

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE MEMBRANAS HÍBRIDAS A PARTIR DE
QUITOSAN, POLIVINIL ALCOHOL Y SÍLICE PARA APLICACIÓN EN
DESHIDRATACIÓN DE GASES**

**MARTHA ISABEL GUTIÉRREZ GUTIÉRREZ
DIEGO FRANCISCO MORALES MENDIVELSO**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2013

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE MEMBRANAS HÍBRIDAS A PARTIR DE
QUITOSAN, POLIVINIL ALCOHOL Y SÍLICE PARA APLICACIÓN EN
DESHIDRATACIÓN DE GASES**

**MARTHA ISABEL GUTIÉRREZ GUTIÉRREZ
DIEGO FRANCISCO MORALES MENDIVELSO**

**Trabajo de grado presentado como requisito para optar al Título de:
Ingeniero Químico**

Director:

**ARLEX CHAVES GUERRERO
Ingeniero Químico, Ph, D.**

Co-Director:

**CARLOS DE JESÚS MUVDI NOVA
Ingeniero Químico, Ph, D.**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2013

A Dios gracias por llenar de bendiciones mi vida. No permitas que me aleje de ti Señor, que seas tú el que guíe mis pasos. Que cada logro en mi vida sea tuyo.

A mis padres, gracias por su esfuerzo, dedicación y por la entera confianza que han tenido en mí. A mis hermanos, tíos, primos, mi nona y demás familia ya que sus oraciones han llegado a mí como bendiciones del cielo.

A mis amigos, Vane y Lucho en quienes confío y cuento incondicionalmente.

A Walter, gracias porque fuiste mi apoyo incondicional. Desde que te conocí llenas de amor y fe cada uno de mis días junto a ti.

Este logro cumplido y los que vienen son por ustedes y para ustedes, quienes les dan sentido a mi vida.

Martha Isabel

Agradezco al Señor del cielo y la tierra por haber cumplido su promesa y haberme brindado todo lo que un día dijo a mi vida, ya que sin su gran misericordia no lo hubiera logrado.

A mi madre Alba Lucía, por su tenacidad y esfuerzo, gracias por tantos años de dedicación.

A mis hermanos Felipe Alejandro y Javier Darío por todas sus enseñanzas y su ejemplo.

A mis tías, Esperanza, Alida, Astrid y Luz Marina, por su incondicional apoyo durante mi formación.

A todos mis amigos por la paciencia que tuvieron conmigo.

A Jeymy Enerieth por compartir su alegría conmigo.

DIEGO FRANCISCO

AGRADECIMIENTOS

Los autores expresan sinceros agradecimientos a:

El profesor Carlos Muvdi por su apoyo, dedicación e inagotable paciencia en la dirección de este trabajo.

Al profesor Arlex Chaves por sus palabras de motivación en cada etapa del proyecto y por su confianza en nuestro trabajo como investigadores.

A la corporación CDT del gas por su apoyo y colaboración con los materiales utilizados.

A la Universidad Industrial de Santander, en especial a la escuela de ingeniería química y a todos los profesores que nos transmitieron grandes enseñanzas académicas y humanas.

CONTENIDO

INTRODUCCIÓN.....	15
2 METODOLOGÍA	22
2.1 Etapa 1. Estudio de la influencia de las condiciones de elaboración sobre las características físicas de la membrana	22
2.2 Etapa 2. Análisis de la influencia de la reticulación sobre las características de la membrana.	24
2.3 Reactivos y materiales para síntesis de las membranas.....	26
2.4 Protocolo de elaboración de membranas densas	26
2.5 Sistema para la elaboración de membranas	27
2.6 Montaje para las pruebas de permeabilidad de agua	28
2.7 Métodos de caracterización de membranas densas	28
2.7.1 Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR).....	28
2.7.2 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)	29
2.7.3 Análisis termo gravimétrico (TGA)	29
3 RESULTADOS Y ANÁLISIS	30
Etapa 1. Influencia de la composición y cantidad de polímero en las membranas.	30
Etapa 2. Influencia del proceso de reticulación.	34
<i>Espectroscopia infrarroja FTIR</i>	35
<i>Calorimetría diferencial de barrido (DSC)</i>	36
<i>Termogravimetría (TGA)</i>	37
4 CONCLUSIONES	39
5 RECOMENDACIONES	41
BIBLIOGRAFÍA.....	42

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Principales aplicación de membranas en la separación de gases	16
Tabla 2 Análisis de varianza (ANOVA), Suma de cuadrados tipo III.....	31

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 Estructura química Quitosan (CTS), Polivinil alcohol (PVA) y CTS/PVA	19
Figura 2 Estructura química (a) Quitosan y (b) Polivinil alcohol reticulado con glutaraldehído.	20
Figura 3 Descripción de ensayos Etapa 1.	24
Figura 4 Descripción ensayos Etapa 2	26
Figura 5 Sistema de secado de las membranas.	27
Figura 6 Celdas de permeabilidad.	28
Figura 7 Diagrama de Pareto para la densidad de flujo de de agua permeado de las membranas de la Etapa 1.	30
Figura 8 Diagrama de Pareto para el espesor	32
Figura 9 Flux de vapor de agua al cabo de 6 horas de membrana de composición CTS/PVA/Silica.	34
Figura 10 Flux de vapor de agua permeado al cabo de 6 horas teniendo en cuenta las variaciones de concentración y tiempo de reticulación.	35
Figura 11 Espectro Infrarrojo : (a) Quitosan 50% sin tratamiento con glutaraldehido, (b) Quitosan 50% tiempo de reticulado 5 min, (c) Quitosan 50% tiempo de reticulado 15 min, y Quitosan 50% tiempo de reticulado 30 min.	36
Figura 12 Termograma DSC para membranas densas CTS/PVA: (a) Quitosan 50% sin tratamiento con glutaraldehido, (b) Quitosan 50% tiempo de reticulado 5 min, (c) Quitosan 50% tiempo de reticulado 15 min, y Quitosan 50% tiempo de reticulado 30 min.	37
Figura 13 Curvas TGA para membranas densas CTS/PVA: (a) Quitosan 50% sin tratamiento con glutaraldehido, (b) Quitosan 50% tiempo de reticulado 5 min, (c) Quitosan 50% tiempo de reticulado 15 min, y Quitosan 50% tiempo de reticulado 30 min.	38

RESUMEN

TÍTULO: SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE MEMBRANAS HÍBRIDAS A PARTIR DE QUITOSAN, POLIVINIL ALCOHOL Y SÍLICE PARA APLICACIÓN EN DESHIDRATACIÓN DE GASES*

AUTORES: MARTHA ISABEL GUTIÉRREZ GUTIÉRREZ, DIEGO FRANCISCO MORALES MENDIVELSO**

PALABRAS CLAVES: MEMBRANA, DESHIDRATACIÓN, QUITOSAN, POLIVINIL-ALCOHOL, SÍLICE, RETICULACIÓN, GLUTARALDEHIDO, PERMEACIÓN.

DESCRIPCIÓN:

Los sistemas de membranas son una tecnología atractiva aplicada a procesos de separación. 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.

En este sentido, con el fin de estudiar la factibilidad de sintetizar membranas híbridas poliméricas 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.

En el análisis de resultados se determinó que la composición de la membrana es una variable significativa en el proceso de permeado. Se evaluó la influencia del proceso de reticulación con glutaraldehído a concentraciones de 0,18 y 0,37 % v/v a 5, 15 y 30 min, encontrando que este proceso no influye significativamente en el permeado de vapor de agua. Adicionalmente, se caracterizaron las membranas reticuladas y no reticuladas. El espectro infrarrojo (FTIR) mostró que la estructura interna de la membrana cambia conforme aumenta el tiempo de reticulación. El termograma DSC evidenció que no hay una modificación significativa en sus transiciones térmicas y que su capacidad de retención de humedad disminuye conforme aumenta el tiempo de reticulación. Finalmente, en el diagrama termogravimétrico (TGA) mostró que la temperatura inicial y máxima de degradación térmica no se modifica por el proceso de reticulado con glutaraldehído.

* Trabajo de grado

** Facultad de Ingenierías Físicoquímicas, Escuela de Ingeniería Química, Director: Prof. Alex Chaves, Codirector: Prof. Carlos de Jesus Muvi

ABSTRACT

TITLE: SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF HYBRIDES MEMBRANES COMPOSED OF CHITOSAN, POLYVINYL ALCOHOL AND SILICA FOR ITS APPLICATION IN DEHYDRATION OF GASES*.

AUTHORS: MARTHA ISABEL GUTIÉRREZ GUTIÉRREZ, DIEGO FRANCISCO MORALES MENDIVELSO**

KEYWORDS: MEMBRANE, DEHYDRATION, CHITOSAN, POLYVINYL-ALCOHOL, SILICA, CROSSLINKING, GLUTARALDEHYDE, PERMEATION.

DESCRIPTION:

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 hybrids 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.

In the analysis of the results, the compositions of the membrane were a variable influent in the permeation process. Also, the influence of the crosslinking process with glutaraldehyde was evaluated in concentration of 0,18 and 0,37 % and 5, 15 and 30 minutes of process times. It was found that this process does not affect the water permeability of the membranes.

In addition, no crosslinked and crosslinked membranes were characterized. The infrared spectroscopy (FTIR) showed internal structure changes of the membranes as crosslinking time increases. DSC thermogram evidenced that its thermal transitions do not suffer any significant modification with the crosslinking process and its humidity retention capacity decreases as the crosslinking time increases. Lastly, thermogravimetry diagram (TGA) showed that the initials and maximums temperature of degradation were not modified with glutaraldehyde crosslinking.

* Degree Work

** Physical-chemical Engineering Faculty, chemical Engineering Department, Director: Prof. Alex Chaves, Codirector: Prof. Carlos Muvdi.

1 INTRODUCCIÓN

Los sistemas de membranas han sido una tecnología atractiva aplicada a procesos de separación (Baker, 2002). 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 dio 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 CO₂ del gas natural (Baker, 2002, 2004). 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 (Lokhandwala & Jacobs, 2000). 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 éste disminuye considerablemente su poder calorífico. Además, causa problemas de corrosión debido a 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 (Mokhatab, Poe, Speight, 2006).

Tabla 1. Principales aplicación de membranas en la separación de gases

Separación de gas	Aplicación
O ₂ /N ₂	Generación de gas inerte
H ₂ /Hidrocarburo	Recuperación de hidrogeno refinado
H ₂ / N ₂	Gas amonio de purga
H ₂ / CO	Gas de síntesis
CO ₂ / Metano	Endulzamiento de gas natural (Deng, Kim, Sandru, Hägg, 2009)
H ₂ O/Metano	Deshidratación de gas natural
H ₂ S/Metano	Tratamiento de gas amargo (Hao, Rice, Stern, 2002)
He/ N ₂	Recuperación de Helio
Hidrocarburo/Aire	Control de polución, recuperación
H ₂ O/Aire	Deshumidificación de aire

(Fuente: Baker, 2002; Takht Ravanchi, Kaghazchi, Kargari, 2009)

La aplicación de sistemas de membranas en procesos de separación de gases es contemplada como una opción viable (Ver Tabla 1). 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 (Kidnay, Arthur J, Parrish, 2006; Li, Feng, Li, Liu, Wu, 2008; Lipnizki, 2010; Takht Ravanchi et al., 2009). Sin embargo, su diseño y operación 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 la capacidad de operación de los sistemas tradicionales (G. Q. Chen, Scholes, Qiao, Kentish, 2011; Scholes, Stevens, Kentish, 2012). 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 materiales poliméricos tales

como quitosan (CTS), polivinil alcohol (PVA) y sílica para aplicaciones de separación de gases. En un futuro aplicables a deshidratación de gas natural.

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 éstos 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 (Baker, 2004; Takht Ravanchi et al., 2009).

En el permeado de gases, se emplea una membrana polimérica como barrera semipermeable entre el alimento y el permeado. En membranas densas, el mecanismo de permeado 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 (Bolto, Hoang, Xie, 2012; Wijmans Baker, 1995). Como consecuencia, los compuestos se disuelven en la superficie de la membrana y luego se difunden a través de ella hacia el permeado (Dhingra, 1997). Bolto *et al.* (2012), destaca al 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 y/o concentración. Los compuestos se difunden a través de la membrana de acuerdo a la relación de difusividad y solubilidad de éstos con el material del que está compuesta (Hao et al., 2002; Li et al., 2008).

Las membranas densas son elaboradas a pequeña escala por el método de síntesis '*solution casting*'. (M.M. Beppu, Vieira, Aimoli, Santana, 2007; Yu, Song, Shi, Xu, Bin, 2011) . En este método, la solución de polímero se extiende sobre

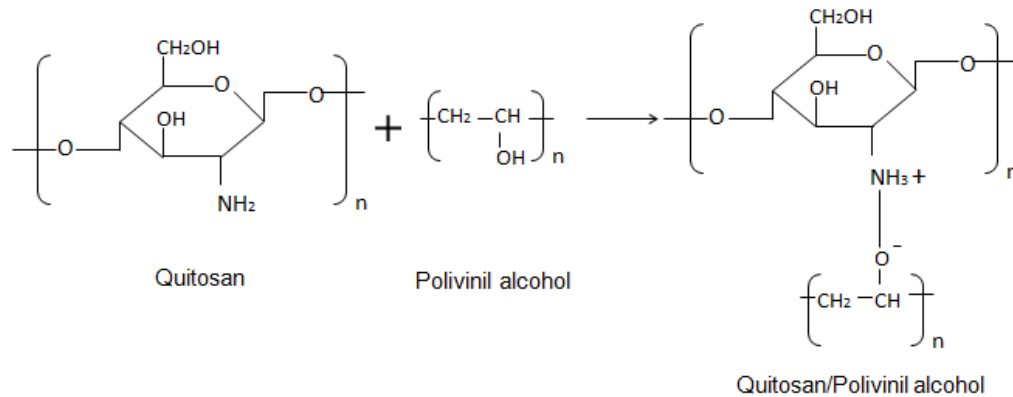
una superficie plana horizontal permitiendo la evaporación del solvente y obteniendo una membrana polimérica delgada y uniforme (Metz, Vandeven, Potreck, Mulder, Wessling, 2005). En la solución, el solvente debe diluir el polímero deseado y ser moderadamente volátil tal que se evapore a una velocidad que prevenga condiciones indeseables tales como precipitación y gelatinización del polímero a causa de extensos o cortos tiempos de evaporación (Baker, 2004).

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 a su aplicación (Metz et al., 2005). Para el transporte de vapor de agua, son necesarios materiales hidrofílicos que sean estables química y mecánicamente (Bolto et al., 2012). De acuerdo a esto, este trabajo de investigación propone la elaboración de membranas densas a partir de polivinil alcohol (PVA), quitosan (CTS) y sílice.

Las membranas de polivinil alcohol son especialmente usadas en procesos de deshidratación. 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 éste es principalmente estable en superficies no polares por interacciones hidrofóbicas (Ahmad, Yusuf, Ooi, 2012; Chuang, Young, Chiu, Lin, 2000). Con el fin de aumentar el rendimiento de las membranas de PVA, se adiciona un segundo polímero que mejore sus propiedades (Ahmad et al., 2012). Para este fin se considera al quitosan, un polímero que por su estructura química es insoluble en medios acuosos permeando aun así la humedad (P.-H. Chen Hwang, 2007; Nikonorov Perminov, 2006). Las membranas en mezcla CTS/PVA (Figura 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 (Yang, Su, Leu, Yang, 2004). Del mismo modo, se evalúa la sílice como un

tercer componente. Este material es altamente higroscópico y puede mejorar la permeabilidad de las membranas (Bolto et al., 2012).

Figura 1 Estructura química Quitosan (CTS), Polivinil alcohol (PVA) y CTS/PVA



(Fuente: Anjali Devi, Smitha, Sridhar, & Aminabhavi, 2006)

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 *reticulación* es un método de modificación y reacomodamiento de las cadenas poliméricas que permite aumentar su estabilidad física y mecánica (Durmaz-hilmioglu, Yildirim, Sakaoglu, Tulbentci, 2001). Este proceso puede llevarse a cabo por métodos de enfriamiento, tratamiento con calor, irradiación y tratamiento químico. Este último, es el más usado ya que no se le atribuye reticulación parcial, ni hinchamiento de la membrana en comparación con los métodos de enfriamiento e irradiación, respectivamente (Bolto, Tran, Hoang, Xie, 2009; Zhang, Yu, Qian, Zhang, Wang, 2010). En cuanto a los materiales propuestos, el polivinil alcohol reticulado (Figura.2.a), minimiza su tendencia a la dilución e hinchamiento en aplicaciones con soluciones acuosas mientras que el quitosan (Figura.2.b) podría llegar a reducir su capacidad de absorción de humedad como lo ha sido reportado por (Baroni, Vieira, Meneghetti, da Silva, Beppu, 2008; Davis, Higson, 2012). La permeabilidad de vapor de agua y

aparición de las membranas depende también de su grado de reticulación, el cual a su vez es influenciado por la concentración del reticulante y el tiempo de exposición (M.M. Beppu et al., 2007; Bolto et al., 2009; Davis, Higson, 2012). 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 (Ahmad et al., 2012).

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 (Ver Figura 2).

Figura 2 Estructura química (a) Quitosan y (b) Polivinil alcohol reticulado con glutaraldehído.

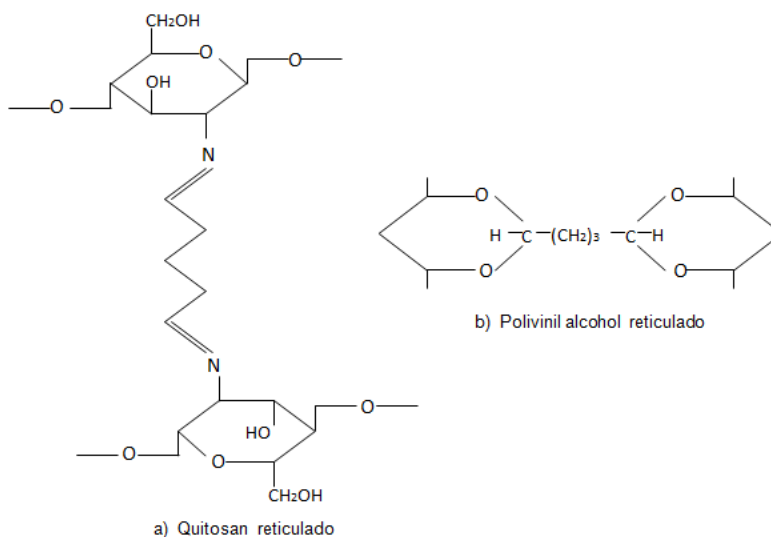


Figura tomada de (Baroni et al., 2008; Hsien & Rorrer, 1997)

Finalmente, para poder aplicar un sistema de membranas es necesario conocer sus propiedades térmicas y estructurales. Para caracterizar membranas poliméricas se utilizan pruebas que determinen los límites operacionales de temperatura y caractericen químicamente las muestras. Específicamente, tres pruebas de caracterización son comunes a la evaluación de membranas

- *Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)*, se obtiene un espectro que confirma la presencia de grupos funcionales de la membrana así como la estructura química generada por el proceso de reticulación (Ahmad et al., 2012; Baroni et al., 2008; M.M. Beppu et al., 2007; Marisa M Beppu, Arruda, & Santana, 1999; Liu, Wang, Chung, 2001; Rhim et al., 2004; Vopička, Hynek, & Rabová, 2010; Yang et al., 2004; Yu et al., 2011).
- *Análisis Termogravimétrico (TGA)*, permitirá evaluar la estabilidad térmica de la membrana (Baroni et al., 2008; M.M. Beppu et al., 2007; Rhim et al., 2004; Yang et al., 2004).
- *Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)*, identificará las transiciones térmicas del polímero. Esto con el fin de establecer los rangos de temperatura para los que las cadenas poliméricas se tornan rígidas o flexibles, influenciando su capacidad de permeado de vapor de agua (Abedini & Nezhadmoghadam, 2010; Baroni et al., 2008; Deng et al., 2009; Rhim et al., 2004; Ulutan & Balkisse, 1996; Yang et al., 2004).

2 METODOLOGÍA

La metodología planteada en este proyecto de investigación consta de dos etapas principales. Cada una de estas es descrita a continuación.

Descripción de la metodología

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

Estudios previos mostraron que la composición y espesor de las membranas alteran de manera significativa las características estructurales de las membranas CTS/PVA. En este sentido, el principal objetivo de esta etapa fue determinar la influencia de estos parámetros sobre la capacidad de absorción de humedad de las membranas. Por lo anterior, se planteó elaborar membranas con las siguientes características:

- Composición CTS/PVA: 80/20, 50/50 y 20/80 (p/p).
- Espesor de la membrana (definido con la cantidad de polímero utilizada): 0,5; 0,75 y 1,0 g.
- 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 a una etapa de experimentación preliminar en donde se inicialmente se resolvieron problemas con relación a formación de burbujas, tiempo de secado y condiciones de reticulación.

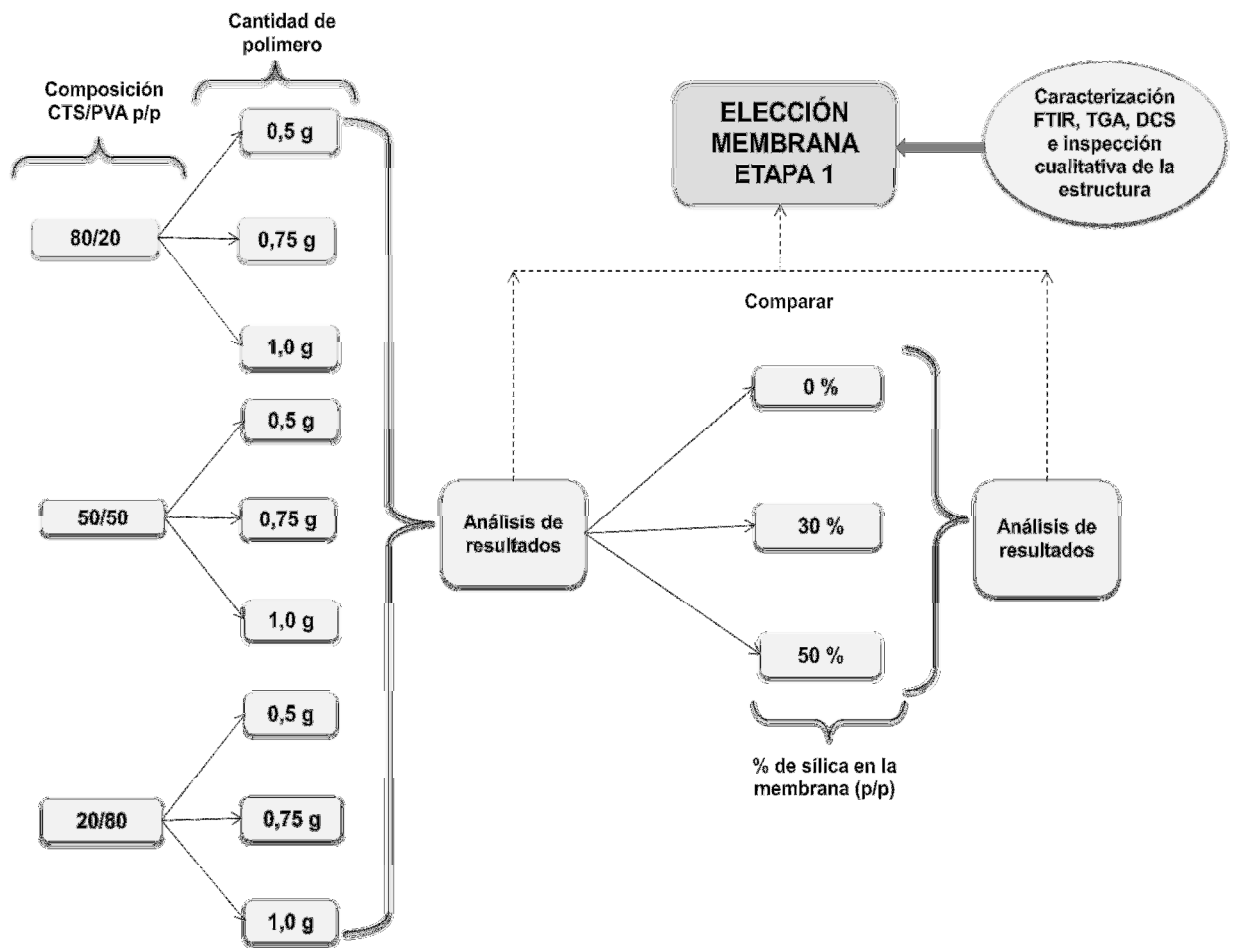
La Figura 3, resume el diseño de experimentos definido para esta etapa de la investigación. Inicialmente, se trabajaron con tres relaciones CTS/PVA (20:80; 50:50 y 80:20) y tres cantidades de mezcla –variable que define el espesor final de la membrana- (0,5 g; 0,75 g y 1g). El número de experimentos 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 a elaborar (duplicados incluidos). Estas membranas se instalaron en el sistema descrito en la seccion 2.6 para la evaluación de la permeabilidad. Este sistema permitió medir la humedad relativa y la temperatura de bulbo seco de las celdas de alimento y permeado. Las mediciones se realizaron con un termohigrómetro, durante 10 h, tomando datos cada dos horas, con los cuales se determinó la densidad de flujo de vapor de agua permeado. Para la medición del espesor de las membranas se utilizó un Microscopio Óptico (Hirox, UIS), resolución x140.

A partir de los resultados obtenidos, se seleccionó la membrana que presentó mejores características estructurales. Posteriormente, a partir de la formulación escogida anteriormente, se elaboraron membranas adicionando la silice como tercer componente (50% y 100% en relación al peso de la mezcla CTS/PVA escogida); para un total de cuatro membranas adicionales a elaborar (duplicados incluidos).

Las membranas obtenidas se caracterizaron utilizando el sistema para la evaluación de la permeabilidad descrito en la seccion 2.6; tal como se planteó para las pruebas anteriores. Finalmente, se eligió la membrana que mostró las mejores características de permeabilidad y que mediante una inspeccion cualitativa presentó las mejores características físicas.

Figura 3 Descripción de ensayos Etapa 1



(Fuente: Autores)

2.2 Etapa 2. Análisis de la influencia de la reticulación sobre las características de la membrana.

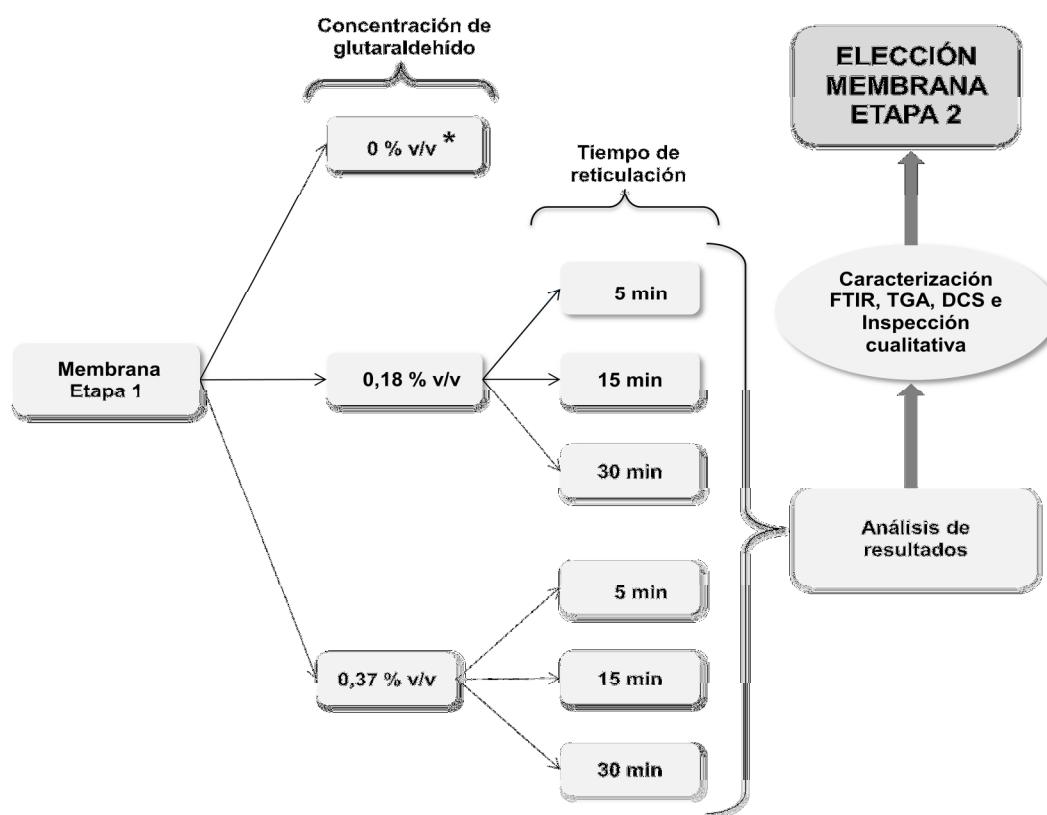
Esta etapa permitió determinar el nivel de influencia del proceso de reticulación sobre la capacidad de permeación de humedad de la membrana, teniendo como agente reticulante el glutaraldehído a distintas concentraciones y tiempos de reacción (M.M. Beppu et al., 2007).

Sobre la membrana elegida en la Etapa 1, se llevó a cabo el proceso de reticulación a concentraciones de 0,18 y 0,37 %v/v de glutaraldehído en solución acuosa, manejando tiempos de reticulado de 5, 15 y 30 min. 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 reticulación, como se mencionó (Davis & Higson, 2012).

Tal y como se planteó en el numeral anterior se trabajó con un diseño experimental factorial, 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. La Figura 4, resume el diseño de experimentos para esta etapa.

Finalmente, para verificar la efectividad de la reticulación se realizó una prueba de solubilidad. Para esto se preparó una solución al 10% v/v de ácido acético en la cual fue sumergido durante 12 horas un trozo de cada membrana obtenida en la segunda etapa.

Figura 4 Descripción ensayos Etapa 2



* Membrana sin reticular usada como referencia

(Fuente: Autores)

2.3 Reactivos y materiales para síntesis de las membranas

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), Quitosan (CTS) suministrado por France Chitin y sílice amorfa precipitada con temperatura de fusión mayor a 1600°C (Sigma-aldrich). Como disolventes se utilizó ácido acético al 100% (Merck) y agua destilada. Como agente reticulante se usó glutaraldehído para síntesis al 25% (Merck). El material utilizado como soporte membranario fue tela asfáltica no tejida.

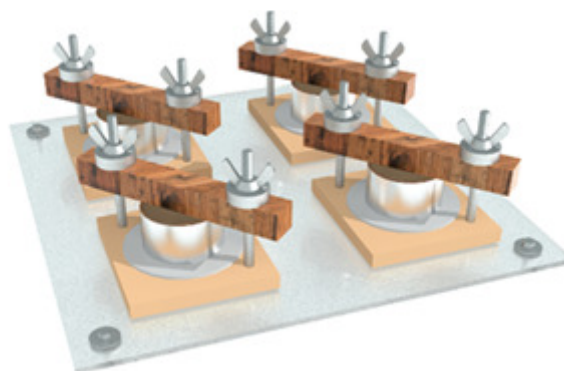
2.4 Protocolo de elaboración de membranas densas

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 a 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 descrito en la sección 2.5 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 (dependerá de la cantidad de mezcla).

2.5 Sistema para la elaboración de membranas

El montaje mostrado en la Figura 5, 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 variaciones de espesor en las membranas elaboradas, un soporte de madera donde reposa la mezcla, un anillo y una pieza tubular de acero inoxidable.

Figura 5 Sistema de secado de las membranas

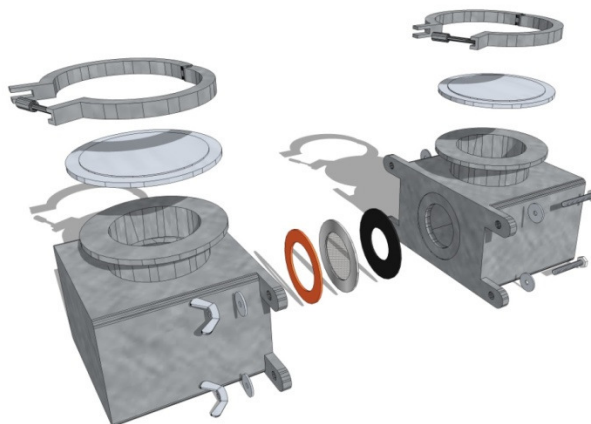


(Fuente: Autores).

2.6 Montaje para las pruebas de permeabilidad de agua

Las pruebas de permeabilidad de vapor de agua se realizaron en un sistema constituido por dos celdas en acero inoxidable de igual volumen ($1591,2 \text{ cm}^3$), intercomunicadas entre sí por un orificio de $19,63 \text{ cm}^2$ de área. Una celda estará en condiciones de alta humedad (humedad relativa $> 58\%$) y será definida como la celda de alimento. Por otra parte, la segunda celda denominada de permeado, inicialmente estará a una humedad relativa no mayor a 23% (Ver Figura 6). Previo a cada prueba, para establecer condiciones de baja humedad, se introduce sílice durante aproximadamente 20 min al 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 Figura 6 y se toman mediciones con el termohigrómetro como se describió en el desarrollo experimental, numeral 2.1.

Figura 6 Celdas de permeabilidad



(Fuente: Autores)

2.7 Métodos de caracterización de membranas densas

2.7.1 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, UIS).

2.7.2 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, UIS). 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.

2.7.3 Análisis termo gravimétrico (TGA)

En este proyecto el análisis TGA se realiza con el fin de verificar si la reticulación 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, UIS).

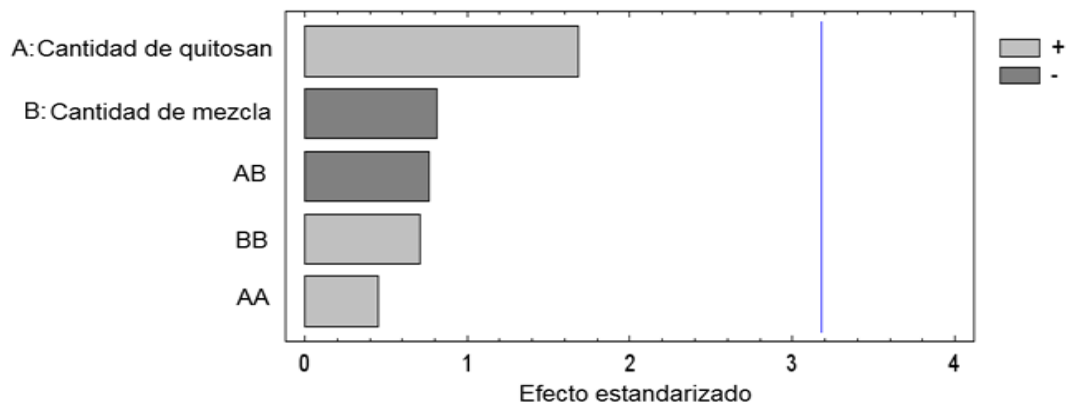
3 RESULTADOS Y ANÁLISIS

Etapa 1. Influencia de la composición y cantidad de polímero en las membranas.

Los efectos de las variables composición y peso de la mezcla de polímero sobre la densidad de flujo de permeado se determinaron según lo planteado en la metodología. 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.

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 estadístico por medio de un análisis de Pareto, utilizando el software Statgraphics, con el fin de determinar, en el rango de desviación actual, cuál de estas dos variables afecta mayormente la densidad de flujo de vapor de agua a través de la membrana.

Figura 7 Diagrama de Pareto para la densidad de flujo de de agua permeado de las membranas de la Etapa 1.



Según indica el diagrama de Pareto de la Figura 7, ninguna de las variables planteadas tiene un efecto estadísticamente significativo ya que estas no sobrepasan la línea de significancia. También se puede observar que la quitosan afecta positivamente la densidad de flujo de vapor de agua. Sin embargo, se debido a este resultado se decidió realizó un análisis de varianza (ANOVA) eligiendo la suma de cuadrados tipo III para encontrar la significancia de las variables. En este análisis estadístico, a diferencia del anterior, se descartó la interacción de cada variable consigo misma y se considero la interacción de cada una de las variables con el flux de vapor y su interacción mutua.

En la Tabla 2, según indica el valor de significancia de cada variable, sólo la variable cantidad de quitosan (composición) es influyente en el flux de vapor de agua de las membranas, ya que su valor es menor a 0,05. También se concluyó que la variable cantidad de mezcla no es significativa ya que el cambio de espesor de la membrana no es lo suficientemente grande para cambiar el permeado de la membrana.

Tabla 2 Análisis de varianza (ANOVA), Suma de cuadrados tipo III

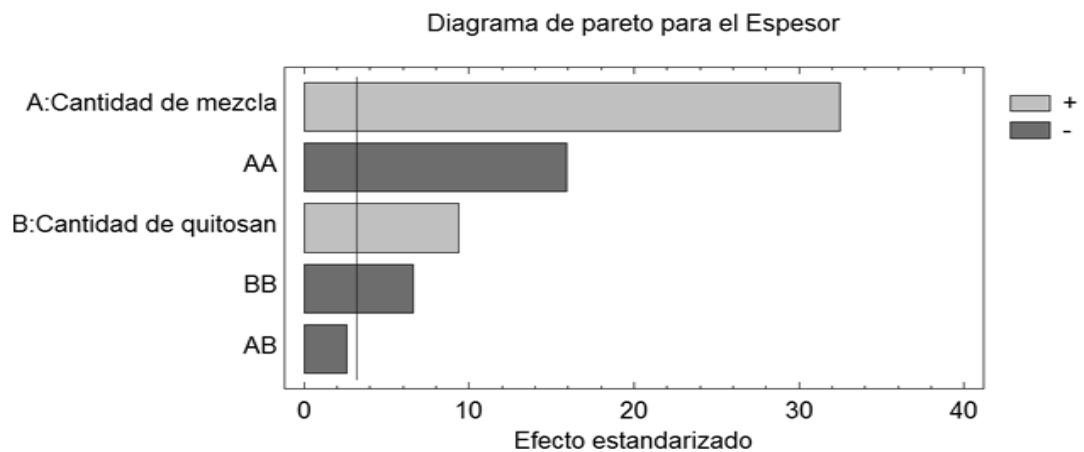
	Suma de cuadrados	Df	Media cuadrática	F	Significancia
Cant ¹	0,00594732	2	0,00297366	2,04	0,1864
CTS ²	0,0153911	2	0,00769554	5,27	0,0306
Cant*CTS	0,0182602	4	0,00456504	3,13	0,0718
Residual	0,0131433	9	0,00146037		
Total (Corr)	0,0527419	17			

¹ Cantidad de mezcla polimerica, ² Cantidad de Quitosan

Por otro lado, de la Figura 7 se deduce la cantidad de polímero ejerce un efecto negativo sobre la variable respuesta. Es decir, al reducir la cantidad de polímero en la elaboración de las membranas disminuye el espesor de las mismas, disminuyendo la resistencia al flujo de vapor de agua a través de la membrana. Esto confirma que la velocidad de transporte de una especie es inversamente proporcional al espesor de las membranas por lo que deben ser tan delgadas como sea posible (Baker, 2004).

En el diagrama estandarizado de Pareto de la Figura 8, se observa que tanto la cantidad de mezcla como la cantidad de quitosan sobrepasan la línea de significancia, por lo que estas dos variables afectan de manera drástica el espesor de la membrana. Por lo tanto, la cantidad de mezcla es la variable que más influencia el espesor y por consiguiente el permeado, a mayor cantidad de polímero mayor espesor tendrá la membrana.

Figura 8 Diagrama de Pareto para el espesor.



Adicionalmente, se observó que cantidades equivalentes 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.

Figura 9 Membranas elaboradas en Etapa 1.



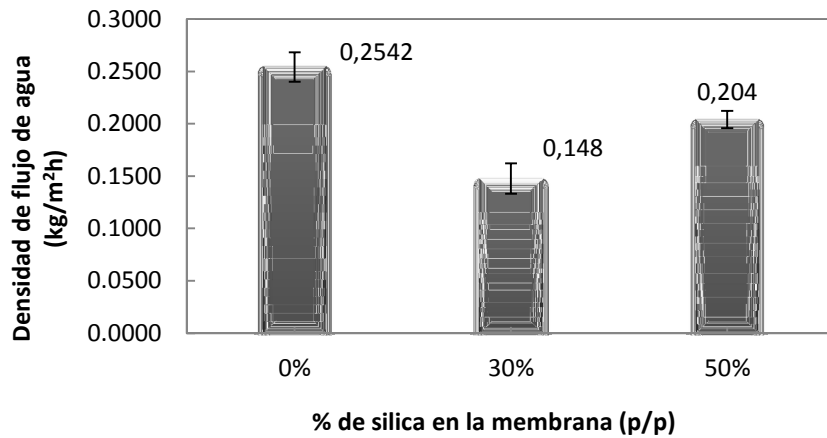
(Fuente: Autores)

Membranas Sílice/ Polímero (Sílice/CTS-PVA)

En la Figura 10, se observa como al adicionar sílice como tercer componente la densidad de flujo de vapor de agua cambia de acuerdo a la cantidad utilizada. La membrana con 30% (p/p) de sílice muestra una reducción significativa en la densidad de flujo comparada con la membrana sin sílice. Una explicación posible puede ser la retención de las moléculas de agua por parte de la sílice debida a la baja capacidad de desorción de este material en las condiciones del sistema.

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 resultado se le atribuye a la formación de poros en la membrana generada por la baja uniformidad en la distribución de la sílice en la membrana lo que impide la formación de una membrana densa. Este último es una situación indeseada.

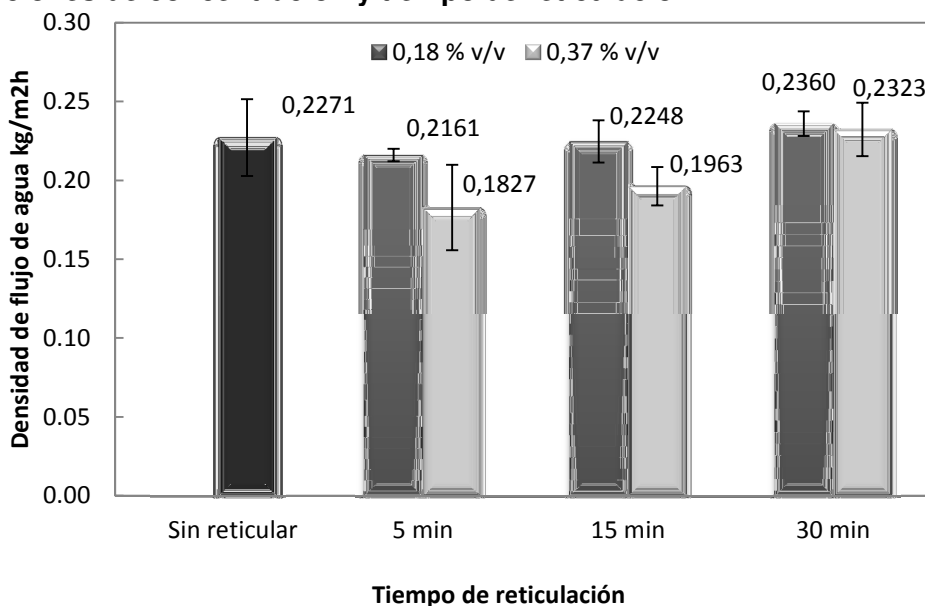
Figura 10 Flux de vapor de agua al cabo de 6 horas de membrana de composición CTS/PVA/Silica.



Etapa 2. Influencia del proceso de reticulación.

En esta etapa de la experimentación, se encontró que los tiempos de reticulación usados no afectan significativamente la capacidad de permeado de vapor de agua de la membrana (Ver Figura 11). Sin embargo, sí se observó un efecto sobre la estructura química de la membrana como se discutirá en la próxima sección. Por otra parte, en la prueba de solubilidad se verificó la efectividad de la reticulación debido que se demostró la insolubilidad de las membranas reticuladas en presencia de soluciones acuosas ácidas.

Figura 11 Flux de vapor de agua permeado al cabo de 6 horas teniendo en cuenta las variaciones de concentración y tiempo de reticulación.

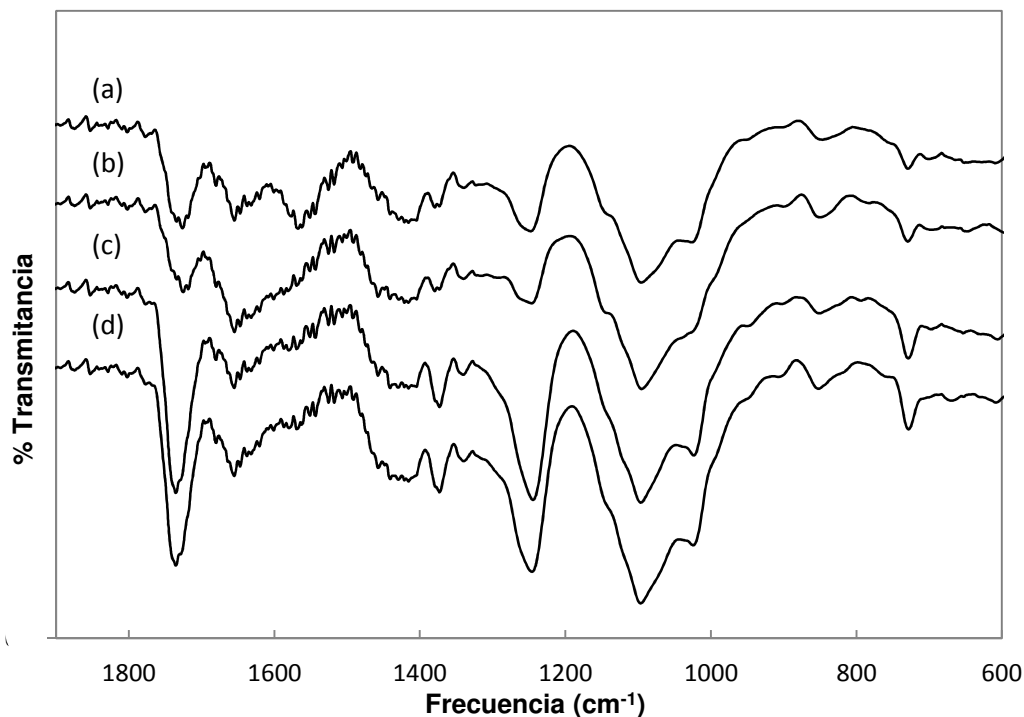


Espectroscopia infrarroja FTIR

La Figura 12 muestra los espectros FTIR obtenidos para las membranas CTS/PVA 50:50 a distintos tiempos de reticulación. De los espectros se observan las modificaciones químicas del quitosán y del polivinil alcohol durante el proceso de reticulación.

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 reticulación, se incrementa la intensidad de los picos relacionados a los aldehídos libres ($1735\text{-}1725 \text{ cm}^{-1}$) que no reaccionaron con los grupos aminas del quitosán. De igual forma, se presenta un aumento en la intensidad de los picos característicos para los enlaces C-O-C en 1095 cm^{-1} que hacen referencia al aumento del nivel de reticulación con el tiempo.

Figura 12 Espectro Infrarrojo: (a) Quitosan 50% sin tratamiento con glutaraldehído, (b) Quitosan 50% tiempo de reticulado 5 min, (c) Quitosan 50% tiempo de reticulado 15 min, y Quitosan 50% tiempo de reticulado 30 min.



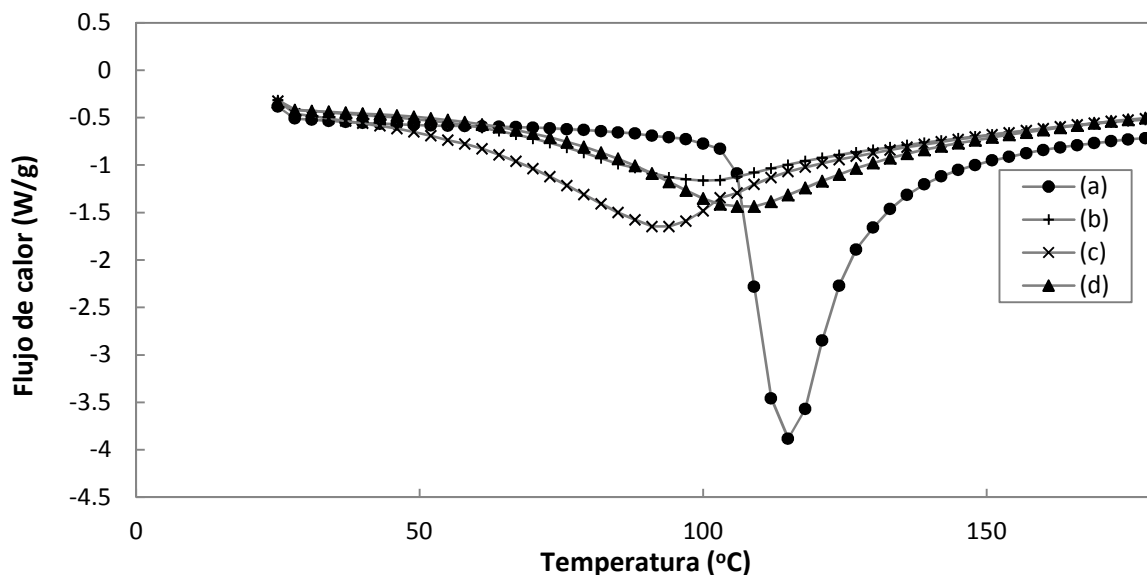
Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

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 reticulación.

La curva de DSC obtenida para la membrana de CTS/PVA reticulada en una solución 0,18% de glutaraldehído se muestra en la Figura 13. En esta se observa un pico endotérmico en 116°C, que es atribuido al proceso de disociación por el intercambio de enlaces hidrógenos en las cadenas de quitosan de acuerdo con Yang *et al* (2004). Así mismo, los primeros picos endotérmicos - para todas las membranas- hacen referencia a la evaporación de agua presente en la muestra (Baroni *et al.*, 2008). La intensidad de los primeros picos se traduce en la energía requerida para evaporar la humedad ligada a la estructura de la membrana, de

acuerdo a esto vemos que las membranas reticuladas 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 reticuladas con respecto a la membrana sin reticular, esta cambia de 92 °C (Fig. 12.a) hasta 87 °C (Fig. 13.b).

Figura 13 Termograma DSC para membranas densas CTS/PVA: (a) Quitosan 50% sin tratamiento con glutaraldehído, (b) Quitosan 50% tiempo de reticulado 5 min, (c) Quitosan 50% tiempo de reticulado 15 min, y Quitosan 50% tiempo de reticulado 30 min.

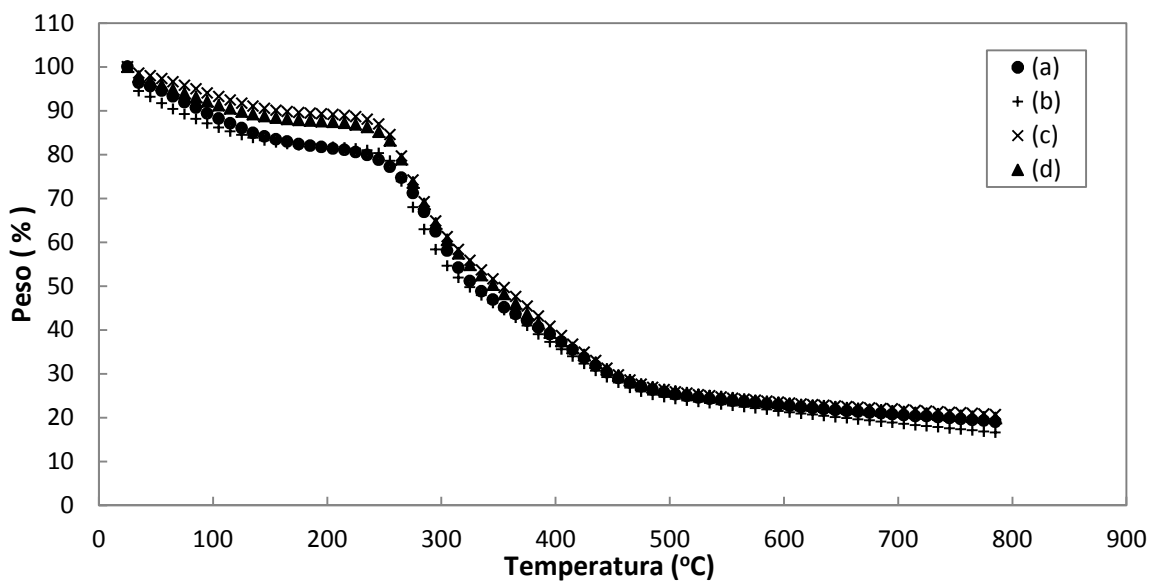


Termogravimetría (TGA)

Las curvas representativas del TGA para las membranas CTS/PVA se muestran en la Figura 15. Inicialmente, se evidencia pérdida de peso para todas las membranas asociada a la evaporación de humedad ligada y no ligada hasta 155°C. 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.

La pérdida de peso para la membrana CTS/PVA sin reticular y la expuesta a 5 min de reticulación es del 18% (Figura. 14a, 14b) 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 reticulación, 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 reticuladas con respecto a la que no tiene tratamiento.

Figura 14 Curvas TGA para membranas densas CTS/PVA: (a) Quitosan 50% sin tratamiento con glutaraldehído, (b) Quitosan 50% tiempo de reticulado 5 min, (c) Quitosan 50% tiempo de reticulado 15 min, y (d) Quitosan 50% tiempo reticulado 30 min,



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 reticulación se tiene que para tiempos no mayores a 15 min se logra obtener membranas complemente reticuladas y con excelentes características estructurales, para cualesquiera de las concentraciones planteadas.

En esta propuesta de investigación, los estudios de permeabilidad de vapor de agua realizados a las membranas de polivinil alcohol, quitosan y sílice en condiciones normales de operación – presión atmosférica y temperatura ambiente- arrojan resultados concluyentes que evidencian que la composición de CTS y PVA influyen 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, sólo se debe usar la cantidad de sílice necesaria para obtener membranas densas.

La reticulación con glutaraldehído de las membranas CTS/PVA, en las condiciones de concentración y tiempo propuestas fue exitosa. 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, la reticulación con glutaraldehído, no influyen en variaciones térmicas importantes. Las pruebas de caracterización concuerdan con los resultados esperados en cuanto a termoestabilidad de otros autores con otros agentes reticulantes (Anjali Devi et al., 2006; Yang et al., 2004). 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 inicial y máxima de descomposición térmica.

5 RECOMENDACIONES

Dando continuidad al proyecto, se propone realizar un estudio considerando variables de operación - temperatura y presión - que afecten de manera significativa el proceso de permeado. Además, es preciso involucrar un sistema gaseoso compuesto por metano más vapor de agua en donde se tomen mediciones continuas del gas en el permeado con el fin evaluar su selectividad en un sistema aplicado de interés.

Se deben considerar estudios de permeado incluyendo cantidades de sílice que no modifiquen la característica de porosidad de las membranas. Se recomienda considerar membranas con un contenido de sílice menor al 30%.

BIBLIOGRAFÍA

- Abedini, R., & Nezhadmoghadam, A. (2010). *Application of membrane in gas separation processes: Its suitability and mechanisms*. *Petroleum & Coal*, 52(2), 69–80.
- Ahmad, a. L., Yusuf, N. M., Ooi, B. S. (2012). *Preparation and modification of poly (vinyl) alcohol membrane: Effect of crosslinking time towards its morphology*. *Journal on the Science and Technology of Desalting and Water Purification*, 287, 35–40.
- Anjali Devi, D., Smitha, B., Sridhar, S., & Aminabhavi, T. M. (2006). *Dehydration of 1,4-dioxane through blend membranes of poly(vinyl alcohol) and chitosan by pervaporation*. *Journal of Membrane Science*, 280(1-2), 138–147.
- Baker, R. W. (2002). *Future Directions of Membrane Gas Separation Technology*. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 41(6), 1393–1411.
- Baker, R. W. (2004). *Membrane Technology and Applications*. Membrane Technology. Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd.
- Baroni, P., Vieira, R. S., Meneghetti, E., da Silva, M. G. C., Beppu, M. M. (2008). *Evaluation of batch adsorption of chromium ions on natural and crosslinked chitosan membranes*. *Journal of Hazardous Materials*, 152(3), 1155–63.
- Beppu, M.M., Vieira, R. S., Aimoli, C. G., Santana, C. C. (2007). *Crosslinking of chitosan membranes using glutaraldehyde: Effect on ion permeability and water absorption*. *Journal of Membrane Science*, 301(1-2), 126–130.

- Beppu, Marisa M, Arruda, E. J., Santana, C. C. (1999). *Síntese e Caracterização de Estruturas Densas e Porosas de Quitosana*. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, 163–169.
- Bolto, B., Hoang, M., Xie, Z. (2012). *A review of water recovery by vapour permeation through membranes*. *Water research*, 46(2), 259–66.
- Bolto, B., Tran, T., Hoang, M., Xie, Z. (2009). *Crosslinked poly(vinyl alcohol) membranes*. *Progress in Polymer Science*, 34(9), 969–981.
- Chen, G. Q., Scholes, C. a., Qiao, G. G., Kentish, S. E. (2011). *Water vapor permeation in polyimide membranes*. *Journal of Membrane Science*, 379(1-2), 479–487.
- Chen, P.-H., Hwang, Y.-H. (2007). *Improvement in the Properties of Chitosan Membranes Using Natural Organic Acid Solutions as Solvents for Chitosan Dissolution*. *Journal of medical and biological engineering*, 27(1), 23-28.
- Chuang, W., Young, T., Chiu, W., & Lin, C. (2000). *The effect of polymeric additives on the structure and permeability of poly (vinyl alcohol) asymmetric membranes*. *Journal for the Science and Technology of Polymers*, 41, 5633–5641.
- Davis, F., & Higson, S. P. J. (2012). *Hydrophilic Polymers for Biomedical Applications*. *Materials in Biology and Medicine*, 19–30.
- Deng, L., Kim, T., Sandru, M., & Hägg, M. (2009). *PVA / PVAm Blend FSC Membrane for Natural Gas Sweetening*. Elsevier B.V, 247–255.
- Dhingra, S. S. (1997). *Mixed gas transport study through polymeric membranes: A novel technique*. 182.

- Durmaz-hilmioglu, N., Yildirim, A. E., Sakaoglu, A. S., Tulbentci, S. (2001). *Acetic acid dehydration by pervaporation*, Journal of Chemical Engineering and Processing 40, 263–267.
- Hao, J., Rice, P. A., & Stern, S. A. (2002). *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, 209, 177–206.
- Hsien, T., & Rorrer, G. L. (1997). *Heterogeneous Cross-Linking of Chitosan Gel Beads: Kinetics , Modeling , and Influence on Cadmium Ion Adsorption Capacity*. Ind. Eng. Chem. 3631–3638.
- Kidnay, Arthur J & Parrish, W. R. (2006). *Fundamentals of Natural Gas Processing mechanical engineering*. Mechanical Engineering.
- Li, G. M., Feng, C., Li, J. F., Liu, J. Z., & Wu, Y. L. (2008). *Water vapor permeation and compressed air dehydration performances of modified polyimide membrane*. Separation and Purification Technology, 60(3), 330–334.
- Lipnizki, F. (2010). *Cross-Flow Membrane Applications in the Food Industry*. Journal of Membrane Technology, 3, 1–24.
- Liu, Y., Wang, R., & Chung, T. (2001). *Chemical cross-linking modification on polyimide membrane for gas separation*. Journal of Membrane Science, 1, 1–6.
- Lokhandwala, K. A., & Jacobs, M. L. (2000). *Membranes For Fuel Gas Conditioning*. Journal of Hydrocarbon Engineering, 1-3.
- Metz, S., Vandeven, W., Potreck, J., Mulder, M., & Wessling, M. (2005). *Transport of water vapor and inert gas mixtures through highly selective and highly*

- permeable polymer membranes*. Journal of Membrane Science, 251(1-2), 29–41.
- Mokhatab, S., Poe, W. A., & Speight, J. G. (2006). *Natural gas dehydration. Handbook of natural gas transmission and processing* (pp. 323–364). Gulf Professional Publishing.
- Nikonorov, V. V., & Perminov, P. A. (2006). *Crosslinking in solutions of chitosan in the presence of a crosslinking reagent for a nproduction of fibre biocatalysis*. Journal of Fiber Chemistry, 38(2), 9–11.
- Rhim, J., Bum, H., Lee, C., Jun, J., Sik, D., & Moo, Y. (2004). *Crosslinked poly (vinyl alcohol) membranes containing sulfonic acid group: proton and methanol transport through membranes*. Journal of Membrane Science, 238, 143–151.
- Scholes, C. a., Stevens, G. W., & Kentish, S. E. (2012). *Membrane gas separation applications in natural gas processing*. Journal of Fuel, 96, 15–28.
- Takht Ravanchi, M., Kaghazchi, T., & Kargari, A. (2009). *Application of membrane separation processes in petrochemical industry: a review*. Journal on the Science and Technology of Desalting and Water Purification, 235(1-3), 199–244.
- Ulutun, S., & Balkisse, D. (1996). *Diffusivity , solubility and permeability of water vapor in flexible PVC / silica composite membranes*. Journal of Membrane Science, 115, 217–224.
- Vopička, O., Hynek, V., & Rabová, V. (2010). *Measuring the transient diffusion of vapor mixtures through dense membranes*. Journal of Membrane Science, 350(1-2), 217–225.

- Wijmans, J. G., & Baker, R. W. (1995). *The solution-diffusion model: a review*. Journal of Membrane Science, 107(1-2), 1–21.
- Yang, J. M., Su, W. Y., Leu, T. L., & Yang, M. C. (2004). *Evaluation of chitosan/PVA blended hydrogel membranes*. Journal of Membrane Science, 236(1-2), 39–51.
- Yu, Q., Song, Y., Shi, X., Xu, C., & Bin, Y. (2011). *Preparation and properties of chitosan derivative/poly(vinyl alcohol) blend film crosslinked with glutaraldehyde*. Journal of Carbohydrate Polymers, 84(1), 465–470.
- Zhang, W., Yu, Z., Qian, Q., Zhang, Z., & Wang, X. (2010). *Improving the pervaporation performance of the glutaraldehyde crosslinked chitosan membrane by simultaneously changing its surface and bulk structure*. Journal of Membrane Science, 348(1-2), 213–223.