



Universidad
Zaragoza



UNIVERSIDAD DE ZARAGOZA

Centro Politécnico Superior

**Departamento de Ingeniería Química y
Tecnologías del Medio Ambiente**

**PERVAPORACIÓN DE MEZCLAS DE AGUA Y
ALCOHOL CON MEMBRANAS
POLÍMERO/MATERIALES INORGÁNICOS
NANOPOROSOS**

PROYECTO FIN DE CARRERA

INGENIERÍA QUÍMICA

Autor: Fernando Andrés Sánchez

Directora: Clara Casado Coterillo

Ponente: Carlos Téllez Ariso

Convocatoria: Mayo 2011

En agradecimiento a mi directora Clara, a Carlos Téllez y a Joaquín Coronas por toda su ayuda, guía y consejo. A mis compañeros de laboratorio por hacer de un día de trabajo de diez horas un buen recuerdo. Y a beg. Y, aunque hay cosas que no hace falta decir, a mi familia y amigos por TODO.

“No puedo responder otra cosa que gracias y gracias”

W.S.

*Se agradece al Ministerio de Ciencia e Innovación la
Financiación para realizar este PFC por medio del
proyecto MAT2010-15870.*

ÍNDICE DE CONTENIDOS

1. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS	1
1.1. Contexto	1
1.2. La pervaporación	1
1.3. Problemas y perspectivas	2
1.4. La membrana en pervaporación	2
1.5. Membranas de quitosano	4
1.6. Membranas de quitosano/ETS-10	5
1.7. Objetivos	6
2. EXPERIMENTAL	7
2.1. Planta de pervaporación	7
2.2. Procedimiento de preparación de membranas	8
2.3. Método de análisis	9
2.4. Técnicas de caracterización de membranas	9
2.4.1. Difracción de rayos X	9
2.4.2. Análisis termogravimétrico	9
2.4.3. Microscopía electrónica	9
3. RESULTADOS	11
3.1. Caracterización de las membranas	11
3.2. Resultados preliminares	14
3.3. Resultados de la pervaporación de mezclas de etanol y agua	15
3.3.1. Membranas de quitosano	15
3.3.2. Membranas de quitosano/ETS-10	19
3.3.3. Comparativa de resultados con ambos tipos de membranas	23
4. CONCLUSIONES	26
5. BIBLIOGRAFÍA	28
6. ANEXO I	31
7. ANEXO II	34
8. ANEXO III	40
9. ANEXO IV	42
10. ANEXO V	46

1. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

1.1. Contexto

Este Proyecto Fin de Carrera (en adelante, PFC) se ha realizado en el Laboratorio de Materiales Nanoestructurados y Membranas del Instituto Universitario de Nanociencia de Aragón. En este laboratorio se ha instalado el Grupo de Investigación de Catálisis, Separaciones Moleculares e Ingeniería de Reactores (CREG) que desde el año 2005 está investigando entre otros temas en la preparación de materiales mixtos de polímero y material inorgánico nanoestructurado. Estos materiales poseen la facilidad de procesado de los polímeros a la vez que mejores propiedades separativas por la presencia del material inorgánico. Hasta la fecha, las membranas mixtas preparadas se han utilizado para la separación de mezclas gaseosas de gran interés actual como son la purificación de hidrógeno, captura de CO₂ y enriquecimiento del aire. En el presente PFC se introduce la novedad para este grupo de investigación de utilizar membranas mixtas para la separación de mezclas líquidas por medio de la pervaporación. La pervaporación es un proceso de separación de una mezcla líquida por permeación selectiva del compuesto a separar y su posterior evaporación siendo considerada una técnica adecuada para resolver los problemas relacionados con procesos de separación que son ineficaces energéticamente y tienen bajos rendimientos. En concreto este PFC se enmarca dentro del campo de la deshidratación de alcoholes utilizando membranas poliméricas de quitosano y membranas mixtas de quitosano con partículas dispersas de ETS-10, un titanosilicato microporoso.

1.2. La pervaporación

Los procesos de separación de líquidos convencionales siempre han tenido un coste energético relativamente elevado para la Industria Química. La necesidad de una continua mejora que permita una mayor competitividad ha impulsado la investigación en este campo para encontrar nuevas soluciones que puedan ofrecer más eficiencia energética, mayores selectividades y costes moderados [1]. Entre estos procesos, la utilización de membranas para la separación de líquidos y gases ha demostrado tener un potencial significativo en este campo. En concreto, la pervaporación ha adquirido gran interés en los últimos años [2]. La pervaporación consiste en hacer llegar una corriente líquida hasta una membrana a través de la cual uno de los componentes de dicha corriente permea preferentemente en forma de vapor. Este fenómeno se produce gracias a que el lado de la membrana contrario a la alimentación está sometido a condiciones de vacío, generando así la fuerza impulsora responsable del transporte a través de la membrana. La fracción de la alimentación que atraviesa la membrana se denomina *permeado*, mientras que aquella que no lo hace es generalmente llamada *retenido*.

La pervaporación es de especial utilidad cuando la separación por medios convencionales se hace demasiado costosa en términos económicos y energéticos, especialmente en los casos en los que hay que eliminar pequeñas cantidades de agua. Un ejemplo es la aparición de azeótropos en destilación, como el del agua con etanol, a una fracción en peso de agua del 4%. La destilación simple se ve limitada en este punto y conseguir una mayor separación requiere un aumento en los costes y además es necesaria la utilización de agentes externos como el ciclohexano. Esto puede presentar un grave problema ya que el ciclohexano aparece como una impureza que no va a poder ser eliminada totalmente y que inhabilita el producto para ciertas aplicaciones que requieren una pureza extrema, como ocurre en la industria farmacéutica [1]. Es por eso que la pervaporación es una alternativa muy interesante para la deshidratación de

compuestos orgánicos, siendo la aplicación mayoritaria de esta técnica de membranas en la actualidad. Además, los datos indican que en el caso del etanol, la separación de mezclas azeotrópicas por medio de pervaporación supone un ahorro de hasta el 60%, la mayoría debido a ahorro energético [2].

1.3. Problemas y perspectivas

A pesar de que la pervaporación es competitiva a nivel industrial, de tener probadas ventajas, como son el ahorro de energía y de materias primas, y de ser considerada una tecnología “limpia” desde el punto de vista medioambiental, su desarrollo y uso industrial está todavía limitado. La principal causa que explica este hecho es la falta de confianza que la industria todavía tiene con los procesos basados en membranas en comparación con las tecnologías tradicionales y ampliamente establecidas como puede ser la destilación. Sin embargo, la previsión de que en un futuro cercano la energía y las materias primas cada vez sean más costosas y del endurecimiento de las legislaciones contra las emisiones contaminantes genera buenas expectativas para el crecimiento del uso de esta tecnología a escala industrial [2]. La realidad actual y las perspectivas de futuro sitúan a la pervaporación como un gran complemento para otras tecnologías, más que como un proceso utilizado en solitario. La integración de una columna de destilación con un módulo de pervaporación es un buen ejemplo. Otra posibilidad utilizada es la integración del módulo con un reactor químico con el fin de desplazar el equilibrio químico y alcanzar mayores productividades, como por ejemplo en procesos de esterificación [2]. En este sentido, la producción de biocombustibles es uno de los campos con más potencial para la aplicación de la separación con membranas. En el proceso de producción de bioetanol hay dos procesos claves: la hidrólisis y la fermentación. En el segundo, la producción de etanol conlleva la aparición de problemas de inhibición para las enzimas utilizadas en el proceso. La utilización de la pervaporación en este segundo proceso para poder eliminar el etanol continuamente presenta una posible solución a esos problemas de inhibición. Igualmente, después de la fermentación son necesarios procesos de destilación para purificar el producto. El uso de la pervaporación también supondría una mejora para superar los problemas derivados de la aparición de azeótropos [3].

1.4. La membrana en pervaporación

Parámetros característicos de la membrana

El elemento fundamental en un proceso de pervaporación es la membrana. Sus características definen su comportamiento en el proceso al igual que determinan si es o no adecuada para una u otra aplicación. Una membrana se caracteriza mediante dos parámetros claves: el *flujo de permeación* ($\text{kg/m}^2\cdot\text{h}$) que la atraviesa y el *factor de separación* que da un valor de la capacidad de la membrana para obtener una buena separación de los componentes de la alimentación.

El *factor de separación* viene definido por:

$$\alpha_{AB} = \frac{y_A / y_B}{x_A / x_B}$$

Donde y y x son las fracciones molares en el permeado y en la alimentación respectivamente y A hace referencia al compuesto que permea preferencialmente y B al que no. Generalmente se

suele presentar un compromiso entre flujo y separación, obteniéndose poca separación para altos flujos y viceversa.

Otra característica importante es la naturaleza del material de la membrana. La afinidad entre el material y el agua define una posible clasificación de las membranas según los siguientes tipos [2]:

- **Membranas hidrófilas:** Son las más usadas debido a su capacidad para eliminar el agua en procesos de deshidratación de disolventes orgánicos.
- **Membranas organófilas:** De desarrollo más reciente, son adecuadas para la eliminación de elementos orgánicos diluidos en agua.
- **Membranas organoselectivas:** La investigación se centra en este tipo de membranas para poder separar mezclas de componentes orgánicos.

Otra clasificación de las membranas está basada en el tipo de material del que están hechas [1]:

- **Membranas poliméricas:** Basadas en cadenas poliméricas cuyos pequeños poros a través de los cuales las moléculas pueden difundir.
- **Membranas inorgánicas:** Cerámicas y zeolitas son los materiales más comunes. Aunque son más difíciles y costosas de producir a escala industrial, su mayor resistencia química y térmica las hace muy interesantes.
- **Membranas mixtas:** Son membranas poliméricas que tienen partículas inorgánicas dispersas y en las que se busca reunir las ventajas de los dos tipos de membranas anteriores.

Según esta clasificación hay diferentes tipos de materiales utilizados para membranas en pervaporación, especialmente para el uso mayoritario, que es de la deshidratación de disolventes orgánicos. Dentro de las membranas poliméricas, especialmente relevantes son aquellas hechas de polivinilalcoholes, quitosano, polisulfona o poliimididas, cada uno de ellos con sus ventajas y desventajas en cuanto a la selectividad y al flujo. En general, el quitosano presenta muy buenas selectividades mientras las poliimididas producen mayores flujos. También es común la mezcla de ellos para optimizar sus propiedades. Por ejemplo, membranas de quitosano y polivinilalcoholes presentar todavía mejores selectividades a costa de empeorar un poco el rendimiento en cuanto al flujo. Dentro de las membranas inorgánicas, las cerámicas y zeolíticas han sido las más estudiadas. Ofrecen una mejora en cuanto a la resistencia térmica, química y mecánica así como propiedades atractivas de separación y flujo. Sin embargo, es mucho más complicado operar con ellas. Membranas de alúmina, sílice o Zeolita A y sus combinaciones son algunos ejemplos. En cuanto a las membranas mixtas, éstas intentan aunar las virtudes de los dos tipos anteriores, como pueden ser membranas de polivinilalcohol y Zeolita NaA [1].

Transferencia de masa en la membrana

Hay dos modelos principales para la explicación del mecanismo de transporte de masa en la membrana: el modelo solución-difusión y el modelo de flujo de poro [4]. La *Figura 1* muestra un esquema de ambos modelos. El primer modelo es generalmente el más aceptado y aplicado para materiales poliméricos. Establece que la pervaporación consiste en tres pasos: (1) la adsorción del compuesto de la alimentación líquida en la membrana, (2) su difusión en la membrana, (3) la desorción en fase vapor en el otro lado de la membrana [4]. Tanto la solubilidad como la difusividad dependen de la concentración y sus ecuaciones de transporte de masa están basadas en la difusión de Fick. Sin embargo, todas esas ecuaciones son sólo válidas

para las condiciones experimentales bajo las que han sido diseñadas. El Anexo I amplía la información tanto de este modelo y sus ecuaciones como del de flujo de poro.

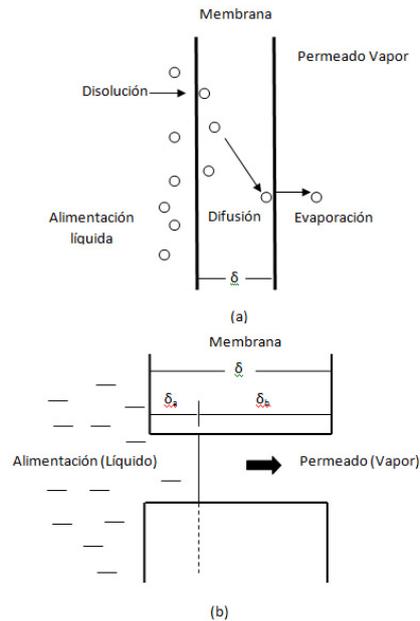


Figura 1. Esquema del mecanismo de transporte en pervaporación. (a) Modelo solución-difusión, (b) Modelo de flujo de poro.

El segundo modelo, más reciente y utilizado para materiales porosos, propone un mecanismo de transporte basado en el mecanismo de flujo de poro. Se asume que hay un conjunto de poros cilíndricos en la superficie de la membrana y se establecen, de nuevo, tres pasos: (1) transporte del líquido desde la entrada del poro hacia un límite de fase líquido-vapor, (2) evaporación en ese límite de fase, y (3) transporte del vapor hacia la salida del poro. La diferencia principal de este modelo es que considera que el límite de fase líquido-vapor está dentro de la membrana y la pervaporación es considerada como una combinación de transporte de líquido y vapor en serie [4]. Mientras el primer modelo considera los poros como vías de paso entre ambas caras de la membrana, basándose en el movimiento de las cadenas poliméricas para generar espacios en la matriz que permitan la difusión de los compuestos a través de la membrana, en el modelo de flujo de poro los poros son considerados como los espacios en la matriz polimérica donde tiene lugar la transferencia de masa. En cualquier caso, como este PFC utiliza membranas mixtas con polímero y material poroso, ambos modelos son aplicables.

1.5. Membranas de quitosano

El quitosano (Figura 2) es un polímero natural formado por aminopolisacáridos con una estructura única que le proporciona un amplio rango de propiedades que le hacen interesante para un buen número de usos biomédicos e industriales [5]. El quitosano (beta-(1,4)-2-amino-2-deoxi-D-glucosa) es un derivado de la quitina, un compuesto natural que se puede encontrar en los crustáceos, desarrollado debido al interés en obtener un producto con las propiedades de la quitina pero que además fuera soluble en agua. Ambos productos son biodegradables, biocompatibles, no tóxicos y con baja inmunogenicidad, lo que lo hace muy adecuado para usos médicos.

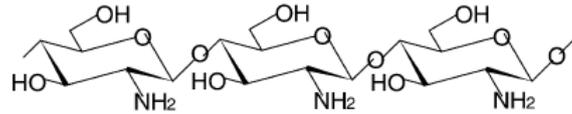


Figura 2. Estructura polimérica del quitosano [6].

El uso de membranas de quitosano en pervaporación es bastante frecuente en la deshidratación de alcoholes debido a su hidrofiliidad. Sin embargo, esto puede provocar un hinchamiento excesivo, que deriva en el incremento de la difusividad y la solubilidad de los alcoholes a través de la membrana [7]. Para aumentar la resistencia mecánica de estas membranas, generalmente, en el proceso de obtención de la membrana se añaden agentes para realizar *cross-linking*, teniendo así una mayor separación a cambio de una reducción en el flujo de permeado. Ácido sulfúrico [8], glutaraldehído o anhídrido maleico son ejemplos con los que se obtienen membranas con flujos de hasta 0,472 kg/m²·h y factores de separación desde 120 hasta 1800 [9]. Otra posibilidad es la producción de membranas hechas de mezclas de quitosano con otros compuestos como ácido poliacrílico o polisulfona para aumentar la selectividad del agua obteniendo por lo tanto mejores factores de separación pero flujos menores tanto para la deshidratación de etanol como para isopropanol. Recientemente, han empezado a estudiarse las membranas mixtas de quitosano y componentes inorgánicos, como arcillas [10]; óxidos metálicos [11,12] y zeolitas [13].

1.6. Membranas de quitosano/ETS-10

El ETS-10 es un titanosilicato microporoso cristalino. Su estructura consiste en tetraedros de SiO₄ compartidos y octaedros de TiO₆ unidos mediante átomos de oxígeno [14]. La Figura 3 muestra esta estructura. Desde su descubrimiento hace 30 años, el interés en éste y otros titanosilicatos no ha hecho más que crecer debido a que pueden ampliar el campo de acción de las membranas zeolíticas en el terreno de la separación ya que su estructura porosa les permite discriminar entre diferentes pequeños tamaños de molécula. Membranas de ETS-10 preparadas anteriormente muestran un buen comportamiento y proyección de cara a su uso en separación y catálisis [15].

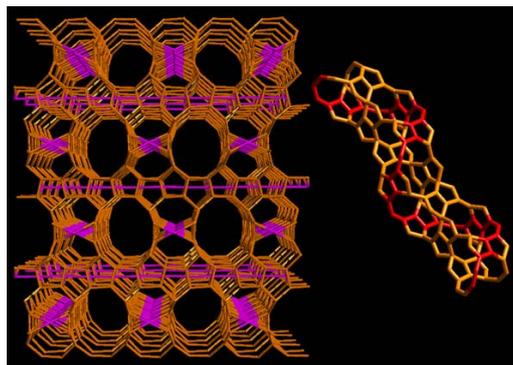


Figura 3. Estructura del titanosilicato ETS-10 [14].

1.7. Objetivos

Los principales objetivos de este proyecto son:

- Diseño y montaje de una planta de pervaporación a escala de laboratorio.
- Preparación de las membranas de quitosano y mixtas de ETS-10/Quitosano que serán utilizadas posteriormente en la planta.
- Caracterización de las membranas preparadas por diversas técnicas: SEM, TEM, análisis termogravimétrico y difracción de rayos X.
- Puesta en funcionamiento de dicha planta utilizando como alimentación mezclas de agua y etanol con el objetivo de obtener una corriente de permeado concentrada en agua.
- Obtención de un método cromatográfico para el análisis cuantitativo del producto obtenido en el proceso llevado a cabo.
- Estudio de los parámetros más relevantes que influyen en el proceso de pervaporación (concentración de la mezcla de alimentación, características de la membrana utilizada o temperatura).

2. EXPERIMENTAL

2.1. Planta de Pervaporación

En la *Figura 4* se representa un esquema de la planta de pervaporación construida para este proyecto.

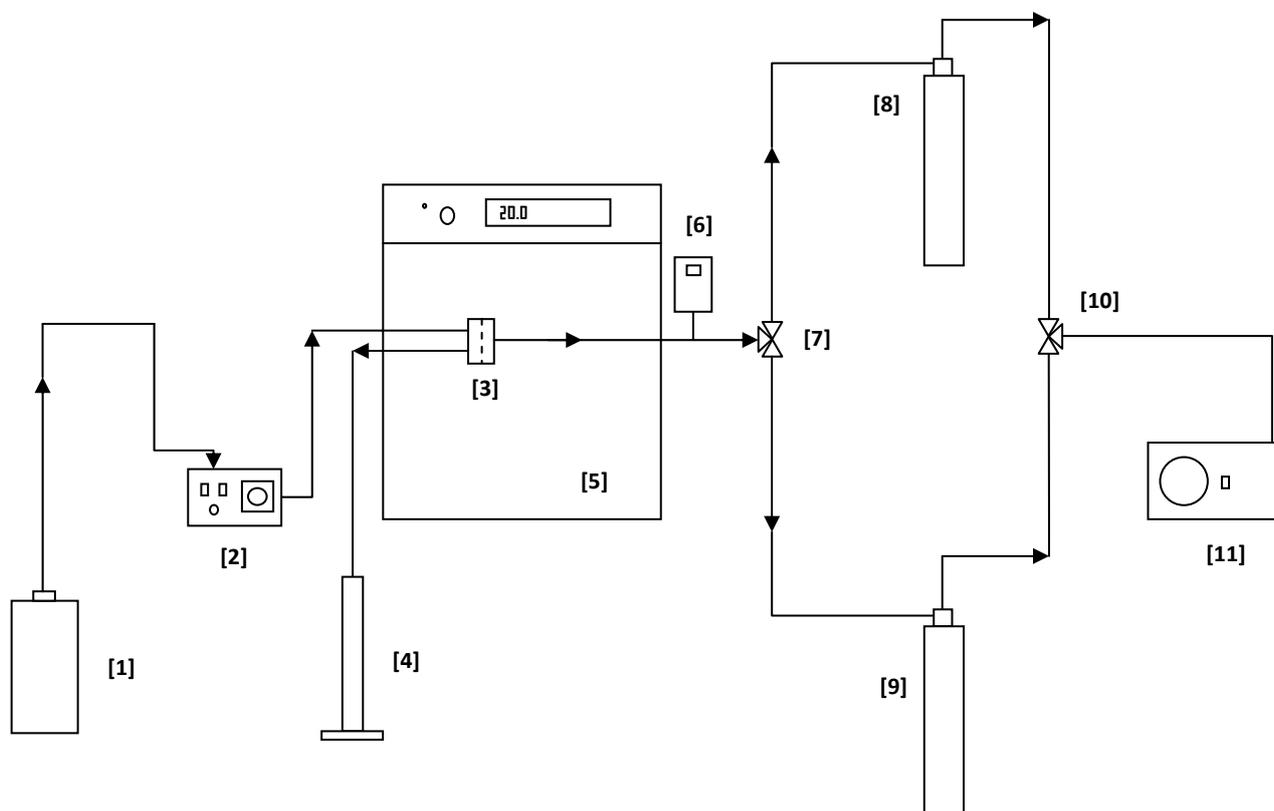


Figura 4. Esquema de la planta de pervaporación. [1] Tanque de alimentación; [2] Bomba peristáltica; [3] Módulo de pervaporación; [4] Probeta; [5] Estufa; [6] Medidor de presión; [7][10] Válvulas de tres vías; [8][9] Trampas de condensación; [11] Bomba de vacío.

La planta consta de un tanque de alimentación desde el cual se bombea la mezcla líquida con una bomba peristáltica hasta el módulo de pervaporación que se encuentra dentro de la estufa. La membrana se encuentra dentro de este módulo fijada con una junta de silicona. El Anexo II muestra una fotografía y una descripción con detalle de dicho módulo así como del resto de los elementos de la planta. El líquido que no pasa a través de la membrana y que se denomina retenido sale del módulo y va a parar a una probeta de polipropileno. El permeado en forma de vapor se dirige entonces fuera de la estufa hasta una de las trampas de condensación donde se utiliza nitrógeno líquido para congelar el permeado y poder recogerlo para su posterior análisis. Como se puede ver en la *Figura 4*, la planta trabaja con dos trampas en paralelo de manera que mientras se espera a que se descongele el permeado en una, la planta puede seguir trabajando en continuo con la otra. La dirección del flujo de permeado y del vacío se regula con dos válvulas de tres vías. La presión de vacío realizada por la bomba de vacío se mide gracias al medidor de presión situado a la salida de la estufa.

2.2. Procedimiento de preparación de membranas

El primer paso para la producción de las membranas es la preparación de una disolución de un 1% de quitosano. Para ello, se pesan 2 g de quitosano sólido en un pie de cristal y se diluyen primero en 4 g de ácido acético añadidos previamente en un matraz redondo de 500 mL. A continuación se añaden 200 mL de agua destilada en el mismo matraz y la disolución obtenida se agita durante 24 h a 80 °C en reflujo. Pasadas esas 24 h, la disolución preparada ya se puede utilizar para la preparación de membranas. Para ello, se vierte la disolución en una placa de Petri de polietileno y se deja secar durante al menos 48 h en campana extractora. Dependiendo del volumen vertido en la placa, el grosor de la membrana será mayor o menor. Generalmente, las membranas utilizadas se han producido vertiendo 10 mL de disolución en cada placa, lo cual da lugar a un espesor medio de entre 40 y 60 μm medido con un micrómetro de precisión.

Para la producción de membranas con un 10 % en peso de carga de ETS-10, primero se pesan 0,0134 g de ETS-10 preparado en el laboratorio, con un tamaño de partícula promedio de 400 nm [16], y se le añaden 1,34 g de agua destilada. La mezcla se agita entre 5 y 10 min en un baño de ultrasonidos para que el sólido se disperse lo mejor posible en el agua antes de añadir el polímero. Una vez conseguido esto, se añaden 10 mL de disolución de quitosano previamente preparada y se vuelve a introducir 10 min en el baño de ultrasonidos hasta obtener una dispersión homogénea. Después se vierte el contenido en una placa de Petri de polietileno y se deja secar durante 48 horas hasta que se obtiene la membrana. Para preparar membranas con 5 % o 20 % en peso de carga, la cantidad de ETS-10 sólido pesado debe ser la mitad o el doble respectivamente, y así sucesivamente para diferentes porcentajes. Para conseguir diferentes espesores de membrana se debe utilizar mayor o menos volumen de la disolución de quitosano.

Una vez obtenidas las diferentes membranas, se pueden llevar a cabo diferentes post-tratamientos con el fin de mejorar sus propiedades químicas y mecánicas. El primero consiste en someter a la membrana a 120 °C durante 12 h en estufa de vacío. Otra alternativa es introducir la membrana en estufa normal a 60 °C durante 24 h. Estos dos tratamientos son los dos más utilizados en este proyecto, especialmente el primero debido a que ofrece los mejores resultados. Sin embargo, hay otros dos tratamientos que también se han utilizado en pruebas pero que no han tenido buenos resultados desde el punto de vista de la resistencia mecánica. Con ellos se busca la neutralización del carácter ligeramente ácido o alterar las propiedades químicas y grupos funcionales del quitosano. El primero consiste en preparar una disolución de NaOH 0,1 M en una mezcla de agua/etanol 1:1 y lavar la membrana en esta disolución durante apenas dos segundos e introducirla inmediatamente en una estufa a 60 °C durante 24 h. La otra alternativa es el lavado de la membrana en una disolución etanol/agua 1:1 durante un par de segundos y posteriormente someterlo igualmente a un secado en estufa a 60 °C durante 24 h. Estos dos post-tratamientos no son adecuados porque al lavar las membranas de quitosano, éstas pierden fácilmente su integridad y sus propiedades mecánicas debido al carácter hidrófilo del quitosano, propiedades que el secado no es capaz de reponer. Por lo tanto, su utilización posterior en el módulo de pervaporación no es posible.

En Anexo III recoge el listado de las membranas utilizadas para los experimentos de pervaporación y las pruebas de caracterización realizadas en este PFC.

2.3. Método de análisis

Para poder determinar las concentraciones de los compuestos en el permeado recogido y en la alimentación tras la pervaporación es necesario desarrollar un método de análisis. En el caso de este PFC, el análisis se realiza mediante cromatografía de gases, en la que una muestra se volatiliza e inyecta en una columna cromatográfica que recorre gracias a la elución con un gas inerte. Los analitos de la muestra interaccionan con la fase sólida que contiene la columna debido a un fenómeno de adsorción física. Tras la columna se encuentra un detector que sirve tanto para detectar como identificar los picos de los analitos de la muestra. Debido a una mayor o menor interacción con la columna, los compuestos tardan más o menos en salir de la columna, de manera que el detector pueda ver cada pico por separado. En este PFC, el detector usado es un Detector de Ionización de Llama o FID. Consiste en un quemador donde la corriente de elución de la columna se mezcla con hidrógeno, de manera que al pirolizar compuestos orgánicos se produce una corriente de iones capaz de conducir la electricidad. La cantidad de iones está relacionada con la cantidad de muestra pirolizada, de manera que se puede cuantificar cada analito a través de su pico [17].

Tanto el análisis de las muestras de permeado como de la concentración de la alimentación se realizan mediante Cromatografía de Gases. El cromatógrafo usado es un Agilent Technologies 7820 A equipado con una columna PORAPAK Q80/100 y un detector de ionización de llama (FID). Se diseñaron dos métodos, uno para el análisis del permeado y otro para el análisis de la alimentación. En el primero, la columna se mantiene a 180 °C durante 5 min y en el segundo, a 200 °C durante 4 min. La diferencia en la temperatura se adecúa al cambio en el pico de etanol al analizar el permeado o la alimentación. Con el FID el agua no se puede detectar así que el único pico detectado es el de etanol con tiempos de retención de 2,5 y 1,6 min respectivamente para cada método. El gas inerte utilizado es helio.

2.4. Técnicas de caracterización de membranas

2.4.1. Difracción de rayos X

Las medidas de difracción de rayos X se han realizado a temperatura ambiente usando un "D-Max Rigaku" provisto de un ánodo rotante, en el Servicio de Apoyo a la Investigación de la Universidad de Zaragoza. El difractómetro funciona a 40 kV y 80 mA con un ánodo de Cu y se utiliza un monocromador de grafito para seleccionar la radiación $\text{CuK}\alpha$. Los datos se han recogido de 2θ de 3 a 40° con un tamaño de paso de 0,03° y $t = 1\text{s/paso}$.

2.4.2. Análisis termogravimétrico

Han sido realizados en un equipo Mettler Toledo (TGA/DSC1) en aire, de 25 a 800 °C, con una rampa de calentamiento de 10°C/min.

2.4.3. Microscopía electrónica

Las imágenes de microscopía electrónica de barrido han sido tomadas en el equipo Hitachi modelo S2300 del Instituto de Nanociencia de Aragón de la Universidad de Zaragoza, a 10 kV. Las muestras de polvo (ETS-10) fueron preparadas sobre cinta magnéticas, y luego sometidas a vacío y recubrimiento de oro. Las membranas fueron cortadas en nitrógeno líquido antes del recubrimiento de oro, para observar el corte transversal.

Las imágenes de microscopía electrónica de transmisión fueron tomadas con el equipo JEOL-2000 FXII. Las muestras fueron preparadas mediante dispersión repetidas veces en agua destilada antes de ponerlas en el portamuestras de carbono.

3. RESULTADOS

3.1. Caracterización de las membranas

La membrana es el elemento clave en el proceso de pervaporación y su caracterización es necesaria para entender y explicar su comportamiento posterior en cuanto a flujos de permeación y factor de separación. El principal objetivo de esta sección de caracterización es conocer mejor cómo es la interacción entre el quitosano y el ETS-10 en las membranas y para ello se han usado diferentes técnicas.

La *Figura 5* muestra las fotografías tomadas con un *Microscopio Electrónico de Barrido* (SEM) de partículas de ETS-10 en polvo y dispersas en una membrana de quitosano.

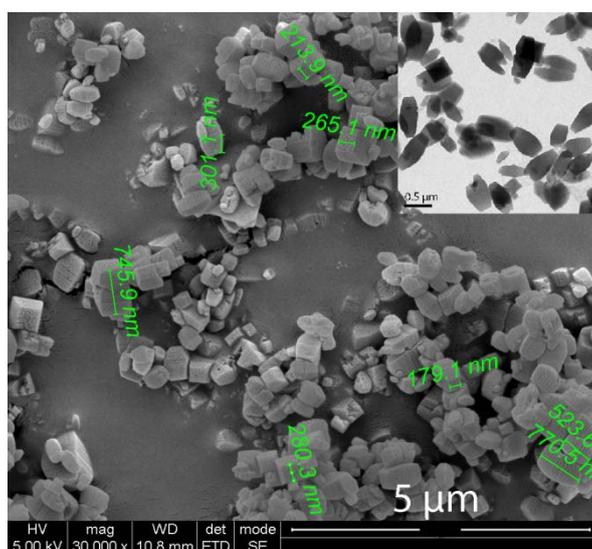


Figura 5. Fotografía tomadas con SEM de partículas de ETS-10(inset con fotografía TEM).

En la imagen se observa la geometría de las partículas de ETS-10 como dos pirámides truncadas unidas por la base, algo que también se puede ver en la imagen tomada con TEM. El tamaño de partícula es de alrededor de 750 nm.

La *Figura 6* muestra las imágenes que nos permiten comparar la estructura de las membranas con y sin ETS-10. La *Figura 6b* muestra la sección de una membrana con un 10 % de ETS-10. Este tipo de membranas no resultaron viables en pervaporación y se observa que aparecen algunas aglomeraciones de partículas de titanosilicato en la superficie inferior de la membrana, sugiriendo la posibilidad de que la alimentación haya arrastrado las partículas más superficiales fuera del material de la membrana debido a la fuerza impulsora. Para el caso de las *Figuras 6c* y *6d* que muestran una membrana con 5 % de carga, la apariencia de esta membrana mixta sugiere que la integración de las partículas de este titanosilicato es muy buena en el polímero y no aparece segregación, ya que se observa que en general el polímero rodea completamente las partículas de ETS-10 sin la presencia de huecos en la magnificación observada. Además su dispersión a lo ancho de toda la membrana también es buena. Se aprecia también que la adición de ETS-10 aumenta unos micrómetros la medida de grosor de la membrana, desde 42,70 hasta 53,49 m. El Anexo IV recoge más fotografías tomadas con SEM no incluidas en esta sección para no alargar la extensión de esta memoria.

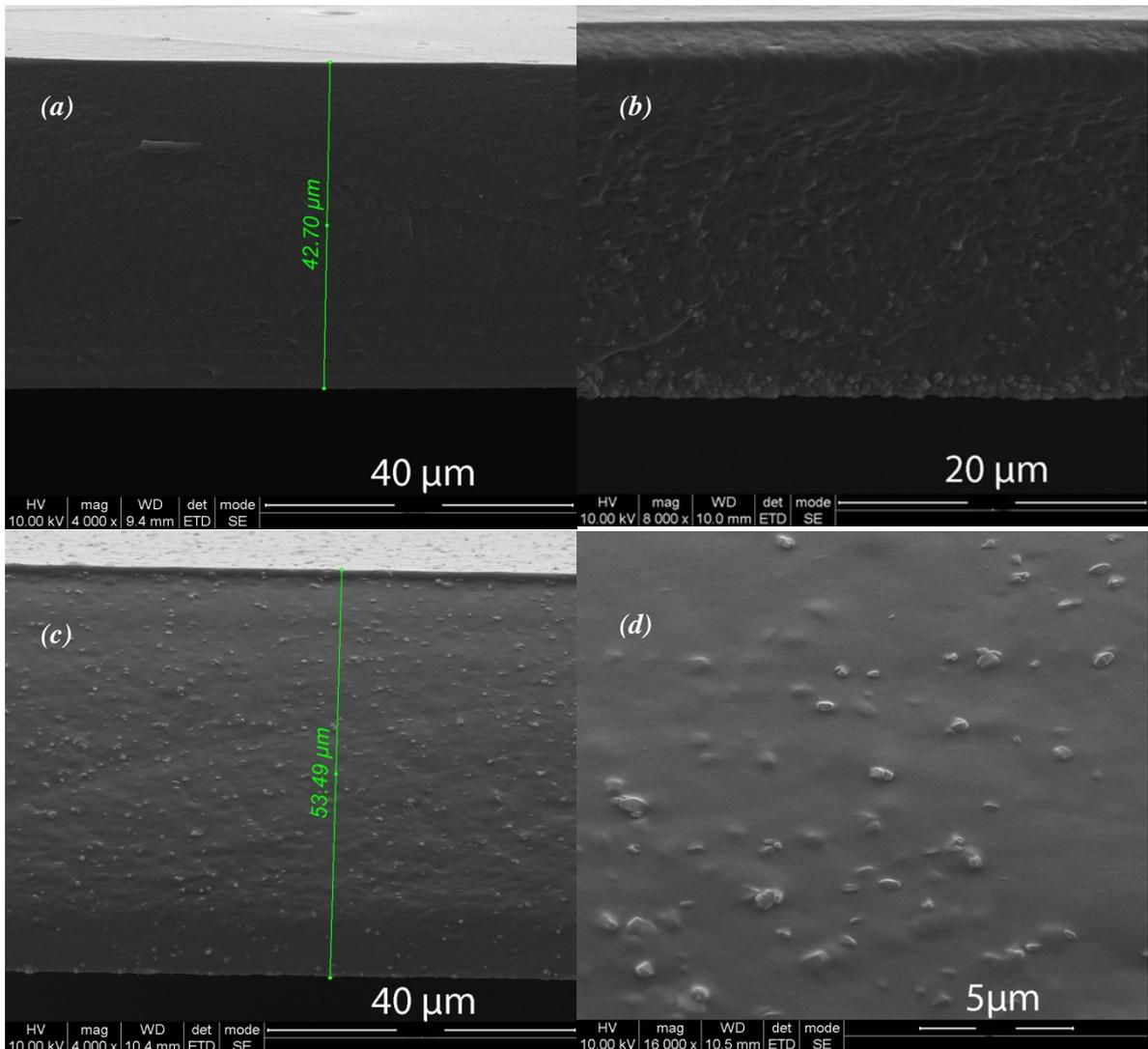


Figura 6. Fotografías tomadas con SEM de (a) sección transversal y espesor de una membrana de quitosano; (b) sección transversal y espesor de una membrana de quitosano/ETS-10 10%; (c) sección transversal y espesor de una membrana de quitosano/ETS-10 5%; (d) detalle de la sección transversal de una membrana de quitosano con carga de 5% de ETS-10.

La Figura 7 muestra el *Análisis Termogravimétrico* (TGA) de membranas de quitosano preparadas con diferentes porcentajes de ETS-10. Las membranas de quitosano/ETS-10 se degradan con la temperatura igual que el quitosano puro, en cuatro etapas [18]: una primera pérdida hasta 150 °C, atribuida al agua adherida, una segunda a 300 °C y una tercera a 475 °C, asociadas a la degradación del quitosano, que comienza rápido y luego se ralentiza, y una cuarta etapa hasta 600 °C, debida a la degradación total del polímero. Se observa que a pequeñas cantidades de ETS-10 añadidos, el transcurso es similar al de quitosano puro, con una ligera tendencia a desplazar la degradación a mayores temperaturas para mayores contenidos de titanosilicato microporoso (20 %). El efecto anterior puede indicar una interacción entre el quitosano y ETS-10 que retrasaría la degradación del polímero. Esto también se puede ver en la gráfica pequeña que recoge las derivadas obtenidas para cada una de las curvas de los diferentes porcentajes de ETS-10. Se puede apreciar cierto desplazamiento en los mínimos de las derivadas correspondientes a las dos últimas pérdidas relacionadas con la degradación del quitosano.

Por otro lado, la gráfica sirve para comprobar que la diferencia entre las variaciones de peso para cada curva con ETS-10 y la curva de quitosano sin ETS-10 se corresponde aproximadamente con la cantidad de ETS-10 puesta en cada membrana. Para la curva del 20 %, la diferencia de variación de peso es 17,8 %, para la de 10% la diferencia es de 11,6 % y para la de 5 % es de 5,4 %.

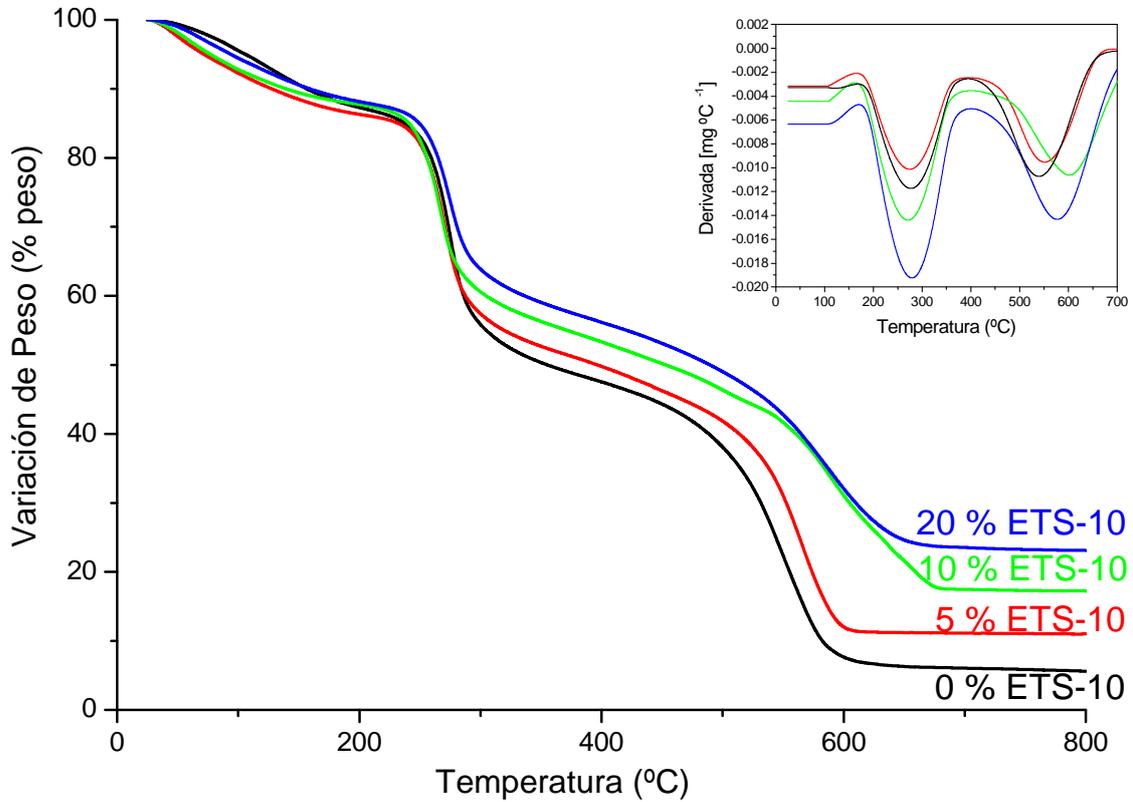


Figura 7. Termogramas de las membranas de quitosano/ETS-10 con distinto contenido de carga.

Los resultados obtenidos con *Difracción de Rayos X* (XRD) se pueden observar en la *Figura 8*. De arriba abajo, se muestran los diagramas de ETS-10 y a continuación los de las membranas mixtas de quitosano con ETS-10 5 % y 10 %. En la membrana de ETS-10 5 % son visibles los anchos picos característicos del quitosano, a $2\theta = 10$ y 20° [19] y los picos característicos del ETS-10. Las dos últimas curvas muestran los resultados en una membrana con 10 % de carga antes y después de su uso en la planta de pervaporación. El difractograma medido después del proceso corrobora lo anteriormente señalado para las fotografías tomadas con SEM y sugiere que para este porcentaje de ETS-10 pueda haber una reacción con el etanol de la mezcla, provocando un fallo en la membrana y la desaparición del titanosilicato.

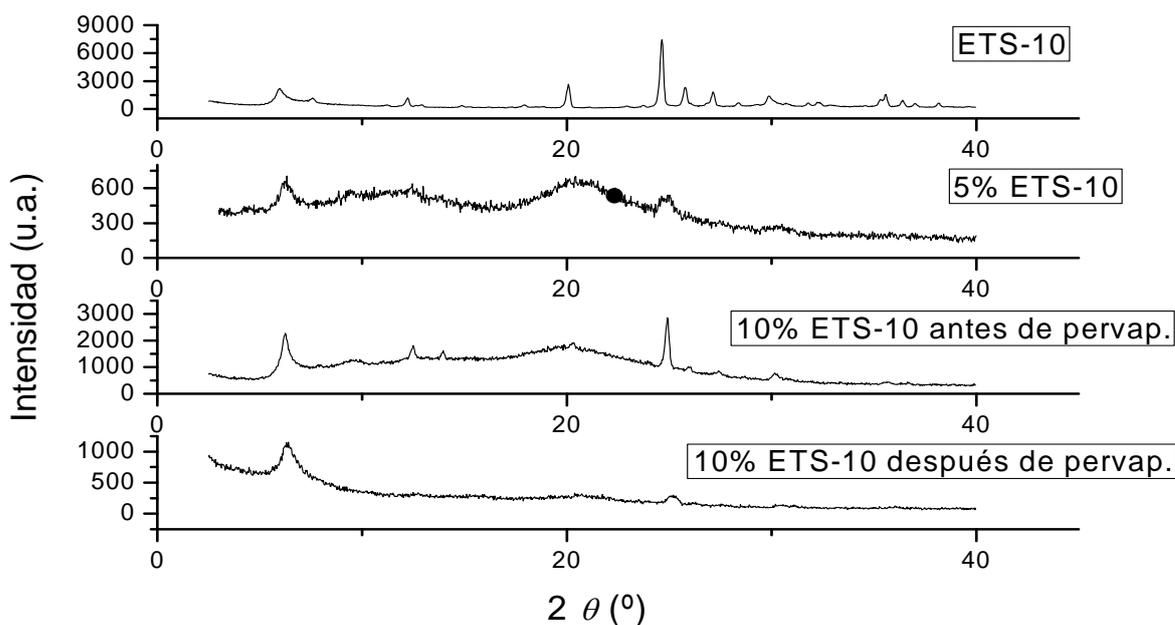


Figura 8. Diagramas de XRD para diferentes membranas de quitosano/ETS-10.

3.2. Estudio preliminar

Antes de realizar los experimentos de pervaporación de mezclas de agua y etanol, se realizaron una serie de pruebas de pervaporación de agua pura, que es el compuesto que permea preferentemente, con diferentes condiciones y membranas para comprobar que la planta funcionaba correctamente y con el fin obtener una serie de resultados preliminares que pudieran dar una orientación en cuanto a los valores del flujo de permeado resultante para unas determinadas condiciones. Asimismo, era importante tener una primera idea del comportamiento de las membranas de quitosano y quitosano/ETS-10 frente a la corriente de alimentación aún a sabiendas de que posteriormente la mezcla sería rica en etanol, y por tanto el comportamiento de la membrana experimentaría cambios. Dado el hecho de que era la primera vez que se ponía en funcionamiento la planta, también era interesante perfeccionar un método de actuación en cuanto a la recogida del permeado, cambios de válvulas o medidas de caudal, presión y temperatura con el fin de proceder siempre del mismo modo y obtener resultados reproducibles posteriormente. El Anexo V recoge gran parte de los resultados obtenidos durante este periodo de experimentos y pruebas. Como resumen, las principales conclusiones obtenidas fueron que las membranas de quitosano sin carga de ETS-10 se rompían si se utilizaba agua pura como alimentación. Sin embargo, pequeñas pruebas mostraron que se comportaban bien cuando se añadían altos porcentajes de etanol en la alimentación. Para las membranas con ETS-10, las que mejor se comportaban con agua pura eran aquellas con una carga de 10 % de titanosilicato, sin embargo, al introducir etanol en la alimentación su comportamiento pasaba a ser malo, mientras que las de un 5% de carga daban buenos resultados. En cuanto al flujo, se obtenían datos orientativos de alrededor de $0,60 \text{ kg/m}^2\cdot\text{h}$ de agua, lo cual permitía hacerse una idea de qué tiempos de recogida podían ser adecuados. Por último, de entre todos los post-tratamientos de membranas utilizados, el de estufa de vacío a $120 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 12 h era el que mejores resultados aportaba en cuanto a flujo y separación.

Además, como ya se ha mencionado, este estudio preliminar permitió obtener un protocolo para cómo realizar cada experimento y cuáles debían ser las condiciones fijas utilizadas. La puesta en marcha de la planta comienza con la introducción de la membrana en el módulo fijándola a la junta de silicona y cerrando éste herméticamente. A continuación se llena el tanque de alimentación con la mezcla líquida deseada y se pone en funcionamiento la bomba peristáltica para hacer que llegue líquido a la membrana. Después se esperan al menos diez minutos para que la membrana se humedezca totalmente, el caudal de alimentación se estabilice y el módulo se llene de líquido. Durante esos diez minutos se llena el Dewar de nitrógeno líquido y se introduce dentro la trampa. Una vez hecho todo esto, se conecta el vacío enchufando la bomba de manera que la membrana comience a pervaporar. Posteriormente, la recogida de permeado se realizará en periodos de una, dos o incluso tres horas en función del flujo que se tenga para la membrana. Para la recogida, se cambia con las válvulas de tres vías el sentido del flujo y del vacío, se saca la trampa de condensación y se espera a que se descongele el permeado. Posteriormente se pesa el mismo y se vierte en un vial para el análisis en el cromatógrafo. En cuanto a las condiciones fijas, en todos los experimentos siguientes se utilizó un caudal de alimentación de entre 6 y 6,5 g/min y una presión de vacío de 30 mbar.

3.3. Resultados de la pervaporación de mezclas de etanol y agua

3.3.1. Membranas de quitosano

Las membranas utilizadas para esta serie de experimentos son membranas de quitosano de un grosor de entre 90 y 100 μm . Las membranas fueron post-tratadas en estufa de vacío durante 12 h a 120 °C. La *Figura 9* muestra la evolución del flujo de permeación y del factor de separación en el permeado con el tiempo de trabajo de una membrana para un 85% de etanol en la alimentación y una temperatura ambiente de 21 °C.

En dicha figura se muestra el comportamiento de la membrana para las primeras horas de trabajo hasta alcanzar valores más o menos estables para ambas variables. Como se puede observar, el flujo alcanza valores estables en torno a **0,10 kg/m²·h** en estas condiciones y el factor de separación lo hace para un valor de **75**, que corresponde a unos porcentajes de **92 % en peso de agua y 8 % de etanol** en el permeado. Todos los datos que aparecen en las figuras de aquí en adelante corresponden a valores ya estabilizados.

Asimismo, las gráficas muestran cómo hasta que no pasan entre 15 y 20 horas de trabajo, la membrana de quitosano no muestra resultados estables tanto para el flujo como para la concentración de etanol y agua en el permeado. En el caso de estas concentraciones, la inestabilidad es muy marcada en las primeras 10 horas donde se llegan a obtener datos de permeado con más cantidad de etanol que agua, algo que supone lo contrario a lo esperado por una membrana hidrófila como la de quitosano, que debe permear agua preferentemente. Este efecto se conoce como tiempo de acondicionamiento de la membrana [20] y es especialmente visible para los valores del flujo, donde aparecen picos de flujo durante las primeras 20 horas de trabajo. Aunque más tarde se hablará del efecto del cambio de temperatura y concentración de la alimentación en los resultados, este período de inestabilidad o acondicionamiento también aparece en el momento en que las condiciones de trabajo cambian, de manera que los primeros datos obtenidos tras aumentar la temperatura o la cantidad de etanol en la mezcla de alimentación muestran un variabilidad importante, especialmente en el caso del factor de separación, si bien hay que señalar que este periodo de inestabilidad es mucho más pequeño, de entorno a 2 ó 3 horas, que el observado anteriormente en las primeras horas de trabajo de la

membrana en la planta. También es necesario mencionar que en la curva del factor de separación en la *Figura 9* cada punto ha sido calculado como la media de grupos de dos o tres puntos. Esto es debido a que se obtuvo bastante variabilidad en los datos y además el factor de separación sufre grandes variaciones en sus valores para pequeños cambios en las fracciones de etanol y agua, debido a que es calculado como un cociente de cocientes. Así pues, en la gráfica se muestra la desviación estándar para cada uno de esos puntos promedio.

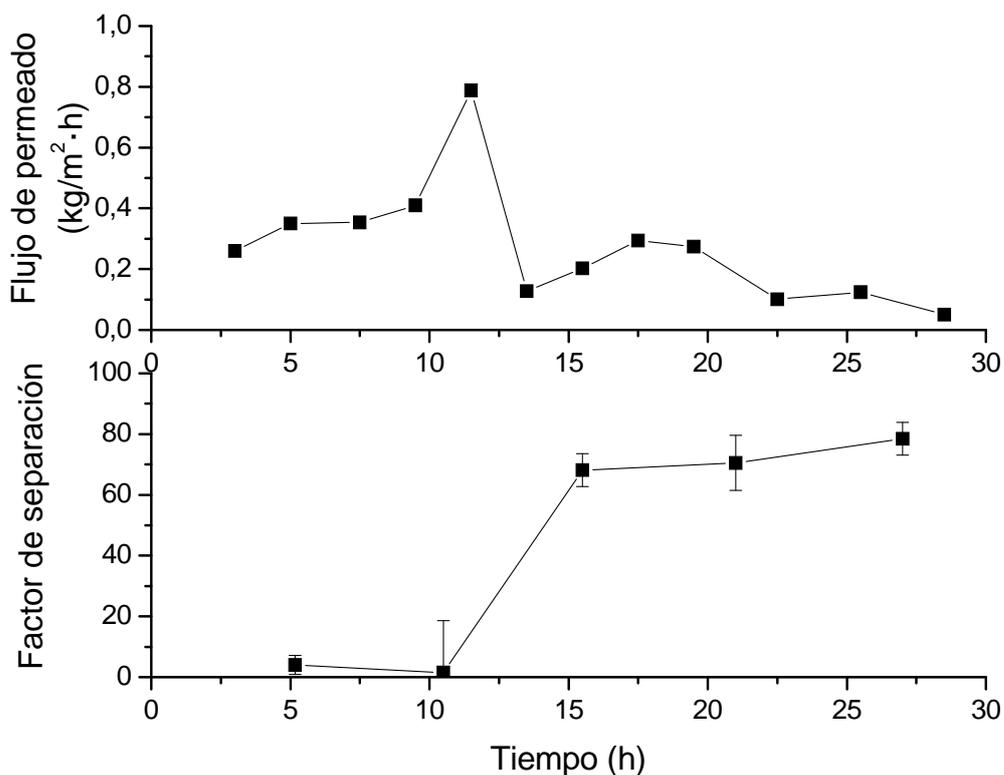


Figura 9. Flujo de permeación y factor de separación para una membrana de quitosano a 21 °C y una mezcla de alimentación con un 85 % de etanol.

Efecto de la concentración de la alimentación

Las diferentes concentraciones utilizadas en la alimentación son 85, 90 y 96 % en peso de etanol, la última de ellas en torno al azeótropo de la mezcla etanol-agua, ya que resulta de especial interés debido a que este trabajo pretende estudiar la posibilidad de que la pervaporación suponga una mejora de la destilación simple, que está limitada por el azeótropo del equilibrio etanol-agua para un 95.5 % en peso de etanol [21]. La *Figura 10* muestra cómo afecta este cambio de concentración en el flujo total de pervaporación, los flujos de etanol y agua y el factor de separación para una temperatura de trabajo de 50°C. Los puntos representados están calculados como promedios de todos los datos obtenidos para cuatro membranas diferentes en las mismas condiciones de 50°C y para cada concentración de alimentación. Por ejemplo, el primer punto presenta el promedio de 8 datos distintos para cuatro membranas diferentes. Las barras de error en la gráfica muestran la desviación estándar para cada punto y dan una medida de la reproducibilidad de los resultados que, en general, es buena aunque para algunos puntos y condiciones la variabilidad sea mayor. De aquí en adelante esto se repite para todas las gráficas y figuras. Todos los experimentos se han repetido para un mínimo

de tres membranas y por ello se utiliza la representación de la desviación estándar para dar una idea de la reproducibilidad.

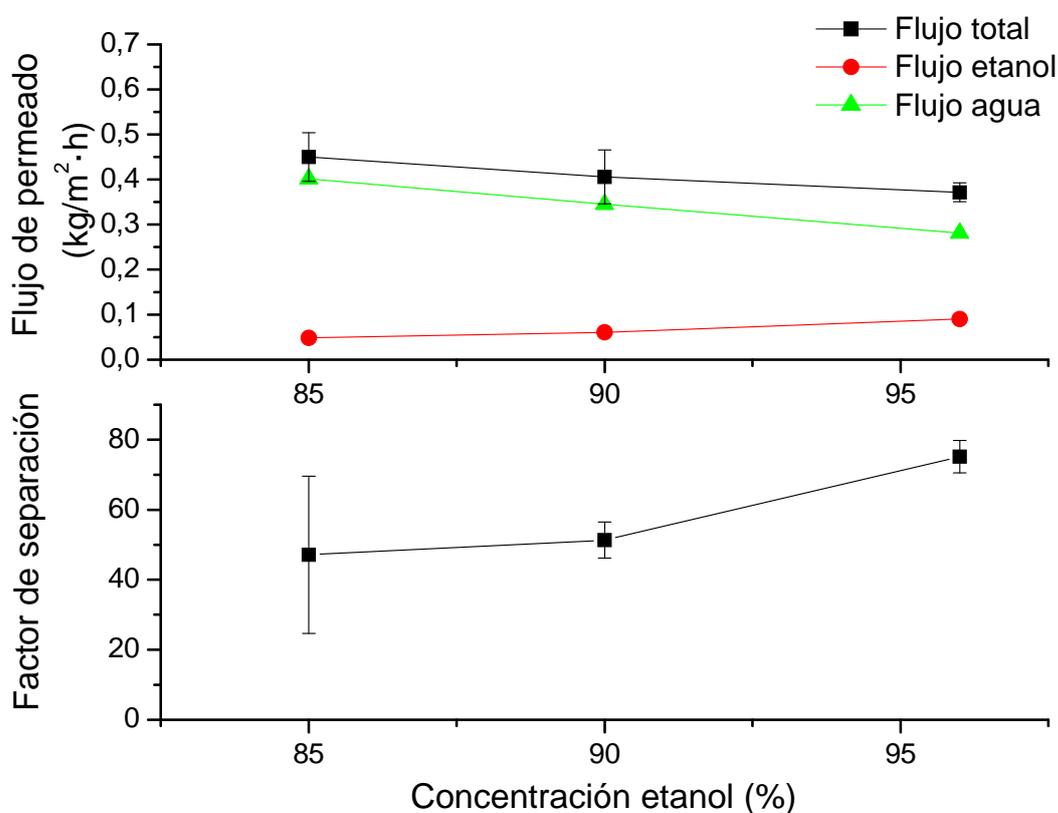


Figura 10. Flujos de permeación y factor de separación para diferentes porcentajes de etanol en la alimentación para una membrana de 5% de ETS-10.

Ambas gráficas están totalmente relacionadas entre sí, ya que los flujos individuales dependen de las fracciones en peso de ambos compuestos, con las que a su vez se calcula el factor de separación. Como se ve, el flujo total de pervaporación disminuye con el aumento de etanol en la alimentación al igual que lo hace el de agua, mientras que el flujo de etanol aumenta. La razón para este comportamiento es que al disminuir la cantidad de agua en la mezcla de alimentación su fuerza impulsora de transferencia de materia disminuye. Para el etanol sucede el caso contrario, su flujo aumenta al aumentar su concentración inicial debido a que su fuerza impulsora aumenta, pero sin embargo, al pervaporar preferentemente el agua, la caída en el flujo de ésta es más importante que el aumento en el de etanol, y por tanto el flujo total también disminuye. Al haber menos concentración inicial de agua, ésta se absorbe menos y esto permite que se adsorba más fácilmente etanol. Para el caso del factor de separación, se ve que aumenta con el aumento de concentración inicial. Sin embargo, si nos fijamos en los valores porcentuales de la concentración de agua en el permeado, vemos que ésta cae con el aumento de la concentración de etanol en la alimentación, como era de esperar dado que la cantidad de agua disponible para permear disminuye. Para 85 % de etanol se tiene un permeado con **89,3 % en peso de agua**, para un 90 % se obtiene un permeado con un **85,1 % de agua** y para un 96 % de etanol el permeado contiene un **75,6 % de agua**. La razón para que el factor de separación aumente está en que éste se define como un cociente de cocientes que tiene en cuenta en el denominador la concentración inicial en el líquido. Por eso, aunque la concentración de agua en

el permeado disminuye, eso no indica que la separación empeore, ya que también se está partiendo de una mezcla cada vez más concentrada en etanol.

Efecto de la temperatura

Para realizar un estudio del efecto de la temperatura, se trabajó con 21, 35, 50 y 60 °C. Ante los buenos resultados obtenidos a 50 °C, esta temperatura se utilizó para todos los experimentos de reproducibilidad ya que una vez analizados los efectos de la temperatura, la estabilización de cada membrana y la recogida de datos eran mucho más rápidas, debido al aumento de flujo que se mostrará a continuación. A 60 °C se recogieron menos datos, ya que se buscaba ampliar el rango de temperatura para realizar el análisis de Arrhenius. Todos estos datos corresponden a una concentración de 85 % de etanol en la alimentación.

La *Figura 11* muestra la variación del flujo total de permeación y del factor de separación en función de la temperatura de trabajo. La gráfica muestra la tendencia esperada para ambas variables. De acuerdo con la teoría de los volúmenes libres, un incremento de la temperatura puede implicar un aumento en la movilidad de las cadenas poliméricas, con lo que se generan más espacios libres en la matriz polimérica y esto facilita el paso y la difusión de los compuestos a través de la membrana [22]. Por lo tanto, el aumento de temperatura implica que tanto el agua como el etanol permean en mayor medida y por tanto el flujo aumenta considerablemente. Igualmente, el etanol ve aumentada su permeabilidad a través de la membrana, con lo que el factor de separación cae desde valores cercanos a 90 hasta valores de 10.

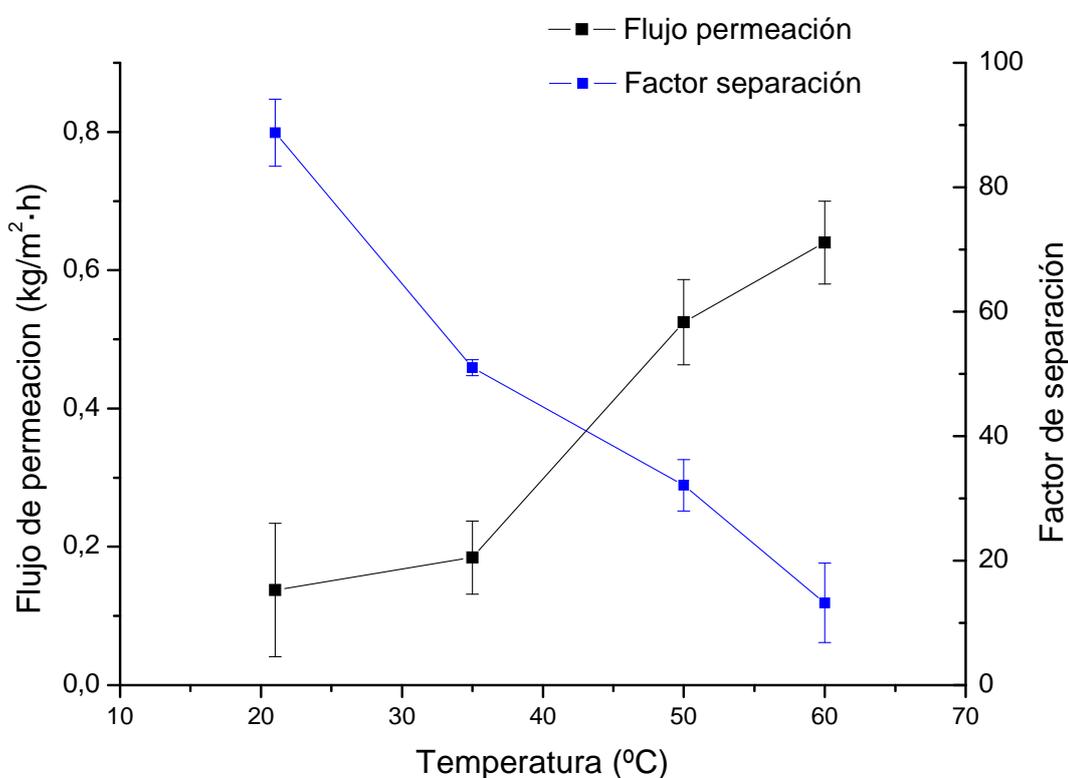


Figura 11. Efecto de la temperatura sobre el flujo y el factor de separación en una membrana de quitosano para una concentración de 85 % de etanol en la alimentación.

La relación de Arrhenius es muy utilizada en artículos y bibliografía relacionada con permeación de gases y pervaporación para analizar la dependencia del flujo en un proceso en función de la temperatura. En pervaporación y permeación, en general, tiene la siguiente expresión:

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

Donde J (kg/m²·h) corresponde al flujo de permeación, A (kg/m²·h) es el factor pre-exponencial, E_a (kJ/mol) es la energía de activación y R es la constante universal de los gases ideales de valor 8,314 (kJ/mol·K) [22]. Por lo tanto una representación del logaritmo del flujo, bien sea total, de agua o de etanol, frente al inverso de la temperatura en grados Kelvin, genera una recta cuya pendiente corresponde a E_a/R y así se puede calcular una energía de activación aparente del agua, del etanol y total. Se denomina aparente porque incluye tanto los procesos de adsorción como difusión en el polímero. La *Tabla 1* muestra los valores obtenidos después de este análisis.

Tabla 1. Energías de activación para una membrana de quitosano.

	E_a total	E_a agua	E_a etanol
Membrana quitosano	35,1 kJ/mol	29,6 kJ/mol	66,7 kJ/mol

Estos datos dan información sobre la mayor o menor facilidad de cada compuesto para la permeación. Por tanto, el hecho de que la energía de activación del agua sea notablemente menor de la del etanol indica que la permeación de las moléculas de agua consume menos energía. Asimismo, se puede observar que el valor del agua es cercano al valor para el flujo total debido a que el consumo de energía en la pervaporación recae principalmente en la permeación de las moléculas de agua para estas membranas.

3.3.2. Membranas mixtas de quitosano/ETS-10

Las membranas utilizadas para esta serie de experimentos son membranas de un 1% en peso de quitosano con una carga de 5% de ETS-10 y de un grosor de entre 40 y 65 μm post-tratadas en estufa de vacío a 120°C y durante 12 horas. La *Figura 12* muestra la evolución del flujo de permeación y del factor de separación en el permeado con el tiempo de trabajo de la membrana para un 85% de etanol en la alimentación y una temperatura ambiente de 21 °C. Ambas gráficas nos llevan de nuevo a hablar del periodo de acondicionamiento de la membrana ya nombrado anteriormente. En este caso, la inestabilidad inicial es menos marcada y sólo se puede ver en los datos del factor de separación, que si que muestran bastante variabilidad inicial como se puede ver en las barras de error para cada punto. Hasta pasadas unas 16 h de trabajo la separación no se estabiliza, llegando entonces a valores de entre 13 y 14, lo que corresponde a unos porcentajes en peso de **70% de agua** y **30% de etanol**. Para el caso del flujo de permeación, la estabilidad aparece prácticamente desde el principio para este tipo de membranas, obteniendo valores de entre **0,38 y 0,46 kg/m²·h**. De nuevo, también hay que mencionar, que los cambios en las condiciones de temperatura y concentración de la alimentación provocan un pequeño periodo de inestabilidad hasta alcanzar valores estables. En cualquier caso, todos los datos presentados de aquí en adelante corresponden a membranas ya estabilizadas.

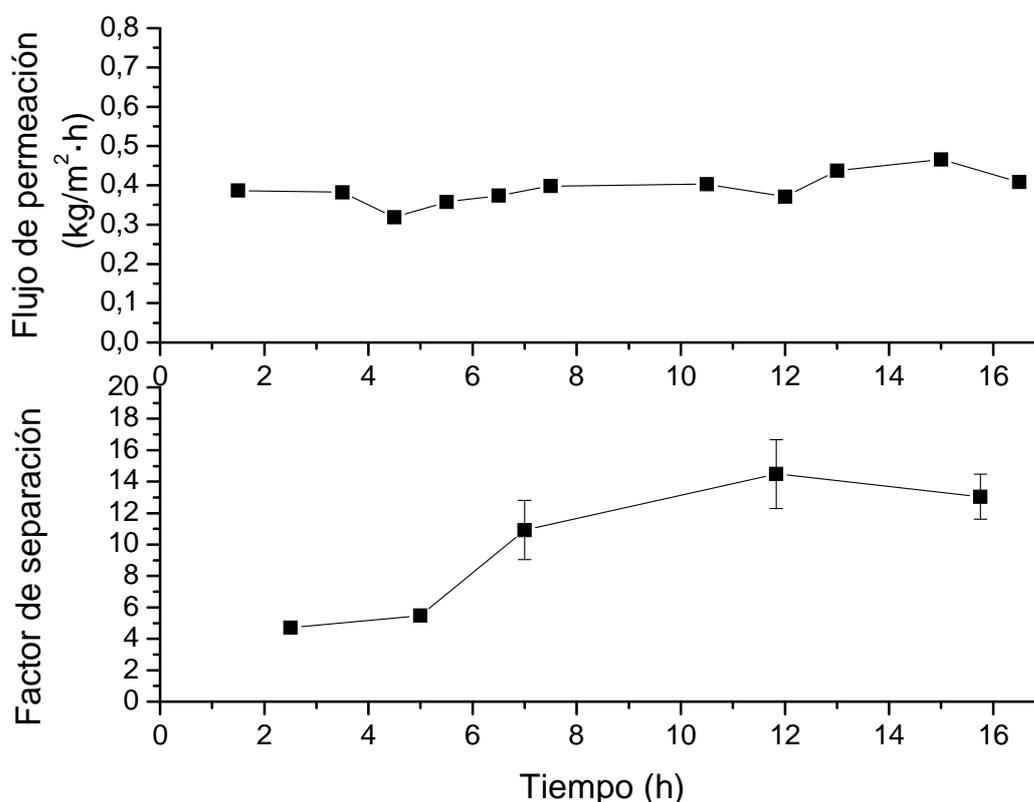


Figura 12. Flujo de permeación y factor de separación para una mezcla de alimentación con un 85% de etanol a 21°C en una membrana mixta con un 5% de ETS-10.

Efecto de la concentración de la alimentación

Como en el caso de las membranas de quitosano, las concentraciones de la alimentación líquida utilizadas han sido 85, 90 y 96 % en peso de etanol, la última de ellas en torno al azeótropo de la mezcla. La *Figura 13* muestra la influencia del cambio en esta concentración tanto para el flujo total de pervaporación, los flujos de etanol y agua y el factor de separación. Los puntos representados están calculados como promedios de todos los datos obtenidos para diferentes membranas. Para todas ellas, las condiciones de experimentación son las mismas, a 50 °C, caudal de alimentación (6,5 g/min) y presión de vacío (30 mbar).

Las gráficas muestran tendencias similares al caso de las membranas sin ETS-10 y están de acuerdo a lo esperado. El flujo de agua disminuye conforme disminuye la cantidad de agua en la alimentación y de la misma manera el flujo de etanol aumenta al hacerlo en la mezcla líquida. En estas membranas mixtas el proceso en los poros es diferente y al disminuir el agua, ésta puede ocupar menos los poros y dejar pasar más etanol. A pesar de ello, el flujo total disminuye al aumentar el porcentaje de etanol en la mezcla líquida de alimentación, ya que el crecimiento del flujo de etanol no es suficiente para compensar la caída en el flujo de agua. Aun así, la variación entre los puntos de 90 y 96 % de etanol es prácticamente nula, lo que indica que este tipo de membranas son menos selectivas a la permeación de agua y el etanol pasa más fácilmente, como veremos de aquí en adelante. Si nos fijamos en el factor de separación, éste crece con el aumento de etanol. De nuevo, el hecho de que aumente este factor no implica que los porcentajes de agua en el permeado sean mayores sino que como ya se ha explicado anteriormente, teniendo en cuenta los porcentajes de alimentación, la fórmula de este factor

genera valores más altos. Para ilustrar esto, en el caso de 85 % de etanol en la alimentación se tiene un permeado con un **80,6 % en peso de agua**, para 90 % de etanol un **79,6 % de agua** y para un 96 % de etanol un **76,8 % en peso de agua**.

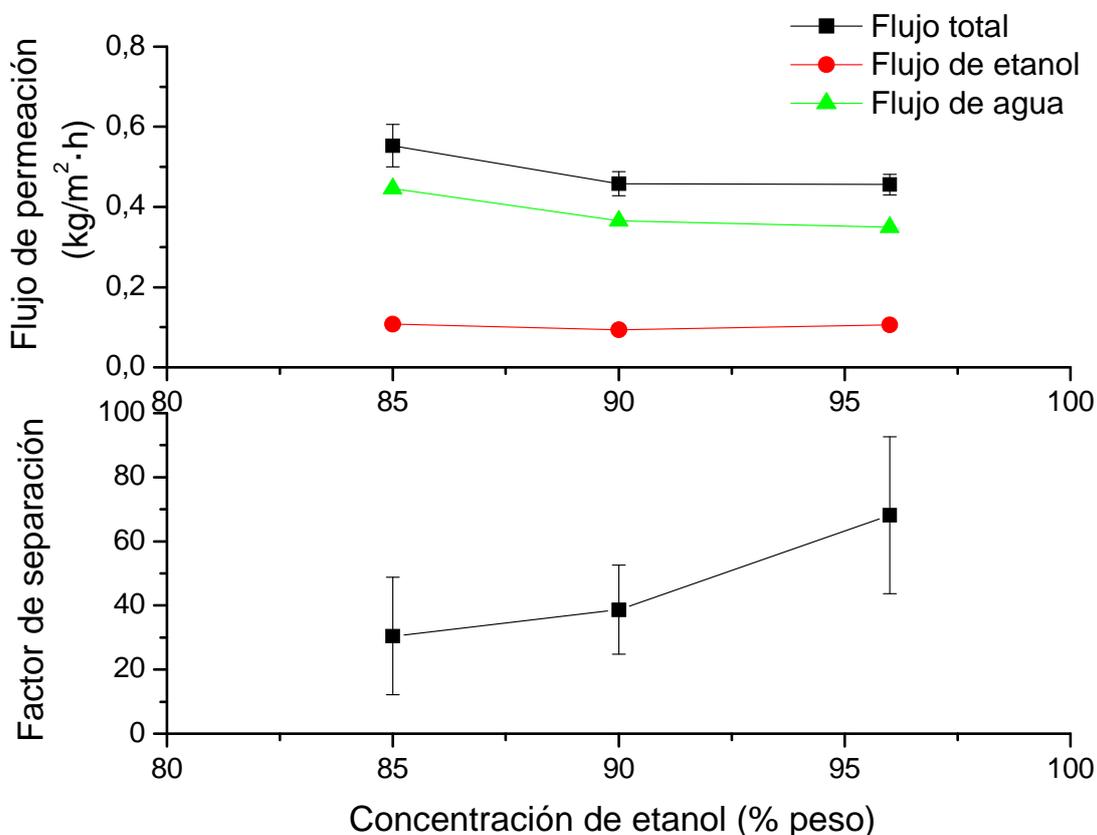


Figura 13. Flujos de permeación y factor de separación para diferentes porcentajes de etanol en la alimentación para una membrana mixta de quitosano/5 % ETS-10.

Efecto de la temperatura

De nuevo las condiciones de experimentación para este tipo de membranas son las utilizadas anteriormente. Para el caso de las temperaturas, son 21, 35, 50 y 60 °C. Posteriormente, todos los experimentos de reproducibilidad se realizaron a 50 °C debido a los buenos resultados obtenidos a esta temperatura y a que se agiliza mucho todo el proceso. Para el análisis de la temperatura todos los datos corresponden a una concentración de 85 % de etanol en la alimentación. La *Figura 14* recoge los resultados obtenidos para los cambios de temperatura.

Se muestra que al aumentar la temperatura el factor de separación aumenta, lo cual es un efecto completamente opuesto a lo que mostraba con las membranas de quitosano. Sin embargo, en el artículo de Lin *et al.* [15] los resultados muestran que las membranas de ETS-10 muestran un incremento del factor de separación al aumentar la temperatura, con lo que es claro que la adición del ETS-10 sobre la membrana de quitosano es el responsable de este efecto. Una primera posible explicación puede ser debido al efecto de *crosslinking* de la carga inorgánica, que hace que al aumentar la temperatura las cadenas de polímero se empaqueten más lentamente que en el caso del polímero puro, siendo el volumen libre todavía lo suficientemente grande como para que pase el agua, restringiendo las moléculas de etanol, por lo tanto el aumento de la temperatura afecta en mayor medida al transporte de agua que al de alcohol [8].

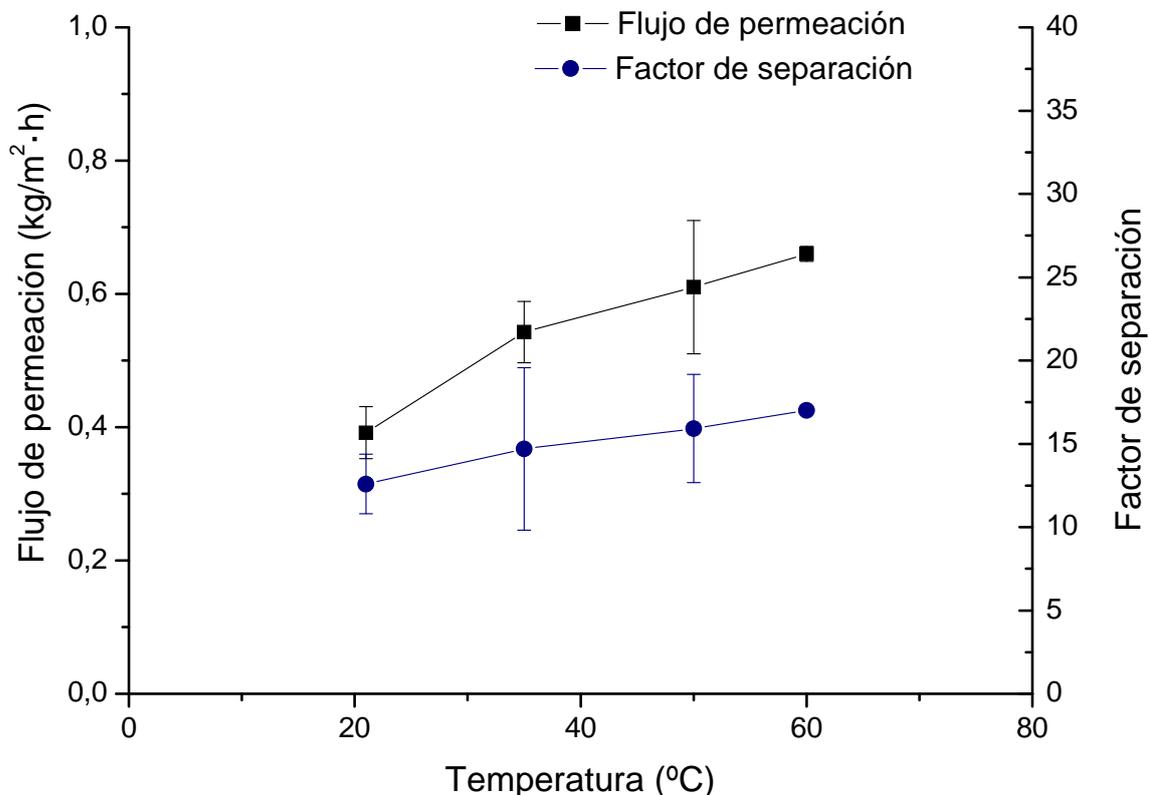


Figura 14. Efecto de la temperatura sobre el flujo y el factor de separación de una membrana mixta de quitosano/5 % ETS-10 para un 85% de etanol en la alimentación.

Al igual que se hizo con el análisis de las membranas de quitosano, también se han obtenido valores para las energías de activación aparentes según la ecuación de Arrhenius ya antes mostrada. En este caso los valores obtenidos son los mostrados en la *Tabla 2*.

Tabla 2. Energías de activación para una membrana de quitosano/5 % ETS-10.

	E_a total	E_a agua	E_a etanol
Membrana quitosano/5%ETS-10	10,6 kJ/mol	12,3 kJ/mol	6,8 kJ/mol

El hecho de que la energía de activación para el etanol a través de esta membrana de quitosano/ETS-10 resulte inferior al del agua, en contraposición con lo observado en términos de flujo y factor de separación aporta de nuevo una prueba clara de que el ETS-10 influye notablemente en el comportamiento de la membrana mixta alterando el proceso de pervaporación. Para encontrar la posible explicación a todos estos resultados obtenidos en el estudio de influencia de la temperatura se debe recurrir al modelo de solución-difusión donde la adsorción se produce en la boca del poro y a continuación se produce la difusión. Teniendo en cuenta que hay interacción entre las moléculas y el material queda claro que el cambio de tendencia observado se tiene que deber a un cambio en la hidrofiliidad. Como además tanto la adsorción como la difusión se ven afectadas por la temperatura, el proceso de pervaporación ocurre de manera distinta al cambiar el material de la membrana. Como conclusión, mientras

que en las membranas de quitosano al aumentar la temperatura la adsorción de agua disminuye más que la de etanol, en las membranas mixtas con ETS-10 no ocurre lo mismo seguramente debido a que la hidrofiliidad del ETS-10 es menor y se adsorben el agua y el etanol de forma distinta. En este caso, sería de interés realizar un estudio sobre la hidrofiliidad del titanosilicato ETS-10.

3.3.3. Comparativa de resultados con ambos tipos de membranas

Tan importante como analizar y evaluar individualmente el rendimiento de cada tipo de membrana es realizar una comparativa que permita obtener conclusiones acerca de las ventajas y desventajas que presenta la adición de ETS-10 en las membranas de quitosano. En principio, como ya se ha mencionado anteriormente, las membranas mixtas buscan aunar las mejores propiedades que aportan los materiales poliméricos y los materiales inorgánicos, por lo que las membranas de quitosano/ETS-10 deberían mostrar resultados intermedios entre los del quitosano y los del ETS-10. Para poder analizar si esto es así, se ha realizado la gráfica que muestra la *Figura 15* en la que se muestran los datos del flujo de agua frente al factor de separación para las membranas de quitosano, quitosano/ETS-10 y ETS-10 preparada en el CREG anteriormente [15]. Los datos de este PFC corresponden a las dos primeras y son los obtenidos a diferentes concentraciones de etanol en la alimentación a 50 °C, como se indica en la gráfica. Viendo la gráfica, sí se puede observar la tendencia antes mencionada, aunque no se obtiene una buena linealidad en los datos, especialmente para la membrana mixta. En los extremos, se ve como la membrana de quitosano presenta buenos factores de separación mientras que las membranas de ETS-10 alcanzan flujos un poco mayores de agua con peor separación. La línea de color azul representa los resultados para la membrana mixta de quitosano/ETS-10 y muestra flujos más altos que las de quitosano y mejores factores de separación que las de ETS-10, obteniéndose resultados intermedios entre ambas. Además, las líneas de quitosano y quitosano/ETS-10 se cruzan para valores de flujo de agua cercanos a 0,37 kg/m²·h, lo que indicaría que para flujos menores de ese valor incluso la membrana con carga de ETS-10 obtendría mejores separaciones, aunque la escasa linealidad hace que esta afirmación no sea excesivamente fiable. La gráfica también muestra datos bibliográficos de la relación entre el factor de separación y el flujo para diferentes tipos de membranas con el fin de tener una mayor perspectiva sobre los datos obtenidos en este PFC. Por ejemplo, se muestran datos de otras membranas de quitosano (con glutaraldehído para hacer crosslinking) que en general dan mejor separación pero flujos más bajos. Hay que tener en cuenta que la comparación de todos estos datos es difícil debido a que las condiciones para cada membrana pueden ser cambiantes, ya que desde las temperaturas hasta los grosores de membrana influyen en los datos mostrados. Por ejemplo, los datos mostrados de la membrana de ETS-10 obtenidos del artículo de Lin *et al.* [15] se corresponden con diferentes temperaturas de 70, 100 y 140 °C respectivamente.

En cualquier caso, una observación detallada de todas la figuras y datos presentados a lo largo de este PFC muestra que, en general, la adición de ETS-10 en una membrana de quitosano resulta en un aumento en el flujo total de pervaporación, ligado a un aumento en el flujo de agua pero también a un aumento en el flujo de etanol, y en una bajada en el factor de separación de la membrana, especialmente para concentraciones de etanol altas en la alimentación.

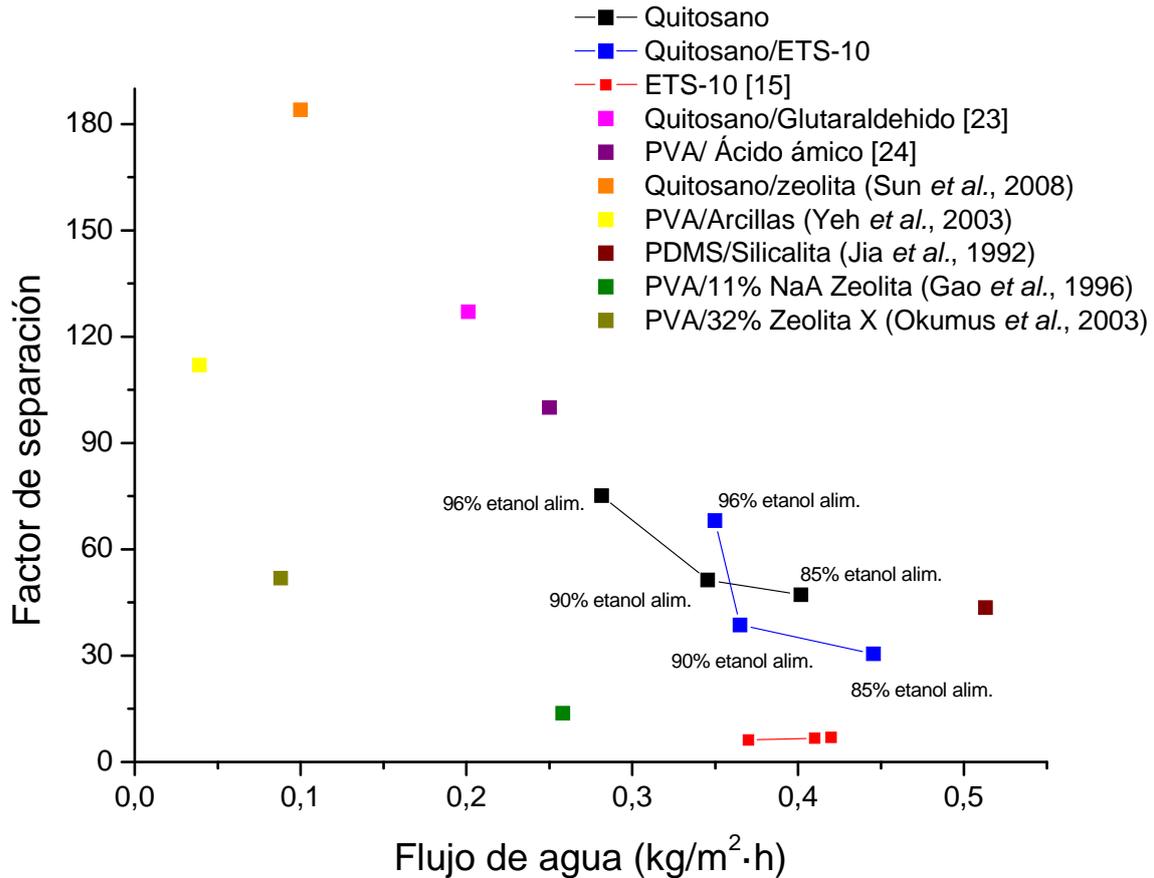


Figura 15. Representación del flujo de agua frente al factor de separación para las membranas de quitosano; quitosano/ETS-10 y ETS-10.

En cuanto al efecto de la temperatura, para ambos tipos de membranas el incremento de temperatura supone un aumento del flujo como era esperado. Sin embargo, el factor de separación presenta comportamientos diferentes, lo que sugiere que el ETS-10 tiene una gran influencia sobre el quitosano en cuanto a su comportamiento a diferentes temperaturas.

Análisis y comparación del equilibrio líquido-vapor

Uno de los objetivos principales es estudiar si la pervaporación con ambos tipos de membranas supone una mejora de los procesos de separación convencionales. Estos se basan en el equilibrio líquido-vapor de la mezcla etanol/agua. Es de gran interés comprobar si los datos obtenidos tras los experimentos suponen una superación o mejora de este equilibrio. Para ello, se representa en la siguiente *Figura 16* la curva de equilibrio líquido-vapor (x, y) para las fracciones en peso de agua (que es compuesto que permea preferentemente) y las curvas que representan los resultados obtenidos en la pervaporación. En el caso de la pervaporación, se consideran los datos de x aquellos correspondientes a la concentración de agua en la alimentación, y los datos de y a aquellos correspondientes a la fracción de agua en el permeado. Como se puede ver, los resultados suponen un cambio radical y la desaparición del azeótropo tanto para la membrana polimérica de quitosano como para la membrana mixta. La superación del equilibrio clásico supone que este proceso puede complementar de manera rentable a la destilación convencional en la separación de por ejemplo, mezclas azeotrópicas.

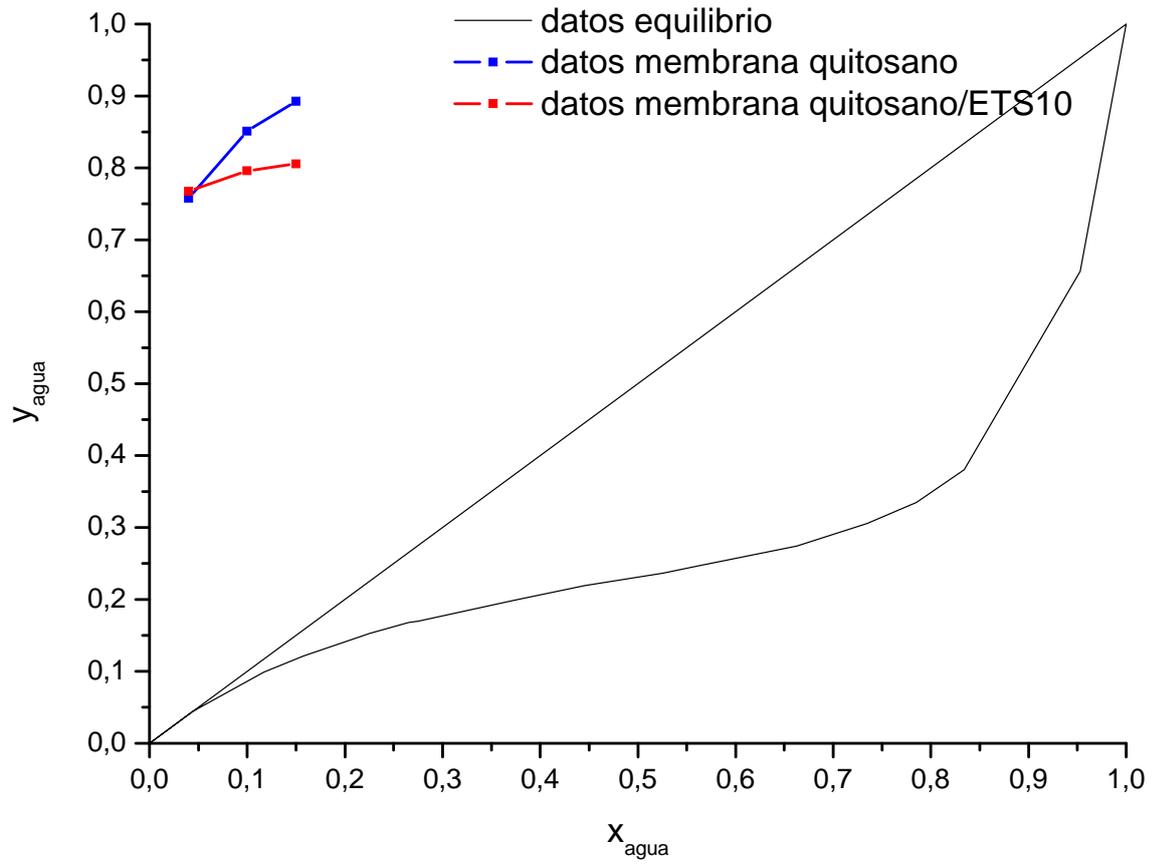


Figura 16. Comparación entre los datos (fracciones en peso de agua) del equilibrio líquido-vapor y los datos de pervaporación para membranas de quitosano y mixtas quitosano/5 % ETS-10.

4. CONCLUSIONES

En general, los objetivos principales de este proyecto han sido cumplidos. Desde el montaje y la puesta en marcha de la planta, los estudios de síntesis y caracterización de los tipos de membranas utilizadas, la obtención del método de análisis cromatográfico hasta la obtención de resultados significativos para la separación de mezclas alcohol/agua.

La conclusión general que se puede obtener de este trabajo es que tanto las membranas de quitosano como las membranas mixtas de quitosano/ETS-10 tienen un buen comportamiento en pervaporación. Si bien estudios previos basados en membranas de quitosano mostraban ya el potencial de este tipo de membranas en este campo, este trabajo confirma esto y además presenta resultados interesantes para el uso de membranas mixtas de quitosano y ETS-10 en pervaporación, algo mucho más novedoso y que puede abrir un nuevo camino de investigación en esta línea. Por supuesto, hay otras conclusiones más específicas desde el punto de vista técnico:

- Los materiales quitosano y titanosilicato microporoso ETS-10 presentan una buena interacción en la membrana mixta tal y como se observa por microscopía electrónica y corrobora el análisis termogravimétrico. Además, en el material mixto se preserva la estructura del material inorgánico tal y como indica el XRD.
- Un porcentaje en peso de titanosilicato del 5% se dispersa de forma homogénea en el quitosano pero porcentajes mayores (10% en peso) generan una aglomeración y depósito de estos cristales.
- La adición del titanosilicato genera un aumento en el flujo de pervaporación, lo cual ya es un avance, aun a costa de perder algo de eficacia en la separación.
- El aumento de concentración de etanol en la mezcla de alimentación supone, como tendencia general para ambos tipos de membranas, una caída del flujo, ya que el hecho de disminuir la cantidad de agua (compuesto preferente) inicial hace que permee en menor medida y el flujo baje. En cuanto a la separación, como ya se explicó, ésta mejora aunque la fracción de agua en el permeado disminuya.
- Un aumento en la temperatura de trabajo, provoca un crecimiento considerable en el nivel de flujo ya que se impulsa la cantidad de etanol que pasa a través de la membrana. Por esto mismo, para las membranas de quitosano el factor de separación baja de forma importante. En el caso de las membranas mixtas, el efecto sobre la separación es justamente el contrario lo que supone un indicador más de la fuerte influencia que tiene la adición del ETS-10 en la membrana mixta.
- En comparación con la mayoría de los resultados de bibliografía, las membranas aquí preparadas de quitosano muestran mayores flujos y menores factores de separación, dos parámetros entre los que hay que alcanzar un compromiso. Por otro lado, las membranas mixtas de este PFC presentan unos valores de flujo-selectividad aceptables en referencia a la bibliografía.
- La pervaporación supone una superación del equilibrio líquido-vapor de la mezcla agua/etanol en el que están basados procesos de separación clásicos como pueden ser los distintos tipos de destilación. Con ello, se completa un objetivo de este proyecto que

era el de mostrar que la pervaporación puede suponer una mejora de las técnicas de separación tradicionales.

Finalmente, los resultados de este proyecto presentan un buen punto de inicio para la continuación de la investigación de este tipo de membranas mixtas en pervaporación. No hay que olvidar que estos resultados son sólo los primeros obtenidos con esta planta y todavía hay una gran cantidad de estudios que se pueden realizar. La mejora en el post-tratamiento de las membranas, un mayor número de pruebas para encontrar porcentajes de carga de ETS-10 con mejores resultados, un estudio más exhaustivo de parámetros como pueden ser el caudal de alimentación líquida o el espesor de las membranas son sólo algunos de los caminos abiertos a partir de este trabajo. Sin embargo, la línea de investigación más importante que se abre ahora es la de la realización de un reactor-membrana catalizado. De esta manera se estudiarían las mejores condiciones y membranas para la reacción de esterificación de un ácido orgánico en presencia de Amberlyst 15, una resina de intercambio iónico. La eliminación del agua por pervaporación favorecería la velocidad y la conversión de la reacción. Esto supondría un avance significativo con potencial en aplicaciones futuras a mayor escala.

5. BIBLIOGRAFÍA

- [1] P. D. Chapman, T. Oliveira, Andrew G. Livingston, K. Li. *Membranes for de dehydration of solvents by pervaporation*. Journal of Membrane Science 318 (2008) 5-37.
- [2] A. Jonquière, R. Clément, P. Lochon, J. Néel, Marlène Dresch, B. Chrétien. *Industrial State-of-the-art of pervaporation and vapour permeation in the western countries*. Journal of Membrane Science 206 (2002) 87-117.
- [3] F. Lipnizki, *Membrane process opportunities and challenges in the bioethanol industry*. Desalination 250 (2010), 1067-1069.
- [4] X. Feng, R.Y.M. Huang. *Liquid Separation by Membrane Pervaporation: A Review*. Industrial and Engineering Chemistry Research 26 (1997) 1048-1066.
- [5] C.K.S. Pillai, Willi Paul, C.P. Sharma. *Chitin and chitosan polymers: Chemistry, solubility and fiber formation*. Progress in Polymer Science 34 (2009) 641-678.
- [6] B. Krajewska, *Membrane-based processes performed with use of chitin/chitosan materials*. Separation and Purification Technology 41 (2005), 305-312.
- [7] C. Clasen, T. Wilhelms, W.-M Kulicke. *Formation and Characterization of Chitosan Membranes*. Biomacromolecules 7 (11) (2006) 3210-3222.
- [8] R. Y. M. Huang, R. Pal, G. Y. Moon. *Crosslinked chitosan composite membrane for the pervaporation dehydration of alcohol mixtures and enhancement of structural stability of chitosan/polysulfone composite membranes*. Journal of Membrane Science 160 (1999) 17-30.
- [9] J. Ge, Y. Cui, Y. Yan, W. Jiang. *The effect of structure on pervaporation of chitosan membrane*. Journal of Membrane Science 165 (2000) 75.
- [10] S. K. Choudhari, M. Y. Kariduraganavar. *Development of novel composite membranes using quaternized chitosan and Na⁺-MMT clay for the pervaporation dehydration of isopropanol*. Journal of Colloid and Interface Science 338 (2009) 111-120.
- [11] D. Yang, J. Li, Z. Jiang, L. Lu, X. Chen. *Chitosan/TiO₂ nanocomposite pervaporation membranes for ethanol dehydration*. Chemical Engineering Science 64 (2009) 3130-3137.
- [12] J. Ma, M. Zhang, L. Lu, X. Yin, J. Chen, Z. Jiang. *Intensifying esterification reaction between lactic acid and ethanol by pervaporation dehydration using chitosan-TEOS hybrid membranes*. Chemical Engineering Journal 155 (2009) 800-809.
- [13] A.A. Kittur, S.S. Kulkarni, L.I. Aralaguppi, M.Y. Kariduraganavar. *Preparation and characterization of novel pervaporation membranes for the separation of water-isopropanol mixtures using chitosan and NaY zeolite*. Journal of Membrane Science 247 (2005) 75-86.
- [14] M.W. Anderson, O. Terasaki, T. Ohsuna, A. Philippou, S.P. Mackay, A. Ferreira, J. Rocha, S. Lidin. *Structure of the microporous titanosilicate ETS-10*. Nature 367 (January 1994) 347-351.

- [15] Z. Lin, J. Rocha, A. Navajas, C. Téllez, J. Coronas, J. Santamaría. *Synthesis and characterisation of titanosilicate ETS-10 membranes*. Microporous and Mesoporous Materials 67 (2004) 79–86.
- [16] C. Casado, Z. Amghouz, J. R. García, K. Boulahya, J. M. González-Calbet, C. Téllez, J. Coronas. *Synthesis and characterization of microporous titanosilicate ETS-10 obtained with different Ti sources*. Materials Research Bulletin 44 (2009) 1225-1231.
- [17] Skoog, Holler, Nieman. *Principios de Análisis Instrumental*, 2001, 5ª edición. Ed. McGraw-Hill.
- [18] M.N. Khalid, F. Agnely, N. Yagoubi, J.L. Grossiord, G. Couarraze, Water state characterization, swelling behavior, thermal and mechanical properties of chitosan based Networks, European Journal of Pharmaceutical Sciences 15 (2002) 425.
- [19] L. Balau, G. Lisa, M.I. Popa, V. Tura, V. Melnig. *Physico-chemical properties of Chitosan films*. Central European Journal of Chemistry 2(4) (2004) 638-647.
- [20] C.Casado, Tesis Doctoral. *Comportamiento de Membranas Cerámicas de Pervaporación en la Deshidratación de Disolventes Orgánicos Industriales*, 2005. Universidad de Cantabria.
- [21] R. E. Treybal, *Operaciones de transferencia de masa*, 1990, 2ª Edición. Ed. McGraw-Hill.
- [22] J.J. Shieh y Robert Y.M. Huang. *Pervaporation with chitosan membranes II. Blend membranes of chitosan and polyacrylic acid and comparison of homogeneous and composite membrane based on polyelectrolyte complexes of chitosan and polyacrylic acid for the separation of ethanol-water mixtures*. Journal of Membrane Science 127 (1997) 185-202.
- [23] W. Zhang, G.W. Li, Y.J. Fang, X.P.Wang. *Maleic anhydride surface-modification of crosslinked chitosan membrane and its pervaporation performance*. Journal Membrane of Science 295 (2007) 130.
- [24] R.Y.M. Huang. *Pervaporation Membrane Separation Processes*. Membrane Science and Technology Series 1, Elsevier, Amsterdam, 1991.
- [25] H. Sun, L. Lu, X. Chen, Z. Jiang. *Surface-modified zeolite-filled chitosan membranes for pervaporation dehydration of ethanol*. Applied Surface Science 254 (2008) 5367-5347.
- [26] J.-M. Yeh, M.-Y. Yu, S.-J. Liou. *Dehydration of water–alcohol mixtures by vapor permeation through PVA/clay nanocomposite membrane*. Journal of Applied Polymer Science 89 (2003) 3632.
- [27] M.-D. Jia, K.-V. Peinemann, R.-D. Behling. *Preparation and characterization of thin-film zeolite-PDMS composite membranes*. Journal Membrane of Science 73 (1992) 119.
- [28] Z. Gao, Y. Yue, W. Li. *Application of zeolite-filled pervaporation membrane*. Zeolites 16 (1996) 70.

- [29] E. Okumus, T. Gürkan, L. Yilmaz. *Effect of fabrication and process parameters on the morphology and performance of a PAN-based zeolite-filled pervaporation membrane*. Journal Membrane of Science 223 (2003) 23.
- [30] R. H. Perry, Don W. Green. *Perry's Chemical Engineers' Handbook*, 1999. Ed. McGraw-Hill.