilidad disminuye con la temperatura. Los términos individuales tienen una variada dependencia de la temperatura⁷:

$$\frac{d\delta_d}{dT} = -1.25 * \alpha * \delta_d \quad (4.17)$$

$$\frac{d\delta_p}{dT} = -\frac{\delta_p * \alpha}{2} \quad (4.18)$$

$$\frac{d\delta_h}{dT} = -\delta_h(1.22 * 10^{-3} + \frac{\alpha}{2}) \quad (4.19)$$

Donde $\alpha(K^{-1})$ es el coeficiente de expansión térmica volumétrico.

5.4.6 Presión Interna como criterio de solubilidad

El incremento de volumen de un líquido a temperatura constante requiere energía; esta energía que se entrega desde el exterior se almacena en el sistema como energía potencial. El parámetro termodinámico que describe cual es la magnitud del cambio en la energía interna (U) por unidad de incremento de volumen, $(\frac{\partial U}{\partial V})_t$ es la presión interna P_i .⁸

Una forma de estimar la magnitud de esta contribución es a partir de la energía requerida para transferir completamente un mol de un líquido cuyo volumen molar

es v_L a la fase gaseosa (ΔvUm), y evaluar el cociente $(\Delta vUm)/v_L$. A este cociente suele denominárselo densidad de energía de cohesión.⁸

La presión interna es un factor importante con respecto a la solubilidad, como lo señaló Joel Hildebrand. Cuando dos líquidos tienen presiones internas similares, suelen seguir la ley de Raoult con bastante exactitud, por el contrario si dos líquidos difieren considerablemente en la magnitud de su presión interna suelen presentar desviaciones positivas de la ley de Raoult, lo que significa que su solubilidad mutua disminuye.⁹

El término a/v_m^2 que aparece en la ecuación de Van der Waals describe la presión interna, P_i , del líquido. Tomando algunas relaciones termodinámicas tenemos que:

$$P_i = \left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_T = -P + T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v \quad (4.20)$$

La cantidad $\left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_T$ es la presión interna y $T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v$ se conoce como presión térmica⁹.

Para un gas el lado derecho de la ecuación 4.20 es igual a cero y por lo tanto la presión interna es igual a cero, en los gases no ideales la presión interna es apreciable, mientras que en los líquidos en general es mucho mayor que la presión externa. Se demostró que cuando la ecuación de Van der Waals es aplicable⁹

$$P_i = \left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_T = \frac{a}{v_m^2} \quad (4.21)$$

Y esta ecuación se emplea convenientemente para obtener una estimación de la presión interna de un gas o un líquido.

Para una estimación más exacta de la presión interna se han utilizado relaciones termodinámicas, a partir de la ecuación 4.20 tenemos que

$$P_i = \left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_T = -P + T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v = T \frac{\alpha}{\beta} - P \quad (4.22)$$

Con α = coeficiente de expansión térmica y β es el coeficiente de compresibilidad isotérmico.⁸

La presión externa P es usualmente menor con respecto al término $T \frac{\alpha}{\beta}$, la presión interna es aproximadamente:

$$P_i = T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = T \frac{\alpha}{\beta} \quad (4.23)$$

Como se vio en la sección 4.4.1 de este trabajo, donde se explica que Hildebrand definió al parámetro de solubilidad como la raíz cuadrada de la densidad de energía de cohesión, ecuación 4.9. Por lo que la ecuación 4.21 y la ecuación 4.23 proporcionan un método para una estimación directa del parámetro de solubilidad δ de los polímeros.

5.5 Peso molecular promedio entre puntos de reticulación

El peso molecular promedio entre puntos de reticulación (M_c) para redes altamente hinchadas es uno de los parámetros básicos que describe la estructura de las redes de hidrogel de tipo electrolito y no electrolito. Describe el peso molecular medio de cadenas de polímero entre dos cruces o puntos de unión consecutivos. Estas uniones pueden ser reticulaciones químicas, nudos, regiones cristalinas, o incluso complejos de polímero. Se han propuesto varias teorías para calcular el peso molecular entre reticulaciones en las redes poliméricas⁵. Para describir las características del equilibrio de hinchamiento de las redes Flory y Rehner desarrollaron una teoría para un sistema de polímero reticulado, donde las cadenas macromoleculares presentan una distribución gaussiana. Esta teoría describe el peso molecular entre puntos de reticulación únicamente para redes de polímeros no iónicos, como se expresa en la siguiente ecuación¹⁰:

$$M_c = \frac{v_1(\phi_2^{\frac{1}{3}} - \frac{\phi_2}{2})}{\bar{V}(\ln(1-\phi_2) + \phi_2 + X_{12} \phi_2^2)} \quad (4.24)$$

Dónde v_1 es el volumen molar del disolvente, ϕ_2 es la fracción volumen del polímero en el sistema hinchado, \bar{V} es el volumen específico del polímero y X_{12} es el parámetro de interacción de Flory.

La fracción volumen del polímero se calcula mediante la siguiente ecuación:

$$\phi_2 = \left[1 + \frac{\rho_p}{\rho_s} \left(\frac{W_1}{W_0} - 1 \right) \right]^{-1} \quad (4.25)$$

Donde ρ_p y ρ_s son las densidades del polímero y el disolvente respectivamente y W_0 y W_1 son el peso del polímero seco e hinchado respectivamente.

5.6 Determinación de X_{12} por cromatografía de gases inversa [3]

El término inverso se utiliza para indicar que la sustancia que se caracteriza constituye la fase estacionaria en lugar de la fase móvil.

La fase estacionaria es preparada revistiendo una capa delgada de un polímero o mezcla de polímeros de una disolución diluida sobre un empaque comercial. Un lecho fluidizado es utilizado algunas veces en el proceso de revestimiento. El empaque revestido es secado al vacío para remover el disolvente residual y es entonces empacado en una columna de cromatografía de gases, que es calentada a aproximadamente 50°C por encima de la temperatura de transición vítrea T_g . Una sonda de disolvente es inyectada en el gas portador (He o H_2), y el tiempo que tarda el disolvente para ser eluido es medido. Durante su paso, el disolvente es libre de ser adsorbido dentro del recubrimiento de polímero líquido del lecho empacado. El grado de solubilidad es relacionado directamente al tiempo de retención, a partir del cual se puede calcular un volumen de retención específico, V_g . De este valor, el coeficiente de actividad de la dilución infinita es obtenida como:

$$\ln \gamma_1^\infty = \ln \left(\frac{a_1}{\phi_1} \right)^\infty = \lim_{\phi_1 \rightarrow 0} \left(\frac{a_1}{\phi_1} \right) = \ln \left(\frac{273.16R \bar{v}_2}{v_g p_1^0} \right) - \frac{p_1^0 (B_{11} - v_1)}{RT} \quad (4.27)$$

Dónde ϕ_1 es la fracción volumen del disolvente, p_1^0 es la presión de vapor del disolvente en el gas portador, \bar{v}_2 es el volumen específico del polímero, v_1 es el volumen molar del disolvente, y B_{11} es el segundo coeficiente virial del vapor del disolvente puro a la temperatura de medición. De la medición a diferentes temperaturas, el calor de mezclado puede ser determinado como:

$$\Delta H_m = R \left[\frac{\partial \ln \gamma_1^\infty}{\partial (1/T)} \right] \quad (4.28)$$

$$\ln a_1 = \ln(1 - \Phi_2) + \Phi_2 + X_{12} \Phi_2^2 \quad (4.29)$$

De la ecuación 4.27 y la ecuación 4.29, se obtiene el parámetro de interacción de Flory como:

$$X_{12} = \ln \left(\frac{273.16R \bar{v}_2}{v_g p_1^0 v_1} \right) - \frac{p_1^0 (B_{11} - v_1)}{RT} - 1 \quad (4.30)$$

6. Antecedentes Experimentales

Ahmad A.L. [et al.]¹², prepararon y modificaron membranas de poli (alcohol vinílico) estudiando el efecto del tiempo de reticulación en su morfología preparando dichas membranas por la técnica de inmersión-precipitación y usando glutaraldehído como agente de reticulación, los efectos del tiempo de reticulación en la distribución del tamaño de poro fueron examinados. Y se observó la porosidad de las membranas de PVA reticuladas a través de las imágenes de SEM y los grupos funcionales se caracterizaron con FTIR.

Paramita Das, S.K. Ray [et al.]¹³, estudiaron la deshidratación de mezclas de agua-alcohol isopropílico por membranas de PVA para realizar una selección sistemática de reticulante. Utilizaron glutaraldehído (GLU), ácido oxálico (OA), dimetilol urea (DMU) y tetraetil orto silicato (TEOS) para producir cuatro tipos diferentes de membranas de PVA reticulado, variaron el porcentaje en masa de los reticulantes con 2, 4 y 6% en masa. Entre todas estas membranas la membrana de PVA reticulado con 2% en masa de glutaraldehído se encontró que muestra el flux y la selectividad del agua óptimos (79.75 g/m²h y 45.23, respectivamente, a 40 °C) para la separación de esta mezcla azeotrópica de IPA-agua.

K. Lang [et al.]¹⁴, estudiaron la preparación de una capa delgada de membranas compuestas de PVA y realizaron pruebas de ósmosis inversa. Prepararon una capa delgada de una membrana compuesta mediante el recubrimiento de membranas de polisulfona porosa con una capa de poli (alcohol vinílico) y reticularon adicionalmente su superficie con aldehídos, dialdehídos y ácido málico. Investigaron los efectos de los aditivos en la disolución de PVA, de los disolventes utilizados para la preparación de disoluciones de PVA y los efectos de alcoholes utilizados para el post-tratamiento de la membrana en el desempeño para ósmosis inversa. El efecto de recubrimiento de la solución PVA, secado y tratamiento térmico sobre la permeabilidad al agua se estudió también sin reticulación. Encontraron que el tratamiento térmico tuvo el efecto más fuerte en la reducción de la permeabilidad al agua. Por lo que intentaron utilizar agentes reticulantes que pueden reaccionar a temperatura ambiente.

M.N. Hyder [et al.]¹⁵, prepararon membranas de material compuesto a partir de poli (alcohol vinílico) y poli sulfona, estas fueron reticuladas con soluciones de cloruro de trimesoil (TMC). Determinaron el grado de reticulación, cristalinidad, rugosidad de la superficie y la hidrofobicidad de la membrana a partir de espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier-reflexión total (ATR-FTIR), difracción de rayos X (XRD), microscopía de fuerza atómica (AFM) y mediciones de ángulo de contacto, respectivamente. Los resultados mostraron una tendencia constante de los cambios en las propiedades fisicoquímicas: el grado de reticulación, cristalinidad, rugosidad de la superficie, hidrofobicidad y el grado de hinchamiento, todas disminuyen con el aumento de concentración del agente reticulante (TMC) y tiempo de reacción. El desempeño de la membrana reticulada se evaluó con base en la deshidratación de las soluciones de etilenglicol por pervaporación; se encontró que el flujo total de permeación disminuye, mientras que la selectividad aumenta, con el aumento de la concentración de TMC y el tiempo de reacción. La disminución en el flujo fue más prominente a bajas concentraciones de EG en las mezclas de alimentación.

Yavuz Salt [et al.]¹⁶, realizaron la separación por pervaporación de mezclas de agua-acetato de etilo utilizando membranas de poli (alcohol vinílico) preparadas por reticulación con ácido tartárico. Llevaron a cabo experimentos de pervaporación para un rango de 1-2.5 % en peso de agua contenida en mezclas binarias de agua-acetato de etilo a 30 °C, 40 °C y 50 °C. Encontraron que como resultado en las variaciones en los flujos, con un aumento de la temperatura, aumenta la selectividad para las muestras con 2 y 2.5% en peso de agua contenida, pero disminuyó para las muestras con 1% y ligeramente en 1.5%, con los cambios de temperatura observaron que los flujos de acetato de etilo y agua mostraron casi la misma tendencia que con la concentración de agua en la alimentación.

Ji-Won Rhim [et al.]¹⁷, investigaron el transporte de protones y metanol a través de membranas reticuladas de poli (alcohol vinílico), para esto prepararon membranas reticuladas de (PVA) usando ácido sulfosuccínico (SSA) a diferentes temperaturas de reticulación también sintetizaron las membranas de PVA reticulados variando la cantidad de SSA (5-30 % en peso) con el fin de conseguir las propiedades

conductoras de protones deseadas para aplicaciones en celdas de combustible. Las membranas reticuladas de PVA se caracterizaron usando espectroscopia FT-IR, un análisis termo gravimétrico (TGA), y calorimetría diferencial de barrido (DSC). Las capacidades de intercambio de iones (IEC) de las membranas reticuladas de PVA estaban en el rango de 0,5 a 2,24 mmol / g. El contenido de agua estaba en el intervalo de 10-80%. Encontraron que el SSA usado en este estudio jugó un papel decisivo en la conducción de protones (SO_3^- , H^+) y al mismo tiempo actúa como una barrera para el transporte de metanol. Las conductividades de protones y las permeabilidades de metanol de todas las membranas estaban en el intervalo de 10^{-3} a 10^{-2} S/cm y 10^{-7} a 10^{-6} $\text{cm}^3\text{cm}/\text{cm}^2\text{s}$ respectivamente, en el intervalo de temperatura de 25-50 °C, dependiendo de las condiciones de reticulación.

P. Srinivasa Rao [et al.]¹⁸, estudiaron el rendimiento de membranas de poli (alcohol vinílico)/ poli (etilenimina) para la deshidratación de 1,4 dioxano-agua y realizaron una comparación con membranas reticuladas con glutaraldehído. Prepararon las membranas para pervaporación mediante la mezcla de polímeros hidrófilos, poli (alcohol vinílico) y poli (etilenimina) y reticularon con glutaraldehído. Las membranas se caracterizaron por FTIR para verificar la formación de la interacción iónica por difracción de rayos X (WAXD) en ángulo ancho para observar el efecto de la mezcla en la cristalinidad y se realizó un análisis termo gravimétrico (TGA) para investigar la estabilidad térmica y pruebas de tracción para probar su estabilidad mecánica. Los efectos de los parámetros experimentales, como la composición de la alimentación, la presión de permeado y espesor de la membrana sobre el flujo normalizado y selectividad las determinaron para ambas membranas y las compararon. Sometieron a estudios de sorción a las membranas no reticuladas de PVA/PEI y las membranas reticuladas de PVA/PEI para evaluar el grado de interacción y el grado de hinchazón en una mezcla de los dos líquidos. Encontraron que las membranas tienen un buen potencial para romper el azeótropo de 18 % en peso de agua, la membrana reticulada PVA / PEI mostró un flujo inferior (0.22 kg / (m² h)) y alta selectividad (33.34) en comparación con la mezcla de membrana PVA/PEI. El factor de separación mejoró con la disminución de la concentración de agua de alimentación, mientras que el flux disminuyó

correspondientemente. La alta presión del permeado causó una reducción tanto en flujo y selectividad.

Jen Ming Yang [et al.]¹⁹, realizaron un estudio de una mezcla de membranas de poli (alcohol vinílico)/quitosano (PCS), preparada por el proceso de mezcla directa y el método de casting. Con el fin de reducir la relación de hinchamiento y mejorar las estabilidades químicas y térmicas de los PCS, reticularon la membrana PCS con glutaraldehído para obtener la membrana PCS-G. Sumergieron las membranas en una solución de KOH (aq) para formar las membranas de electrolito de polímero y luego estudiaron la absorción alcalina y la relación de hinchamiento en el espesor (SWL) y dirección del plano (SWA) en las membranas. Llevaron a cabo pruebas de la conductividad iónica y la permeabilidad de metanol de las membranas.

L. Liang [et al.]²⁰, investigaron las redes de polímeros interpenetrados reticulados de poli (alcohol vinílico)-poliacrilamida (PVA-PAAM IPN), ellos sintetizaron dichas membrana por la técnica secuencial IPN (interpenetrante). Utilizaron como reticulantes glutaraldehído (GAL) y N, N'-metilénbisacrilamida (BisAAM) para las redes de PVA y PAAM, respectivamente. Determinaron el efecto del contenido de cada uno de los agentes de reticulación en la fracción no reticulada disuelta en agua. La hinchazón de las membranas en agua y en las mezclas: agua-etanol y ácido acético-agua también se investigó. Determinaron las composiciones de agua-etanol y mezclas de agua-ácido acético sorbido en las membranas. También investigaron la pervaporación de mezclas de etanol-agua a través de las membranas de PVA-PAAM IPN.

Sunil Baran Kuilaa [et al.]²¹, deshidrataron dioxano por pervaporación usando mezclas de poli (alcohol vinílico) y alginato de sodio con carga. Realizaron cinco muestras diferentes con relación PVA:SA en peso; cada una de estas mezclas se entrecruzaron con 2, 4 y 6% en peso de glutaraldehído y las quince membranas resultantes se utilizaron para la separación por pervaporación de 90% en peso de dioxano en agua. Entre las membranas estables la membrana PS3 reticulada con 2% en peso de glutaraldehído mostró los mejores resultados para el flujo y selectividad. Por lo tanto, se adicionó como carga, de tamaño nano, montmorillonita de sodio y la utilizaron para la separación de mezclas de agua-dioxano en todo el

rango de concentración de 80 a 99,5% en peso de dioxano en agua. Las membranas también se caracterizan por sus propiedades mecánicas, también por medio de FTIR, SEM, DTA-TGA y XRD.

De Sun [et al.]²², prepararon una membrana reticulada de material compuesto de poli alcohol vinílico/ poliéster híper ramificado (PVA / HBPE) usando glutaraldehído como agente de reticulación para la deshidratación de mezclas de etilenglicol/ agua. El poliéster híper ramificado (HBPE) utilizado en la preparación de la membrana de PVA / HBPE fue sintetizado a través de una pseudo reacción en una etapa en estado fundido de ácido 2,2 bis (hidroximetil) propiónico (bis-MPA) y 1, 1, 1-trimetilol propano (TMP) utilizando ácido p-tolueno sulfónico (p-TSA) como catalizador. Determinaron el grado de ramificación de HBPE preparado, fue 0,4551 por C NMR. FTIR, SEM, XRD, DSC, TGA, midieron el ángulo de contacto en agua y las propiedades mecánicas de las membranas de PVA / HBPE para investigar los efectos de HBPE en estructuras de membrana y propiedades. La membrana PVA / HBPE tuvo una estructura reticulada y exhibió buena estabilidad térmica, una buena hidrofilia y resistencia mecánica superior.

Diez Eduardo [et al.]²³ Determinaron las interacciones termodinámicas de la mezcla de PVA-disolvente a través de la Cromatografía de gases Inversa. Para alcanzar este logro, los coeficientes de actividad de disolventes a dilución infinita y los parámetros de interacción de Flory-Huggins de varias mezclas de PVA-alcohol se han determinado mediante mediciones de cromatografía de gases inversa (IGC en inglés). Los valores obtenidos disminuyen con la temperatura, que está de acuerdo con la teoría original de Flory-Huggins. A partir de los valores anteriores, se determinó también el parámetro de solubilidad del PVA. Los datos se analizaron mediante la comparación de los calores de la vaporización de los alcoholes, calculados a partir de los valores de coeficiente de actividad, con los estimados con el método de Watson.

Ivet Bahar [et al.]²⁴, determinaron el parámetro de interacción de redes hinchadas para el sistema Poli (2-hidroxietil metacrilato)-dietilenglicol, para esto prepararon geles por reticulación con diversas cantidades de etilenglicol dimetacrilato en disolvente de dietilenglicol. El grado de hinchamiento de las redes en di etilenglicol

se midió en el rango $0 < v_2 < 0,35$ como una función de densidad de reticulación y contenido de disolvente durante la reticulación. Los resultados de las mediciones de hinchamiento se utilizaron para determinar el parámetro de interacción polímero-disolvente X_{12} del sistema. Una expresión de la forma $x = 0.49 - 0.25v_2$, donde v_2 es la fracción de volumen de polímero, se estima que para el sistema investigado a 25 °C, está de acuerdo con los resultados de Janacek y de Ferry.

Yang Liu [et al.]²⁵, determinaron los parámetros de interacción de Flory entre poli(imida) y disolventes orgánicos mediante la teoría de parámetro de solubilidad de Hansen (HPS) y cromatografía de gases inversa (IGC). En este trabajo, utilizaron dos métodos para calcular los valores de X_{12} de una poli(imida) (HQDPA-DMMDA) y doce disolventes orgánicos. Un método fue la IGC, otro los parámetros de solubilidad de Hansen. Para el experimento de IGC, X_{12} se midió con un método de extrapolación para el gas portador cuando la temperatura se cambió de 50 °C a 80 °C. Para la aproximación HSP, se utilizó el método de contribución de grupos de Beerbower para calcular los valores de HSP de la poli(imida). Se encontró que los valores de X_{12} de la poliimida y los disolventes orgánicos calculados a partir de los dos métodos fueron similares. En consecuencia, el método de contribución de grupos de Beerbower se puede utilizar para calcular HSP, y la HSP se puede utilizar para estimar rápidamente el parámetro de interacción de Flory-Huggins X_{12} .

Karimi M. [et al.]²⁶ Determinaron el parámetro de interacción para el sistema agua-polímero en sistemas de formación de membranas midiendo sorción y una técnica de ajuste. El parámetro de interacción se determinó utilizando dos métodos diferentes para polisulfona, poli(éter-sulfona), acetato de celulosa y poli(éter imida) (PSU, PES, CA y PEI). En una determinación "directa", se han medido isothermas de adsorción de agua y analizado con el modelo FH (Flory-Huggins). En un segundo método "indirecto", se encontró un valor óptimo del parámetro ajustando los datos del punto de enturbiamiento experimentales, de sistemas de polímeros ternarios con el modelo FH. Se han llevado a cabo cálculos de equilibrio líquido-líquido (LLE) bajo el supuesto de que las interacciones agua/solvente y solvente/polímeros se describen correctamente por una composición conocida dependiente del parámetro de interacción. Para un polímero dado, los parámetros

de interacción agua/polímero resultantes de ajustes de sistemas ternarios con diferentes disolventes se ajustan bien. Sin embargo, los valores obtenidos son más pequeños que los que resultan del experimento de sorción. La diferencia es más pequeña para un polímero más hidrófilo con una absorción de agua más alta que para los polímeros hidrófobos con una absorción inferior.

7. Metodología de Cálculo para las propiedades termodinámicas

Para encontrar los valores de las propiedades termodinámicas de las mezclas de PVA-Alcohol se utilizaron varias ecuaciones descritas a continuación:

Primero se realizó el cálculo del parámetro de solubilidad para el poli alcohol vinílico de acuerdo con el método de contribución de grupos, el cual requiere el valor de la constante de atracción molar, F_i , para cada uno de los grupos químicos en la unidad repetitiva del polímero y el volumen molar de la unidad repetitiva del polímero a la temperatura de trabajo:

$$\delta_2 = \frac{\sum F_i}{\bar{V}_2} \quad (4.14)$$

De la tabla de constantes de atracción molar (tabla 4.4.3.1) se pueden obtener los valores correspondientes de las constantes, mientras que el volumen molar se obtiene dividiendo el peso molecular del monómero entre la densidad a la temperatura de trabajo. En la tabla 6.1 se encuentran las constantes de atracción molar para los grupos que corresponden al PVA.

Tabla 6.1.- Constantes de contribución para los grupos del PVA.

Grupo	F (MPa ^{1/2} cm ³ mol ⁻¹)	Número de Grupos	$\sum F_i$
-CH2-	269	1	269
>CH-	176	1	176
-OH	462	1	462
		Total =	907

El volumen molar \bar{V} es el peso molecular PM entre la densidad ρ , entonces:

$$PM_{\text{unidad rep.}} = 44 \text{ g/mol}, \rho_{\text{unidad repetitiva}} = 1.329 \text{ g/cm}^3$$

$$\bar{V} = PM/\rho = \frac{44 \text{ g/mol}}{1.329 \text{ g/cm}^3} = 33.1076 \text{ cm}^3/\text{mol}$$

$$\delta_2 = \frac{907 \text{ (MPa}^2\text{cm}^3\text{mol}^{-1})}{33.11\text{cm}^3/\text{mol}} = 27.4 \text{ MPa}^{1/2} = 13.39 \left(\frac{\text{cal}}{\text{cm}^3}\right)^{1/2}$$

Tabla 6.2 Propiedades del Poli (alcohol vinílico).²⁹

Poli (alcohol vinílico)	
PM _{unidad repetitiva} (g/mol)	44
Volumen molar (cm ³ /mol) (unidad repetitiva)	33.11
Densidad _{unidad repetitiva} (g/cm ³)	1.329
Mn (g/mol)	98000
Grado de polimerización (r)	2227.27
Parámetro de solubilidad (cal/cm ³) ^{1/2}	13.39
Calor específico J/gk	1.67
Conductividad (W/mk)	0.2
Punto de fusión (°C)	
98-99% de hidrólisis	230
87-89% de hidrólisis	180
Temperatura de transición vítrea (°C)	
98-99% de hidrólisis	85
87-89% de hidrólisis	58
Disolvente	Glicoles, glicerol, formamida dimetil formamida, Dimetil sulfóxido, agua en caliente.
No disolventes	Hidrocarburos, hidrocarburos clorados, tetrahidrofurano, cetonas, ácidos carboxílicos.

Tabla 6.3.- Parámetros de solubilidad de los disolventes y no disolventes del PVA.²⁹

Parámetros de solubilidad de disolventes y no disolventes del PVA			
Solventes	δ (cal/cm ³) ^{1/2}	No Solventes	δ (cal/cm ³) ^{1/2}
Etilen glicol	17.0618	Acetona	9.6309
glicerol	17.6974	cloruro de metileno	9.8753
propilen glicol	15.0086	n-Pentano	6.8932
DMSO	12.9064	Tetrahidrofurano	9.0442
DMF	12.0753		
Agua	23.4630		

Posteriormente se calcularon las propiedades de varios alcoholes alifáticos: densidad (ρ), volumen molar (\bar{V}_1), entalpía de vaporización (ΔH_v) y el parámetro de solubilidad (δ). Se siguió la siguiente secuencia para realizar los cálculos:

Se calculó la densidad (ρ) de los disolventes a la temperatura de 20°C y presión de 1 atm.

$$\rho = \frac{A}{B(1+(1-\frac{T}{C})^D)}$$

A, B, C, D son coeficientes específicos para cada compuesto, la densidad sólo depende de la temperatura en que se encuentre la sustancia.²⁹

El volumen molar de los alcoholes se calculó dividiendo el peso molecular (PM) entre la densidad, el volumen molar dependerá entonces sólo de la temperatura.

$$\bar{V}_1 = \frac{PM}{\rho}$$

La entalpía de vaporización es una propiedad termodinámica que depende de la presión a la que se encuentre la sustancia y su temperatura crítica. La ecuación utilizada para realizar los cálculos es la siguiente:

$$\Delta H_v = A(1 - T_r)^{(B+CT_r+DT_r^2+ET_r^3)}$$

A, B, C, D Y E son coeficientes específicos de cada sustancia y T_r es la temperatura reducida (T/T_c), ver tabla 6.4.^{27, 28}

Tabla 6.4.- Coeficientes para el cálculo del calor de vaporización y ΔH_v a 20 °C de los alcoholes alifáticos y el agua.

Coeficientes de calor de Vaporización						
	A	B	C	D	ΔH_v (kJ/mol)	Tc
Metanol	5.24E+07	0.3682	-	-	38.334	239.43
Etanol	5.69E+07	0.33359	-	-	43.010	243.1
1-Propanol	6.33E+07	0.3575	-	-	47.724	263.56
1-Butanol	6.54E+07	0.1211	0.3286	-	51.286	289.78
1-Pentanol	8.31E+07	0.511	-	-	55.496	313
1-Hexanol	8.41E+07	0.4975	-	-	56.766	338.2
1-Octanol	9.84E+07	0.546	-	-	63.908	379.35
Agua	5.21E+07	0.3199	-0.212	0.25795	44.047	373.98

Valor de referencia= $\Delta H_{vH_2O}=45.67$ kJ/mol

De acuerdo a la definición del parámetro de solubilidad de Hildebrand, se calculó el valor de δ para los alcoholes a partir de su entalpía de vaporización y el volumen molar:

$$\delta_1 = \left(\frac{(\Delta H_v - RT)}{\bar{v}_1} \right)^{1/2} \quad (4.12)$$

Tabla 6.5.- Comparación de δ_i calculado y la reportado en el Handbook de Immergut⁷.

Disolvente	Calculado	Reportado
	δ (cal/cm ³) ^{1/2}	
Metanol	14.5137	14.5232
Etanol	12.8689	13.0073
1-Propanol	12.3332	12.0293
1-Butanol	11.5425	11.2958
1-Pentanol	11.0512	10.6112
1-Hexanol	10.4059	10.7579
1-Octanol	9.8439	10.2200
Agua	23.4630	23.4230

Las ecuaciones anteriores tienen limitaciones, una de ellas es que no describen adecuadamente el parámetro de solubilidad para sustancias polares como las

utilizadas en este trabajo, por lo que se requiere utilizar los parámetros de solubilidad descritos por Hansen. Para estos parámetros se utilizaron valores de las diferentes contribuciones: contribución por dispersión (δ_d), de interacciones dipolo-dipolo (δ_p) y fuerzas de puentes de hidrógeno (δ_h), reportados en el Polymer Handbook de Immergut y colaboradores⁷, descritos en la tabla 6.6.

Tabla 6.6.- Parámetro de solubilidad con las diferentes contribuciones descritas por Hansen-Skaarup.⁷

	Contribuciones al parámetro de solubilidad de Hansen (cal/cm ³) ^{1/2}			
	δ_d	δ_p	δ_h	δ
Metanol	7.3839	6.0147	10.9046	14.5232
Etanol	7.7262	4.3032	9.4866	13.0073
1-Propanol	7.8240	3.3252	8.5086	12.0293
1-Butanol	7.8240	2.7873	7.7262	11.2958
1-Pentanol	7.8240	2.2005	6.7971	10.6112
1-Hexanol	7.3350	4.1565	6.6993	10.7579
1-Octanol	8.3130	1.6137	5.8191	10.2200
Agua	7.5795	7.8240	20.7335	23.4230
PVA	12.2249	3.8142	0.3912	12.6161

La ecuación utilizada para calcular el parámetro de solubilidad total descrita por Hansen es la siguiente:

$$\delta = \sqrt{\delta_d^2 + \delta_p^2 + \delta_h^2}$$

El resultado del parámetro de solubilidad total para cada sustancia se encuentra en la Tabla 6.5. La Tabla 6.7 muestra los datos obtenidos del parámetro de solubilidad de Hildebrand y Hansen a 20 °C.

Tabla 6.7.- Propiedades termodinámicas de los alcoholes alifáticos estudiados, el agua y el PVA a 20 °C.

Sustancia	PM (g/mol)	ρ (g/cm ³)	V1 (cm ³ /mol)	ΔH_v (kJ/mol)	δ_{hi} (cal/cm ³) ^{1/2}	δ_{ha} (cal/cm ³) ^{1/2}
PVA	44	1.329	33.1076	-----	12.603	12.6161
Metanol	32	0.7862	40.7021	38.0096	14.440	14.5232
Etanol	46	0.7861	58.5154	42.6856	12.811	13.0073
1-Propanol	60	0.8006	74.9393	47.3710	11.962	12.0293
1-Butanol	74.12	0.8062	91.9432	50.8282	11.491	11.2958
1-Pentanol	88.15	0.8122	108.5339	54.9106	10.993	10.6112
1-Hexanol	102.2	0.8160	125.2141	56.1831	10.352	10.7579
1-Octanol	130.23	0.8267	157.5251	63.9081	9.844	10.2200
Agua	18	0.9970	18.0533	43.8694	23.401	23.4230

δ_{hi} se refiere al δ de Hildebrand y δ_{ha} al de Hansen

*En el caso del PVA el parámetro de solubilidad se calcula por el método de contribución de grupos

7.1 Resultados de X_{12} como criterio de solubilidad

El siguiente paso fue calcular el parámetro de interacción entre el polímero y el disolvente a partir de los parámetros de solubilidad mediante la ecuación desarrollada por Flory-Huggins relacionada con los parámetros de solubilidad de Hansen.⁷

$$X_{12} = 0.34 + \frac{\bar{V}_1}{RT} (\delta_1 - \delta_2)^2 \quad (4.8)$$

La ecuación anterior funciona para sistemas no polares, en nuestro caso utilizaremos un modelo que incluye un término que describe el cambio de densidad de energía para un par disolvente-polímero.

$$X_{12} = 0.34 + \frac{\bar{V}_1 A_{12}}{RT} \quad (6.1)$$

Con

$$A_{12} = (\delta_{1d} - \delta_{2d})^2 + (\delta_{1p} - \delta_{2p})^2$$

Donde δ_{1d} y δ_{2d} son las contribuciones por dispersión para el disolvente y el polímero respectivamente, δ_{1p} y δ_{2p} son las contribuciones por interacciones dipolo-dipolo para el disolvente y polímero respectivamente.

Con el parámetro de interacción se puede calcular la entalpía de la mezcla de acuerdo a la ecuación 4.6:

$$\Delta H_m = kT \chi_{12} n_1 \phi_2$$

La entropía de la mezcla (ΔS_m) depende de una constante de proporcionalidad (k, cte. de Boltzmann) y la composición, para calcular esta propiedad utilizamos la ecuación 4.2:

$$\Delta S_m = -k(n_1 \ln \phi_1 + n_2 \ln \phi_2)$$

Con

$$\phi_2 = \frac{r n_2}{n_1 + n_2} \quad (4.2.2)$$

Por último tenemos la dependencia de la energía libre de Gibbs con respecto a la entalpía, entropía y la temperatura a la que se lleva a cabo la mezcla.

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T \Delta S_m$$

Que se puede reescribir de la siguiente forma:

$$\Delta G_m = kT(n_1 \ln \phi_1 + n_2 \ln \phi_2 + \chi_{12} n_1 \phi_2)$$

Observando que la energía libre depende de la temperatura y la composición según esta ecuación.

Tabla 6.8.-Propiedades termodinámicas para las disoluciones de PVA a 20 °C, con una composición de 1% en volumen de polímero.

Disolución	X_{12}	ΔH_m (kJ)	ΔS_m (kJ/K)	ΔG_m (kJ)
Metanol-PVA	2.2839	4.22E-02	6.25E-05	2.36E-02
Etanol-PVA	2.3638	4.34E-02	6.23E-05	2.49E-02
1-Propanol-PVA	2.8217	5.16E-02	6.21E-05	3.31E-02
1-Butanol-PVA	3.5114	6.39E-02	6.20E-05	4.54E-02
1-Pentanol-PVA	4.3677	7.91E-02	6.18E-05	6.07E-02
1-Hexanol-PVA	5.4215	9.77E-02	6.17E-05	7.93E-02
1-Octanol-PVA	5.6997	1.02E-01	6.14E-05	8.35E-02
Agua-PVA	1.4882	2.77E-02	6.27E-05	8.99E-03

Con los resultados obtenidos para la energía libre de Gibbs para las mezclas podemos observar que para las disoluciones la energía libre es cercana a cero por lo que los componentes son miscibles a esas condiciones. En el caso de la disolución Agua-PVA observamos que el ΔG_m es el de menor valor, el más cercano a cero, lo que quiere decir que el agua es un buen disolvente para poli (alcohol vinílico). También se observa este comportamiento en el parámetro de interacción del sistema Agua-PVA en la tabla 6.8, esta disolución es la que muestra menor valor de X_{12} , recordando que a valores menores del parámetro de Flory-Huggins mayor compatibilidad entre el par disolvente-polímero.

7.2 Resultados calculados de Presión Interna

Como se vio en los antecedentes de este trabajo la presión interna (P_i) de un líquido puede ser utilizada como un factor a considerar para la elección del disolvente adecuado. El parámetro de solubilidad y la presión interna están relacionados por medio de la densidad de energía cohesiva, por lo que es necesario realizar una comparación entre estas propiedades con el fin de obtener más datos sobre la solubilidad.

Obtendremos la presión interna mediante dos ecuaciones distintas. La ecuación 4.21 es una aproximación que considera la constante a de la ecuación de estado de Van der Waals.

$$P_i = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = \frac{a}{V_m^2} \quad (4.21)$$

Tabla 6.2.1.- Constantes de Van der Waals para gases reales

Constantes de Van der Waals		
	a(bar L ² mol ⁻²)	b(L/mol)
Metanol	9.472	6.58E-02
Etanol	12.560	8.71E-02
1-Propanol	16.260	1.08E-01
1-Butanol	20.900	1.32E-01
1-Pentanol	25.810	1.56E-01
1-Hexanol	31.350	1.83E-01
1-Octanol	43.420	2.37E-01
Agua	5.354	3.05E-02
PVA	17.180	1.04E-01

En el caso de los polímeros no se encuentran reportadas las constantes de van der Waals, esto es porque los polímeros se degradan antes de vaporizar y no se encuentran en forma gaseosa. Por lo que se realizó un cálculo aproximado de P_i tomando el valor del nitrometano (CH_3NO_2) como referencia, ya que su parámetro de solubilidad, $\delta_{\text{CH}_3\text{NO}_2} = 12.22 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$, es similar al del polímero, PVA, $\delta_{\text{PVA}} = 12.61 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$, por tanto se utiliza como material de referencia muy útil para realizar los cálculos. En la tabla 6.2.2 se encuentran los resultados obtenidos de presión interna.

Tabla 6.2.2.- Valores calculados para la Presión Interna (P_i) utilizando la constante a de la ecuación de Van der Waals.

Valores de Presión Interna con ecuación de Van der Waals*					
Sustancia	PM (g/mol)	ρ (g/cm ³)	V_m (cm ³ /mol)	a(KPa cm ⁶ mol ⁻²)	P_i KPa
agua	18	0.997	18.1	5.54E+08	1.70E+06
CH_3NO_2	61.04	1.137	54.3	1.72E+09	5.83E+05
Metanol	32	0.786	40.7	9.47E+08	5.72E+05
Etanol	46	0.786	58.5	1.26E+09	3.67E+05
1-Propanol	60	0.800	74.9	1.63E+09	2.90E+05
1-Butanol	74.1	0.806	91.9	2.09E+09	2.47E+05
1-Pentanol	88.2	0.812	108.5	2.58E+09	2.19E+05
1-Hexanol	102.2	0.816	125.2	3.14E+09	2.00E+05
1-Octanol	130.2	0.827	157.5	4.34E+09	1.75E+05

*Tomando el valor de a del nitrometano (CH_3NO_2)

También se utilizó la ecuación 4.23 que relaciona el coeficiente de expansión volumétrica con el coeficiente de compresibilidad isotérmico, para calcular la presión interna.

$$P_i = T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = T \frac{\alpha}{\beta} \quad (4.23)$$

Para el PVA existen pocos estudios y dichos coeficientes no se encuentran reportados por lo que se utilizaron los valores reportados para el poli (acetato de vinilo) (PVAc) en el Polymer Data Handbook de la universidad de Oxford²⁹. Se utilizó el PVAc por tener propiedades parecidas a las del PVA incluyendo el δ ; $\delta_{PVA}=12.61 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$, $\delta_{PVAc}=12.5446 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$. Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 6.2.3.

Tabla 6.2.3.- Valores calculados para la Presión Interna utilizando la ecuación 4.23 que relaciona los coeficientes de expansión volumétrica y compresibilidad isotérmica

Valores de Presión Interna con la ecuación 4.22*				
Sustancia	$\alpha \text{ (k}^{-1}\text{)}$	$\beta \text{ (bar}^{-1}\text{)}$	T(k)	Pi (kPa)
Agua	2.10E-04	4.60E-05	293.15	1.34E+05
PVA	2.80E-04	3.00E-05	293.15	2.74E+05
Metanol	----	9.50E-05	293.15	----
Etanol	1.12E-03	1.00E-04	293.15	3.28E+05
1-Propanol	----	7.70E-05	293.15	----
1-Butanol	----	8.10E-05	293.15	----
1-Pentanol	7.54E-04	8.00E-06	293.15	2.76E+06
1-Hexanol	----	----	----	----
1-Octanol	----	----	----	----

*Utilizando los valores de α y β para el Poli Acetato de Vinilo

Los criterios de solubilidad para un polímero y la elección de un buen disolvente obtenidos hasta ahora son el parámetro de solubilidad obtenido por el método de Hildebrand (ec. 4.12) y el de Hansen (ec. 4.16), el parámetro de interacción de Flory-Huggins (ec. 6.1) y la presión interna, obtenida por medio de la constante de Van der Waals (ec. 4.21) y las constantes de compresibilidad isotérmica y expansión térmica (ec. 4.23). En la tabla 6.2.4 se encuentran los valores de estos parámetros para realizar una comparación entre estos y poder tener una visión más

clara del comportamiento de estas propiedades y con base en estas comparar disolventes para el poli (alcohol vinílico).

Tabla 6.2.4.- Tabla comparativa entre propiedades que son criterios considerados para la elección del disolvente [7]

Comparación entre propiedades indicadoras de solubilidad					
Sustancia	X_{12}	$\delta_{hi} \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$	$\delta_{ha} \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$	$P_{iv} \text{ (kPa)}$	$P_{ic} \text{ (kPa)}$
PVA		12.6033	12.6161	5.83E+05	2.74E+05
agua	1.4882	23.4630	23.4230	1.70E+06	1.34E+05
Metanol	2.2839	14.5137	14.5232	5.72E+05	0
Etanol	2.3638	12.8689	13.0073	3.67E+05	3.28E+05
1-Propanol	2.8217	12.3332	12.0293	2.90E+05	0
1-Butanol	3.5114	11.5425	11.2958	2.47E+05	0
1-Pentanol	4.3677	11.0512	10.6112	2.19E+05	2.76E+06
1-Hexanol	5.4215	10.4059	10.7579	2.00E+05	0
1-Octanol	5.6997	9.8439	10.2200	1.75E+05	0

P_{iv} y P_{ic} son la presión interna calculadas por la ecuación 4.21 y 4.23 respectivamente

Con respecto al parámetro de interacción X_{12} , para sistemas de dos componentes como polímero y disolvente, el valor de X_{12} debe tender a cero o tomar el valor cero cuando los componentes son miscibles. Cuando X_{12} es muy pequeño (cerca de 0.34) entonces el valor de ΔH_m tiende a cero lo que significa que $\Delta G_m < 0$, a su vez indica que es posible que el proceso de disolución ocurra de manera espontánea.

En la tabla 6.2.4 observamos que el valor menor obtenido para X_{12} es el del sistema agua-PVA por lo que el agua es el mejor disolvente de los utilizados, podemos observar que al incrementar el número de carbonos en los alcoholes el parámetro de interacción crece, esto indica que mientras más carbonos en los alcoholes lineales menor será la solubilidad del PVA en estos disolventes.

Dos sustancias que tengan valores cercanos de P_i presión interna serán miscibles, formarán disoluciones estables, observando los valores obtenidos en la tabla 6.2.4 para la P_i obtenida considerando la constante de Van der Waals, podemos pensar que entre el PVA y el metanol se obtendrá la disolución más estable ya que muestran valores de P_i cercanos, mientras que el agua y el 1-octanol formarían las disoluciones menos estables o no formarían disoluciones. Las P_i obtenidas con la constante de Van der Waals no se asemejan a los datos de parámetro de solubilidad ya reportados, estos indican que el etanol y el 1-propanol son mejores

disolventes mientras que las P_i indican que el metanol podría ser un buen disolvente.

En cuanto a la presión interna calculada con ec. 4.23 según los valores obtenidos predice que la disolución más estable sería la de etanol-PVA, aunque los valores de estas sustancias no son muy cercanos entre sí. Para esta ecuación hacen falta valores que no se encuentran reportados para la mayoría de los disolventes por lo que es difícil comparar los valores obtenidos con los demás parámetros.

Se debe tener en cuenta que los valores de presión interna calculados para el PVA se obtuvieron a partir del valor de nitrometano y el PVAc; que se asemejan al PVA, pero sabemos que sus propiedades varían.

Los valores obtenidos para el parámetro de solubilidad por medio de la ecuación de Hildebrand (δ_{hi}) son muy parecidos a los reportados por Hansen (δ_{ha}). En la tabla 6.2.4 se enlistan estos valores para los disolventes y el PVA. Con esto se comprueba que el cálculo con la ecuación de Hildebrand (4.12) es una buena aproximación que se puede realizar conociendo la entalpía de vaporización y el volumen molar de la sustancia.

El parámetro de solubilidad es un criterio muy utilizado para la selección de un buen disolvente, al igual que la presión interna, mientras más cercanos sean los valores del parámetro de solubilidad entre dos sustancias la disolución ocurrirá de manera espontánea. Con los resultados obtenidos para el PVA, encontramos que el disolvente con δ más cercano es el etanol, después el 1-propanol, esto quiere decir que el etanol es mejor disolvente para el PVA que otros alcoholes alifáticos.

En la práctica se ha encontrado que el agua disuelve de manera efectiva al PVA, los resultados no muestran esto, excepto los del X_{12} , esto se debe a que los criterios utilizados no toman en cuenta las interacciones de sustancias polares, excepto el X_{12} que utiliza un término que involucra estas interacciones.

8. Desarrollo Experimental

8.1 Reticulación de las membranas

La metodología de la reticulación se basó en la metodología utilizada por Reyes-Salazar (2015)³⁰. En esta metodología las membranas fueron modificadas mediante una reticulación por esterificación de Fischer. Dicha esterificación 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).³¹

Se utilizaron los ácidos dicarboxílicos que fueron propuestos anteriormente por Reyes-Salazar³⁰, estos ácidos dicarboxílicos son los siguientes:

- Ácido malónico
- Ácido subérico
- Ácido sebácico
- Ácido tereftálico

Tabla 7.1.1.- Propiedades de los ácidos dicarboxílicos

Nombre	Fórmula	PM (g/mol)	Tf (°C)	Pureza	Proveedor
Ácido malónico	C ₃ H ₄ O ₄	104.06	132-135	99%	Sigma-Aldrich
Ácido subérico	C ₈ H 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 tereftálico	C ₈ H ₆ O ₄	166.13	300	99%	Sigma-Aldrich

El medio de la reacción fue dimetilformamida (DMF) y se utilizó ácido sulfúrico como catalizador.

La reticulación se llevó a cabo a una concentración en porcentaje en peso de 1% de ácido dicarboxílico con respecto a la membrana de PVA. Se cortaron membranas de PVA de 4cm x 4cm, posteriormente se pesaron. Al ser pequeñas las membranas el peso era de igual manera muy pequeño, por lo que para utilizar los porcentajes en peso de los ácidos dicarboxílicos fue necesario realizar

disoluciones de los ácidos en DMF que fueron diluidas en un matraz aforado de 10mL hasta alcanzar la concentración necesaria. Después de obtener la disolución de DMF-ácido carboxílico con la concentración necesaria, esta se vació en un matraz de bola de 50 mL, se agregó 15 mL de DMF. Se colocó la membrana dentro del matraz y 2 gotas de ácido sulfúrico e inmediatamente después se colocó en un baño de aceite a 90 °C durante 48 horas.

Para favorecer la formación de los productos se agregó una trampa de cloruro de calcio anhidro (CaCl_2) para eliminar el agua producida durante la reacción y así desplazar el equilibrio.

Al terminar las 48 horas las membranas se retiraron del matraz y se colocaron en un vaso de precipitado de 50 mL, sumergidas en agua desionizada, durante 24 horas, posteriormente se dejaron secar en un secador con cloruro de calcio anhidro para eliminar el agua sobrante.

8.2 Preparación de membranas de PVA

Primero se prepararon disoluciones de poli (alcohol vinílico) (PVA) en agua desionizada a 20°C, para posteriormente obtener las membranas.

Tabla 7.2.1.- Propiedades del poli (alcohol vinílico) utilizado

% de hidrólisis	Masa monómero g/mer	Mn g/mol	Grado de Polimerización	Proveedor
99-100	44	98000	2227	Sigma-Aldrich

Para la preparación de las membranas se utilizó el método de vaciado. Se prepararon disoluciones al 10% en masa de poli (alcohol vinílico), disolviendo 5g de PVA en 50g de agua desionizada; posteriormente se calentó y agitó la disolución a 85 ° C, mediante un baño de aceite, en una parrilla de calentamiento con agitación magnética durante una hora, hasta lograr una disolución transparente.³⁰

Esta disolución fue vaciada en placas de vidrio de 20 x 20 cm y extendida cuidadosamente por la superficie de las placas con una regla, evitando la formación de burbujas y procurando que la superficie quedará homogénea.

Las membranas se dejaron secar a temperatura ambiente durante 24 horas.

8.3 Determinación del parámetro de solubilidad

Los disolventes a utilizar en este proyecto son los alcoholes de uso más común, estos son el metanol, alcohol etílico, 1-propanol, 1-butanol, 1-pentanol, 1-hexanol, 1-octanol y agua. Para cada experimento se utilizaron membranas de 2cm x 2cm y dependiendo el volumen se agregó disolvente de tal manera que el porcentaje en volumen del polímero en disolvente sea de 1% en todas las mezclas.

Para determinar el parámetro de solubilidad de las membranas de Poli (alcohol vinílico) reticuladas con diferentes ácidos dicarboxílicos se utilizó el método de hinchamiento donde se obtiene el hinchamiento máximo del polímero en diferentes disolventes con parámetros de solubilidad distintos. Se grafican el hinchamiento del polímero en los disolventes, contra el parámetro de solubilidad de los distintos disolventes.

8.3.1 Pruebas de hinchamiento

Método de hinchamiento por inmersión

Este método consiste en sumergir pequeñas muestras de polímero en una serie de disolventes con diferentes valores de parámetro de solubilidad. El material se hincha en distintos grados, el hinchamiento máximo ocurrirá cuando el parámetro de solubilidad de la muestra sea igual al del disolvente. El grado de hinchamiento se mide mediante el peso del polímero.

Las muestras de membranas utilizadas en este proyecto fueron colocadas en vasos de precipitado de 50 mL, en cada vaso se agregó el disolvente correspondiente. Para conocer si la muestra alcanzó el hinchamiento máximo las muestras de membrana se extrajeron y se secaron con papel filtro con mucho cuidado, se pesaron rápidamente y se sumergieron de nuevo en el disolvente, esta operación se repitió cada 10 minutos hasta que la masa de la muestra fue constante.

Para calcular el grado de hinchamiento de la muestra de polímero se utiliza la siguiente ecuación:

$$H = \frac{M_t - M_0}{M_0}$$

Dónde:

H es el grado de hinchamiento

M_t es el peso del polímero hinchado en el tiempo t

M_0 es el peso del polímero seco

9. Resultados y discusión

Reticulación de las membranas

Se prepararon membranas de poli (alcohol vinílico) (PVA) reticuladas con diferentes ácidos dicarboxílicos alifáticos y uno aromático con una concentración de 1% en masa, estas membranas se prepararon por duplicado, dos de cada una. Para identificarlas de una manera sencilla se usaron las primeras letras del nombre del reticulante, por ejemplo para la membrana con ácido malónico se nombra MMal.

Después de la reticulación de las membranas, se notaron cambios en la apariencia de cada una de ellas. Las membranas están menos flexibles. El peso de las membranas también aumento aunque no demasiado como se puede observar en la tabla 8.1.

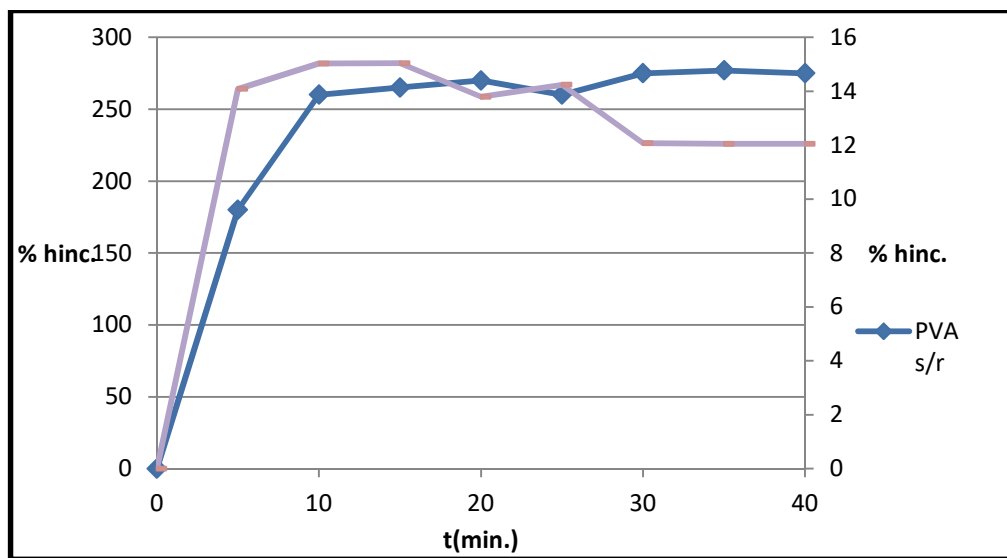
Tabla 8.1.- Peso de las membranas antes (P_0) y después (P_1) de la reticulación

	Ac. Sebácico		Ac. Subérico		Ac. Malónico		Ac. Tereftálico	
Peso (g)	MSeb1	MSeb2	MSub1	MSub2	MMal1	MMal2	MTer1	MTer2
P_0	0.0222	0.0442	0.0239	0.0326	0.0620	0.0275	0.0480	0.0197
P_1	0.0230	0.0452	0.0246	0.0331	0.0635	0.0277	0.0482	0.0198

P_0 es el peso de las membranas antes de la reticulación y P_1 el peso después de la reticulación.

9.1 Pruebas de hinchamiento

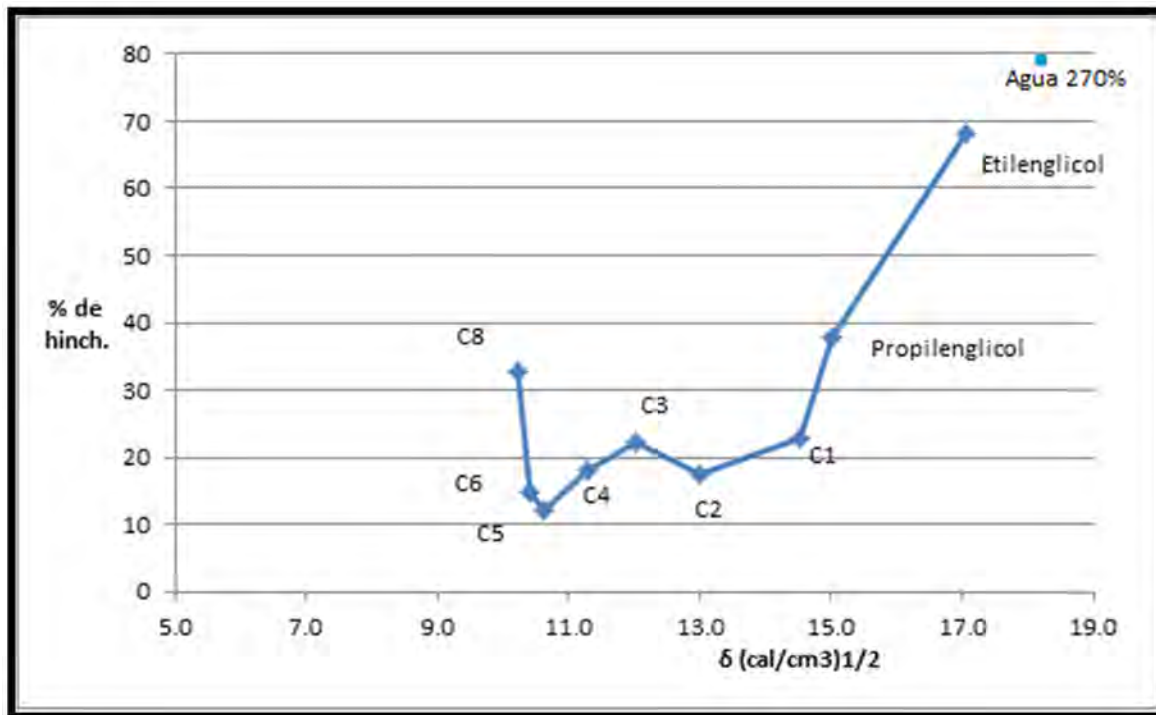
Se realizó una gráfica de porcentaje de hinchamiento contra tiempo (%H vs t) para determinar la cinética de hinchamiento de las membranas en los distintos disolventes. En la gráfica 8.1 se puede ver una comparación de la cinética de hinchamiento en agua, entre una membrana de PVA sin reticular y la membrana de PVA reticulada con ácido sebácico. Se observa que la membrana sin reticular alcanza un porcentaje alto, cerca de 275%, mientras la membrana de PVA reticulada con ácido sebácico tiene un hinchamiento menor (12%). El ácido sebácico contiene en su estructura diez átomos de carbono por lo que es un compuesto menos polar y poco hidrofílico, por otro lado es sabido que los compuestos con cadenas largas, de 6 átomos de carbono en adelante, pueden formar ciclos, que disminuyen la polaridad, tienen menos interacción con el agua y por tanto el hinchamiento en agua es menor.



Gráfica 8.1.- Comparación de cinética de hinchamiento para las membranas de PVA reticuladas con ác. Sebácico a 1% en masa y PVA sin reticular con agua como disolvente. T=20°C. Los valores de porcentaje de hinchamiento del PVA-Ác. Sebácico se leen en el eje y secundario (derecha) mientras que los valores para el PVA se leen en el eje y primario (izquierda).

Uno de los métodos para determinar el parámetro de solubilidad de las membranas de poli (alcohol vinílico) consiste en realizar una gráfica del porcentaje de hinchamiento de la membrana, contra el parámetro de solubilidad de los

disolventes utilizados, como ya se ha mencionado anteriormente en este trabajo, el parámetro de solubilidad del polímero será igual o muy cercano al del disolvente en el cual se tenga el mayor porcentaje de hinchamiento. La gráfica muestra un máximo, que indica el mayor hinchamiento y por lo tanto el δ del polímero.

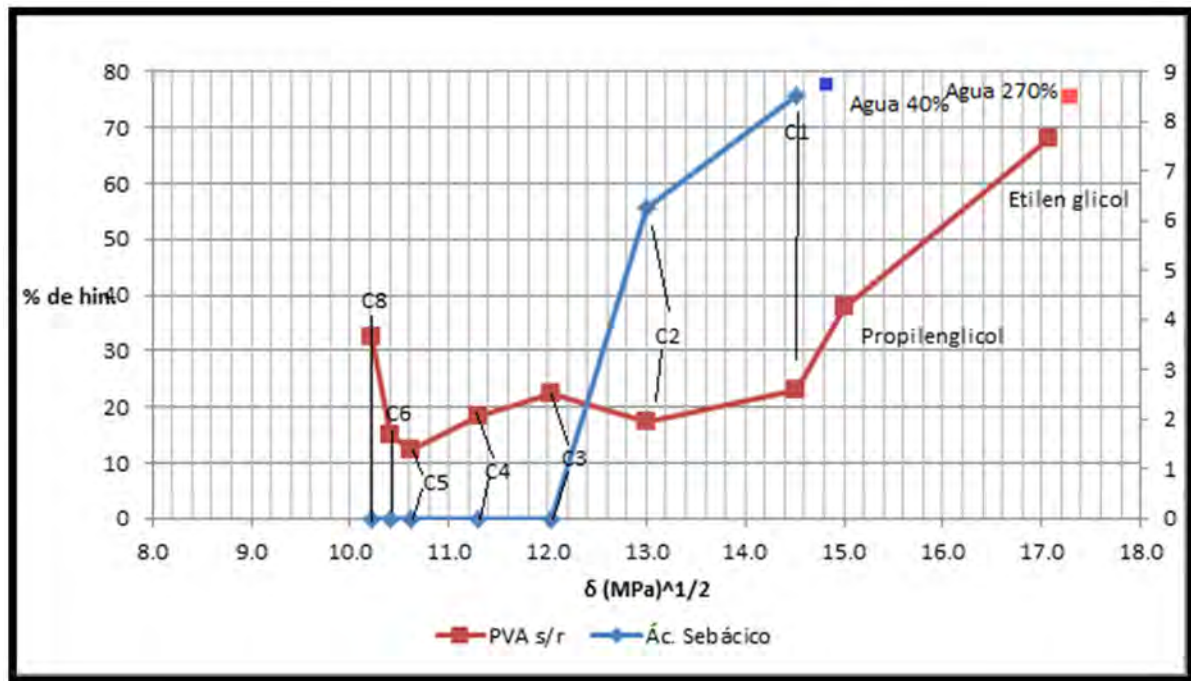


Gráfica 8.2.- Porcentaje de Hinchamiento de las membranas de PVA sin reticular contra el parámetro de solubilidad δ (cal/cm³)^{1/2} de varios alcoholes. T=20°C.

*Cn= número de átomos de carbono por disolvente.

Los valores de porcentaje de hinchamiento para la membrana de poli (alcohol vinílico) sin reticular obtenidos experimentalmente se muestran en la gráfica 8.2. En esta gráfica se puede observar que el hinchamiento de las muestras fue alto en etilenglicol y propilenglicol como disolventes, verificando así que el etilenglicol y el propilenglicol son disolventes para el PVA como lo reporta Mark J. [29]. En la gráfica se observa que al aumentar el número de átomos de carbono en la cadena, el hinchamiento disminuye para C5 y C6, como se mencionó anteriormente las cadenas de seis átomos de carbono en adelante suelen formar ciclos, que son hidrofóbicos y disminuyen la solubilidad en agua. El δ de la membrana de PVA preparada en este trabajo se encuentra cercano al valor de δ del etilenglicol

$\delta=17.06 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$, por ser el disolvente, de los evaluados, donde ocurrió mayor hinchamiento.

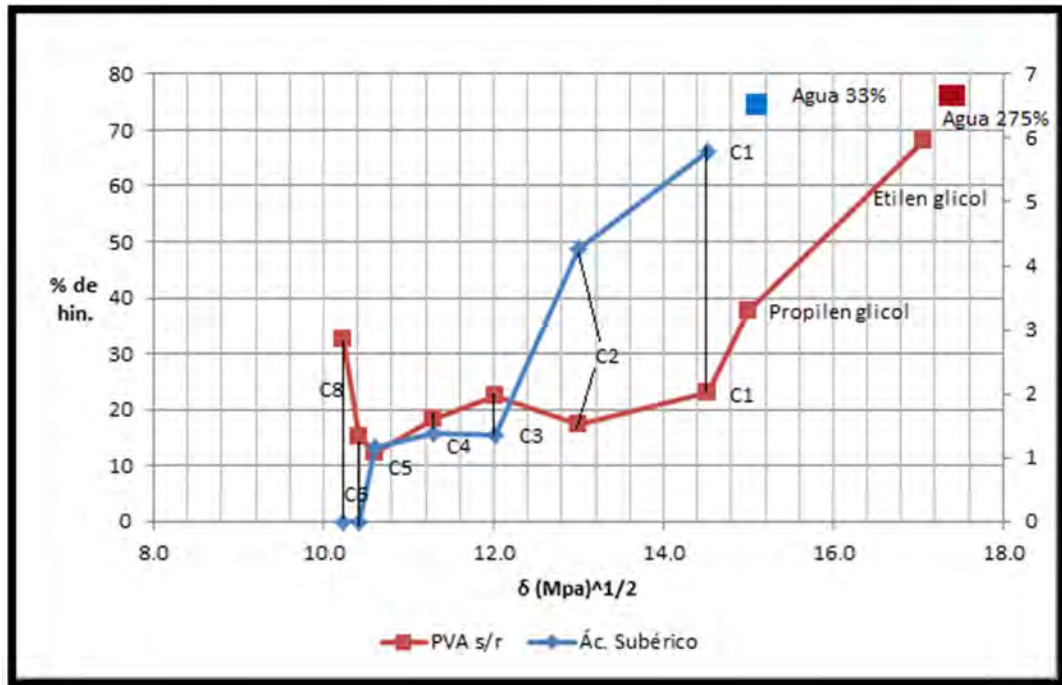


Gráfica 8.3.- Porcentaje de Hinchamiento de las membranas contra el parámetro de solubilidad $(\text{cal/cm}^3)^{1/2}$ de los disolventes, para las membranas reticuladas con ácido Sebácico. $T=20^\circ\text{C}$. Los valores de porcentaje de hinchamiento del PVA-Ác. Sebácico se leen en el eje y secundario (derecha) mientras que los valores para el PVA sin reticular se leen en el eje y primario (izquierda).

*Cn= número de átomos de carbono por disolvente.

En la gráfica 8.3 se muestra el hinchamiento de las membranas de PVA-Ác. Sebácico contra el δ de los alcoholes alifáticos. Estas membranas no se hincharon con los alcoholes con menor parámetro de solubilidad, que son los de mayor peso molecular. Observamos que el mayor porcentaje de hinchamiento se encuentra en $14.5 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$ que es el valor correspondiente al δ del metanol. Comparando los valores de % de hinchamiento de la membrana de PVA-Ác. Sebácico con los del PVA sin reticular se observa que al reticular la membrana con ácido sebácico el hinchamiento de las membranas disminuye bastante, el mayor hinchamiento de la membrana reticulada es de 8.5%, mientras que el menor valor de porcentaje de hinchamiento de la membrana sin reticular es 14%.

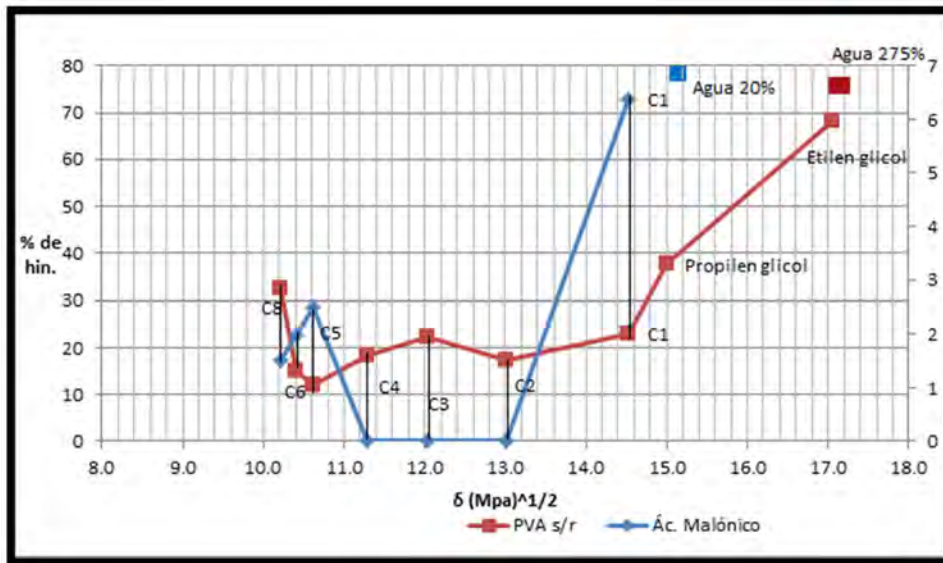
También se observa que el δ de la membrana reticulada es de menor valor (14.5 $(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$) que el δ de la membrana sin reticular ($\delta=17.06 (\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$).



Gráfica 8.4.- Porcentaje de Hinchamiento de las membranas contra el parámetro de solubilidad $(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ de los disolventes, para las membranas reticuladas con ácido Subérico y PVA sin reticular. T=20°C. Los valores de porcentaje de hinchamiento del PVA-Ác. Subérico se leen en el eje y secundario (derecha) mientras que los valores para el PVA sin reticular se leen en el eje y primario (izquierda).

*Cn= número de átomos de carbono por disolvente.

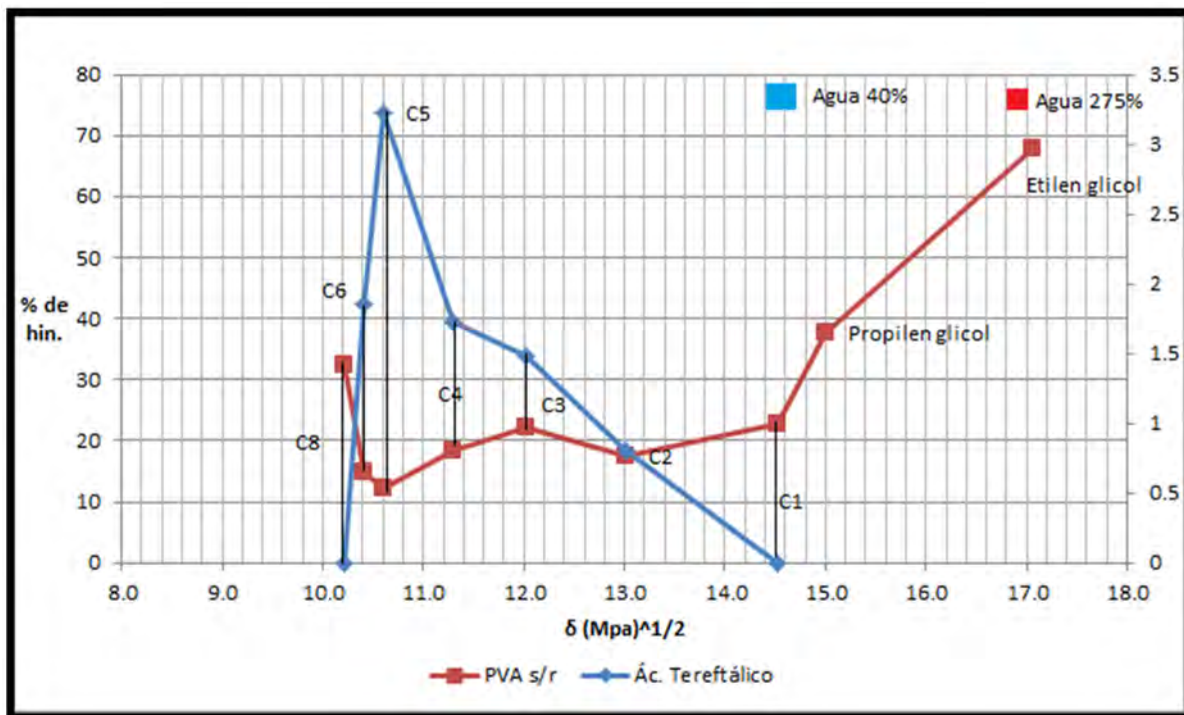
En la gráfica 8.4 se encuentran los datos obtenidos para el hinchamiento de las membranas de PVA-Ác. Subérico. En esta gráfica se observa una tendencia a incrementar el porcentaje de hinchamiento mientras el parámetro de solubilidad aumenta, el mayor valor en el hinchamiento fue de 33% para esta membrana en agua como disolvente, ya que fue mucho más grande que los demás valores. Al utilizar agua como disolvente el valor de porcentaje en hinchamiento es el más elevado, esto se debe a las características propias del agua, su momento dipolo y la capacidad para formar puentes de hidrógeno.



Gráfica 8.5.- Porcentaje de Hinchamiento de las membranas contra el parámetro de solubilidad $(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ de los disolventes, para las membranas reticuladas con ácido Malónico y PVA sin reticular. $T=20^\circ\text{C}$. Los valores de porcentaje de hinchamiento del PVA-Ác. Malónico se leen en el eje y secundario (derecha) mientras que los valores para el PVA sin reticular se leen en el eje y primario (izquierda).

*Cn= número de átomos de carbono por disolvente.

En las muestras de PVA-Ác. Malónico al aumentar el número de átomos de carbono de la cadena de los disolventes tipo alcohol aumenta la solubilidad, como se puede ver en la gráfica 8.5, observamos que se tiene un máximo en $10.6 (\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$, valor correspondiente al 1-pentanol, también se observa que el valor de δ , al igual que con la membrana de PVA reticulada con ácido sebácico, disminuye con respecto al valor de δ de la membrana sin reticular. Para la muestra MMal el valor de parámetro de solubilidad es igual que el de las muestras MSeb y MSub ($14.52 (\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$), el mayor hinchamiento se obtuvo con metanol como disolvente.



Gráfica 8.6.- Porcentaje de Hinchamiento de las membranas contra el parámetro de solubilidad $(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ de los disolventes, para las membranas reticuladas con ácido Tereftálico y PVA sin reticular. $T=20^\circ\text{C}$. Los valores de porcentaje de hinchamiento del PVA-Ác. Tereftálico se leen en el eje y secundario (derecha) mientras que los valores para el PVA sin reticular se leen en el eje y primario (izquierda).

Las membranas de PVA-Ác. Tereftálico son las que mostraron mejor el comportamiento esperado en las pruebas de porcentaje de hinchamiento (gráfica 8.6). En la gráfica observamos que se tiene un máximo en $\delta \approx 10.6 (\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ que corresponde al 1-pentanol, determinamos el parámetro de solubilidad para esta muestra, está cercano a $\delta \approx 10.6 (\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$. Encontramos la tendencia mostrada por las muestras anteriores, el valor de δ para la membrana reticulada es menor que el correspondiente para la membrana de PVA sin reticular.

El hinchamiento en agua se debe a las interacciones por puentes de hidrógeno, que no han sido estudiadas a profundidad. Tanto el poli (alcohol vinílico) como el agua son sustancias polares, por lo que aunque hay una gran diferencia entre sus parámetros de solubilidad, estas sustancias interactúan y el agua es capaz de disolver al PVA. Esto explicaría porque observamos el mayor incremento en peso

cuando el disolvente fue el agua. Mientras que el etilenglicol mostró ser un buen disolvente para el PVA sin reticular, siendo este un disolvente de mayor polaridad que los alcoholes utilizados en estas pruebas.

En la tabla 8.1.1 se enlistan los parámetros de solubilidad determinados para las membranas de PVA reticuladas, el parámetro de interacción para el sistema PVA-disolvente, con el disolvente donde ocurrió mayor hinchamiento, sería $X_{12}=0.34$; según la ecuación 4.8 el término $(\delta_1 - \delta_2)^2$ se cancela cuando δ toma un valor igual para el polímero y el disolvente, siendo sólo la contribución entrópica el valor de X_{12} . Entonces la entalpía de mezclado es igual a cero y la ΔG_m es menor a cero y la disolución será espontánea.

Tabla 8.1.1.- Parámetro de solubilidad de las membranas de PVA modificadas, determinados por pruebas de hinchamiento y peso molecular promedio entre puntos de reticulación, Mc.

	Fórmula del reticulante	δ_2 (cal/cm ³) ^{1/2}	Disolvente donde hay mayor hinchamiento	ϕ	Mc
MMal.	C ₃ H ₄ O ₄	14.52	Metanol	0.9751	28,505
MTer.	C ₈ H ₆ O ₄	10.61	1-Pentanol	0.9681	43,936
MSub.	C ₈ H ₁₄ O ₄	14.52	Metanol	0.9291	33,797
MSeb.	C ₁₀ H ₁₈ O ₄	14.52	Metanol	0.8919	134,352
MPVA	----	17.06	Etilenglicol	0.4406	-----

10. Conclusiones

En este trabajo se determinaron los valores del parámetro de solubilidad de membranas de poli (alcohol vinílico) modificadas con ácidos dicarboxílicos como agentes reticulantes a 20°C. Se realizaron los cálculos para distintos parámetros termodinámicos utilizados para la elección de un disolvente.

La presión interna puede ser un buen criterio para la selección de disolventes; tiene sus limitaciones como se observó, para un polímero es difícil obtener los datos necesarios para realizar el cálculo, sobre todo si es un polímero relativamente nuevo. La presión interna obtenida a partir de la constante de van der Waals indica

que el metanol es un disolvente para el PVA; mientras que la P_i calculada con las constantes de expansión térmica y compresibilidad predice que el etanol es un disolvente, puesto que sus valores de presión interna están más cercanos al valor del PVA. Si se tuvieran datos más precisos se podría utilizar este criterio para la elección del disolvente.

El δ obtenido mediante el método de Hildebrand es una buena aproximación y es un método sencillo, requiere las entalpías de vaporización y los volúmenes molares de las sustancias, los datos fueron muy cercanos a los reportados por lo que es un buen criterio para la selección de disolventes. Este parámetro predice que un disolvente para el PVA ($\delta=12.60 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$) es el etanol ($\delta=12.87 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$). El parámetro de interacción X_{12} calculado es también un buen criterio, cuando se conocen los parámetros de solubilidad. El X_{12} que fue calculado en este trabajo tiene el menor valor para la disolución en agua ($X_{12}=1.49$) que efectivamente fue donde mayor hinchamiento se obtuvo en las pruebas de laboratorio.

La membrana de PVA sin reticular preparada en este trabajo, tiene un parámetro de solubilidad mayor que el reportado ($\delta_{\text{reportado}}=12.62 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$), siendo el valor obtenido cercano al del etilenglicol ($\delta=17.06 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$), comparando este valor con los obtenidos con el PVA reticulado se observa que el δ es mayor antes de la reticulación ($\delta_{s/r}=17.06 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$, MMal, Msub, MSeb $\delta=14.52 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$, MTer $\delta= 10.61 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$).

Las membranas de PVA reticuladas con ácidos dicarboxílicos alifáticos mostraron un mayor hinchamiento en metanol, mientras la membrana PVA-Ác. Tereftálico mostró mayor hinchamiento en 1-pentanol. Todas las membranas de PVA reticuladas preparadas en este trabajo mostraron un mayor hinchamiento en agua, aunque este hinchamiento es menor al de la membrana de PVA sin reticular, como se vio en la gráfica 8.1, por lo que la reticulación en membranas de poli (alcohol vinílico) disminuye el hinchamiento que puede ser debido a una disminución en la polaridad de la membrana.

11. Referencias

1. Martino M. B., Massón M. "Revisión del proceso de pervaporación", Facultad Regional, Universidad Tecnológica Nacional Villa María 435, CP 05900, Villa María, Córdoba Argentina.
2. Brian Bolto, Thuy Tran, Manh Hoang, Zongli Xie. "Crosslinked poly (vinyl alcohol) membranes", *Progress in Polymer Science* 34 (2009): 969–981. Print.
3. Fried J. R. "Polymer Science and Technology", Prentice Hall 9th (2009): 96-118.
4. Castellan G. W. "Fisicoquímica", Addison-Wesley Iberoamericana 2^{da} Ed., (1987): 970-976.
5. Seymour R. B., Carraher Jr. C. E. "Introducción a la Química de los Polímeros", Editorial REVERTÉ, S.A. (1998): 66-71.
6. Tuncer C., Inam R. "Determination of Average Molecular Weight Between Crosslinks and Polymer–Solvent Interaction Parameters of Poly (acrylamide-*g*-ethylene diamine tetraacetic acid) Polyelectrolyte Hydrogels", *Journal of Applied Polymer Science* 91 (2004): 2168–2175. Print.
7. Brandrup J., Immergut E. H., Grulke E. A. "Polymer Handbook", John Wiley & Sons, Inc. 4th (1999).
8. Capparelli A. "Fisicoquímica básica", edup 1st (2013): 1098-1100.
9. Laidler K. J., Meiser J. H. "Fisicoquímica", Compañía Editorial Continental, S.A. de C.V. 1a (1997): 799-800.
10. González, R., González, V.M., Casillas, S. N. "Hinchamiento de Polímeros Reticulados", *Memorias del VIII encuentro Nacional de la AMIDIQ* (1987).
11. Valero, M. F., Pulido, J. E., Ramirez, A., Zhengdong, C. "Determinación de la Densidad de Entrecruzamiento de Poliuretanos Obtenidos a partir de Aceite de Ricino Modificado por Transesterificación", *Polímeros: Ciencia y Tecnología* 19 (2009): 14-21. Print
12. A.L. Ahmad, N.M. Yusuf, B.S. Ooi. "Preparation and modification of poly (vinyl) alcohol membrane: Effect of crosslinking time towards its morphology", *Desalination* 287 (2012): 35–40. Print.
13. Paramita Das, S.K. Ray, S.B. Kuila, H.S. Samanta, N.R. Singha. "Systematic choice of crosslinker and filler for pervaporation membrane: A case study with

- dehydration of isopropyl alcohol–water mixtures by polyvinyl alcohol membranes”, *Separation and Purification Technology* 81 (2011): 159–173. Print.
14. K. Lang, S. Sourirajan, T. Matsuura, G. Chowdhury. “A study on the preparation of polyvinyl alcohol thin-film composite membranes and reverse osmosis testing”. *Desalination* 104 (1996): 185-196. Print.
 15. M.N. Hyder, R.Y.M. Huang, P. Chen. “Composite poly(vinyl alcohol) poly(sulfone) membranes crosslinked by trimesoyl chloride: Characterization and dehydration of ethylene glycol–water mixtures”. *Journal of Membrane Science* 326 (2009):363–371. Print.
 16. Yavuz Salt, Yavuz Salt, Ayc-a Hasanog˘ lu, I˘ nci Salt, Sevinc- Keles-er, Semra ˆ Ozkan, Salih Dincer. “Pervaporation separation of ethylacetate–water mixtures through a crosslinked poly(vinylalcohol) membrane”, *Vacuum* 79 (2005):215-220. Print.
 17. Ji-Won Rhim, Ho Bum Park, Choong-Sub Lee, Ji-Hyun Jun, Dae Sik Kim, Young Moo Lee. “Crosslinked poly(vinyl alcohol) membranes containing sulfonic acid group: proton and methanol transport through membranes”, *Journal of Membrane Science* 238 (2004): 143–151. Print.
 18. P. Srinivasa Rao, B. Smitha, S. Sridhar, A. Krishnaiah. “Preparation and performance of poly (vinyl alcohol)/polyethyleneimine blend membranes for the dehydration of 1,4-dioxane by pervaporation: Comparison with glutaraldehyde cross-linked membranes”, *Separation and Purification Technology* 48 (2006): 244–254. Print.
 19. Jen MingYang, HsienChihChiu. “Preparation and characterization of polyvinyl alcohol/chitosan blended membrane for alkaline direct methanol fuel cells”, *Journal of Membrane Science* 419–420 (2012): 65–71. Print.
 20. L. Liang, E. Ruckenstein. “Polyvinyl alcohol-polyacrylamide interpenetrating polymer network membranes and their pervaporation characteristics for ethanol water mixtures”, *Journal of Membrane Science* 106 (1995): 167-182. Print.
 21. Sunil Baran Kuila, Samit Kumar Ray. “Dehydration of dioxane by pervaporation using filled blendmembranes of polyvinyl alcohol and sodium alginate”, *Carbohydrate Polymers* 101 (2014): 1154– 1165. Print.

22. De Sun, Ping Yang, Hua-Long Sun, Bing-Bing Li. "Preparation and characterization of cross-linked poly (vinyl alcohol)/hyperbranched polyester membrane for the pervaporation dehydration of ethylene glycol solution", *European Polymer Journal* 62 (2015): 155–166. Print.
23. Diez E., Ovejero G, Romero Ma. D., Díaz I., Bertholdy S. "Thermodynamic Interactions between PVA-Solvent Mixtures, by Means of Inverse Gas Chromatography Measurements", Departamento de Ing. Química, Facultad de C. Químicas, Universidad Complutense s/n, 28040, Madrid, Spain
24. Ivet Bahar, H. Yildirim Erbil, Bahattin M. Baysal, Burak Erman. "Determination of Polymer-Solvent Interaction Parameter from Swelling of Networks: The System Poly (2-hydroxyethyl methacrylate)-Diethylene Glycol", *Macromolecules*, Vol. 20, No. 6 (1987): 1354-1356.
25. Yang Liu, Baoli Shi. "Determination of Flory interaction parameters between polyimide and organic solvents by HSP theory and IGC", *Polymer Bulletin* 61 (2008): 501-509. Print.
26. M. Karimi, W. Albrecht, M. Heuchel, M. H. Kish, J. Frahn, Th. Weigel, D. Hofmann, H. Modarress, A. Lendlein. "Determination of water/polymer interaction parameter for membrane-forming systems by sorption measurement and a fitting technique", *Journal of Membrane Science* 265 (2005): 1-12. Print.
27. Daubert T. E., Danner R.P. "Physical and Thermodynamic Properties of Pure Chemicals", Hemisphere Publishing Corporation 1st vol. 1, 2, 3 and 4 (1989).
28. Perry R. "Perry's Chemical Engineers' Handbook", Mc Graw Hill (1997).
29. Mark J. "Polymer Data Handbook", Oxford University 7th (1999).
30. Reyes-Salazar, A. M. 2015. *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*. Tesis de Licenciatura. Facultad de Química, UNAM. Ciudad Universitaria.
31. Wade, L.G. "Química Orgánica", Pearson 5^o edición (2004)
32. Rodriguez F. "Principles of Polymer Systems", McGraw-Hill (1974): 17-23.
33. Dean J. A. "Lange's Handbook of Chemistry", McGraw-Hill 15th (1999).

12. Nomenclatura

k	Constante de Boltzmann, (1.38×10^{-23} J/K).
n_1	Número de moléculas de disolventes.
n_2	Número de moléculas de soluto.
Ω	Número total de maneras de organizar n_1 moléculas de disolventes indistinguibles y n_2 moléculas de soluto, $\Omega = N!/(n_1! + n_2!)$.
N	Número total de de sitios de enrejado, $N = n_1 + n_2$.
ΔS_m	Entropía de mezclado, kJ/K
x_1	Fracción molar del disolvente.
x_2	Fracción molar del soluto.
r	Proporción del volumen ocupado por el polímero al volumen del disolvente.
ϕ_1	Fracción volumen del disolvente.
ϕ_2	Fracción volumen del soluto.
$\rho_{\bar{v}}$	Relación entre volúmenes molares de las sustancias puras, $\rho_{\bar{v}} = \bar{v}_2^0/\bar{v}_1^0$.
\bar{v}_1^0	Volumen molar del disolvente puro, cm^3/mol .
\bar{v}_2^0	Volumen molar del soluto puro, cm^3/mol .
ΔH_m	Entalpía de mezclado, kJ.
z	Número de coordinación de enrejado
r_1	Número de segmentos en una macromolécula.
$\Delta\omega_{12}$	Cambio en la energía interna debido a interacciones entre pares de moléculas diferentes, kJ.
X_{12}	Parámetro de interacción de Flory.

- δ_i Parámetro de solubilidad, $(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$.
- ΔH_∞ Incremento molar en la entalpía expandiendo isotérmicamente el vapor de saturación a presión cero, kJ.
- R Constante de gas ideal, kJ/molK.
- P_s Presión de vapor de saturación, Pa.
- ΔE_v Cambio de energía en una evaporización isotérmica, kJ.
- ΔG_m Energía libre de Gibbs de mezclado, kJ.
- Pi Presión interna de un sistema, kPa.
- a Constante de la ecuación de estado de Van der Waals, $\text{KPa cm}^6 \text{ mol}^{-2}$.
- α Coeficiente de expansión térmica, K^{-1} .
- β Coeficiente de compresibilidad isotérmico, bar^{-1} .

13. Hojas de Datos de Seguridad

Ácido malónico. Hoja de datos de seguridad visto en:

<http://www.insht.es/InshtWeb/Contenidos/Documentacion/FichasTecnicas/FISQ/Ficheros/1001a1100/nspn1085.pdf>

Ácido sebácico. Hoja de datos de seguridad visto en:

<http://www.insht.es/InshtWeb/Contenidos/Documentacion/FichasTecnicas/FISQ/Ficheros/1680a1700/icsc1685.PDF>

Ácido subérico. Hoja de datos de seguridad visto en:

<http://www.sciencelab.com/msds.php?msdsId=9925113>

Ácido sulfúrico. Hoja de datos de seguridad visto en: http://iio.ens.uabc.mx/hojas-seguridad/acido_sulfurico.pdf

Ácido tereftálico. Hoja de datos de seguridad visto en:

<https://www.alfa.com/es/content/msds/Spanish/I04139.pdf>

1-Butanol. Hoja de datos de seguridad visto en: http://iio.ens.uabc.mx/hojas-seguridad/hs_butanol.pdf

Dimetilformamida. Hoja de datos de seguridad visto en:

<http://iio.ens.uabc.mx/hojas-seguridad/nn-dimetilformamida.pdf>

Etanol. Hoja de datos de seguridad visto en:

<http://www.quimica.unam.mx/IMG/pdf/12etanol.pdf>

1-Hexanol. Hoja de datos de seguridad visto en:

<http://www.insht.es/InshtWeb/Contenidos/Documentacion/FichasTecnicas/FISQ/Ficheros/1001a1100/1084.pdf>

Metanol. Hoja de datos de seguridad visto en:

<http://www.quimica.unam.mx/IMG/pdf/9metanol.pdf>

1-Octanol. Hoja de datos de seguridad visto en:

<http://www.insht.es/InshtWeb/Contenidos/Documentacion/FichasTecnicas/FISQ/Ficheros/1001a1100/1030.pdf>

1-Pentanol. Hoja de datos de seguridad visto en:

<http://www.insht.es/InshtWeb/Contenidos/Documentacion/FichasTecnicas/FISQ/Ficheros/501a600/nspn0535.pdf>

Poli (alcohol vinílico). Hoja de datos de seguridad visto en:

[http://www.clayton.edu/portals/690/chemistry/inventory/MSDS%20poly\(vinyl%20alcohol\).pdf](http://www.clayton.edu/portals/690/chemistry/inventory/MSDS%20poly(vinyl%20alcohol).pdf)

1-Propanol. Hoja de datos de seguridad visto en:

http://www.chemicaloil.com.mx/h_seguridad/ALCOHOLES/HDS_N_PROPANOL.pdf