

Síntesis y caracterización de membranas híbridas a partir de quitosán, polivinil alcohol y sílice para su aplicación en deshidratación de gases

Synthesis and characterization of hybrid membranes composed of chitosan, polyvinyl alcohol and silica for its application in dehydration of gases

Martha Isabel Gutiérrez-Gutiérrez
Ing. química,
Universidad Industrial de Santander
Bucaramanga, Colombia.
marisabelgutierrez13@gmail.com

Carlos-Jesús Muvdi-Nova
Ph. D. de Procesos,
Universidad Industrial de Santander
Bucaramanga, Colombia.
cjmuvdi@uis.edu.co

Diego Francisco Morales-Mendivelso
Ing. químico,
Universidad Industrial Santander
Bucaramanga, Colombia.
engdiegomorales@gmail.com

Arlex Chaves-Guerrero
Ph. D. en Ingeniería Química,
Universidad Industrial de Santander.
Bucaramanga, Colombia.
achavesg@uis.edu.co

Resumen– Los sistemas de membranas son una tecnología atractiva aplicada a procesos de separación. Por décadas se ha estudiado la síntesis y caracterización de sus propiedades enfocadas al desarrollo de sistemas de membrana eficientes y competitivos. En este sentido, con el fin de estudiar la factibilidad de sintetizar membranas híbridas para su aplicación en procesos de deshidratación de gases, se elaboraron membranas densas de quitosán, polivinil alcohol y sílice por medio del método *solution casting*, a diferentes composiciones y espesores evaluando su capacidad de permeado de vapor de agua. Se encontró así que la cantidad de quitosán (CTS) es la variable que favorece de manera más significativa el permeado. Adicionalmente, se evaluó la influencia del tiempo y la concentración de glutaraldehído en el entrecruzamiento. Los resultados experimentales mostraron que los parámetros escogidos no repercuten sobre transporte de vapor de agua, sino únicamente sobre las características fisicoquímicas de la membrana. Finalmente, las membranas se caracterizaron por tres métodos: (1) Espectroscopia infrarroja (FTIR), muestra cambios en la estructura interna de las membranas. (2) Calorimetría diferencial de barrido (DSC), evidencia cambios en las transiciones térmicas y (3) Análisis termogravimétrico (TGA) que muestra las temperaturas de degradación de las membranas.

Palabras clave– Membranas, entrecruzamiento, deshidratación, permeación.

Abstract– the membrane systems are an attractive technology applied to separation process. For decades, the synthesis and characterization of its properties have

been studied focusing its development of efficient and competitive membrane systems. In order to study the feasibility of the utilization of synthesized hybrid membranes to the process of gases dehydration, dense membranes composed of chitosan, polyvinyl alcohol and silica were elaborated applying the solution casting method, considering different compositions, thickness and studying its permeability of water vapor. It was found that chitosan (CTS) quantity is the variable that affects more significantly the permeated. In addition, the influence of the time and the glutaraldehyde concentration in the crosslinking process was evaluated. The experimental results showed that selected parameters do not have influence on permeate, only physical-chemical features of the membrane. Lastly, the membranes were characterized with three methods: (1) Infrared Spectroscopy (FTIR) that show internal structure changes with the crosslinking, (2) Differential scanning calorimetry that evidence changes in the thermal transitions and (3) Thermogravimetric Analysis (TGA) that show the temperatures of degradation of the membranes.

Keywords– Membranes, crosslinking, dehydration, permeation.

1. INTRODUCCIÓN

Los sistemas de membranas han sido una tecnología atractiva aplicada a procesos de separación [1]. Por décadas se ha estudiado la síntesis y la caracterización de sus propiedades enfocadas

al desarrollo de sistemas de membrana eficientes que puedan competir con las tecnologías tradicionales tanto operacional como económicamente.

El primer paso para el desarrollo de esta tecnología, desde un nivel de escala de laboratorio a un proceso industrial, se presentó en 1960 con el desarrollo de las membranas Loeb-sourirajan, anisotrópicas, libres de defectos y con capacidad de manejar altos valores de flujo. Luego, en 1980, las membranas fueron involucradas por primera vez en procesos a gran escala para la separación de hidrógeno y años más tarde, se implementaron los primeros sistemas de membranas de acetato de celulosa para la remoción de CO_2 del gas natural [1], [2]. En los últimos años se han implementado membranas poliméricas en procesos de separación de gases en operaciones de endulzamiento y deshidratación del gas natural, procesos fundamentales para la seguridad y eficiencia de los gasoductos [3]. Específicamente, el uso de membranas poliméricas se ha considerado en el proceso de la deshidratación de gas natural. La remoción del vapor de agua en el gas natural es crucial ya que este disminuye considerablemente su poder calorífico. Además, causa problemas de corrosión por la formación de ácidos y la obstrucción en válvulas y tuberías debido a la formación de hidratos como resultado de la reacción de los ácidos con gases ligeros [4].

La aplicación de sistemas de membranas en procesos de separación de gases es contemplada como una opción viable, Tabla I. Estos sistemas son atractivos comparados con otros métodos de separación porque son modulares, simples, de bajo costo, operables a condiciones atmosféricas, de dimensiones moderadas y bajos consumos de energía [5], [6], [7]. Sin embargo, el diseño en muchas de sus aplicaciones deberá ser exhaustivamente mejorado y optimizado en su capacidad de operación y selectividad, con la finalidad de generar sistemas competitivos que alcancen los sistemas tradicionales [8], [9]. En este sentido, es necesario llevar a cabo estudios de cinética de permeado en nuevos materiales para desarrollar sistemas de membranas eficientes, con mayor vida útil y con capacidad de operar en mezclas de gases a diferentes condiciones de operación.

Teniendo en cuenta lo anterior, el principal objetivo de este proyecto es estudiar la factibilidad de sintetizar membranas densas a base de ma-

teriales poliméricos tales como quitosán (CTS), polivinil alcohol (PVA) y sílice para aplicaciones de separación de gases.

TABLA I
PRINCIPALES APLICACIONES DE MEMBRANAS EN LA SEPARACIÓN DE GASES

Separación de gas	Aplicación
O_2 / N_2	Generación de gas inerte [1]
H_2 / Hidrocarburo	Recuperación de hidrogeno refinado [1]
H_2 / N_2	Gas amonio de purga [6]
H_2 / CO	Gas de síntesis [6]
$\text{CO}_2 / \text{CH}_4$	Endulzamiento de gas natural [10]
H_2 / CH_4	Deshidratación de gas natural [1]
$\text{H}_2\text{S} / \text{CH}_4$	Tratamiento de gas amargo [11]
He / N_2	Recuperación de Helio [6]
Hidrocarburo / Aire	Control de polución, recuperación [6]
$\text{H}_2\text{O} / \text{Aire}$	Deshumidificación de aire [6]

Este estudio es importante ya que suministra información valiosa necesaria para la realización de membranas que sean comercialmente competitivas en la deshidratación de gases; especialmente para la deshidratación de gas natural.

1.1 Marco teórico

Los sistemas de membranas aplicados a los procesos de separación de gases permiten el permeado de ciertos compuestos de la corriente de gas, y obstruyen el paso de otros dependiendo de la selectividad y afinidad de estos con la membrana. Dichos sistemas están constituidos por membranas isotrópicas o anisotrópicas (membranas de composición homogénea o heterogénea, respectivamente) ya sean densas, porosas o eléctricamente cargadas, dependiendo de su aplicación [2], [7].

En el permeado de gases se emplea una membrana polimérica como barrera semipermeable entre el alimento y el permeado. En membranas densas este mecanismo se conoce como modelo de solución-difusión. En este modelo, la fuerza impulsora para el permeado es el gradiente de potencial químico establecido por la diferencia de presiones parciales o concentración del componente de interés a través de ella [12], [13]. Como consecuencia, los compuestos se disuelven en la superficie de la membrana y luego se difunden a

través de ella hacia el permeado [12], destacándose el proceso por solución-difusión como el ideal para el permeado de vapor de agua en condiciones de baja presión y poca área de transferencia. Específicamente, las membranas poliméricas densas separan del gas, por permeabilidad selectiva, uno o varios de sus componentes mediante una fuerza impulsora de presión o concentración. Los compuestos se difunden a través de la membrana de acuerdo con la relación de difusividad y solubilidad de estos con el material del que está compuesta [5], [11].

Las membranas densas son elaboradas a pequeña escala por el método de síntesis *solution casting*. En este método, la solución de polímero se extiende sobre una superficie plana horizontal permitiendo la evaporación del solvente y obteniendo una membrana polimérica delgada y uniforme [14], [15]. En la solución, el solvente debe diluir el polímero deseado y ser moderadamente volátil tal que se evapore a una velocidad que prevenga condiciones indeseables tales como precipitación y gelatinización del polímero a causa de extensos o cortos tiempos de evaporación [16].

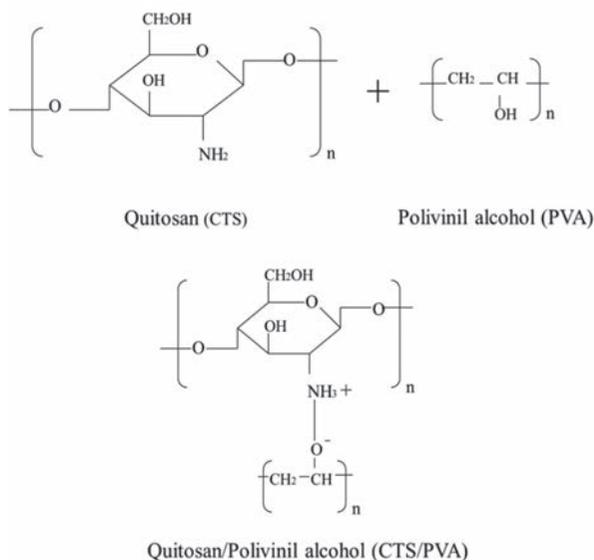
La elección del material usado en la síntesis de membranas dependerá principalmente de las condiciones del sistema y del grado de permeabilidad y selectividad que se requiera de acuerdo con su aplicación. Para el transporte de vapor de agua, son necesarios materiales hidrofílicos que sean estables química y mecánicamente [11]. De acuerdo con esto, este trabajo de investigación propone la elaboración de membranas densas a partir de polivinil alcohol (PVA), quitosán (CTS) y sílice. Las membranas de polivinil alcohol son potencialmente interesantes en procesos de deshidratación [9]. Este polímero es altamente hidrofílico, con un alto potencial de resistencia química, mecánica y térmica. Además, su estructura química altamente polar, minimiza la tendencia al ensuciamiento, ya que este es principalmente estable en superficies no polares por interacciones hidrofóbicas. Con el fin de aumentar el rendimiento de las membranas de PVA, se adiciona un segundo polímero que mejore sus propiedades [17], [18]. Para este fin se considera al quitosán, un polímero que por su estructura química es insoluble en medios acuosos permeando aun así la humedad [19]. Las membranas en mezcla CTS/PVA (Fig. 1), aumentan su temperatura inicial y máxima

de descomposición y reducen significativamente la pérdida de peso final debido al aumento de la temperatura. Lo que traduce en mayor estabilidad térmica en comparación con membranas compuestas de solo PVA [20]. Además, el CTS mejora el flujo a través de la membrana al reducir la cristalinidad del PVA sin comprometer su selectividad [21]. Del mismo modo, se evalúa la sílice como un tercer componente, ya que es un polímero altamente higroscópico que podría mejorar la permeabilidad de las membranas [22].

En el proceso de deshidratación de gases es necesario asegurar que las membranas conserven su integridad física y química en las condiciones de presión y temperatura de trabajo del sistema de interés. Dentro de esta perspectiva, en la síntesis de membranas, el proceso de entrecruzamiento es un método de modificación y reacomodamiento de las cadenas poliméricas que permite aumentar su estabilidad física y mecánica [23].

Este proceso puede llevarse a cabo por métodos de enfriamiento, tratamiento con calor, irradiación y tratamiento químico.

Fig. 1. ESTRUCTURA QUÍMICA QUITOSAN (CTS), POLIVINIL ALCOHOL (PVA) Y MEZCLA CTS/PVA

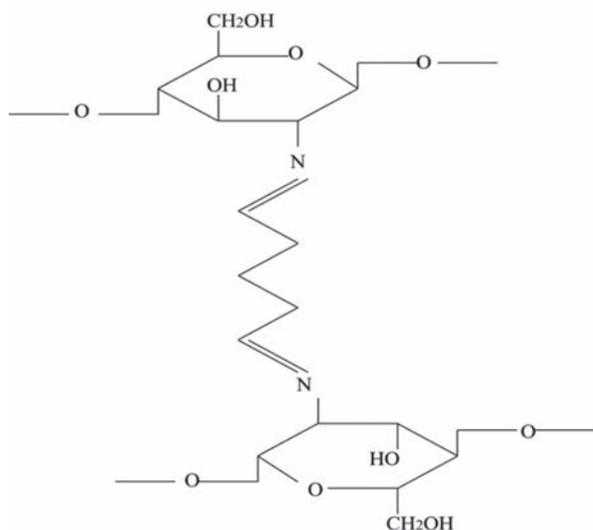


Fuente: adaptación autores: Anjali Devi, Smitha, Sridhar, & Aminabhavi, 2006 [21].

Este último, es el más usado ya que no se le atribuye entrecruzamiento parcial, ni hinchamiento de la membrana en comparación con los métodos de enfriamiento e irradiación, respectivamente [24], [25]. En cuanto a los materiales

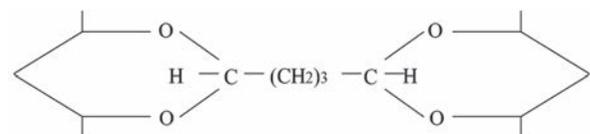
propuestos, el polivinil alcohol reticulado minimiza su tendencia a la dilución e hinchamiento en aplicaciones con soluciones acuosas, mientras que el quitosán podría llegar a reducir su capacidad de absorción de humedad como lo ha sido reportado por Baroni *et al.* [25]. La permeabilidad de vapor de agua y apariencia de las membranas depende también de su grado de entrecruzamiento, el cual a su vez es influenciado por la concentración del reticulante y el tiempo de exposición [14], [24]. Por tal razón, es importante evitar tiempos prolongados de reacción que causen rigidez, complejidad y resistencia a la difusión de vapor en la red polimérica [18]. Para reticular membranas de CTS/PVA en este trabajo se empleó glutaraldehído, un dialdehído reticulador, común a los dos polímeros, que no genera terceros compuestos indeseados y que actúa sobre los grupos $-OH$ y NH_2 de la membrana, como se puede ver en las Fig. 2 y Fig. 3.

Fig. 2. ESTRUCTURA QUÍMICA DEL QUITOSAN RETICULADO CON GLUTARALDEHÍDO



Fuente: adaptación autores. P. Baroni, 2008 [26].

Fig. 3. ESTRUCTURA QUÍMICA DEL POLIVINIL ALCOHOL RETICULADO CON GLUTARALDEHÍDO



Fuente: adaptación autores. T. Y. Hsien, 1997 [27].

Finalmente, para poder aplicar un sistema de membranas es necesario conocer sus propieda-

des térmicas y estructurales. Por tal razón, a las membranas obtenidas les fueron realizadas pruebas de espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR), análisis termogravimétrico (TGA) y calorimetría diferencial de barrido (DSC).

2. METODOLOGÍA

2.1 Materiales

Los reactivos usados en la síntesis de las membranas fueron polivinil alcohol (PVA) con peso molecular promedio de 60.000 g/mol e hidrolizado en un 98% (Merck), quitosán (CTS) suministrado por France Chitin y sílice amorfa precipitada con temperatura de fusión mayor a 1.600°C (Sigmaaldrich). Como disolventes se utilizaron ácido acético al 100% (Merck) y agua destilada. Como agente reticulante se usó glutaraldehído para síntesis al 25% (Merck). El material empleado como soporte membranario fue tela asfáltica no tejida.

2.2 Protocolo de elaboración de membranas densas

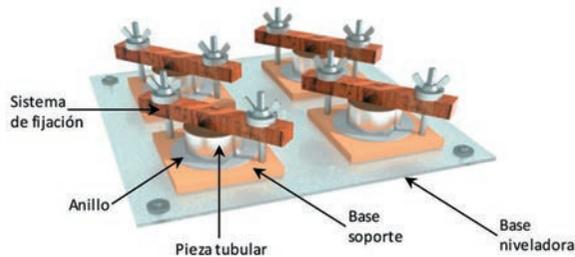
Este protocolo se definió a partir de pruebas preliminares realizadas en el marco de este proyecto y consta de los siguientes pasos: 1) Se prepara una solución de CTS al 10% p/p utilizando una solución de ácido acético al 10% v/v, a temperatura ambiente y se deja en reposo durante un día para permitir su completa disolución. El PVA se disuelve en agua destilada a una temperatura entre 70 - 90°C y una concentración del 15% p/p. 2) Los polímeros se mezclan de acuerdo con las proporciones requeridas y se deja la mezcla en reposo durante 3 días para eliminar las burbujas de aire formadas durante la mezcla. 3) La mezcla se adecua al soporte (tela no tejida) y se instala en el sistema de secado con el fin de permitir la evaporación del solvente (ácido acético/agua). Este proceso se realiza a temperatura ambiente y tardará entre 2 a 4 días (depende de la cantidad de mezcla).

2.3 Montajes

El montaje mostrado en la Fig. 4 permite la evaporación del disolvente presente en la mezcla de polímero y a la vez moldea la membrana en forma circular. El sistema de secado consiste en una base niveladora de vidrio que reduce las va-

riaciones de espesor en las membranas elaboradas, un soporte donde reposa la mezcla, un anillo y una pieza tubular de acero inoxidable. La mezcla de polímero es introducida dentro del montaje y el sistema de fijación lo mantiene dentro. Las piezas tubulares permanecen abiertas en su parte superior, lo que permite que el solvente se evapore progresivamente.

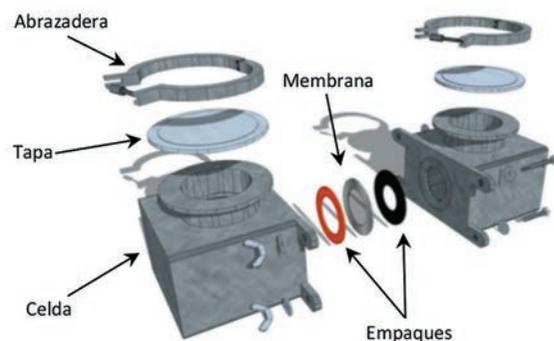
Fig. 4. SISTEMA DE SECADO DE LAS MEMBRANAS



Fuente: autores.

Por otra parte, las pruebas de permeabilidad de vapor de agua se realizaron en un sistema constituido por dos celdas en acero inoxidable de igual volumen (1591.2 cm^3), intercomunicadas entre sí por un orificio de 19.63 cm^2 de área. Una celda estuvo en condiciones de alta humedad (humedad relativa $> 58\%$) y fue llamada celda de alimento. Una segunda celda denominada de permeado, inicialmente se mantuvo a una humedad relativa no mayor a 23% , Fig. 5.

Fig. 5 CELDAS DE PERMEABILIDAD



Fuente: autores.

Previo a cada prueba, para establecer condiciones de baja humedad, se introduce sílice durante aproximadamente 24 h en el interior de cada celda. Pasado este tiempo, en la celda de alimento se introduce agua destilada en un vaso de precipitado como agente humidificante. Para las pruebas de permeabilidad, las membranas se instalan entre las dos celdas como lo indica la

Fig. 5. La permeabilidad se calcula a partir de la ganancia de humedad en el tiempo, midiendo la humedad relativa y la temperatura de bulbo seco durante la prueba experimental. Las mediciones se realizaron con un termohigrómetro durante 10 h, tomando datos cada dos horas.

2.4 Etapa 1. Estudio de la influencia de las condiciones de elaboración sobre las características de las membranas

El principal objetivo de esta etapa fue determinar la influencia de la composición y espesor de las membranas sobre la capacidad de absorción de humedad de estas. Por lo anterior, se planteó elaborar membranas con las siguientes características:

1. Composición CTS/PVA: 80/20, 50/50 y 20/80 (p/p).
2. Cantidad de mezcla (variable que define el espesor de la membrana): 0.5; 0.75 y 1.0 g.
3. Porcentaje de sílice en la mezcla 0,30% y 50% (p/p).

Los valores de composición y cantidad de mezcla polimérica fueron establecidos de acuerdo con una etapa de experimentación preliminar, donde inicialmente se resolvieron problemas con relación a formación de burbujas, tiempo de secado y condiciones de entrecruzamiento.

En esta etapa se trabajó inicialmente con los factores CTS/PVA y cantidad de mezcla. El número de experimentos se definió bajo la configuración de un diseño factorial 3^k , siendo k el número de variables involucradas ($k=2$), para un total de dieciocho membranas diferentes por elaborar (duplicados incluidos). Estas membranas se instalaron en las celdas mostradas en la Fig. 5 para la evaluación de la permeabilidad. Para la medición del espesor de las membranas se utilizó un microscopio óptico (Hirox), resolución $\times 140$, realizando 20 mediciones para cada muestra.

A partir de los resultados obtenidos, se seleccionó la membrana que presentó mejores características estructurales. Posteriormente, a partir de la formulación escogida, se elaboraron membranas adicionando la sílice como tercer componente; para un total de cuatro membranas adicionales por elaborar (duplicados incluidos). Las membranas obtenidas se caracterizaron tal como se planteó para las pruebas anteriores. Fi-

nalmente, se eligió la membrana que mostró las mejores características de permeabilidad y que mediante una inspección cualitativa presentó las mejores características físicas.

2.5 Etapa 2. Análisis de la influencia del entrecruzamiento sobre las características de la membrana

Esta etapa permitió determinar el nivel de influencia del proceso de entrecruzamiento sobre la capacidad de permeación de humedad de la membrana, teniendo como agente reticulante el glutaraldehído a distintas concentraciones y tiempos de reacción [14].

Sobre la membrana elegida en la Etapa 1, se llevó a cabo el proceso de entrecruzamiento a concentraciones de 0.18 y 0.37% v/v de glutaraldehído en solución acuosa, manejando tiempos de reticulado de 5, 15 y 30 minutos. Estas condiciones fueron escogidas como resultado de pruebas preliminares realizadas en el marco de este proyecto; valores de concentración y de tiempos mayores afectan las características estructurales de las membranas a causa del alto grado de entrecruzamiento. Tal y como se planteó en el numeral anterior se trabajó con un diseño experimental factorial multinivel, para un resultado de doce membranas (duplicados incluidos). Al igual que en la etapa inicial, se evaluó la densidad de flujo del vapor de agua permeado para cada membrana.

Finalmente, para verificar la efectividad del entrecruzamiento se realizó una prueba de solubilidad. Para esto se preparó una solución al 10% v/v de ácido acético en la que fue sumergida durante 12 horas una sección de cada membrana obtenida en esta etapa.

2.6 Métodos de caracterización de membranas densas

Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR): el espectro infrarrojo se utilizó para identificar la presencia de grupos funcionales de las membranas. El espectro se obtuvo en modo transmitancia y en un rango de 4000 a 600 cm^{-1} con un equipo FTIR-8400S (Shimadzu).

Calorimetría diferencial de barrido (DSC): el análisis de DSC permite identificar los posibles cambios de fase (cristalina) en la estructura de las membranas que se puedan presentar en un

rango de temperatura de interés, endotérmico o exotérmico. Estas pruebas se realizaron en un equipo DSC- 2010 (TA Instrument). El peso de la muestra fue de aproximadamente 10 mg, el rango de temperatura estudiado fue de 25 a 400 °C y la velocidad de calentamiento de 10 °C/min.

Análisis termo gravimétrico (TGA): se realiza con el fin de verificar si el entrecruzamiento induce a modificaciones en el comportamiento térmico de las membranas mediante el cálculo de la velocidad de cambio de su peso en función del aumento de temperatura en una atmósfera controlada. Este análisis procede aumentando la temperatura a una rapidez de 10 °C/min dentro de un rango de 25 a 800 °C y en una atmósfera inerte de nitrógeno. El equipo utilizado fue un analizador TGA 2050 (TA Instrument).

3. RESULTADOS

3.1 Etapa 1. Influencia de la composición y cantidad de polímero en las membranas sobre la permeabilidad de vapor de agua

Se encontró que la humedad relativa de la celda de permeado para la mayoría de las membranas es linealmente creciente en las primeras seis horas de las pruebas de permeabilidad. Para tiempos posteriores, en algunos casos, tiende a ser estable. Debido a la variabilidad de los datos se decide tomar la hora seis de la prueba como un tiempo de referencia, con el fin de comparar la permeabilidad de las membranas. En la Tabla II se muestran los valores del Flux de vapor de agua calculado a las seis horas de prueba, adicionalmente se reportan los espesores medidos obtenidos para cada una de las membranas elaboradas.

Una primera evaluación sobre los datos obtenidos no muestra variaciones significativas en el flujo de agua, con la variación de estos parámetros. En virtud de lo anterior, se realizó un análisis de varianza (ANOVA) utilizando Statgraphics Centurion XVI.I™ para encontrar la significancia de las variables. De este análisis, solo la variable cantidad de quitosan (composición) es influyente en el flux de vapor de agua de las membranas (significancia Pvalor = 0,0306).

También se concluyó, según este análisis, que la variable cantidad de mezcla no influye significativamente (Pvalor = 0,0718) en la permeabilidad

de las membranas bajo las condiciones estudiadas. Sobre este aspecto Baker *et al.* [15] relacionan el espesor de la membrana con el flux de permeado, encontrando que al reducir la cantidad de polímero en la elaboración de las membranas se disminuye el espesor de las mismas, y con ello la resistencia al flujo de vapor de agua a través de la membrana.

TABLA II
RESULTADOS PRUEBA DE PERMEABILIDAD ETAPA 1

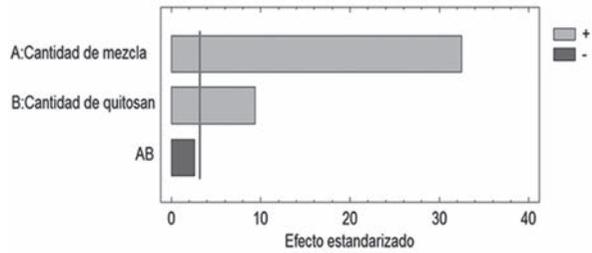
Composición CTS/PVA	Cantidad de Mezcla [g]	Espesor [μm]	Flux de vapor de agua [$\text{Kg}/\text{m}^2\text{h}$]
80/20	0,5	310,93 \pm 25,5	0,2428 \pm 0,019
	0,75	443,60 \pm 42,07	0,2108 \pm 0,064
	1,0	451,64 \pm 12,47	0,2199 \pm 0,026
50/50	0,5	298,18 \pm 12,61	0,2542 \pm 0,014
	0,75	346,17 \pm 148,22	0,1454 \pm 0,058
	1,0	517,89 \pm 30,83	0,1220 \pm 0,02
20/80	0,5	263,41 \pm 21,72	0,1323 \pm 0,003
	0,75	398,14 \pm 32,32	0,1468 \pm 0,06
	1,0	492,91 \pm 42,07	0,1869 \pm 0,008

Fuente: autores.

En la Tabla II se puede observar que las membranas de menor espesor (cantidad de mezcla más baja) poseen los flux de vapor más altos, exceptuando las membranas de composición CTS/PVA 20/80, las cuales mantienen un flux casi en un mismo nivel sin importar la cantidad de mezcla. Esto confirma que la velocidad de transporte de una especie es inversamente proporcional al espesor de las membranas por lo que deben favorecerse los bajos espesores. En virtud de lo anterior, se realizó un análisis estadístico por medio de un análisis de Pareto, con el fin de determinar la significancia de las variables en el espesor de las membranas.

En el diagrama estandarizado de Pareto de la Fig. 6., se observa que tanto la cantidad de mezcla como la cantidad de quitosán sobrepasan la línea de significancia, por lo que estas dos variables afectan de manera significativa el espesor de la membrana. Siendo la cantidad de mezcla, la variable que estadísticamente afecta de manera más notoria el espesor de las membranas. Por otro lado, se puede observar que el efecto combinado de estas variables no ejerce un cambio que estadísticamente sea relevante sobre el espesor, ya que su efecto está bajo la línea de significancia.

Fig. 6. DIAGRAMA DE PARETO PARA EL ESPESOR



Fuente: autores.

Adicionalmente, se observó que cantidades equivalentes de PVA y CTS hacen que la membrana presente mayor estabilidad. Mientras que el CTS proporciona a la membrana resistencia a la dilución en medios acuosos, el PVA incrementa su resistencia térmica y estructural. Por tal razón, se eligió la membrana de composición CTS/PVA 50/50 y peso de 0.5 g (membrana de menor espesor) para continuar con la experimentación, Fig. 7.

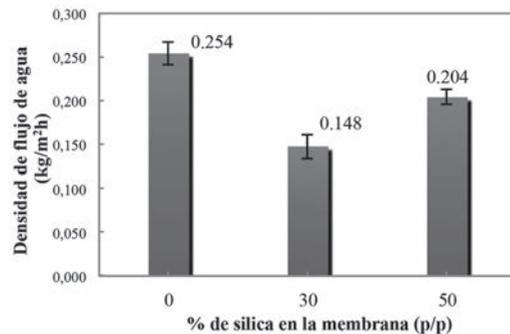
Fig. 7. MEMBRANA ESCOGIDA EN LA ETAPA 1



Fuente: autores.

En la Fig. 8 se observa como al adicionar sílice como tercer componente la densidad de flujo de vapor de agua cambia de acuerdo con la cantidad utilizada.

Fig. 8. FLUX DE VAPOR DE AGUA AL CABO DE 6 HORAS DE MEMBRANA DE COMPOSICIÓN CTS/PVA/SÍLICE



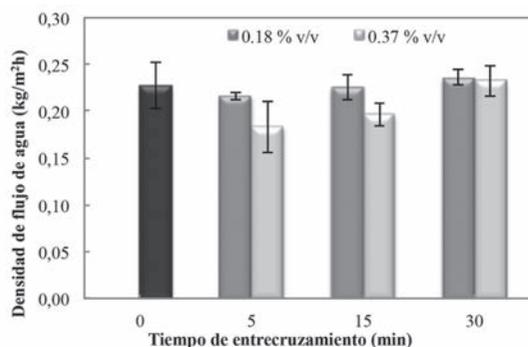
Fuente: autores.

La membrana con 30% (p/p) de sílice muestra una reducción significativa en la densidad de flujo comparada con la membrana sin sílice. Ulutan *et al.* [27] resalta la gran capacidad de adsorción de la sílice, pero así mismo concluye que esta no tiene efecto sobre la permeabilidad; la reducción en el flux de la membrana con sílice con respecto a la membrana sin sílice se debe al aumento de resistencia al flujo por parte del tercer componente. Por el contrario, los resultados evidencian un aumento del flujo de humedad a través de la membrana preparada con 50% (p/p) de sílice respecto al de la membrana de 30%. Este hecho se atribuye al aumento de la capacidad de desorción de la membrana debida al incremento de sílice Ulutan *et al.* [27].

3.2 Etapa 2. Influencia del proceso de entrecruzamiento sobre las características de la membrana

En esta etapa de la experimentación se encontró que los tiempos de entrecruzamiento usados no afectan significativamente la capacidad de permeado de vapor de agua de la membrana, Fig. 9, sin embargo, sí se observó un efecto sobre la estructura química de la membrana como se discutirá en la próxima sección.

Fig. 9. FLUX DE VAPOR DE AGUA PERMEADO AL CABO DE 6 HORAS TENIENDO EN CUENTA LAS VARIACIONES DE CONCENTRACIÓN Y TIEMPO DE ENTRECruzAMIENTO



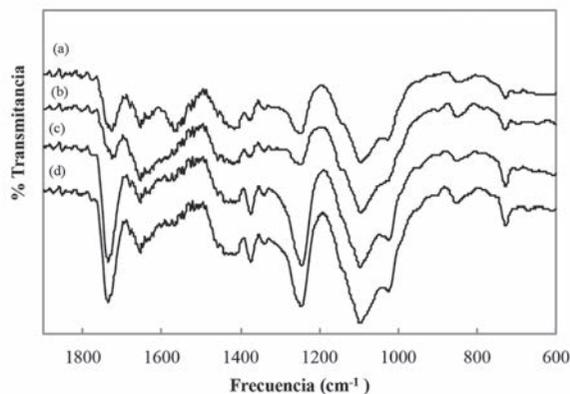
Fuente: autores.

Por otra parte, se verificó la efectividad del entrecruzamiento en la prueba de solubilidad, debido que se demostró la insolubilidad de las membranas reticuladas en presencia de soluciones acuosas ácidas. Lo contrario ocurrió con las membranas no reticuladas. El quitosano no reticulado es soluble en presencia de soluciones ácidas débiles. Esta prueba se realizó durante 72h.

3.3 Espectroscopia infrarroja FTIR

La Fig.10 muestra los espectros FTIR obtenidos para las membranas CTS/PVA 50:50 a distintos tiempos de entrecruzamiento. De los espectros se observan las modificaciones químicas del quitosano y del polivinil alcohol durante el proceso de entrecruzamiento. En el espectro FTIR se observan picos de absorción de aminas primarias NH_2 a una frecuencia de 1560 cm^{-1} , haciéndose menos evidente para las membranas reticuladas. Conforme aumenta el tiempo de entrecruzamiento, se incrementa la intensidad de los picos relacionados con los aldehídos libres ($1735\text{-}1.725 \text{ cm}^{-1}$) que no reaccionaron con los grupos aminas del quitosano. De igual forma, se presenta un aumento en la intensidad de los picos característicos para los enlaces C-O-C en 1100 cm^{-1} que hacen referencia al aumento del nivel de entrecruzamiento con el tiempo.

Fig. 10. ESPECTRO INFRARROJO PARA MEMBRANAS CTS: PVA, 50:50: (A) SIN TRATAMIENTO CON GLUTARALDEHÍDO, (B) TIEMPO DE RETICULADO 5 MIN, (C) TIEMPO DE RETICULADO 15 MIN, Y (D) TIEMPO DE RETICULADO 30 MIN



Fuente: autores.

3.4 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

Se realizaron ensayos de calorimetría de barrido diferencial con el fin de determinar las transiciones térmicas que se presentan para membranas con diferentes niveles de entrecruzamiento.

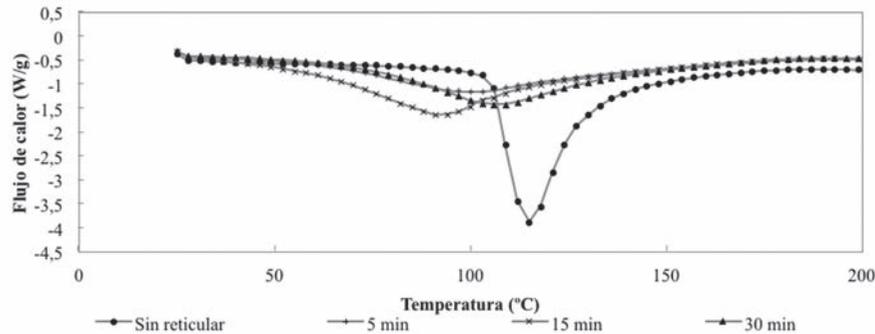
La curva de DSC obtenida para la membrana de CTS/PVA reticulada en una solución 0.18% de glutaraldehído se muestra en la Fig. 11. En esta se observa un pico endotérmico en $116 \text{ }^\circ\text{C}$, que es atribuido al proceso de disociación por el intercambio de enlaces hidrógenos en las cadenas de quitosano de acuerdo con Yang *et al.* [20]. Así mis-

mo, los primeros picos endotérmicos –para todas las membranas– hacen referencia a la evaporación de agua presente en la muestra, resultados según Baroni *et al.* [26].

La intensidad de los primeros picos se traduce en la energía requerida para evaporar la humedad ligada a la estructura de la membrana. De acu-

erdo con esto, se observa que las membranas entrecruzadas tienen menor cantidad de grupos hidrógenos ligados a su estructura. Por otra parte, no se observa un cambio significativo en la temperatura de transición vítrea en las membranas entrecruzadas con respecto a la membrana sin reticular, esta cambia de 92 °C hasta 87 °C.

Fig. 11. TERMOGRAMA DSC PARA MEMBRANAS DENSAS CTS/PVA

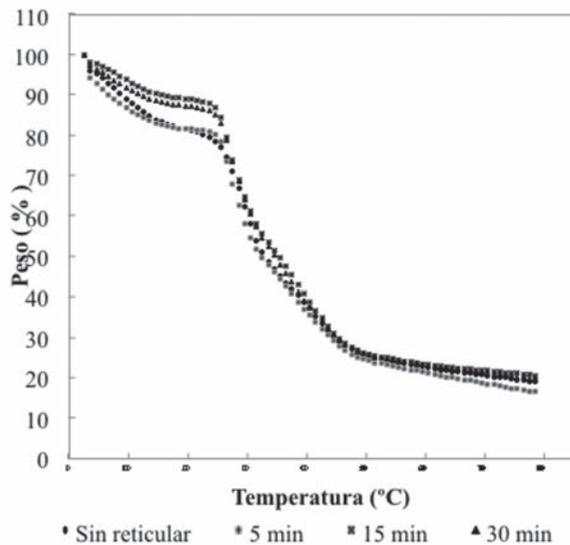


Fuente: autores.

3.5 Termogavimetría (TGA)

Las curvas representativas del TGA para las membranas CTS/PVA se muestran en la Fig. 12. Inicialmente, se evidencia pérdida de peso para todas las membranas asociadas con la evaporación de humedad ligada y no ligada hasta 155 °C.

Fig. 12. CURVAS TGA PARA MEMBRANAS DENSAS CTS/PVA: (A) QUITOSAN 50% SIN TRATAMIENTO CON GLUTARALDEHÍDO



Fuente: autores.

Desde 155 °C hasta 245 °C se desprenden grupos laterales de la cadena principal. Y en adelante, inicia la etapa de degradación térmica hasta alcanzar la temperatura de 455 °C sobre la cual no hay un cambio de peso evidente.

4. CONCLUSIONES

Según las pruebas experimentales los parámetros composición y cantidad de mezcla que permitieron obtener las mejores características en las membranas fueron CTS/PVA 50/50% p/p y 0.5 g, respectivamente. De igual manera, para el proceso de entrecruzamiento con tiempos menores a 15 min se logra obtener membranas completamente reticuladas y con excelentes características estructurales, para cualquiera de las concentraciones estudiadas. En esta propuesta de investigación, los estudios de permeabilidad de vapor de agua realizados a las membranas de polivinil alcohol, quitosán y sílice en condiciones normales de operación –presión atmosférica y temperatura ambiente– arrojan resultados concluyentes que evidencian que la composición de CTS y PVA influye de manera estadísticamente significativa en la densidad de flujo de vapor de agua. La cantidad de sílice influye directamente en la porosidad de la membrana afectando los compuestos que puede permear. En este sentido,

solo se debe usar la cantidad de sílice necesaria para obtener membranas densas.

La pérdida de peso para la membrana CTS/PVA sin reticular y la expuesta a 5 min de entrecruzamiento es del 18% mayor comparada con el 11% de peso que pierden las reticuladas a 15 y 30 min. Esto infiere mayor presencia de humedad en las muestras con menos grado de entrecruzamiento, ya que su estructura es más hidrofílica. En general, el tratamiento con glutaraldehído no cambia el rango de temperatura para la descomposición térmica de las membranas entrecruzadas con respecto a la que no tiene tratamiento.

El entrecruzamiento con glutaraldehído de las membranas CTS/PVA en las condiciones de concentración y tiempo propuestas fue exitoso. Aunque existen cambios en la capacidad de ligar humedad a la estructura de la membrana (evidenciados en las pruebas de caracterización), no hay influencia relevante en la capacidad de permeación de humedad de las membranas. Para las membranas PVA/CTS, el entrecruzamiento con glutaraldehído no influye en variaciones térmicas importantes. Las pruebas de caracterización concuerdan con los resultados esperados en cuanto a termoestabilidad de otros autores con otros agentes reticulantes [20]. Para todas las membranas la temperatura de desprendimiento de humedad ligada y no ligada es invariante de 155 °C al igual que la temperatura de inicio y máxima de descomposición térmica.

AGRADECIMIENTOS

Se agradece a la Corporación CDT de Gas, Colciencias y la Universidad Industrial de Santander por el apoyo para la realización del presente trabajo.

REFERENCIAS

- [1] R. W. Baker, *Membrane Technology and applications*, 2nd ed. England, John Wiley & Sons, Ltd, 2004, pp. 1-7.
- [2] R. W. Baker, and K. Lokhandwala, "Natural Gas Processing with Membranes: An Overview," *Membrane Technology and Research*, vol. 47, no. 7, pp. 2109-2121, 2008.
- [3] S. Mokhatab y W. A. Poe, «Chapter 9 -Natural Gas Dehydration,» de *Handbook of Natural Gas Transmission and Processing (Second Edition)*, Boston, Gulf Professional Publishing, 2012, pp. 317-352.
- [4] G. M. Li, C. Feng, J. F. Li, J. Z. Liu y Y. L. Wu, «Water vapor permeation and compressed air dehydration performances of modified polyimide membrane,» *Separation and Purification Technology*, vol. 60, n° 3, pp. 330-334, 2008.
- [5] K.-V. Peinemann, S. Pereira-Nunes, and L. Giorno, *Membrane Technology: Membranes for Food Applications*, vol. 3., Germany: Wiley-VCH pp. 1-2, 2010.
- [6] M. Takht, T. Kaghazchi y A. Kargari, «Application of membrane separation processes in petrochemical industry: a review», *Desalination*, vol. 235, n° 1-3, pp. 199-244, 2009.
- [7] G. Q. Chen, C. A. Scholes, G. G. Qiao, and S. E. Kentish, "Water vapor permeation in polyimide membranes," *Journal of Membrane Science*, vol. 379, no 1-2, pp. 479-487, Sep., 2011.
- [8] C. A. Scholes, G. W. Stevens, and S. E. Kentish, "Membrane gas separation applications in natural gas processing," *Fuel*, vol. 96, pp. 15-28, June 2012.
- [9] L. Deng, T.-J. Kim, M. Sandru, and M.-B. Hägg, "PVA/PVAm Blend FSC Membrane for Natural Gas Sweetening," *1st Annual Gas Processing Symposium*, Doha, Qatar, pp. 247-255, Jan. 2009.
- [10] J. Hao, P. A. Rice and S. Stern, "Upgrading low-quality natural gas with H₂S- and CO₂-selective polymer membranes: Part I. Process design and economics of membrane stages without recycle streams," *Journal of Membrane Science*, vol. 209, n° 1, pp. 177-206, Nov. 2002.
- [11] B. Bolto, M. Hoang and Z. Xie, "A review of water recovery by vapour permeation through membranes," *Water Research*, vol. 46, n° 2, pp. 259-266, Feb. 2012.
- [12] J. Wijmans, and R. Baker, "The solution-diffusion model: a review," *Journal of Membrane Science*, vol. 107, n° 1-2, pp. 1-21, Nov. 1995.
- [13] M. Beppu, R. Vieira, C. Aimoli, and C. Santana, «Crosslinking of chitosan membranes using glutaraldehyde: Effect on ion permeability and water absorption,» *Journal of Membrane Science*, vol. 301, n° 1-2, pp. 126-130, Sep. 2007.
- [14] Q. Yu, Y. Song, X. Shi, C. Xu and Y. Bin, "Preparation and properties of chitosan derivative/poly(vinyl alcohol) blend film crosslinked with glutaraldehyde," *Carbohydrate Polymers*, vol. 84, n° 1, pp. 465-470, Feb. 2011.
- [15] R. W. Baker, *Membrane Technology and applications*, 2nd ed. England, John Wiley & Sons, Ltd, 2004, pp. 90-91.
- [16] Chuang, W. T. Young, and C. Lin, "The effect of polymeric additives on the structure and permeability of poly (vinyl alcohol) asymmetric membranes," *Journal for the science and technology of polymers*, vol. 41, pp. 5633-5641, 2000.

- [17] A. Ahmad, N. Yusuf and B. Ooi, "Preparation and modification of poly (vinyl) alcohol membrane: Effect of crosslinking," *Desalination*, vol. 287, pp. 35-40, Jun. 2012.
- [18] P.-H. Chen, Y.-H. Hwang, T.-Y. Kuo, F.-H. Liu, J.-Y. Lai and H.-J. Hsieh, "Improvement in the Properties of Chitosan Membranes Using Natural Organic Acid Solutions as Solvents for Chitosan Dissolution," *Journal of Medical and Biological Engineering*, vol. 27, no 1, pp. 23-28, Feb. 2007.
- [19] J. M. Yang, W. Y. Su, T. L. Leu and M. C. Yang, "Evaluation of chitosan/PVA blended hydrogel membranes," *Journal of Membrane Science*, vol. 236, n° 1-2, pp. 39-51, Jun. 2004.
- [20] D. A. Devi, B. Smitha, S. Sridhar and T. Aminabhavi, "Dehydration of 1,4-dioxane through blend membranes of poly(vinyl alcohol) and chitosan by pervaporation," *Journal of Membrane Science*, vol. 280, pp. 138-147, Feb. 2006.
- [21] Q. Cheng, F. Pan, B. Chen and Z. Jiang, "Preparation and dehumidification performance of composite membrane with PVA/gelatin-silica hybrid skin layer," *Journal of Membrane Science*, vol. 363, pp. 316-325, Aug. 2010.
- [22] N. Durmaz-Hilmioglu, A. E. Yildirim, A. Sakaoglu and S. Tulbentci, "Acetic acid dehydration by pervaporation," *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, vol. 40, no 3, pp. 263-267, May. 2001.
- [23] B. Bolto, T. Tran, M. Hoang and Z. Xie, "Crosslinked poly(vinyl alcohol) membranes," *Progress in Polymer Science*, vol. 34, n° 9, pp. 969-981, Sep. 2009.
- [24] W. Zhang, Z. Yu, Q. Qian, Z. Zhang and X. Wang, "Improving the pervaporation performance of the glutaraldehyde crosslinked chitosan membrane by simultaneously changing its surface and bulk structure," *Journal of Membrane Science*, vol. 348, no 1-2, pp. 213-223, Feb. 2010.
- [25] P. Baroni, R. Vieira, E. Meneghetti, M. d. Silva and M. Beppu, "Evaluation of batch adsorption of chromium ions on natural and crosslinked chitosan membranes," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 152, pp. 1155-1163, Aug. 2008.
- [26] T.-Y. Hsien and G. L. Rorrer, "Heterogeneous Cross-Linking of Chitosan Gel Beads: Kinetics, Modeling, and Influence on Cadmium Ion Adsorption Capacity," *Industrial Engineering Chemical Research*, vol. 36, no 9, pp. 3631-3638, Aug. 1997.
- [27] S. Ulatan and D. Balköse, "Diffusivity, solubility and permeability of water vapor in flexible PVC/silica composite membranes," *Journal of Membrane Science*, vol. 115, pp. 217-224, Jun. 1996.