



Trabajo Fin de Grado

Elaboración de membranas poliméricas para la separación de mezclas Agua/Etanol mediante pervaporación.

Preparation of polymeric membranes for the separation of water/ethanol mixtures by pervaporation.

Autor:
Sandra Ruiz Rubio

Directores:
Óscar De La Iglesia Pedraza
Beatriz Zornoza Encabo

PONENTE:

Carlos Téllez Ariso

Escuela de Ingeniería y Arquitectura
Grado Ingeniería Química
2017

Universidad de Zaragoza

Agradecimientos:

*Expresar mi gratitud a Carlos Téllez Ariso
y Joaquín Coronas Ceresuela por darme la oportunidad
de pertenecer a este grupo de trabajo durante la realización
de mi Trabajo de Fin de Grado así como la ayuda
durante las reuniones.*

*En particular a Óscar De la Iglesia y Beatriz Zornoza
por la dirección y dedicación diaria, además de su
paciencia mostrada.*

*A todo el grupo de trabajo por la cordial
acogida que me han brindado.*

*Agradecer también la financiación económica recibida mediante
El proyecto MAT2013-40556-R del Ministerio de Economía y Competitividad.
el uso del Servicio General de Apoyo a la Investigación-SAI (Universidad
de Zaragoza) y el uso de las instalaciones del Laboratorio de Microscopías
Avanzadas en el Instituto de Nanociencia de Aragón (LMA-INA)*

*Y por último a mi familia y amigos,
sin su ayuda y apoyo no habría llegado hasta este punto.*

A todos y cada uno de vosotros,

Muchas Gracias.



DECLARACIÓN DE AUTORÍA Y ORIGINALIDAD

Este documento debe acompañar al Trabajo Fin de Grado (TFG) / Trabajo Fin de Máster (TFM) cuando sea depositado para su evaluación.

D./Dña. Sandra Ruiz Rubio

con nº de DNI 16639263 M en aplicación de lo dispuesto en el art. 14 (**Derechos de autor**) del Acuerdo de 11 de septiembre de 2014, del Consejo de Gobierno, por el que se aprueba el Reglamento de los TFG y TFM de la Universidad de Zaragoza,

Declaro que el presente Trabajo de Fin de (Grado/Máster) Grado, (Título del Trabajo)

Elaboración de membranas poliméricas para la separación de mezclas Agua/Etanol mediante pervaporación

es de mi autoría y es original, no habiéndose utilizado fuente sin ser citada debidamente.

Zaragoza, 2 de Febrero de 2015

Fdo: Sandra Ruiz Rubio

Elaboración de membranas poliméricas para la separación de mezclas Agua/Etanol mediante pervaporación.

RESUMEN

Debido al interés actual de deshidratar etanol o compuestos orgánicos, y generalizando la separación de mezclas líquidas que conllevan procesos de separación con mayor dificultad debido a la presencia de azeótropos, puntos de ebullición cercana o compuestos inestables, surge la pervaporación como alternativa prometedora para la separación de este tipo de mezclas. La pervaporación se engloba dentro de la tecnología de membranas que se ha mostrado como una técnica de separación más eficiente, desde la óptica energética y medioambiental, que otros procesos de separación. Además dicho proceso puede integrarse con un reactor y proceder a la separación y reacción simultánea en el mismo equipo.

Este Trabajo Fin de Grado (TFG) se centra en la preparación de membranas poliméricas para la separación de mezclas líquidas agua / etanol por pervaporación.

De tal modo que este trabajo abarca la síntesis y caracterización de membranas de polímeros, centrándose en las poliimidas Matrimid® y 6FDA-DAM además de poliimida P84, polibenzimidazol PBI y polímero de microporosidad intrínseca PIM-1: Las membranas se han caracterizado mediante análisis termogravimétrico (TGA) y microscopía electrónica de barrido (SEM), además de otros estudios el hinchamiento. Se ha llevado a cabo la puesta en marcha de la planta de pervaporación y se han utilizado las membranas anteriormente sintetizadas para la separación de la mezcla agua/etanol.

Combinando los polímeros Matrimid® y 6FDA-DAM en la preparación de las membranas se logra una pequeña mejora en la separación debido a su efecto sinérgico comparando con los polímeros puros, pero los mejores resultados, en términos de factor de separación, se han dado con el PBI, contrarrestándose con un mayor flujo de separación con el 6FDA-DAM o el PIM-1 por su movilidad de las cadenas poliméricas.

Índice general

1.	Introducción	1
1.1	Contexto	1
1.2	Fundamento teórico	2
1.2.1	Tecnología de membranas	2
1.2.2	Membranas poliméricas	3
1.2.3	Pervaporación	8
1.3	Objetivos	10
2.	Procedimiento experimental	11
2.1	Síntesis de las membranas poliméricas	11
2.1.1	6FDA-DAM + MATRIMID®	11
2.1.2	P84	13
2.1.3	PIM-1	14
2.1.4	PBI	15
2.2	Caracterización de las membranas	15
2.2.1	Microscopía electrónica de barrido (SEM)	15
2.2.2	Análisis Termogravimétrico (TGA)	15
2.2.3	Grado de hinchamiento (“Swelling”)	15
2.3	Sistema experimental de PV	16
3	Resultados	19
3.1	Caracterización de las membranas	19
3.1.1	Microscopía electrónica de barrido (SEM)	19
3.1.2	Medida del grado de hinchamiento	19
3.1.3	Análisis termogravimétrico (TGA)	20
3.2	Resultados de PV	23
3.2.1	Resultados para Matrimid® y 6FDA-DAM	23
3.2.2	PV con el resto de membranas	26
4.	Conclusiones y trabajo futuro	29

5. Bibliografía	31
6. Anexos	35
6.1 Anexo I: Planta de Pervaporación	35
6.2 Anexo II: Cromatografía de gases	37
6.2.1 Generalidades	37
6.2.2 Principio de funcionamiento	38
6.4 Anexo III: Gráficas resultados TGA	43
6.5 Anexo IV: Ilustraciones SEM de otras membranas	47

Índice de Ilustraciones

ILUSTRACIÓN 1: ESTRUCTURA QUÍMICA MOLECULAR DEL POLÍMERO COMERCIAL MATRIMID®	5
ILUSTRACIÓN 2: ESTRUCTURA MOLECULAR DEL COPOLÍMERO 6FDA-DAM.....	6
ILUSTRACIÓN 3: ESTRUCTURA COMPUESTA DE P84, CON BTDA+TDI+MDI.....	6
ILUSTRACIÓN 4: ESTRUCTURA DEL PIM-1	7
ILUSTRACIÓN 5: ESTRUCTURA QUÍMICA PBI.....	7
ILUSTRACIÓN 6: ESQUEMA DEL PROCESO DE PERVAPORACIÓN.....	8
ILUSTRACIÓN 7: ESQUEMA SIMPLIFICADO DE LA SÍNTESIS DE MEMBRANAS POLIMÉRICAS.....	11
ILUSTRACIÓN 8: ESQUEMA PLANTA DE PERVAPORACIÓN. (1)TANQUE DE ALIMENTACIÓN; (2) BOMBA; (3)MÓDULO; (4)ESTUFA; (5)TANQUE DE RETENIDO; (6)SENSOR DE PRESIÓN; (7)VÁLVULAS; (8) CONDENSADORES EN BAÑO DE NITRÓGENO; (9)BOMBA DE VACÍO	16
ILUSTRACIÓN 9: IMÁGENES SEM DE LA SECCIÓN TRANSVERSAL DE: A) MEMBRANA DE MATRIMID® Y B) MEMBRANA DE 50 % MATRIMID® Y 50 % 6FDA-DAM.....	19
ILUSTRACIÓN 10: ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO DE LAS MEMBRANAS MATRIMID® Y 6FDA-DAM.	21
ILUSTRACIÓN 11: ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO DE LAS OTRAS MEMBRANAS.	21
ILUSTRACIÓN 12: RESULTADOS PV MATRIMID®Y 6FDA-DAM.....	26
ILUSTRACIÓN 13: RESULTADOS GRÁFICOS DE OTRAS MEMBRANAS	27
ILUSTRACIÓN 14: PLANTA PERVAPORACIÓN. (SISTEMA GENERAL)	35
ILUSTRACIÓN 15: PLANTA DE PERVAPORACIÓN. (BOMBA DE LÍQUIDOS)	35
ILUSTRACIÓN 16: PLANTA DE PERVAPORACIÓN. (MÓDULO DE MEMBRANA)	36
ILUSTRACIÓN 17: PLANTA DE PERVAPORACIÓN. (INTERIOR DEL MÓDULO DE MEMBRANA)	36
ILUSTRACIÓN 18: PLANTA DE PERVAPORACIÓN. (CONDENSADOR EN “DEWAR” DE NITRÓGENO).....	37
ILUSTRACIÓN 19: GRÁFICA DE RESULTADOS EN CROMATOGRAFÍA DE GASES	38
ILUSTRACIÓN 20: ESQUEMA PRINCIPIO DE FUNCIONAMIENTO CROMATÓGRAFO DE GASES	39
ILUSTRACIÓN 21: CALIBRADO ETANOL CON METANOL.....	41
ILUSTRACIÓN 22: GRÁFICA DE CALIBRADO DE AGUA CON METANOL	41
ILUSTRACIÓN 23: GRÁFICA DE CALIBRADO DE ETANOL	42
ILUSTRACIÓN 24: GRÁFICA DE CALIBRADO DE AGUA	43
ILUSTRACIÓN 25: GRÁFICA RESULTADOS TGA MATRIMID®	43
ILUSTRACIÓN 26: GRÁFICA RESULTADOS TGA 50% MATRIMID® 50% 6FDA-DAM	44
ILUSTRACIÓN 27: GRÁFICA RESULTADOS TGA 35% MATRIMID® 65 % 6FDA-DAM.....	44
ILUSTRACIÓN 28: GRÁFICA RESULTADOS TGA 25 % MATRIMID® 75 % 6FDA-DAM	45
ILUSTRACIÓN 29: GRÁFICA RESULTADOS TGA P84	45
ILUSTRACIÓN 30: GRÁFICA RESULTADOS TGA PBI	46
ILUSTRACIÓN 31: GRÁFICA RESULTADOS TGA PIM-1 INTERIOR.....	46

ILUSTRACIÓN 32: GRÁFICA RESULTADOS TGA PIM-1 EXTERIOR	47
ILUSTRACIÓN 33: SEM 50 % P84 50% 6FDA-DAM	47
ILUSTRACIÓN 34: SEM PBI.....	48
ILUSTRACIÓN 35: SEM PIM-1.....	48
ILUSTRACIÓN 36: SEM PIM-1 TRAS PV.....	48

Índice de tablas y gráficas

TABLA 1: MEMBRANAS DE MATRIMID®-6FDA-DAM PREPARADAS EN ESTE TRABAJO FIN DE GRADO	13
TABLA 2: PREPARACIÓN DE MEMBRANAS DE P84	14
TABLA 3: RESULTADOS HINCHAMIENTO "SWELLING"	20
TABLA 4: RESULTADOS MEMBRANAS MATRIMID® Y 6FDA-DAM	25
TABLA 5: RESULTADOS DE OTRAS MEMBRANAS	27
TABLA 6: PORCENTAJES DE MUESTRAS PARA CALIBRADO	40

Listado de abreviaturas y nomenclaturas

FDA: (3,4-dicarboxifenil) hexafluoropropano

DAM: 2, 4, 6- trimetil-1,3-fenilendiamina

6FDA-DAM: co-polímero de los anteriores

PIM: Polymers of Intrinsic Microporosity

PBI: Polibenzimidazol

BTDA: 3,3'4,4' benzofenona tetracarboxilica dianhídrido

TDI: metilfenilendiamina

MDI: metilendiamina

P84: copolimida de BTDA-TDI-MDI

PV: pervaporación

L-L: líquido-líquido

PBO: polibenzoxazol

PBOZ: polibenzoxazinona

DMF: dimetil formamida

PTFE: Politetrafluoroetileno, teflón

DMSO: dimetilsulfóxido

THF: tetrahidrofurano

DMA: Dimetilacetamida

Tg: Temperatura de transición vítreo

SEM: Microscopía electrónica de barrido (del inglés “Scanning Electron Microscopy”)

TGA: Análisis termogravimétrico (del inglés “Thermogravimetric analysis”)

$\alpha_{A/B}$: factor de separación del componente A frente al componente B (F.S.)

Elaboración de membranas poliméricas para la separación de mezclas Agua/Etanol mediante pervaporación

SANDRA RUIZ RUBIO

1. Introducción

1.1 Contexto

El presente Trabajo de Fin de Grado ha sido realizado en el grupo “Catálisis, Separaciones Moleculares e Ingeniería de Reactores” (CREG) del Departamento de Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente de la Universidad de Zaragoza. La investigación llevada a cabo se enmarca en la línea de investigación de materiales nanoestructurados para la optimización de procesos que viene siendo desarrollada en este grupo, continuando con el estudio de la separación de mezclas líquidas utilizando membranas poliméricas.

Cómo bien se reporta en bibliografía, son muchas las investigaciones realizadas sobre membranas para la separación de mezclas líquidas mediante pervaporación [1-2], aunque no tan abundantes como las dedicadas a la separación de gases. [3-5] La deshidratación de mezclas orgánicas es probablemente la principal aplicación en los procesos de pervaporación, generalmente utilizada para mezclas de alcoholes-agua y deshidratación de disolventes. Este Trabajo de Fin de Grado se centrará en el estudio de la separación de la mezcla líquida de etanol y agua. [6]

El etanol se obtiene principalmente por dos métodos: uno es la fermentación anaeróbica de disoluciones con un alto contenido en azúcares, el cual se ha venido realizando desde la antigüedad, y del que se obtiene el denominado bioetanol; y el otro es la hidratación directa de etileno. En ambos casos se obtiene una mezcla de etanol y agua que es necesario separar. El método tradicional para la separación de estas muestras es la destilación. Sin embargo, el etanol forma un azeótropo con el agua a la composición de 96 % en masa de etanol, por lo que es imposible conseguir una purificación mayor del etanol con una destilación normal [7]

En cuanto a las aplicaciones del etanol cabe destacar sus fines culinarios (bebidas alcohólicas), así como en los sectores farmacéuticos e industriales. En la industria química es utilizado para la síntesis de diferentes productos, como el acetato de etilo, el éter dietílico y la elaboración de perfumes. También es ampliamente utilizado como aditivo de gasolinas, por su efecto antidetonante y en los últimos años se ha comenzado a utilizar el bioetanol como combustible. [8]

Elaboración de membranas poliméricas para la separación de mezclas Agua/Etanol mediante pervaporación

SANDRA RUIZ RUBIO

Para un gran número de aplicaciones se puede usar el etanol con el grado de pureza obtenido mediante destilación, sin embargo, para otras es necesario obtener este producto con purezas cercanas al 100%. Para este fin se pueden usar métodos de destilación alternativos como la destilación azeotrópica o la destilación extractiva. En este sentido, la separación de mezclas de etanol y agua por pervaporación, estudiada en este trabajo, surge como una alternativa a estos métodos de separación por su menor impacto ambiental, como se explicará más adelante.

1.2 Fundamento teórico

1.2.1 Tecnología de membranas

Una membrana se define como una región material que actúa de barrera entre dos fluidos y que restringe o favorece el movimiento de uno o más componentes de los fluidos (líquidos o gases) a través de ellas. La corriente de entrada (alimentación) se separa en dos corrientes de salida (permeado, parte que atraviesa la membrana, y retenido, parte rechazada por la membrana). El transporte a través de la misma se da mediante un gradiente de concentración, presión o temperatura. [9-11]

En los últimos años ha crecido el interés en el desarrollo de nuevas tecnologías de separación para reducir el consumo de energía, así como para minimizar la emisión de residuos al medio ambiente, favoreciendo un desarrollo sostenible. Desde este punto de vista, las tecnologías de membrana pueden servir como alternativas prometedoras de separación avanzada con aplicaciones diversas como la purificación de aguas, la producción de energía o la síntesis de productos químicos [12]

A nivel industrial la mayoría de las membranas que se utilizan son poliméricas densas, las cuales poseen buenas propiedades mecánicas y elevada selectividad a las moléculas de menor diámetro en la separación de mezclas de líquidos pero generalmente con flujos de permeación relativamente bajos [8]

Es por esto que la investigación sobre membranas poliméricas para pervaporación de mezclas líquidas se ha centrado en desarrollar materiales que aumenten el flujo de permeación sin disminuir la selectividad de la membrana. De este modo los polímeros termoestables (denominados en inglés “glassy polymers”) son los mejores candidatos para esta aplicación teniendo también capacidad para mejorar selectividad, ya que la molécula de agua es más pequeña que la de las moléculas orgánicas [13].

Elaboración de membranas poliméricas para la separación de mezclas Agua/Etanol mediante pervaporación

SANDRA RUIZ RUBIO

La pervaporación (PV) es una tecnología de membrana que resulta adecuada para la separación de mezclas azeotrópicas, mezclas con volatilidades relativas cercanas o mezclas térmicamente inestables. Las principales áreas de aplicación de procesos de PV son la deshidratación de mezclas agua-disolvente, la eliminación de los compuestos orgánicos del agua y la separación de mezclas orgánicas. La deshidratación de disolventes orgánicos es la aplicación más importante debido a que es muy habitual la existencia de mezclas azeotrópicas que son imposibles de separar con una destilación normal. La principal ventaja de deshidratación de alcoholes, y en general de compuestos orgánicos por pervaporación, es que la corriente de salida está libre de contaminantes de forma que se obtiene un producto de alto valor añadido en aplicaciones donde se requiere elevada pureza, como en la industria farmacéutica o en la química fina. De hecho, la deshidratación de etanol por medio de un sistema híbrido con una columna de destilación fue la primera aplicación comercial de la energía fotovoltaica.[8]

1.2.2 Membranas poliméricas

En las membranas poliméricas, además de poseer buenas propiedades mecánicas y una buena combinación flujo/selectividad, otros aspectos a tener en cuenta son la estabilidad térmica y química en las condiciones del proceso de separación, la reproducibilidad, la ausencia de defectos o el volumen libre del polímero (hueco o fracción volumétrica no ocupada por las nubes electrónicas del polímero que permite la movilidad de las moléculas) así como la distribución y tamaño de los poros que se forman él. A grandes rasgos, un incremento del espaciado entre las cadenas poliméricas aumentará el flujo mientras que un aumento de la rigidez de las cadenas incrementará la selectividad. Cabe mencionar, directamente relacionado con la separación de agua mediante pervaporación, que el número de centros adsorbentes del polímero juega un papel muy importante de forma que proporcionen alta selectividad de adsorción al agua mediante interacciones específicas con esta. [14]

A día de hoy, existe una gran variedad de polímeros para su aplicación en la separación de agua mediante pervaporación, con relativo bajo coste y fácil procesamiento. Entre ellos, las poliimidas son excelentes candidatas para el desarrollo de membranas con alto rendimiento en procesos de pervaporación. Las poliimidas son una familia de polímeros rígidos obtenidos mediante reacciones de policondensación de dianhídrido con diaminas. Poseen elevadas temperaturas de transición vítrea T_g

Elaboración de membranas poliméricas para la separación de mezclas Agua/Etanol mediante pervaporación

SANDRA RUIZ RUBIO

(generalmente mayores de 250 °C) y estabilidad térmica, así como una alta temperatura de fusión y buenas propiedades físicas. Las poliimidas son estables en la mayoría de disolventes orgánicos y ácidos débiles. Además, debido a la interacción entre las moléculas de agua con los grupos imida y carbonilo del polímero a través de puentes de hidrógeno, esta familia presenta una alta selectividad hacia el agua. Sin embargo, estos polímeros tienen un flujo relativamente bajo, debido a su estructura densa y su baja hidrofobicidad. [15-17]

El grupo de investigación en el que se enmarca este Trabajo Fin de Grado tiene cierta experiencia en el uso de membranas poliméricas para pervaporación, obteniendo resultados previos prometedores con las poliimidas Matrimid® y 6FDA-DAM. [1] [8] Sin embargo los flujos de permeación han sido relativamente bajos para el primer polímero mientras la baja selectividad para el segundo polímero, aún con elevado flujo, ha sido una limitación. Dados estos estudios anteriores en el presente Trabajo Fin de Grado se decidió abordar la preparación y caracterización de membranas combinando ambas poliimidas Matrimid® y 6FDA-DAM en mezclas de diferentes composiciones con objeto de estudiar la sinergia de ambos polímeros en las propiedades de separación. Además, se han fabricado membranas con otra poliimida, P-84, y se han utilizado al final del proyecto otras membranas basadas en polímeros de altas prestaciones. Como son el PBI o el PIM-1, que han dado excelentes resultados en separación de gases y con buenas perspectivas con en pervaporación. A continuación se detallan a las características principales de los polímeros utilizados en este trabajo.

MATRIMID®

La Matrimid® es una poliimida comercial formada a partir de los monómeros diaminofenil y dianhídrido tetracarboxílico-3,3',4,4'-benzofenona. Este material presenta gran selectividad intrínseca y excelente resistencia mecánica, solubilidad en disolventes orgánicos y disponibilidad comercial. La presencia de anillos aromáticos (ver Ilustración 1) en sus macromoléculas dificultan la rotación de dichas cadenas causando una gran rigidez estructural que hace que presente una alta selectividad pero baja permeabilidad. Posee una elevada temperatura de transición vítrea (~315 °C), por lo que puede ser usado en un amplio intervalo de temperaturas. Además, su bajo volumen libre/baja movilidad de las cadenas poliméricas proporciona selectividad

Elaboración de membranas poliméricas para la separación de mezclas Agua/Etanol mediante pervaporación

SANDRA RUIZ RUBIO

difusional hacia el agua. [18-21] Para el desarrollo de estas membranas el polímero ha sido proporcionado gentilmente por la compañía *Huntsman Advanced Materials*.

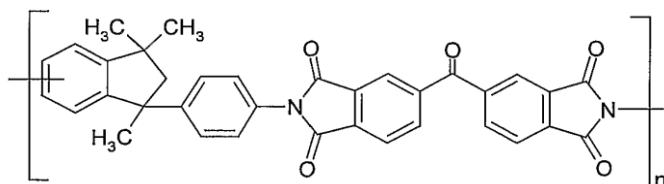


ILUSTRACIÓN 1: ESTRUCTURA QUÍMICA MOLECULAR DEL POLÍMERO COMERCIAL
MATRIMID®

6FDA-DAM

Es un copolímero formado por poliimidas preparadas a partir de 2,2-bis (3,4-dicarboxifenil) hexafluoropropano (6FDA) y 2, 4, 6-trimetil-1,3fenilendiamina (DAM) (ver Ilustración 2). Esta poliimida contiene un grupo hexafluoruro (-C (CF₃)₂-) en su estructura química que es el responsable de aumentar la selectividad mediante afinidad a ciertas moléculas.[22] En este polímero, el grupo CF₃ aumenta la rigidez de las cadenas del polímero y dificulta el empaquetamiento de las cadenas debido al impedimento estérico, actuando como espaciador y como refuerzo de las cadenas poliméricas.[23]

La poliimida 6FDA, puede ser sintetizada a través de polimerización en solución convencional y tiene menores constantes dieléctricas que las de otros dianhídridos no fluorados. Poseen unas características extraordinarias físicas, térmicas y de transporte. Dicho polímero consta de cadenas más flexibles que en el caso del Matrimid® lo que produce mayores flujos de permeación, gracias a que presentan una mayor fracción de volumen libre, lo que desemboca en cadenas más flexibles permitiendo mejores flujos. Dicha poliimida posee una temperatura de transición vítreo mayor que la de Matrimid®, de ahí su mayor flexibilidad en las cadenas [1] [24-25]. Para la preparación de las membranas este polímero ha sido suministrado por la empresa *Akron Polymer Systems*.

Elaboración de membranas poliméricas para la separación de mezclas Agua/Etanol mediante pervaporación

SANDRA RUIZ RUBIO

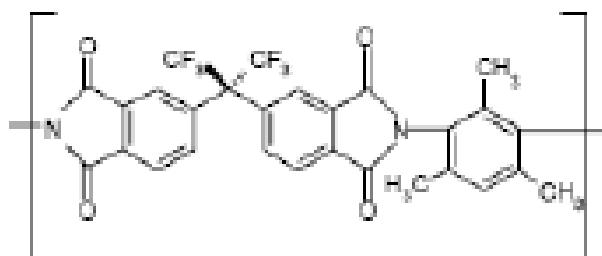


ILUSTRACIÓN 2: ESTRUCTURA MOLECULAR DEL COPOLÍMERO 6FDA-DAM

P84

P84 es una poliimida derivada de compuestos dianhidros y diisocianatos aromáticos (copolíimida de 3, 3'4, 4'-benzofenona tetracarboxílica dianhídrido y 80% de metilfenilendiamina + 20% de metilendiamina). Se caracteriza por una gran estabilidad térmica ya que sus fibras comienzan a carbonizar a temperaturas superiores a 370°C. [15] [26] Se trata de la poliimida que menos se disuelve en solventes orgánicos como alcoholes, éteres, etc. pero es estable en muchos disolventes polares fuertes como la dimetil formamida (DMF)

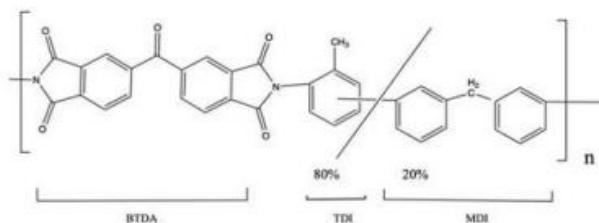


ILUSTRACIÓN 3: ESTRUCTURA COMPUUESTA DE P84, CON BTDA+TDI+MDI.

En ingeniería es básicamente utilizado debido a su resistencia química y térmica. Se procesa como material en fibra o en polvo. El P84 en polvo es fabricado con soluciones y se puede usar como relleno para PTFE (politetrafluoroetileno, teflón) o como resina. [15] [27-28] El P84 ha sido suministrado por HP polymer GmbH.

OTROS POLÍMEROS DE ALTAS PRESTACIONES: PIM-1 Y PBI

PIM-1 es un polímero con microporosidad intrínseca (del inglés “polymer of intrinsic microporosity”). Se trata de un polímero desarrollado en los últimos años que se caracteriza por tener sitios de contorsión que restringen el movimiento de sus

Elaboración de membranas poliméricas para la separación de mezclas Agua/Etanol mediante pervaporación

SANDRA RUIZ RUBIO

cadenas lo que provoca que haya un empaquetamiento ineficiente y al azar de las unidades monoméricas. Esto permite que haya una gran cantidad de volumen libre en la matriz polimérica que produzca elevados flujos. Este polímero fue suministrado por el grupo de investigación del profesor N. McKeown, de la Universidad de Edimburgo, con quien se mantiene estrecha colaboración. [29]

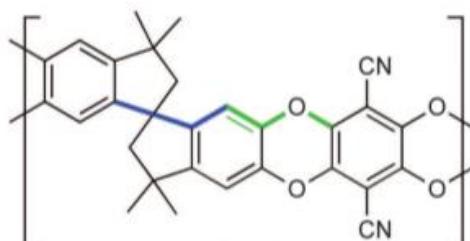


ILUSTRACIÓN 4: ESTRUCTURA DEL PIM-1

El PBI (polibencimidazol), cuya estructura se muestra en la Ilustración 5, fue desarrollado buscando una estabilidad térmica y oxidativa excepcional, además de ser no inflamable. De ahí sus aplicaciones ante elevadas temperaturas, ya que no arde en el aire y no se funde, conservando su resistencia mecánica. [30]

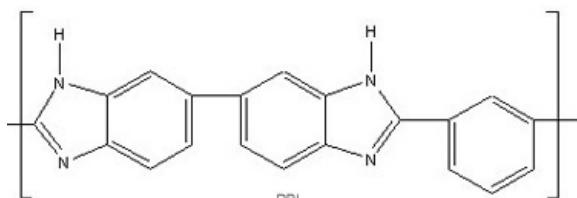


ILUSTRACIÓN 5: ESTRUCTURA QUÍMICA PBI.

El PBI viene utilizándose en membranas de separación con diversos fines debido a que su empaquetamiento proporciona rigidez y fuerte enlace de hidrógeno. Las membranas de dicho polímero son densas, con muy baja permeabilidad.[30]

Las membranas de PBI operan de manera más eficiente a temperaturas superiores a 150°C; hasta aproximadamente 300°C y no se hidrolizan en vapor o agua.[30] El PBI utilizado para la fabricación de las membranas fue suministrado por la empresa *PBI Performance Products*.

Elaboración de membranas poliméricas para la separación de mezclas Agua/Etanol mediante pervaporación

SANDRA RUIZ RUBIO

1.2.3 Pervaporación

La pervaporación es una tecnología de membranas que se utiliza para la separación de líquidos a escala molecular. En ella se combina la permeación en membrana y la evaporación de las sustancias que atraviesan la misma.[31]

La pervaporación implica un proceso donde la mezcla líquida (alimentación) entra en contacto directo con una membrana, la cual debería ser selectiva a una de las sustancias, que permea a través de la membrana y es eliminada del medio. La parte de la mezcla líquida que no permea se le conoce como retenido o concentrado, mientras que la corriente que atraviesa la membrana se denomina permeado. [31-32]

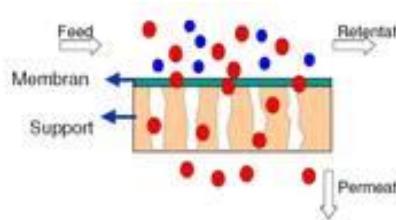


ILUSTRACIÓN 6: ESQUEMA DEL PROCESO DE PERVAPORACIÓN.

De forma general, el mecanismo de transporte en el proceso de pervaporación está basado principalmente en la adsorción y posterior difusión de las sustancias que permean a través de la membrana. Para el caso de las membranas densas, como es el caso de las membranas poliméricas, el transporte de sustancias a través de la membrana se produce por el mecanismo de solución-difusión. [8] [31] De esta manera, este mecanismo incluye tres etapas:

1. Adsorción de la sustancia que permea.
2. Difusión de esta sustancia en la membrana.
3. Desorción del permeado en fase vapor.

La permeación de un componente a través de una membrana de pervaporación depende tanto de parámetros termodinámicos como cinéticos. Así cinéticamente se compromete con la velocidad de difusión a través de la membrana y de otro modo, está implicada la solubilidad del material de membrana ya que cabe la opción de que al pasar líquido, éste se redissuelva. Además si los compuestos son capaces de penetrar en la membrana pueden alterarla, modificando con ello su comportamiento individual. [8] [31]

Elaboración de membranas poliméricas para la separación de mezclas Agua/Etanol mediante pervaporación

SANDRA RUIZ RUBIO

Por lo tanto, el rendimiento de separación de las membranas de pervaporación puede aumentarse a través de selectividad por solubilidad de los componentes de la mezcla, que depende de la interacción entre el polímero y componente a separar, o de selectividad por difusividad, que se rige principalmente por el diámetro de los componentes a separar y también por la movilidad de las cadenas del polímero. [8] [31]

Generalmente, cuanto más cerca están los parámetros de solubilidad de un material de membrana y soluto, existirá la absorción preferencial.

Como conclusión, el rendimiento de una membrana de pervaporación es evaluado de acuerdo con su productividad y capacidad para separar los componentes de la mezcla alimentada.

Una de las grandes ventajas de este proceso es el menor impacto ambiental en comparación con procesos de separación como la destilación azeotrópica o extractiva por dos motivos. Por una parte se produce un menor gasto energético, mientras que en la destilación se debe calentar toda la mezcla, en la PV sólo se evapora la parte de la mezcla que atraviesa la membrana, por lo que únicamente se debe aportar el calor latente de evaporación del permeado. [8] [31-32]

Por otra parte, en los métodos comentados anteriormente es necesaria una etapa posterior de extracción líquida para la obtención del etanol purificado que en el caso de la pervaporación es innecesaria, por lo que se reduce la cantidad de residuos producidos en el proceso. [31-32]

Elaboración de membranas poliméricas para la separación de mezclas Agua/Etanol mediante pervaporación

SANDRA RUIZ RUBIO

1.3 Objetivos

El objetivo principal de este proyecto es el estudio de la separación de mezclas agua/etanol por pervaporación mediante el uso de membranas poliméricas planas. La consecución de este objetivo principal supone alcanzar los siguientes objetivos parciales:

- Preparación y caracterización de membranas poliméricas de las poliimidas Matrimid®, 6FDA-DAM y P84, así como en forma de mezclas de diferentes composiciones, y posteriormente, uso de membranas basadas en otros polímeros de altas prestaciones (PIM-1 y PBI).
- Realización de experimentos de separación de agua en mezclas agua/etanol con las membranas anteriormente detalladas.

Elaboración de membranas poliméricas para la separación de mezclas Agua/Etanol mediante pervaporación

SANDRA RUIZ RUBIO

2. Procedimiento experimental

En este apartado se definirán experimentos realizados para la investigación del comportamiento de membranas.

2.1 Síntesis de las membranas poliméricas

2.1.1 6FDA-DAM + MATRIMID®

Primeramente se han preparado membranas de Matrimid® y 6FDA-DAM las cuales presentan, o bien mayor selectividad o mejores flujos de permeación, respectivamente. Concretamente se prepararon dos de Matrimid® para comprobar reproducibilidad.

Para la preparación de membranas poliméricas combinadas de 6FDA-DAM y Matrimid® se utilizan 0,4g de polímero y 4,5g de disolvente, que en este caso es cloroformo, ya que ambos materiales son muy solubles en él. Se prepararon un total de cuatro membranas diferentes con distintas cantidades de dichos polímeros pero siempre manteniendo constante la relación disolvente-polímero. La ilustración 7 muestra el esquema del procedimiento de síntesis de las membranas llevado a cabo y que se detallará posteriormente para cada caso de membranas.

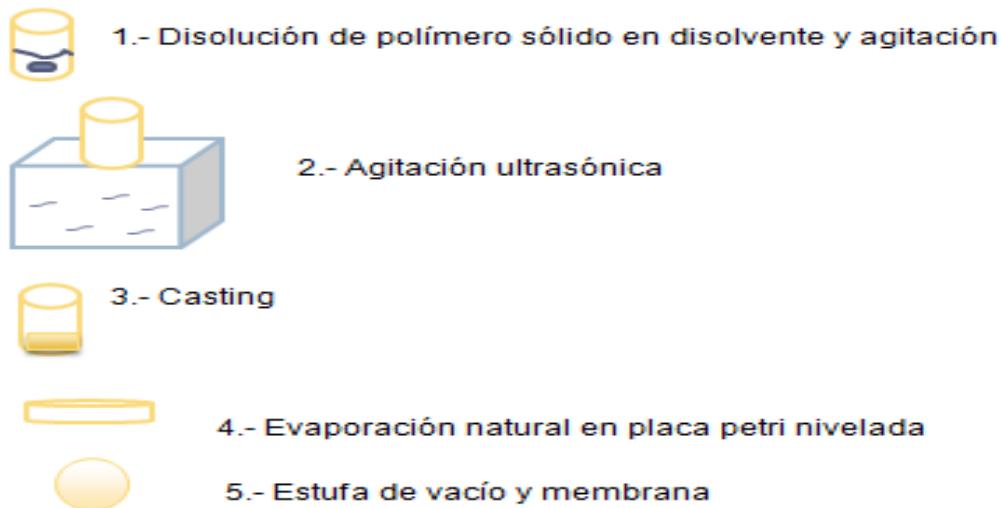


ILUSTRACIÓN 7: ESQUEMA SIMPLIFICADO DE LA SÍNTESIS DE MEMBRANAS POLIMÉRICAS.

Para la fabricación de las membranas se preparan dos disoluciones, una para cada polímero utilizado. Las cantidades de polímero y disolvente empleadas en cada

Elaboración de membranas poliméricas para la separación de mezclas Agua/Etanol mediante pervaporación

SANDRA RUIZ RUBIO

disolución se presentan en la Tabla 1. Estas disoluciones se agitan hasta que se observa que todo el polímero ha quedado disuelto. A continuación se mezclan y se siguen agitando alrededor de unas 8 horas más, hasta que se observa una mezcla homogénea. Su agitación termina con tres ciclos combinados de diez minutos en placa y otros diez en ultrasonidos.

En ese momento se procede al casting que consiste en depositar la mezcla de forma homogénea en un recipiente adecuado para obtener una membrana con el espesor y el diámetro adecuados a las dimensiones del módulo de permeación utilizado. En este caso el casting se hace en una placa Petri, previamente lavada con el mismo disolvente usado para la síntesis (en este caso, cloroformo) con el fin de evitar la contaminación de la membrana. Tras el casting, la membrana se deja sobre una superficie totalmente plana en una campana de extracción con el fin de evaporar el disolvente, este proceso se prolonga por un día.

Por último, la membrana se somete a un proceso de secado a vacío para eliminar restos de disolvente que hayan podido quedar ocluidos en el interior de la membrana. Este proceso se ha llevado a cabo en una estufa de vacío (estufa de vacío refrigerada Vocool-Memmert) durante 24 horas a 180°C, con una rampa de calentamiento de 2,5 horas.

Elaboración de membranas poliméricas para la separación de mezclas Agua/Etanol mediante pervaporación

SANDRA RUIZ RUBIO

TABLA 1: MEMBRANAS DE MATRIMID®-6FDA-DAM PREPARADAS EN ESTE TRABAJO FIN DE GRADO

Membrana	Disolución de Matrimid®		Disolución de 6FDA-DAM	
	m polímero (g)	m disolvente (g)	m polímero (g)	m disolvente (g)
Matrimid®	0,4	4,5	0	0
50 % Matrimid® -50 % 6FDA-DAM	0,2	2,25	0,2	2,25
35 % Matrimid® -65 % 6FDA-DAM	0,14	2,25	0,26	2,25
25 % Matrimid® -75 % 6FDA-DAM	0,1	2,25	0,3	2,25

2.1.2 P84

Para la síntesis de membranas de P84 se utilizó una cantidad de 0,4g de polímero (8% en peso) disuelto en 4,6g dimetilformamida (DMF).

Análogamente al Matrimid®, es mezclado con 6DFA-DAM y disueltos con DMF (ver Tabla 2). Al mezclarlo con Matrimid®, se habla de compuestos aromáticos cuyas estructuras indican una fuerte estabilidad química de ambos polímeros. Ambos poseen estructura BTDA en el lado izquierdo, mientras que el Matrimid® tiene un extra en el lado derecho, como se observa en la Ilustración 3, lo que lleva que pueda ocupar más espacio que un P84, y por tanto de un volumen libre mayor. [15] [27]

Elaboración de membranas poliméricas para la separación de mezclas Agua/Etanol mediante pervaporación

SANDRA RUIZ RUBIO

TABLA 2: PREPARACIÓN DE MEMBRANAS DE P84

Membrana	Disolución de P84		Disolución de 6FDA-DAM	
	m polímero (g)	m disolvente (g)	m polímero (g)	m disolvente (g)
P84	0,4	4,6	0	0
50% P84- 50% 6FDA-DAM	0,2	2,3	0,2	2,3

Cómo se ha explicado antes las membranas se terminan de preparan con su correspondiente procedimiento de agitación. Cómo modificación a las anteriores, debido a que dicho polímero soporta diferentes temperaturas y su disolvente puede ser volatilizado con menores temperaturas, se cambió el programa de estufa de vacío.

Anteriormente a ello, estas membranas son lavadas con metanol para realizar un intercambio de disolventes y facilitar el proceso de evaporación en la estufa.

La temperatura de transición vítrea (T_g) del P84 es 315°C, pero la DMF posee un alto punto de ebullición, por lo que inicialmente se introducen en un horno a 60°C durante 13h para evaporar el disolvente.

Por último, la membrana se somete a un proceso de secado a vacío para eliminar el solvente residual del interior de la membrana. Este proceso se ha llevado a cabo en una estufa de vacío (estufa de vacío refrigerada Vocool-Memmert) durante 24 horas a 250°C, a una velocidad de 12°C/20 min.

2.1.3 PIM-1

El procedimiento experimental para la preparación de estas membranas es similar al descrito anteriormente, pero en este caso se debe utilizar tetrahidrofurano (THF) como disolvente. En este se mezclan 0,33 g de polímero con 3,7 g de THF (8% en masa de sólido).

Elaboración de membranas poliméricas para la separación de mezclas Agua/Etanol mediante pervaporación

SANDRA RUIZ RUBIO

2.1.4 PBI

La membrana de PBI requiere del uso de dimetilacetamida (DMAc) como disolvente y la preparación de la mezcla de casting en unas condiciones más severas (casting en estufa a 90°C) y posterior activación de la membrana mediante lavado exhaustivo con agua en ebullición y estufa de vacío. Esta membrana se preparó previamente para su aplicación a la separación de gases dentro del grupo de investigación. [30]

2.2 Caracterización de las membranas

2.2.1 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Las membranas preparadas fueron observadas por microscopía electrónica de barrido usando un microscopio electrónico Inspect F con tensiones de 0,2 a 40 kV. Para observarlas, fueron sumergidas en nitrógeno líquido y fracturadas con el objetivo de conseguir cortes limpios y continuos. Antes de estudiar las diferentes muestras en el microscopio electrónico de barrido, las muestras fueron colocadas en una cinta adhesiva de carbono y recubiertas con platino para hacerlas conductoras a los electrones.

2.2.2 Análisis Termogravimétrico (TGA)

Dicho estudio se ha realizado mediante un equipo Mettler Toledo TGA/SDTA 851e. Para ello se analizaron varios trozos de las membranas poliméricas preparadas (alrededor de 5 mg de muestra), depositándolas en crisoles de 70 µL y calentando con un flujo de aire de 50 mL/min con una rampa de calentamiento de 10°C/min hasta 750°C.

2.2.3 Grado de hinchamiento ("Swelling")

Mediante la determinación del grado de hinchamiento de las membranas en contacto con agua se pueden evaluar las interacciones que ocurren entre la membrana polimérica y el agua. Esta medida es necesaria puesto que la separación de agua requiere que existan este tipo de interacciones. El grado de hinchamiento mide la cantidad de agua que ha quedado retenida en la membrana en relación a la masa de la misma y se calcula mediante la siguiente expresión (Eq. 1):

$$\text{Grado de hinchamiento (\%)} = \frac{(\text{Peso húmedo} - \text{Peso seco})}{\text{Peso seco}} \times 100 \quad (\text{Eq. 1})$$

Elaboración de membranas poliméricas para la separación de mezclas Agua/Etanol mediante pervaporación

SANDRA RUIZ RUBIO

El peso de la membrana seca se obtiene tras secarla durante 3 h a 100°C. El peso de la membrana húmeda se obtiene tras mantenerla sumergida en agua a 45°C dentro de una estufa durante 20 h.

2.3 Sistema experimental de PV

Para los experimentos de pervaporación (PV) se utiliza una bomba de líquidos Shimadzu modelo LC-10AT para introducir una corriente de alimentación de 5 L/min. Dicha alimentación es una mezcla líquida agua / etanol con una composición de 10/90 en % en masa. La membrana de ensayo se coloca en un módulo de permeación de acero inoxidable equipado con una pantalla de soporte de filtro y una pantalla de drenaje inferior. Los experimentos se llevaron a cabo a una temperatura de 40°C para lo cual, el módulo de permeación se encuentra dentro de una estufa. En todo momento la alimentación debe estar en fase líquida, para lo cual puede ser necesario aumentar la presión de la corriente de alimentación. En este caso, para esta temperatura de trabajo, no es necesario aumentar la presión y la corriente se mantiene a presión atmosférica. A continuación (ver Ilustración 8) se puede ver un esquema más detallado de la planta aunque en el Anexo I se pueden ver imágenes reales de cada equipo.

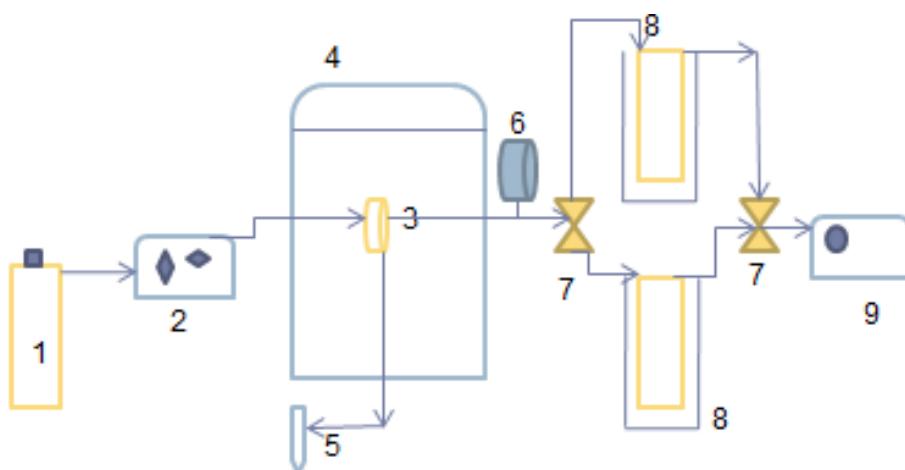


ILUSTRACIÓN 8: ESQUEMA PLANTA DE PERVAPORACIÓN. (1)TANQUE DE ALIMENTACIÓN; (2) BOMBA; (3)MÓDULO; (4)ESTUFA; (5)TANQUE DE RETENIDO; (6)SENSOR DE PRESIÓN; (7)VÁLVULAS; (8) CONDENSADORES EN BAÑO DE NITRÓGENO; (9)BOMBA DE VACÍO

Para que se pueda llevar a cabo la separación de la mezcla debe existir una fuerza impulsora para la difusión de los componentes deseados a través de la membrana,

Elaboración de membranas poliméricas para la separación de mezclas Agua/Etanol mediante pervaporación

SANDRA RUIZ RUBIO

que en este caso es un gradiente de concentración de los componentes de la mezcla entre los dos lados de la membrana. Para asegurar ese gradiente, la corriente de permeado va conectada a una bomba de vacío Edwards modelo RV3. [31]

Entre el módulo de permeación y la bomba de vacío se coloca un condensador sumergido en un dewar con nitrógeno líquido para que condense la corriente gaseosa de permeado.

Para iniciar el experimento se coloca la membrana en el módulo de permeación y se conectan la estufa y la bomba de líquidos y se deja el sistema experimental durante una noche para que la membrana esté bien mojada con la corriente de alimentación. Posteriormente, se conecta la bomba de vacío y se da por comenzado el experimento (puesto que ya hay una fuerza impulsora para la separación).

Durante el experimento se van recogiendo muestras de permeado periódicamente. Para recoger el permeado se debe desconectar el condensador de la bomba de vacío. El sistema experimental dispone de dos condensadores y de un sistema de válvulas que permiten continuar el experimento mientras se recoge el producto. Los gases se dejan condensar y se determina la cantidad de permeado por pesada.

El tiempo durante el que se recogían muestras podía durar entre 1 hora hasta más de 8 horas, en función de la permeabilidad de la membrana. Se recogía muestra durante el tiempo necesario para obtener una muestra representativa de producto que permitiera pesarla y analizarla.

Para determinar la eficacia de la separación se analiza la composición de la alimentación y del permeado. Para ello se utilizó un cromatógrafo de gases (Agilent Technologies, 7820A) equipado con una columna Porapak Q80 / 100 equipado con un detector FID y un detector TCD para cuantificar el etanol y el agua, respectivamente. Se detalla su funcionamiento en el Anexo II.

Las muestras se inyectaron manualmente por medio de una jeringa y se analizó cada muestra de 3 a 5 veces.

Elaboración de membranas poliméricas para la separación de mezclas Agua/Etanol mediante pervaporación

SANDRA RUIZ RUBIO

Con el fin de comparar las distintas membranas preparadas, se debe calcular el flujo total de permeado y el factor de separación a través de los datos experimentales obtenidos.

El flujo total de permeado (J) se define como el flujo de masa total de todos los componentes que permean, en este caso etanol y agua, a través de la membrana por unidad de área y por unidad de tiempo (Eq. 2):[31]

$$J = \frac{Q}{A \cdot t} \text{ (Eq. 2)}$$

donde, Q es la cantidad de permeado (kg), A es el área de la membrana (m^2) y t es el intervalo de tiempo (h) en el estado estacionario donde se recoge la cantidad Q . El área viene fijada por el diámetro de la membrana que será igual al diámetro del módulo de PV. En este caso el diámetro es de 3,69 cm y el área de $1,17 \cdot 10^{-3} m^2$.

Por otra parte, el factor de separación se determina mediante la siguiente expresión (Eq. 3):[31]

$$\alpha_{A/B} = \frac{\left(\frac{X_A}{X_B}\right)_{\text{permeado}}}{\left(\frac{X_A}{X_B}\right)_{\text{alimentación}}} \text{ (Eq. 3)}$$

donde, X la fracción en masa de los dos componentes de la mezcla. En esta fórmula, A es el componente que se desea separar, en este caso el agua y B es el otro componente, es decir, el etanol.

Elaboración de membranas poliméricas para la separación de mezclas Agua/Etanol mediante pervaporación

SANDRA RUIZ RUBIO

3 Resultados

3.1 Caracterización de las membranas

3.1.1 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Para las membranas de Matrimid® y 6FDA-DAM se utilizó la microscopía electrónica de barrido (SEM) con el fin de determinar si se había producido una buena mezcla e interacción entre los polímeros (Ilustración 9). La ilustración 9A muestra una membrana pura de Matrimid® de aproximadamente 60 µm. En la ilustración 9B la membrana compuesta de 50 % Matrimid® y 50 % 6FDA-DAM con aproximadamente 70 µm muestra una buena adherencia de los materiales poliméricos mezclados, es decir, que un polímero se integra correctamente con el otro. En el Anexo IV pueden observarse las imágenes de SEM de otras membranas preparadas con otros polímeros.

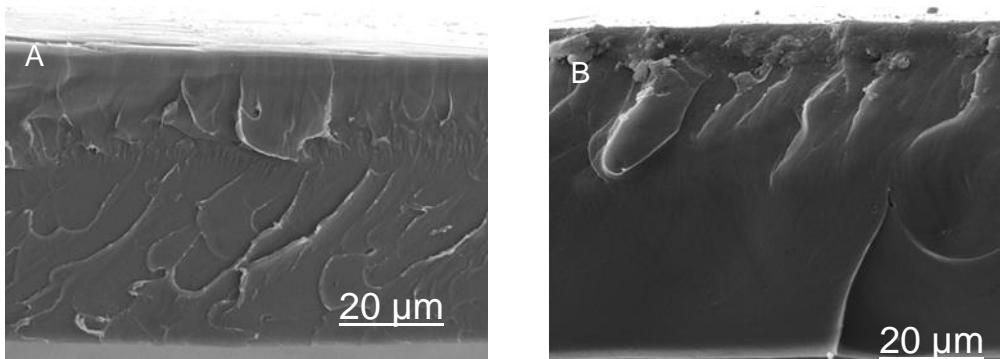


ILUSTRACIÓN 9: IMÁGENES SEM DE LA SECCIÓN TRANSVERSAL DE: A) MEMBRANA DE MATRIMID® Y B) MEMBRANA DE 50 % MATRIMID® Y 50 % 6FDA-DAM.

3.1.2 Medida del grado de hinchamiento

Se han llevado a cabo medidas del grado de hinchamiento a todas las membranas preparadas. Los resultados se muestran en la tabla 3. Se observa que en todos los casos la membrana adsorbe agua, esto se debe a que existen interacciones entre las cadenas poliméricas y el agua. Esto favorecerá la separación de agua en mezclas agua/etanol por pervaporación. En las mezclas de polímero Matrimid® y 6FDA-DAM no hay una tendencia clara con la composición. La membrana que presenta un mayor grado de hinchamiento es la de PBI. Este resultado está en concordancia con los resultados de separación obtenidos con esta membrana, con la selectividad más alta de todas, como se verá a continuación.

Elaboración de membranas poliméricas para la separación de mezclas Agua/Etanol mediante pervaporación

SANDRA RUIZ RUBIO

TABLA 3: RESULTADOS HINCHAMIENTO "SWELLING".

MEMBRANA	PESO SECO (g)	PESO HÚMEDO (g)	GRADO DE HINCHAMIENTO (%)
Matrimid® 1	0,0345	0,0359	4%
Matrimid® 2	0,0376	0,0400	7%
50% Matrimid® 50% 6FDA-DAM	0,0407	0,0426	4%
35 % Matrimid® 65% 6FDA-DAM	0,0442	0,0462	4%
25% Matrimid® 75% 6FDA-DAM	0,0300	0,0319	6%
PBI	0,0295	0,0361	22%
P84	0,0156	0,0172	10%

3.1.3 Análisis termogravimétrico (TGA)

El análisis termogravimétrico (Ilustración 10), al detenerse a observar el cambio de peso existente en cada membrana como era de esperar no todas cambian igual. Todas y cada una de las membranas cambian en varios tramos, en cada curva pueden diferenciarse dos y hasta tres disminuciones de peso. Así como se ve en la Ilustración 10, y para cada una de las membranas más detalladamente en el Anexo III, el caso de la membrana Matrimid® puro, tiene tres tramos diferenciados.

Elaboración de membranas poliméricas para la separación de mezclas Agua/Etanol mediante pervaporación

SANDRA RUIZ RUBIO

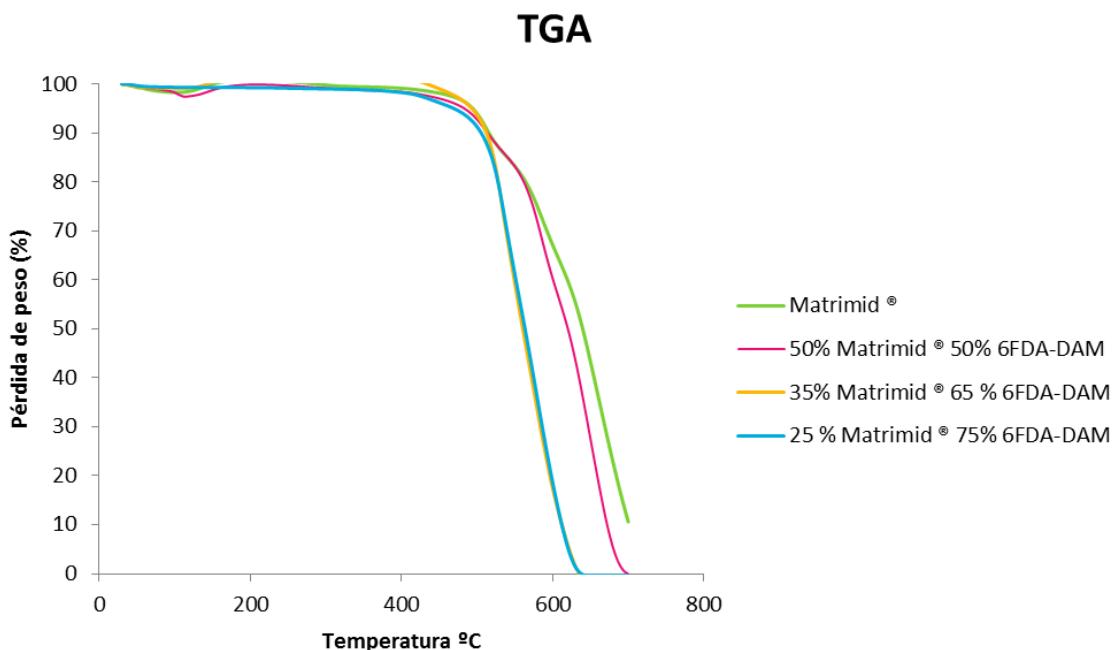


ILUSTRACIÓN 10: ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO DE LAS MEMBRANAS MATRIMID® Y 6FDA-DAM.

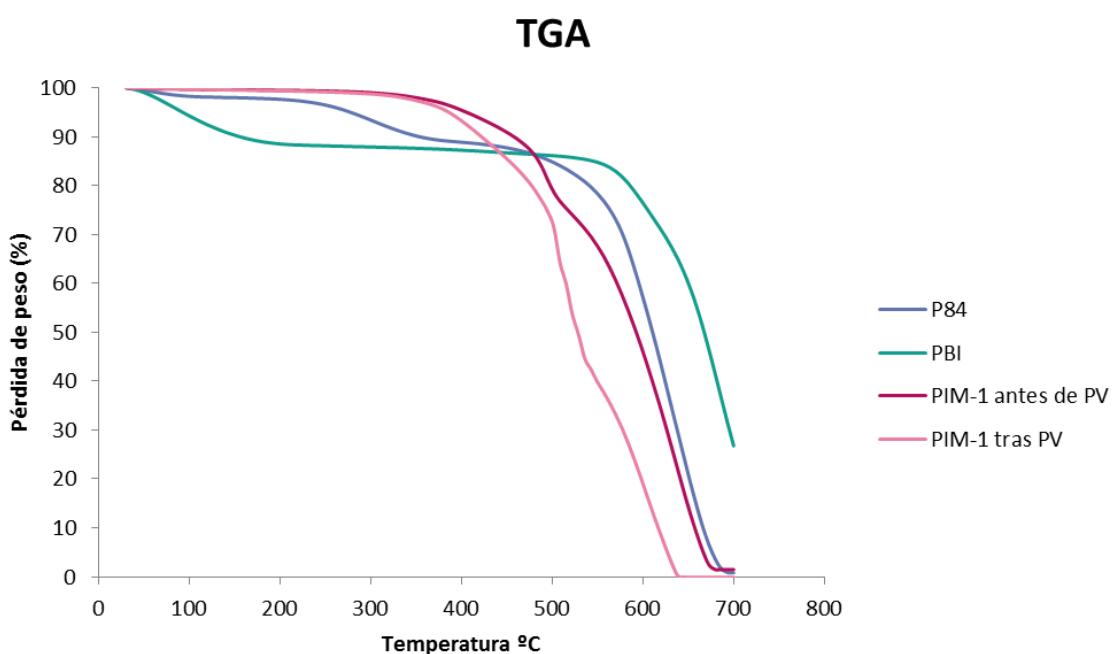


ILUSTRACIÓN 11: ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO DE LAS OTRAS MEMBRANAS.

Elaboración de membranas poliméricas para la separación de mezclas Agua/Etanol mediante pervaporación

SANDRA RUIZ RUBIO

En primer lugar hasta la temperatura de 400°C apenas se observa pérdida de peso y hasta 450°C se observa un pequeño cambio pero casi inapreciable, únicamente pierde alrededor del 6% de su peso inicial, lo que puede atribuirse a la desorción de compuestos adsorbidos. En los siguientes 100°C aumenta su velocidad de pérdida de peso y pierde el 12% en el intervalo de 450°C a 550°C pudiéndose atribuir a la degradación del polímero, a la par que los gases ligeros como H₂, CO, CO₂ y CH₄ que se van eliminando de la muestra. Llegada a esta temperatura pierde el 72 % de peso antes de llegar a los 700°C como consecuencia de la degradación completa de las cadenas poliméricas incluyendo el carbono sobrante y los componentes residuales diferentes del carbono no elemental, principalmente N. Dicho polímero no soportaría más de dicha temperatura pero si sería capaz de trabajar hasta 400°C. [33]

Si ahora se atiende a la evolución de la membrana de 50% Matrimid® y 50% 6FDA-DAM, se aprecia que el cambio de la curva coincide prácticamente con la membrana de Matrimid® puro (ver Ilustración 10) con un ligero adelanto de las temperaturas de degradación.

Para analizar más en detalle la influencia del 6FDA-DAM se estudian las dos membranas, la que tiene un 35% de Matrimid® y otra con un 25 % únicamente. Si se observa la Ilustración 10 sólo son apreciados dos tramos con cambio de pendiente, si bien hasta los 550°C aproximadamente apenas pierden peso, un 7% y 9 % respectivamente (relacionado con la inicial degradación del polímero) y a partir de ahí se degrada alcanzados los 650°C ya no queda nada de ellas. En dicho intervalo estas membranas pierden el 90-95% de su peso. Como conclusión cabe decir que las membranas de 6FDA-DAM, soportan menores temperaturas que Matrimid®, se degradan antes.

En cuanto al P84 se ve que entre los 225°C-325°C pierde peso que puede ser debido a disolvente que en este caso se utiliza DMF. Por encima de los 400°C comienza la degradación, alcanzados los 500°C ha perdido un 20% de su peso y a partir de ahí se vuelve tan inestable que desaparece el 80 % restante una vez alcanzados los 700°C.

El comportamiento del polímero PBI se desvía de los anteriores, pues antes de alcanzar los 150°C ya ha perdido el 10% debido a la gran capacidad de atrapar agua. A partir de este valor su peso se mantiene estable con muy bajas pérdidas hasta los 500°C por lo que puede considerarse el más estable térmicamente de los polímeros

Elaboración de membranas poliméricas para la separación de mezclas Agua/Etanol mediante pervaporación

SANDRA RUIZ RUBIO

estudiados. La temperatura de transición vítrea de este polímero es superior a los 400°C.

Por último comentar el comportamiento de PIM-1, interesante en este caso ya que la membrana no pudo ser probada por no soportar las condiciones de alimentación en el módulo. Esta membrana se analizó por TGA una vez probada en la planta de PV y también se cortó un trocito del exterior de la membrana original, que estaba sin probar. Se observa como las dos membranas de PIM-1 se comienzan a degradar mucho antes (aproximadamente sobre los 300°C) que los otros polímeros que comienzan a degradarse sobre los 400°C siendo esta degradación más pronunciada cuando la muestra se ha sometido a pervaporación. Aunque la degradación térmica no guarda relación directa con la estabilidad química, sí parece claro que el PIM-1 es menos estable y que en pervaporación la membrana ha sufrido cierta degradación.

De soportar hasta unos 450°C sin perder la mayoría de su peso (65%), el resto lo pierde en dos tramos lentamente por lo que tendrá estabilidad, pasa a tener una inestabilidad muy escalonada y con elevadas pendientes donde a partir de los 300°C comienza a desintegrarse con elevada velocidad y pierde el 97% de su peso inicial, como bien se observa en las gráficas del Anexo III.

3.2 Resultados de PV

3.2.1 Resultados para Matrimid® y 6FDA-DAM

La preparación de membranas poliméricas mixtas tiene como objetivo mejorar las propiedades de las membranas de polímero puro, obteniendo flujos totales y factores de separación superiores que permitan retirar el agua del medio de reacción de forma selectiva. De esta manera se realizó un estudio previo de la influencia de la carga de 6FDA-DAM en Matrimid® el flujo y factor de separación de la membrana en el proceso de pervaporación para deshidratación de etanol. En la Tabla 4 e Ilustración 13 se muestran los resultados obtenidos en función de las diferentes cargas y distintos polímeros utilizados.

En trabajos previos realizados en el grupo de investigación donde se ha desarrollado este Trabajo Fin de Grado se habían utilizado membranas de poliimida Matrimid® para la separación de mezclas agua / etanol por pervaporación. En estos trabajos se observó que estas membranas presentaban una alta selectividad para la separación

Elaboración de membranas poliméricas para la separación de mezclas Agua/Etanol mediante pervaporación

SANDRA RUIZ RUBIO

de agua pero exhibían muy bajo flujo, tanto usando membranas poliméricas puras como membranas mixtas (mixed matrix membranes) con rellenos inorgánicos.[8]

Es por esto que el objetivo inicial de este trabajo fue incrementar el flujo de las membranas de Matrimid®, manteniendo su selectividad, mediante la adición de otro polímero que hiciese aumentar el flujo de agua que permea a través de la membranas.

Para ello se utilizó el copolímero 6FDA-DAM, que como se ha explicado antes, al presentar cadenas con un mayor volumen libre y mayor flexibilidad de las mismas cabe esperar mejores flujos de permeación además de inferir a la membrana de una mayor estabilidad térmica.

Los resultados de los experimentos realizados con estas membranas se resumen en la tabla 4. Como puede extraerse de los resultados obtenidos con las membranas de Matrimid® puras, donde al menos dos membranas han dado valores de factor de separación y flujo total muy similares, son membranas reproducibles. Es por esto, que para las membranas siguientes se consideró que con un experimento de pervaporación era suficiente para determinar el rendimiento de las membranas preparadas.

Elaboración de membranas poliméricas para la separación de mezclas Agua/Etanol mediante pervaporación

SANDRA RUIZ RUBIO

TABLA 4: RESULTADOS MEMBRANAS MATRIMID® Y 6FDA-DAM.

MEMBRANA	F.S. ($\alpha_{A/B}$)	Flujo Total (kg/m ² .h)
Matrimid® 1	12,1	5,8.10 ⁻²
Matrimid® 2	9,1	6,2.10 ⁻²
50% Matrimid® 50% 6FDA-DAM	7,8	1,1.10 ⁻¹
35 % Matrimid® 65 % 6FDA-DAM	1,8	1,0
25 % Matrimid® 75 % 6FDA-DAM	1,7	1,4

En la Ilustración 13 se muestran los resultados obtenidos para las membranas de Matrimid® y 6FDA-DAM en función de la composición de las mismas. Inicialmente se preparó una membrana con una mezcla al 50 % de los dos polímeros y se observó que el flujo prácticamente se duplicaba con una leve disminución del factor de separación. Este resultado era el esperado ya que el mayor volumen hueco que proporciona el 6FDA-DAM genera una menor resistencia al flujo. Por lo anterior se pensó en aumentar la cantidad de 6FDA, por lo que sintetizaron membranas con un 65 y un 75 % del mismo. Sin embargo, si bien es cierto que con esas mezclas se incrementó el flujo total (aumentó en un orden de magnitud) las membranas eran muy poco selectivas lo que nos indicaría que el material 6FDA-DAM no es selectivo al agua frente al etanol.

Elaboración de membranas poliméricas para la separación de mezclas Agua/Etanol mediante pervaporación

SANDRA RUIZ RUBIO

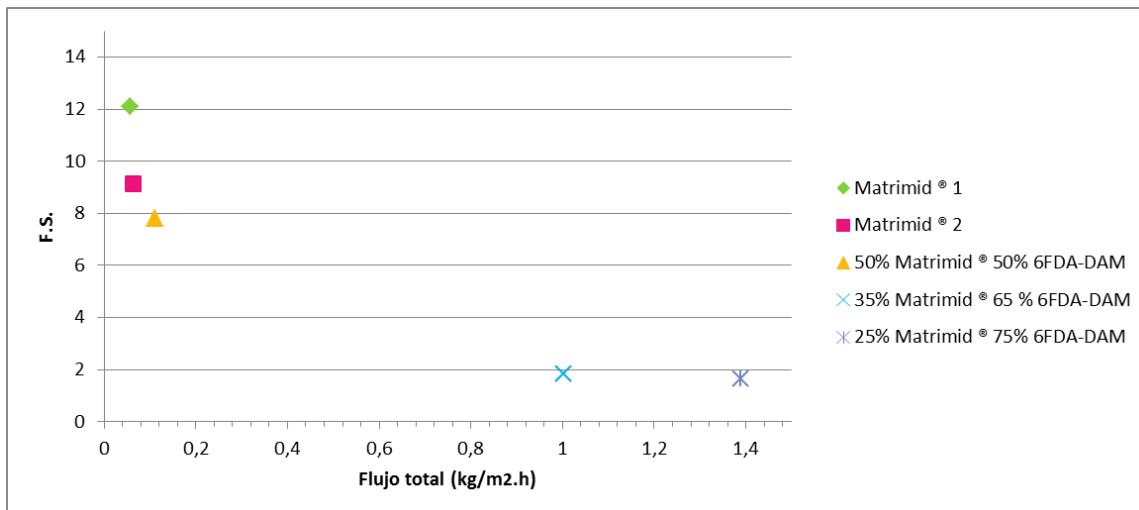


ILUSTRACIÓN 12: RESULTADOS PV MATRIMID® Y 6FDA-DAM.

No se prepararon membranas con más cantidad de Matrimid® puesto que se estimó que el margen de mejora en el factor de separación era muy pequeño y sin embargo esto repercutiría en una disminución del flujo total.

3.2.2 PV con el resto de membranas

Puesto que con las mezclas de Matrimid® y 6FDA-DAM no se podían conseguir mejoras en los resultados se decidió utilizar otro tipo de membranas poliméricas, que habían sido utilizadas para la separación de gases dando resultados prometedores, con el fin de mejorar los resultados previamente obtenidos de pervaporación. Los resultados de los experimentos de pervaporación obtenidos con el resto de membranas poliméricas se presentan en la tabla 5 y en la Ilustración 14.

Elaboración de membranas poliméricas para la separación de mezclas Agua/Etanol mediante pervaporación

SANDRA RUIZ RUBIO

TABLA 5: RESULTADOS DE OTRAS MEMBRANAS.

MEMBRANA	F.S. ($\alpha_{A/B}$)	Flujo Total (kg/m ² .h)
P84 1	13,2	$3,54 \cdot 10^{-2}$
P84 2	13,9	$3,01 \cdot 10^{-2}$
PBI	44,0	$1,57 \cdot 10^{-2}$
50% P84 50% 6FDA-DAM	1,12	56,0

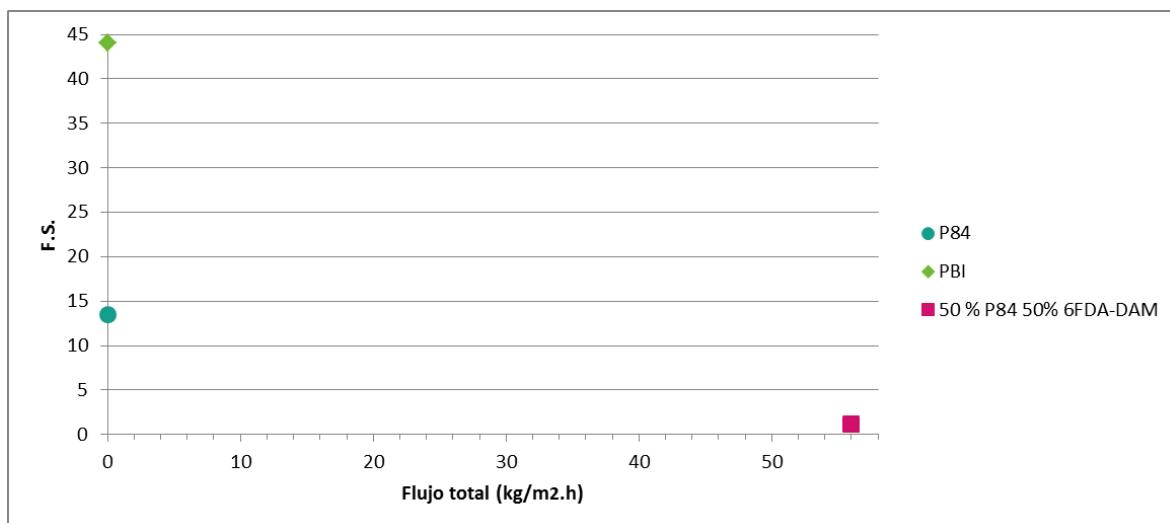


ILUSTRACIÓN 13: RESULTADOS GRÁFICOS DE OTRAS MEMBRANAS

Respecto a estas membranas, en primer lugar destacan las membranas de P84, con una buena reproducibilidad ya que se prepararon dos análogas obteniendo exactamente los mismos resultados, y un factor de separación ligeramente superior al del Matrimid®. Sin embargo, este aumento en la selectividad va acompañado de un descenso en el flujo de permeación ya que se obtiene menor flujo de permeado vde la membrana, por lo que no mejora mucho los resultados anteriores. Aun así, debido a la similitud entre este polímero y el Matrimid® se procedió a sintetizar una membrana con un 50% de P84 y un 50% de 6FDA-DAM. Sin embargo los resultados obtenidos no fueron los esperados y no se han incluido en este trabajo.

Elaboración de membranas poliméricas para la separación de mezclas Agua/Etanol mediante pervaporación

SANDRA RUIZ RUBIO

Por último, la membrana de polímero PBI es la que mejores resultados presenta, con un factor de separación de 44,0 aún con flujos de permeación muy bajos tal y como se observa en bibliografía. [15] [27] [31]. Este aumento de selectividad al utilizar PBI está claramente relacionado con las propiedades que se han detectado en las medidas de hinchamiento y en el TGA donde se ha visto una importante adsorción de agua.

Elaboración de membranas poliméricas para la separación de mezclas Agua/Etanol mediante pervaporación

SANDRA RUIZ RUBIO

4. Conclusiones y trabajo futuro

Este TFG ha mostrado la preparación y caracterización de membranas poliméricas para su aplicación a la deshidratación de etanol por pervaporación. En cuanto a los resultados de caracterización de las membranas cabe concluir que:

-Por microscopía electrónica de barrido se ha observado que todos los polímeros se han mezclado de forma adecuada en la membrana.

-Las poliimidas soportan muy elevadas temperaturas sin perder estabilidad mientras que el PBI teniendo la estabilidad con la temperatura más alta presenta una caída brusca a bajas temperaturas debida al agua adsorbida.

-Mediante el estudio de hinchamiento se verifica la gran capacidad que tiene el polímero PBI de adsorber agua, mientras que demuestra que aumentar o disminuir el porcentaje de mezcla entre Matrimid® y 6FDA-DAM no afecta a ello.

En cuanto al proceso de separación se puede concluir:

-En las membranas preparadas con mezcla de los polímeros Matrimid® y 6FDA-DAM el factor de separación disminuye con la adición de 6FDA-DAM aumentando el flujo de permeación cuanto mayor es el porcentaje de 6FDA-DAM dado el gran volumen hueco que presenta este polímero.

-El polímero PBI dada su capacidad de adsorción de agua ofrece alto factor de separación, es decir, es el más selectivo, pero con bajo flujo de permeación.

En trabajos futuros podría ser estudiar una mezcla de PBI con polímeros que ofrezcan mayor flujo como puede ser 6FDA-DAM. Como dificultad ante esto, se encuentra que PBI no se disuelve de cualquier modo, sino que necesita disolventes de alto punto de ebullición, como es el DMAc, además de que es posible encontrar problemas de dispersión de los polímeros y dificultad en la integración de la membrana. También podría ser estudiada es la incorporación de MOFs u otros materiales nanoestructurados porosos en forma de membrana mixta con el objeto de mejorar las propiedades de separación.

Elaboración de membranas poliméricas para la separación de mezclas Agua/Etanol mediante pervaporación

SANDRA RUIZ RUBIO

Elaboración de membranas poliméricas para la separación de mezclas Agua/Etanol mediante pervaporación

SANDRA RUIZ RUBIO

5. Bibliografía

- [1] Kudasheva, A., Sorribas, S., Zornoza, B., Téllez, C. and Coronas, J. (2014). Pervaporation of water/ethanol mixtures through polyimide based mixed matrix membranes containing ZIF-8, ordered mesoporous silica and ZIF-8-silica core-shell spheres. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 90(4), pp.669-677.
- [2] Vane, L., Namboodiri, V. and Bowen, T. (2008). Hydrophobic zeolite–silicone rubber mixed matrix membranes for ethanol–water separation: Effect of zeolite and silicone component selection on pervaporation performance. *Journal of Membrane Science*, 308(1-2), pp.230-241.
- [3] Nik, O., Chen, X. and Kaliaguine, S. (2012). Functionalized metal organic framework-polyimide mixed matrix membranes for CO₂/CH₄ separation. *Journal of Membrane Science*, 413-414, pp.48-61.
- [4] Basu, S., Cano-Odena, A. and Vankelecom, I. (2011). MOF-containing mixed-matrix membranes for CO₂/CH₄ and CO₂/N₂ binary gas mixture separations. *Separation and Purification Technology*, 81(1), pp.31-40.
- [5] Tanh Jeazet, H., Staudt, C. and Janiak, C. (2012). Metal–organic frameworks in mixed-matrix membranes for gas separation. *Dalton Transactions*, 41(46), p.14003.
- [6] Valentínyi, N. and Mizsey, P. (2014). Comparison of pervaporation models with simulation of hybrid separation processes. *Periodica Polytechnica Chemical Engineering*, 58(1), pp.7.
- [7] Ullmann, F., Gerhardt, W., Yamamoto, Y., Campbell, F., Pfefferkorn, R., Rounsville, J. and Ullmann, F. (1985). *Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry*. 1st ed. Weinheim, Federal Republic of Germany: VCH.
- [8] Sorribas, S., Kudasheva, A., Almendro, E., Zornoza, B., de la Iglesia, Ó., Téllez, C. and Coronas, J. (2015). Pervaporation and membrane reactor performance of polyimide based mixed matrix membranes containing MOF HKUST-1. *Chemical Engineering Science*, 124, pp.37-44.
- [9] Baker, R. W. (2004). Membrane Technology and Applications, *John Wiley & Sons*. 2nd ed., Ltd, Chichester.
- [10] Lonsdale, H. K. (1987) What is a Membrane, *J. Membr. Sci.* 34, pp.125-126.

Elaboración de membranas poliméricas para la separación de mezclas Agua/Etanol mediante pervaporación

SANDRA RUIZ RUBIO

- [11] Meares, P. (1994). Membrane science and technology. Edited by Y. Osada and T. Nakagawa'. Marcel Dekker Inc., New York, 1992. pp. vii + 467, price US\$ 165.00. ISBN 0-8247-8694-7. *Polymer International*, 33(4), pp.440-440.
- [12] Baker, R.W. (2012). Membrane technology and applications. New York: John Wiley & Sons, pp. 588
- [13] Chung, T., Jiang, L., Li, Y. and Kulprathipanja, S. (2007). Mixed matrix membranes (MMMs) comprising organic polymers with dispersed inorganic fillers for gas separation. *Progress in Polymer Science*, 32(4), pp.483-507.
- [14] Jiang, L., Chung, T. and Rajagopalan, R. (2007). Matrimid®/MgO mixed matrix membranes for pervaporation. *AIChE Journal*, 53(7), pp.1745-1757.
- [15] Qiao, X., Chung, T. and Pramoda, K. (2005). Fabrication and characterization of BTDA-TDI/MDI (P84) co-polyimide membranes for the pervaporation dehydration of isopropanol. *Journal of Membrane Science*, 264(1-2), pp.176-189.
- [16] Qiao, X. and Chung, T. (2006). Diamine modification of P84 polyimide membranes for pervaporation dehydration of isopropanol. *AIChE Journal*, 52(10), pp.3462-3472.
- [17] Kim, J., Lee, K. and Kim, S. (2000). Pervaporation separation of water from ethanol through polyimide composite membranes. *Journal of Membrane Science*, 169(1), pp.81-93.
- [18] Zhang, Y., Balkus, K., Musselman, I. and Ferraris, J. (2008). Mixed-matrix membranes composed of Matrimid® and mesoporous ZSM-5 nanoparticles. *Journal of Membrane Science*, 325(1), pp.28-39.
- [19] Ansaloni, L., Baschetti, M., Minelli, M. and Sarti, G. (2012). Study of Transport Properties of Matrimid Polyimide: Effect of Thermal History and of Physical Aging. *Procedia Engineering*, 44, pp.840-842.
- [20] Qiu, W., Kosuri, M., Zhou, F. and Koros, W. (2009). Dehydration of ethanol–water mixtures using asymmetric hollow fiber membranes from commercial polyimides. *Journal of Membrane Science*, 327(1-2), pp.96-103.
- [21] Liaw, D., Wang, K., Huang, Y., Lee, K., Lai, J. and Ha, C. (2012). Advanced polyimide materials: Syntheses, physical properties and applications. *Progress in Polymer Science*, 37(7), pp.907-974.
- [22] Zornoza, B., Téllez, C., Coronas, J., Esekhlle, O. and Koros, W. (2015). Mixed matrix membranes based on 6FDA polyimide with silica and zeolite microsphere dispersed phases. *AIChE Journal*, 61(12), pp.4481-4490.

Elaboración de membranas poliméricas para la separación de mezclas Agua/Etanol mediante pervaporación

SANDRA RUIZ RUBIO

- [23] Sanders, D., Smith, Z., Guo, R., Robeson, L., McGrath, J., Paul, D. and Freeman, B. (2013). Energy-efficient polymeric gas separation membranes for a sustainable future: A review. *Polymer*, 54(18), pp.4729-4761.
- [24] Staudt-Bickel, C. and J. Koros, W. (1999). Improvement of CO₂/CH₄ separation characteristics of polyimides by chemical crosslinking. *Journal of Membrane Science*, 155(1), pp.145-154.
- [25] Zhang, C., Dai, Y., Johnson, J., Karvan, O. and Koros, W. (2012). High performance ZIF-8/6FDA-DAM mixed matrix membrane for propylene/propane separations. *Journal of Membrane Science*, 389, pp.34-42.
- [26] See Toh, Y., Lim, F. and Livingston, A. (2007). Polymeric membranes for nanofiltration in polar aprotic solvents. *Journal of Membrane Science*, 301(1-2), pp.3-10.
- [27] Hua, D., Ong, Y., Wang, Y., Yang, T. and Chung, T. (2014). ZIF-90/P84 mixed matrix membranes for pervaporation dehydration of isopropanol. *Journal of Membrane Science*, 453, pp.155-167.
- [28] Ba, C., Langer, J. and Economy, J. (2009). Chemical modification of P84 copolyimide membranes by polyethylenimine for nanofiltration. *Journal of Membrane Science*, 327(1-2), pp.49-58.
- [29] Adymkanov, S., Yampol'skii, Y., Polyakov, A., Budd, P., Reynolds, K., McKeown, N. and Msayib, K. (2008). Pervaporation of alcohols through highly permeable PIM-1 polymer films. *Polymer Science Series A*, 50(4), pp.444-450.
- [30] Sánchez-Laínez, J., Zornoza, B., Téllez, C. and Coronas, J. (2016). On the chemical filler–polymer interaction of nano- and micro-sized ZIF-11 in PBI mixed matrix membranes and their application for H₂/CO₂separation. *J. Mater. Chem. A*, 4(37), pp.14334-14341.
- [31] Ong, Y., Shi, G., Le, N., Tang, Y., Zuo, J., Nunes, S. and Chung, T. (2016). Recent membrane development for pervaporation processes. *Progress in Polymer Science*, 57, pp.1-31.
- [32] Chapman, P., Oliveira, T., Livingston, A. and Li, K. (2008). Membranes for the dehydration of solvents by pervaporation. *Journal of Membrane Science*, 318(1-2), pp.5-37.
- [33] Molnár, G., Botvay, A., Pöpli, L., Torkos, K., Borossay, J., Máthé, Á. and Török, T. (2005). Thermal degradation of chemically modified polysulfones. *Polymer Degradation and Stability*, 89(3), pp.410-417.

Elaboración de membranas poliméricas para la separación de mezclas Agua/Etanol mediante pervaporación

SANDRA RUIZ RUBIO

[34] Bertsch, W. (2000). Two-Dimensional Gas Chromatography. Concepts, Instrumentation, and Applications – Part 2: Comprehensive Two-Dimensional Gas Chromatography. *Journal of High Resolution Chromatography*, 23(3), pp.167-181.

Elaboración de membranas poliméricas para la separación de mezclas Agua/Etanol mediante pervaporación

SANDRA RUIZ RUBIO

6. Anexos

6.1 Anexo I: Planta de Pervaporación



ILUSTRACIÓN 14: PLANTA PERVAPORACIÓN. (SISTEMA GENERAL)



ILUSTRACIÓN 15: PLANTA DE PERVAPORACIÓN. (BOMBA DE LÍQUIDOS)

Elaboración de membranas poliméricas para la separación de mezclas Agua/Etanol mediante pervaporación

SANDRA RUIZ RUBIO



ILUSTRACIÓN 16: PLANTA DE PERVAPORACIÓN. (MÓDULO DE MEMBRANA)



ILUSTRACIÓN 17: PLANTA DE PERVAPORACIÓN. (INTERIOR DEL MÓDULO DE MEMBRANA)

Elaboración de membranas poliméricas para la separación de mezclas Agua/Etanol mediante pervaporación

SANDRA RUIZ RUBIO



ILUSTRACIÓN 18: PLANTA DE PERVAPORACIÓN. (CONDENSADOR EN “DEWAR” DE NITRÓGENO)

6.2 Anexo II: Cromatografía de gases

6.2.1 Generalidades

Tras la realización de los experimentos de pervaporación, las muestras extraídas deben llevarse al análisis de resultados, en nuestro caso se realizará mediante un cromatógrafo de gases. En esta técnica de análisis la muestra se inyecta y se volatiliza gracias al flujo de una fase móvil, inerte que no interactúa con las moléculas de la muestra analizada. Este compuesto inerte únicamente lleva el analizado a través de una columna cromatográfica.

La cromatografía de gases, a diferencia de la líquida tiene ventajas como poseer detectores universales como es el de ionización de llama. Además la tecnología utilizada en cromatografía gaseosa y no en líquida es generalmente más económica, simple y utiliza métodos más sencillos y rápidos.[34]

Por el contrario, la cromatografía gaseosa posee desventajas tales como la influencia de la elevada temperatura sobre el equilibrio y presenta tres fuertes limitaciones:[34]

-Compuestos poco volátiles

Elaboración de membranas poliméricas para la separación de mezclas Agua/Etanol mediante pervaporación

SANDRA RUIZ RUBIO

-Compuestos sensibles a elevada e incluso moderada temperatura

-Compuestos iónicos ya que conlleva a ser poco volátiles

Así los compuestos empleados deben ser estables hasta temperaturas de 400°C y se utiliza principalmente para determinar la presencia de un compuesto en distintas muestras.

6.2.2 Principio de funcionamiento

El principio de funcionamiento de la cromatografía gaseosa se basa en la ionización de llama o método FID, vaporizando una muestra en un horno que tras ello pasa a una columna que los separa en función de su velocidad atravesando dicha columna. Al final de la columna un detector es capaz de cuantificar cada una de las especies y mostrarlas en un gráfico respecto al tiempo que éstos tardan en cruzar el relleno de columna.

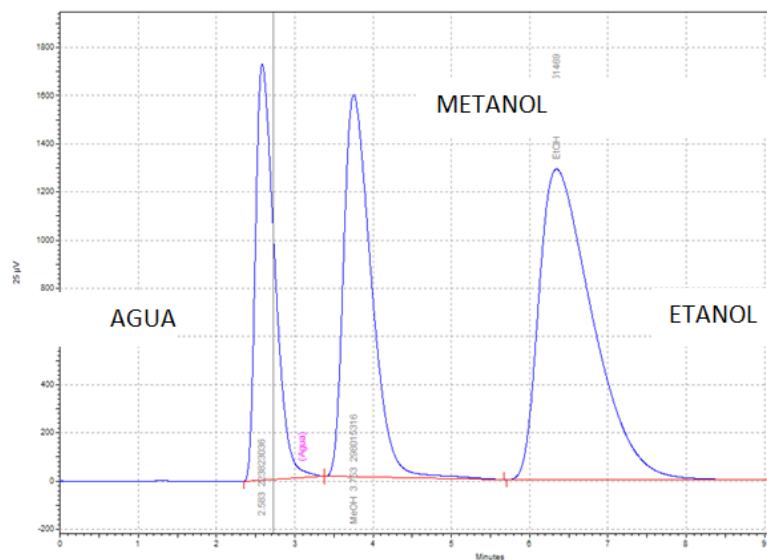


ILUSTRACIÓN 19: GRÁFICA DE RESULTADOS EN CROMATOGRAFÍA DE GASES

Elaboración de membranas poliméricas para la separación de mezclas Agua/Etanol mediante pervaporación

SANDRA RUIZ RUBIO

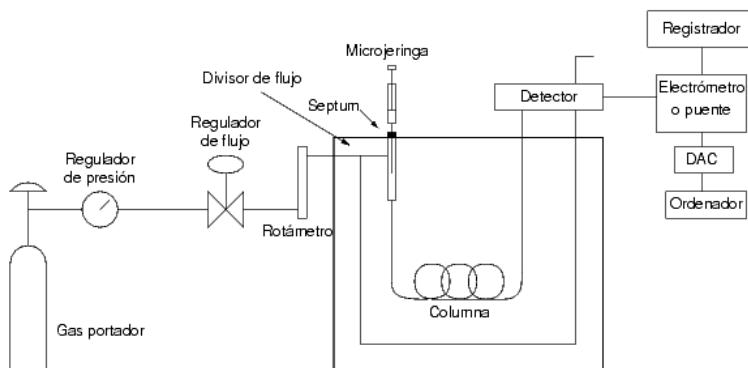


ILUSTRACIÓN 20: ESQUEMA PRINCIPO DE FUNCIONAMIENTO CROMATÓGRAFO DE GASES

6.3 Calibrado del cromatógrafo

En primer lugar se realizó un calibrado preparando muestras con metanol para el análisis de las muestras de alimentación, retenido y permeado en el cromatógrafo de gases. Es decir, se plantea estudiar las concentraciones de agua y etanol en función de la de metanol para evitar posibles errores en la inyección de la muestra.

Pues se trataba de alimentar en cada inyección una mezcla de etanol, agua y metanol, en las proporciones adecuadas, donde Agua y etanol van contenidos en la muestra preparada y la cantidad de metanol es fijada e igual para todas ellas.

Se preparan muestras que van de 0-100% de agua y etanol, de modo que tenemos lo siguiente:

Elaboración de membranas poliméricas para la separación de mezclas Agua/Etanol mediante pervaporación

SANDRA RUIZ RUBIO

TABLA 6: PORCENTAJES DE MUESTRAS PARA CALIBRADO

MUESTRA	% etanol	% Agua
1	95	5
2	90	10
3	80	20
4	60	40
5	35	65
6	20	80
7	10	90
8	5	95
9	100	0
10	0	100

Gracias al resultado del cromatógrafo que mide áreas de cada compuesto se obtiene el cociente de cada componente respecto al metanol y así hallar una relación entre ellas para que, por cada muestra que se inyecte, conociendo su cociente, se pueda saber el % de compuesto que existe.

Elaboración de membranas poliméricas para la separación de mezclas Agua/Etanol mediante pervaporación

SANDRA RUIZ RUBIO

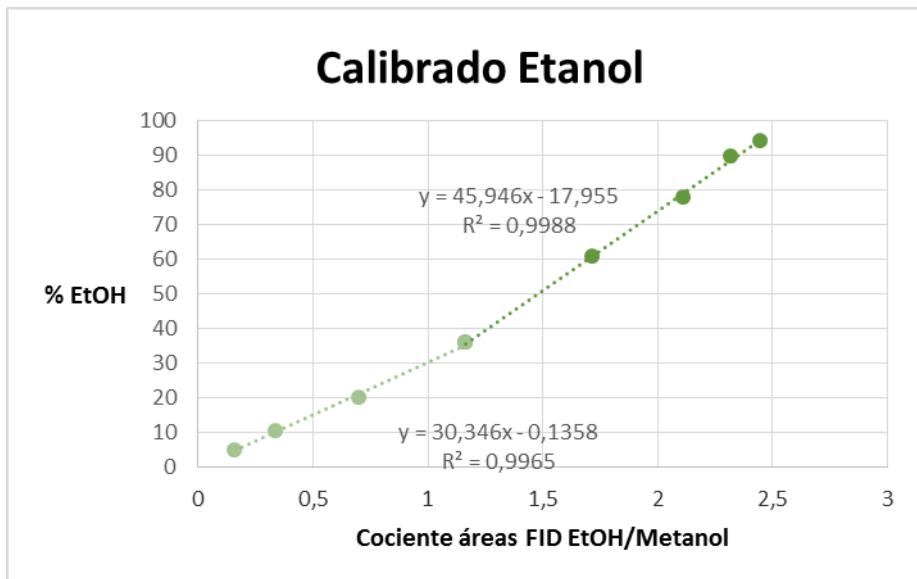


ILUSTRACIÓN 21: CALIBRADO ETANOL CON METANOL

Se puede ver que para concentraciones de etanol menores del 40% se obtiene un ajuste diferente que si son mayores. Por ello se utilizan dos rectas de calibrado diferentes de forma que se obtenga un mejor ajuste y mejor justificación de los resultados.

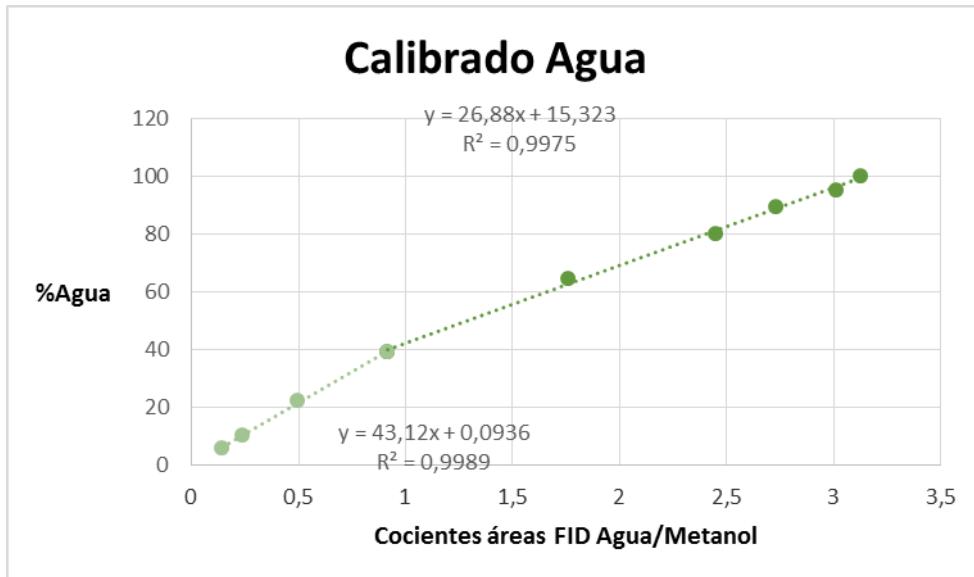


ILUSTRACIÓN 22: GRÁFICA DE CALIBRADO DE AGUA CON METANOL

Elaboración de membranas poliméricas para la separación de mezclas Agua/Etanol mediante pervaporación

SANDRA RUIZ RUBIO

Análogamente, para concentraciones de agua superiores al 40% los cocientes de áreas cambian de pendiente y, por lo tanto, se ajustan a dos rectas diferentes en función de la cantidad de agua.

Ciertas membranas tardan mucho tiempo en permear cantidades significativas, por lo que recoger suficiente muestra para estudiar el factor de separación y poder tener la cantidad necesaria para mezclarla con metanol puede llevar excesivo tiempo.

Otra opción es pinchar en el cromatógrafo directamente la mezcla de agua y etanol recogida en el permeado y para ello será necesario un calibrado en el que no se utilice metanol. (ver Ilustraciones 23 y 24)

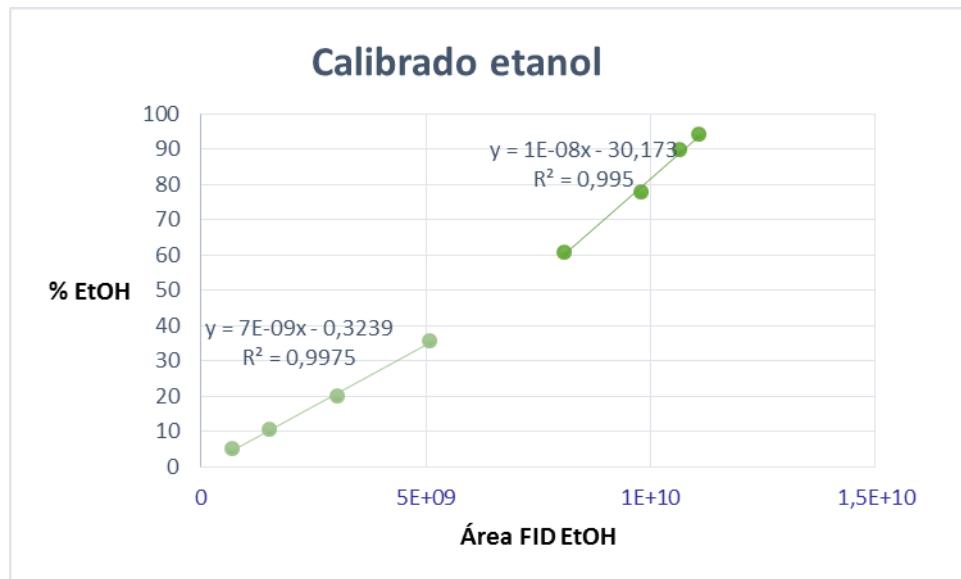


ILUSTRACIÓN 23: GRÁFICA DE CALIBRADO DE ETANOL

Igualmente a los casos anteriores se diferencian dos claras partes de calibrado para distintas concentraciones de Etanol.

Elaboración de membranas poliméricas para la separación de mezclas Agua/Etanol mediante pervaporación

SANDRA RUIZ RUBIO

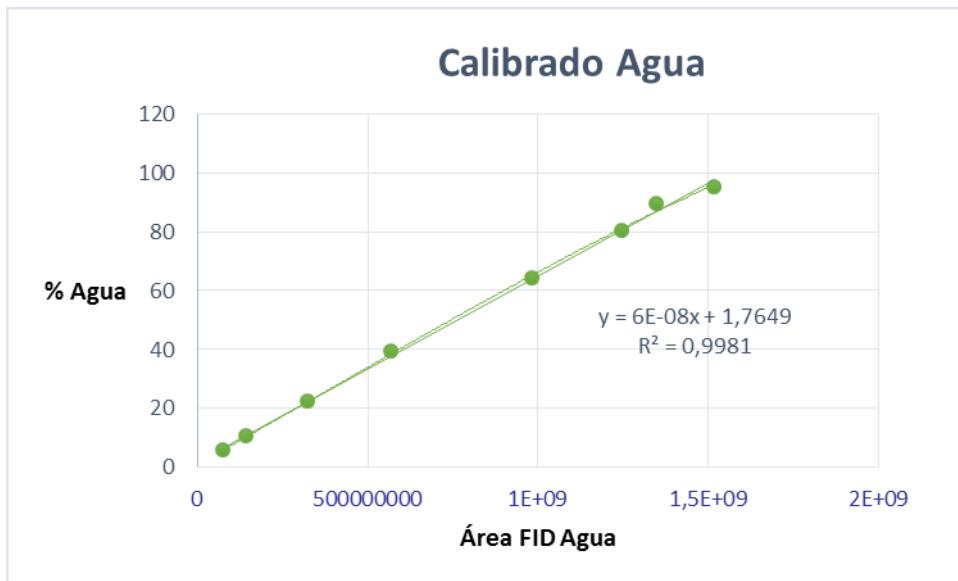


ILUSTRACIÓN 24: GRÁFICA DE CALIBRADO DE AGUA

En este caso ya sí que nos es válido utilizar una única recta independientemente de la concentración de agua.

6.4 Anexo III: Gráficas resultados TGA

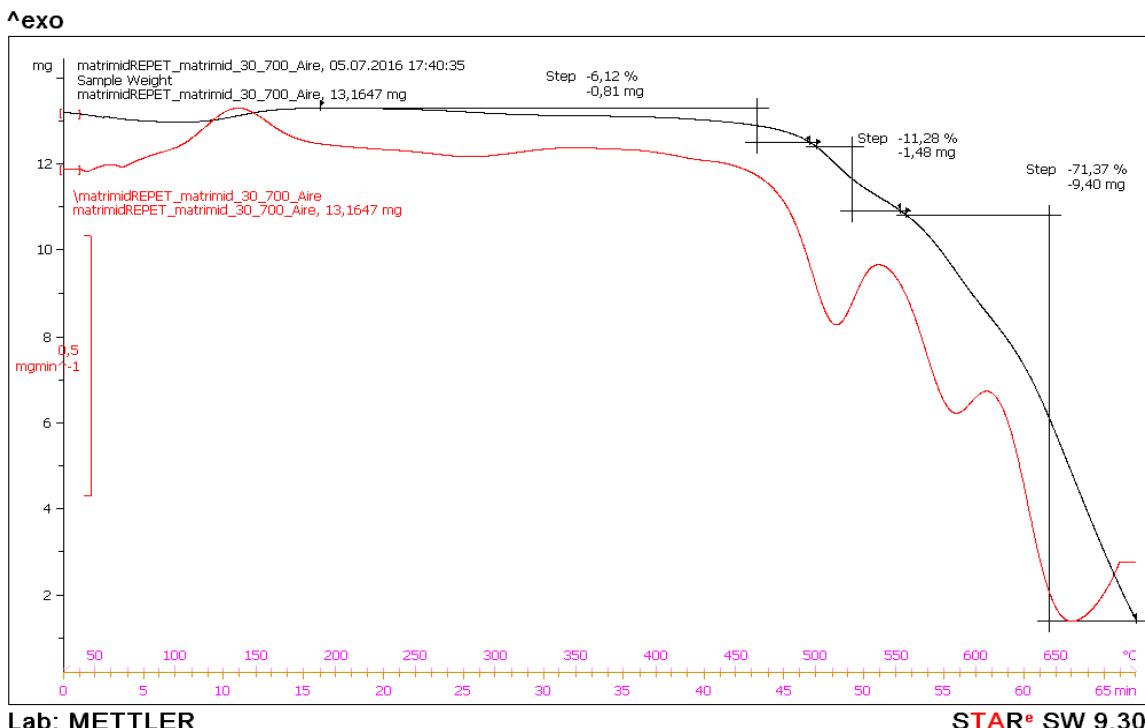


ILUSTRACIÓN 25: GRÁFICA RESULTADOS TGA MATRIMID®

Elaboración de membranas poliméricas para la separación de mezclas Agua/Etanol mediante pervaporación

SANDRA RUIZ RUBIO

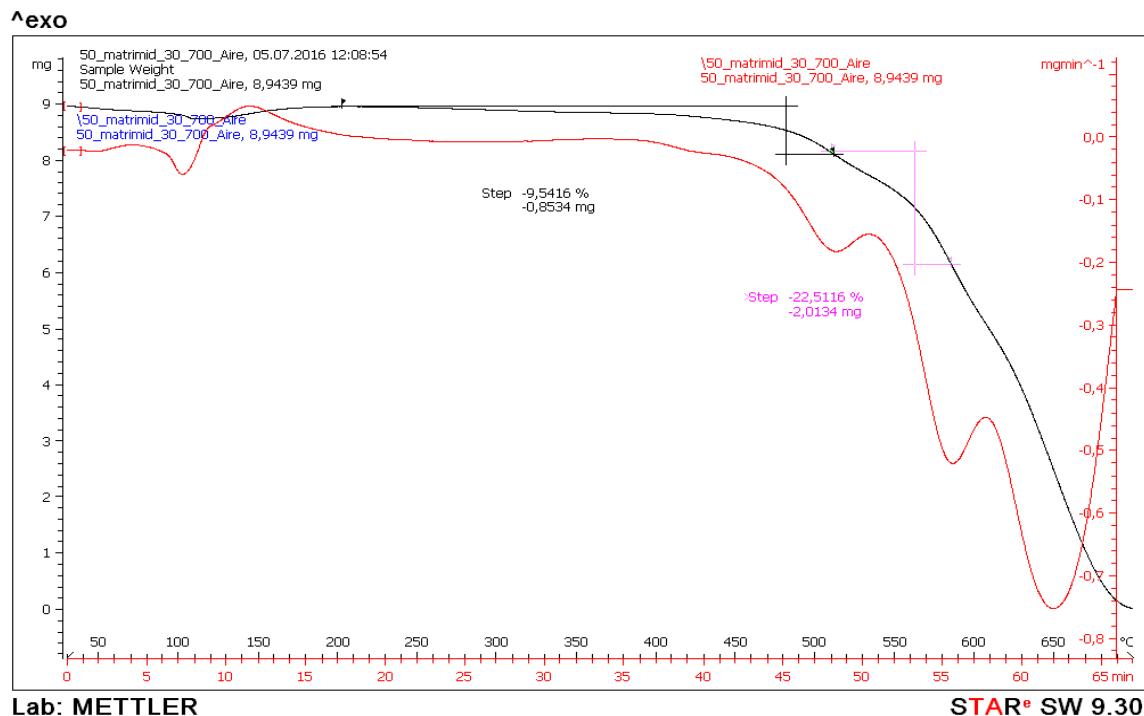


ILUSTRACIÓN 26: GRÁFICA RESULTADOS TGA 50% MATRIMID® 50% 6FDA-DAM

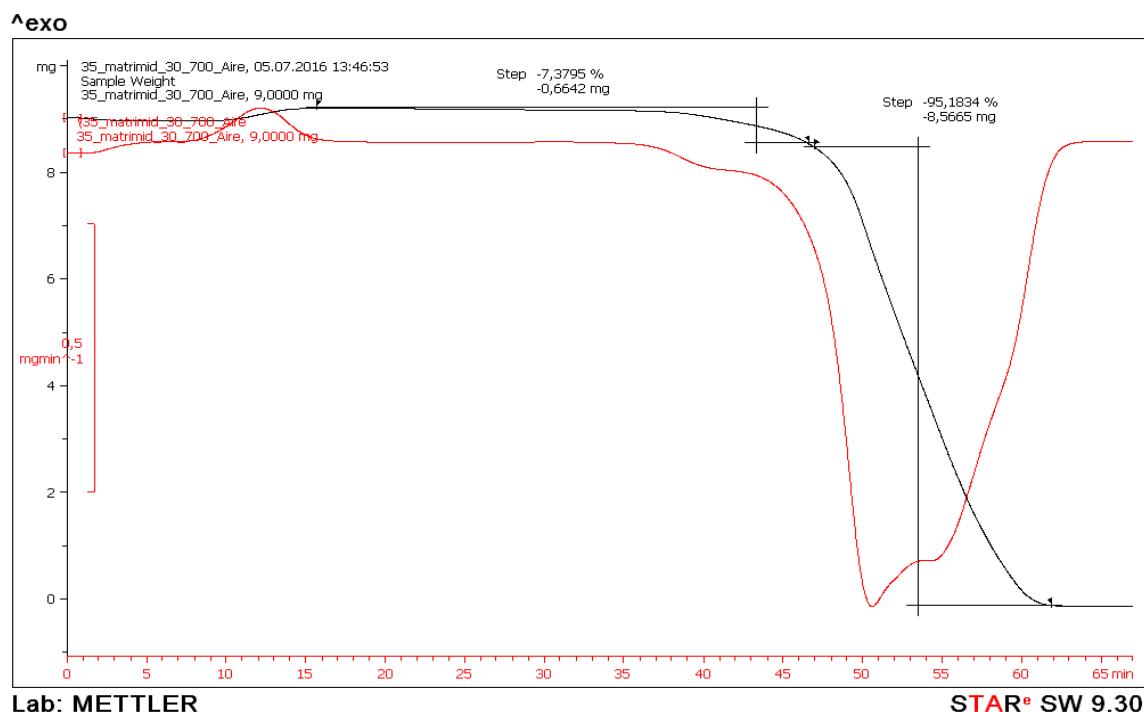


ILUSTRACIÓN 27: GRÁFICA RESULTADOS TGA 35% MATRIMID® 65 % 6FDA-DAM

Elaboración de membranas poliméricas para la separación de mezclas Agua/Etanol mediante pervaporación

SANDRA RUIZ RUBIO

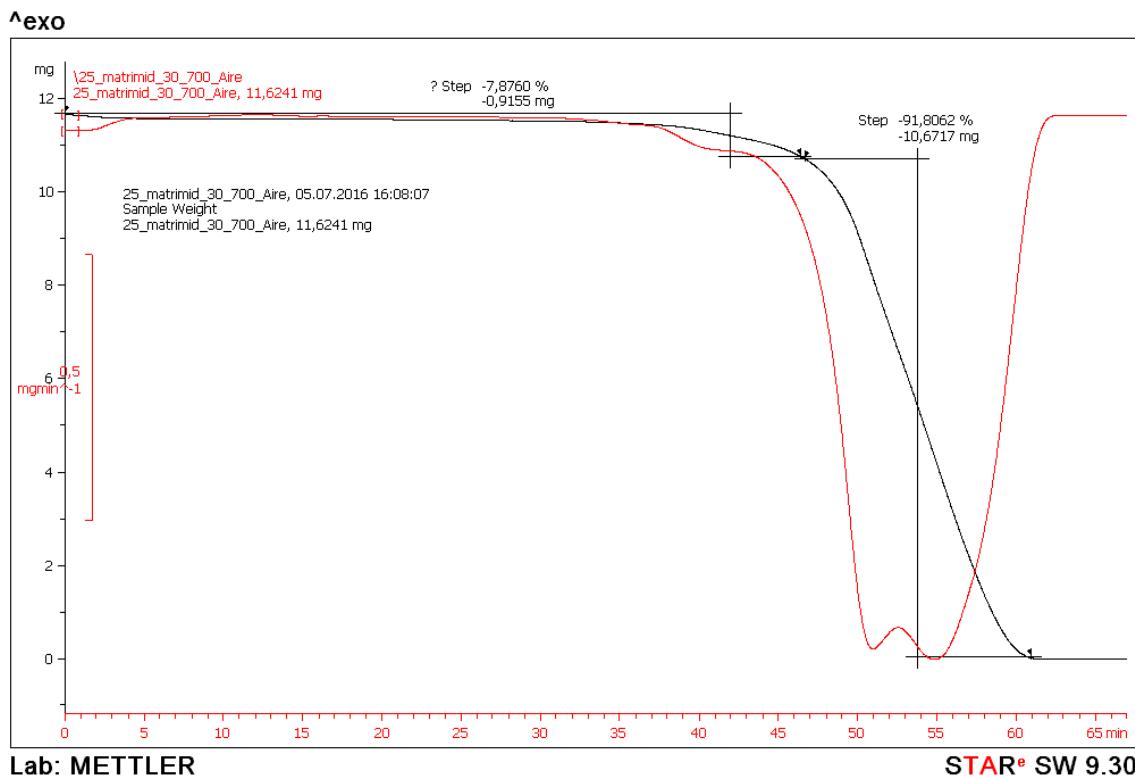


ILUSTRACIÓN 28: GRÁFICA RESULTADOS TGA 25 % MATRIMID[®] 75 % 6FDA-DAM

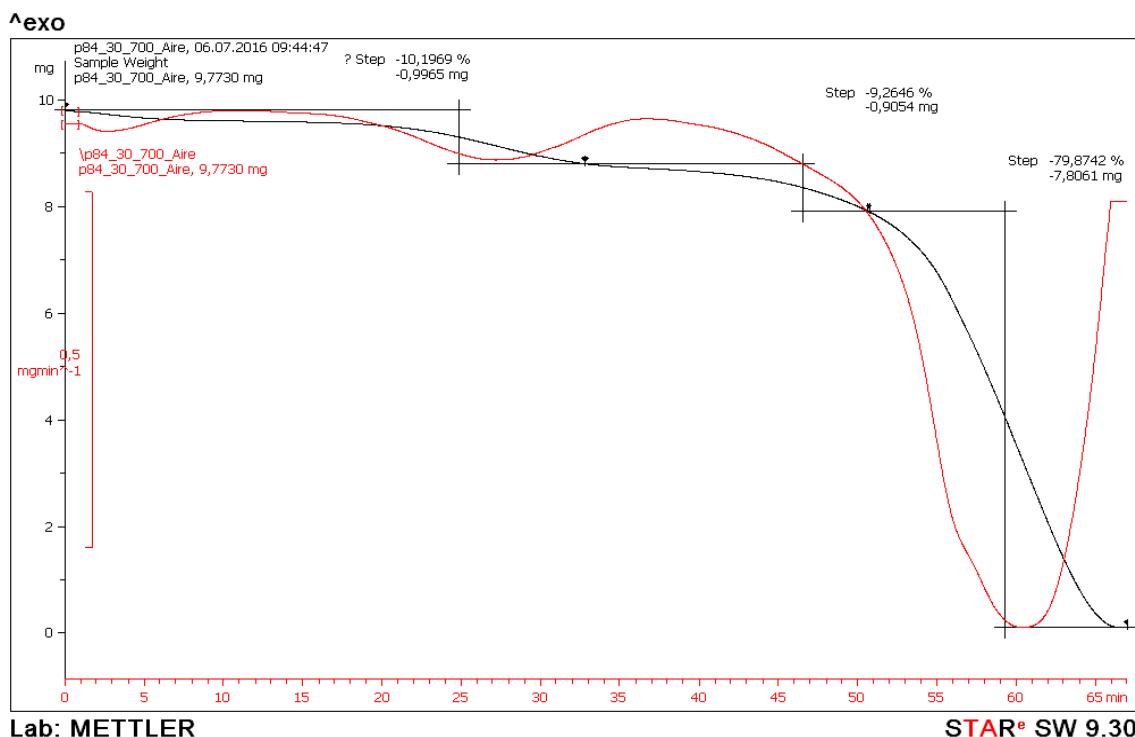


ILUSTRACIÓN 29: GRÁFICA RESULTADOS TGA P84

Elaboración de membranas poliméricas para la separación de mezclas Agua/Etanol mediante pervaporación

SANDRA RUIZ RUBIO

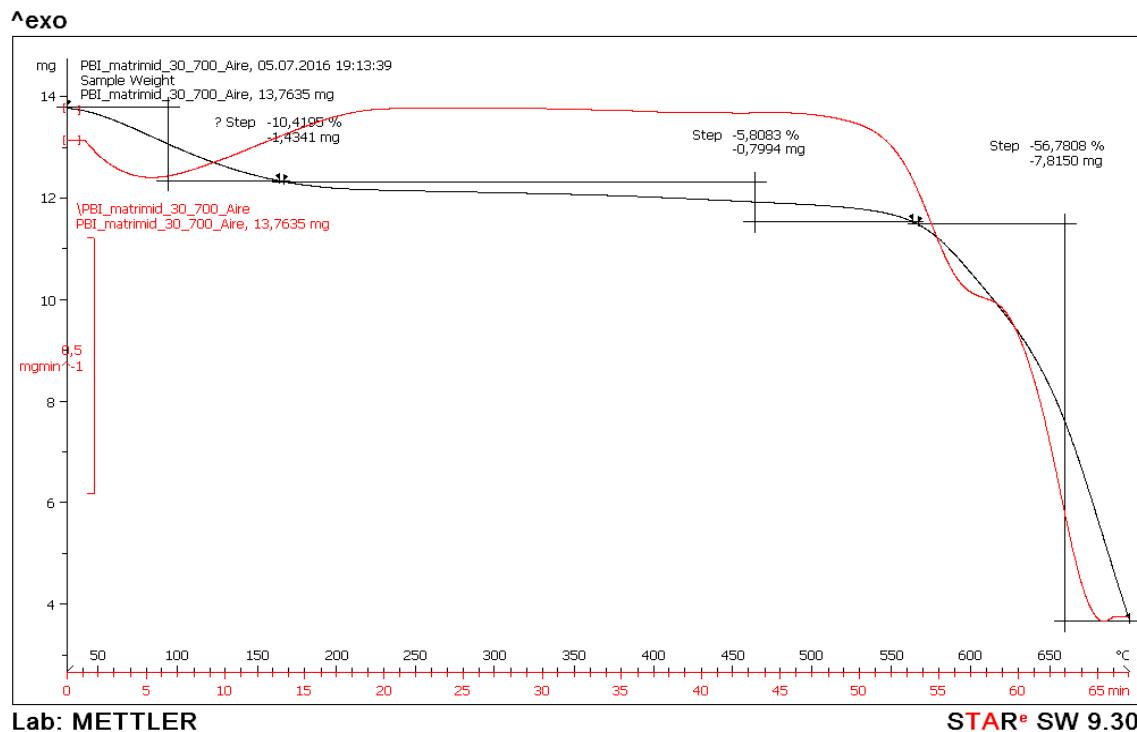


ILUSTRACIÓN 30: GRÁFICA RESULTADOS TGA PBI

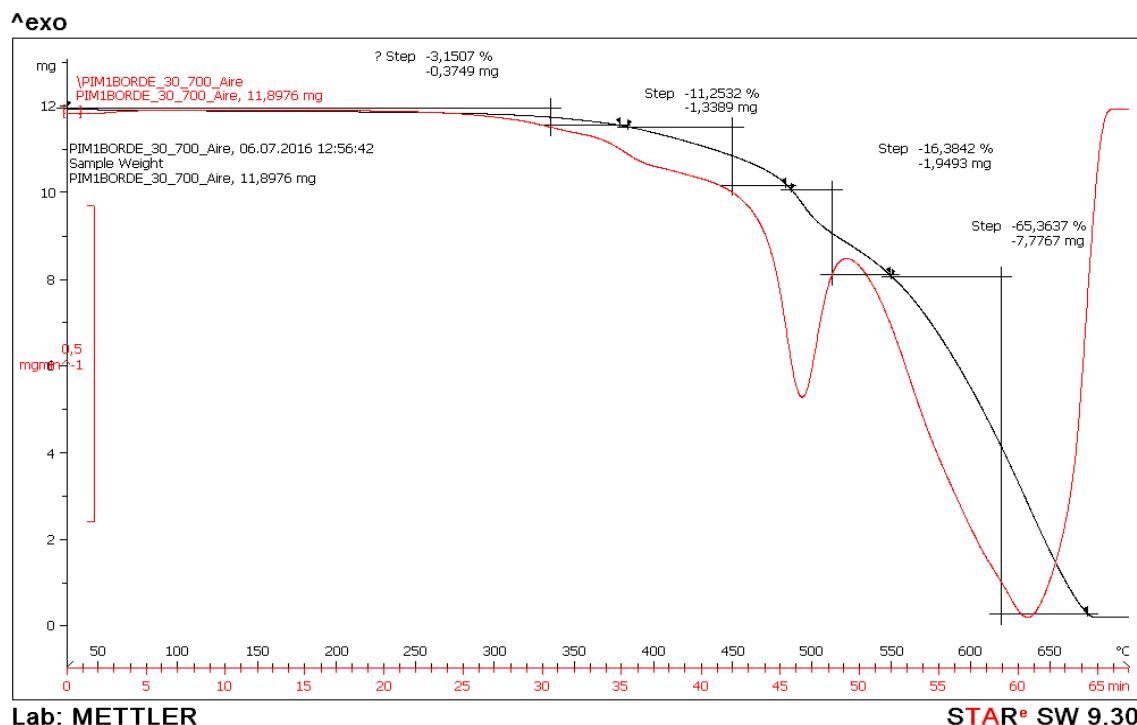


ILUSTRACIÓN 31: GRÁFICA RESULTADOS TGA PIM-1 INTERIOR

Elaboración de membranas poliméricas para la separación de mezclas Agua/Etanol mediante pervaporación

SANDRA RUIZ RUBIO

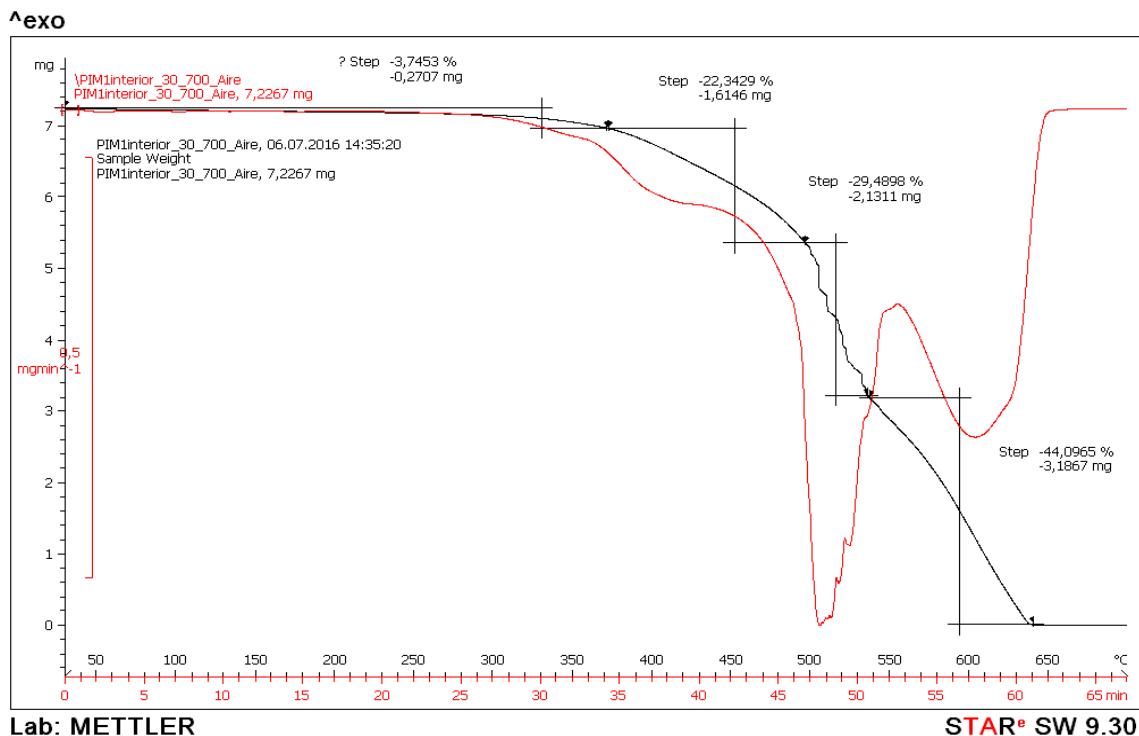


ILUSTRACIÓN 32: GRÁFICA RESULTADOS TGA PIM-1 EXTERIOR

6.5 Anexo IV: Ilustraciones SEM de otras membranas

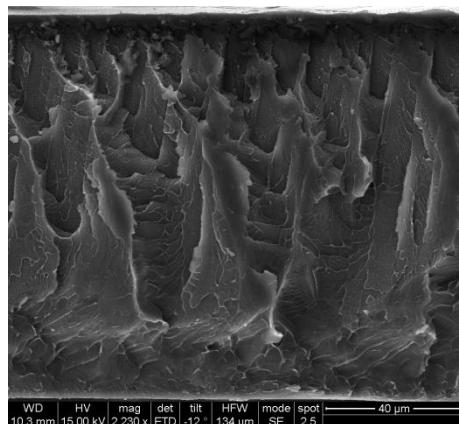


ILUSTRACIÓN 33: SEM 50 % P84 50% 6FDA-DAM.

Elaboración de membranas poliméricas para la separación de mezclas Agua/Etanol mediante pervaporación

SANDRA RUIZ RUBIO

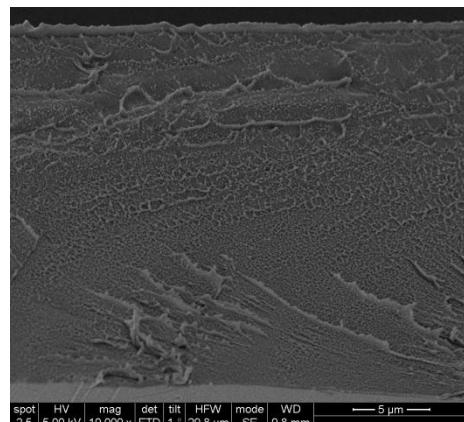


ILUSTRACIÓN 34: SEM PBI.

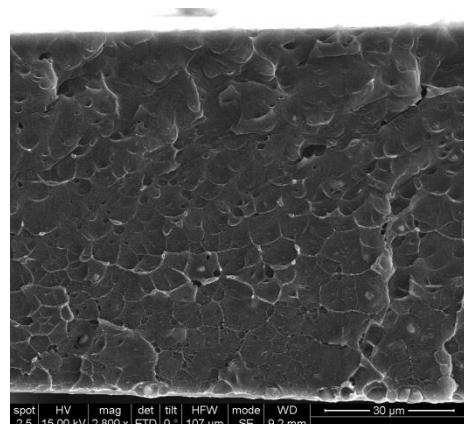


ILUSTRACIÓN 35: SEM PIM-1.

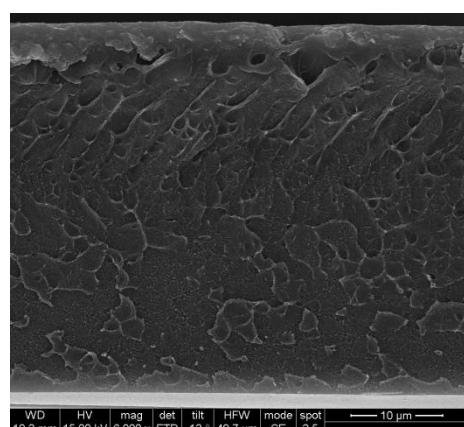


ILUSTRACIÓN 36: SEM PIM-1 TRAS PV.