

**SIMULACIÓN PARA LA OBTENCIÓN DE ETANOL COMBUSTIBLE POR
PERVAPORACIÓN A TRAVÉS DE UNA MEMBRANA DE POLIDIMETILSILOXANO**

***SIMULATION FOR OBTAINING OF FUEL ETHANOL BY PERVAPORATION THROUGH
A POLYDIMETHYLSILOXANE MEMBRANE***

Javier R Chaparro^{5*}, Jairo A Cubillos⁶, Yimmer C Vargas⁷

Recibido para publicación: 26 de febrero 2016- Aceptado para publicación: 28 de abril de 2016

RESUMEN

Se modeló y simuló un proceso de pervaporación aplicado a mezclas binarias de etanol – agua con una membrana de polidimetilsiloxano (PDMS) para la obtención de etanol carburante por medio del modelo fenomenológico solución – difusión, usando la ecuación de Fick para hallar el Flux másico de etanol, el modelo de Wilson para calcular los coeficientes de actividad (Y_i) y la ecuación de Antoine para estimar las presiones de vapor. El software utilizado como herramienta para la simulación fue MatLab®R2014a. La validación del modelo planteado se realizó en estado estacionario, ingresando datos de las variables contempladas en el proceso, obtenidas de datos teóricos. Se obtuvo un excelente ajuste entre los datos experimentales reportados en la literatura con los obtenidos por el modelo, con un porcentaje de error menor al 3%. Posteriormente, se evaluaron las correlaciones entre el espesor de la membrana y la difusividad del etanol

⁵ Químico de Alimentos, Estudiante Maestría en Ingeniería Ambiental, Grupo Catálisis UPTC, Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia, Avenida Central del Norte 39-115, Tunja-Boyacá-Colombia.

⁶ Doctor en Ciencias Naturales, Profesor Asociado, Grupo Catálisis UPTC, Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia, Avenida Central del Norte 39-115, Tunja-Boyacá-Colombia.

⁷ Magister en Matemáticas Aplicadas, Profesor, Grupo de investigación Observatorio, Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia, Facultad Seccional Sogamoso, Calle 4 Sur No.15 -134, Sogamoso-Boyacá-Colombia.

*Avenida Central del Norte 39-115, Tunja-Boyacá-Colombia, 3127691295, jairo.cubillos@uptc.edu.co

frente al flux de etanol a través de la membrana, manteniendo constante los demás parámetros. Se encontró que cuando se reduce el espesor de la membrana se logra un aumento significativo en el flux total través de la membrana. Sin embargo, esta reducción en la membrana pone en riesgo la estabilidad mecánica de la membrana. La difusividad del etanol a través de la membrana PDMS gobierna el proceso de pervaporación debido a que el flux es directamente proporcional a la difusividad, lo que permite favorecer la separación de etanol.

Palabras Clave: etanol, modelación, PDMS, membranas, pervaporación.

ABSTRACT

It was modeled and simulated a pervaporation process applied to binary mixtures of ethanol - water with a membrane of polydimethylsiloxane (PDMS) to produce fuel ethanol by the solution – diffusion model. Thus, the ethanol flux was calculated by using the Fick equation, the Wilson model was used to determine the activity coefficients (Y_i) and Antoine equation for estimating vapor pressures. The software used as simulation tool was MatLab®R2014a. The proposed model validation was performed in steady state, using data for the variables considered in the process, obtained from theoretical data, obtaining an excellent fit between the experimental data reported in the literature with those obtained by the model. The percentage of error was less than 2%. Subsequently, correlations between membrane thickness and ethanol diffusivity were established with the ethanol flux, while keeping fix the other parameters. When the membrane thickness is reduced, a significant increase in the total flux is achieved. However, this reduction affects the mechanical stability of the membrane. Ethanol diffusivity through the PDMS membrane governs the pervaporation process because the ethanol flux is directly proportional to the diffusivity, allowing favors the separation of ethanol.

Keywords: ethanol, modeling, PDMS, membranes, pervaporation.

1. INTRODUCCIÓN

Una parte significativa del proceso de producción de etanol carburante consiste en la etapa de purificación. Esto ha motivado el desarrollo de procesos alternativos para reducir sus costos de producción. Los análisis económicos realizados a través del método de la tasa de retorno han demostrado la viabilidad económica de los procesos de separación con membranas (**Feng y Huang, 1997**). Estos procesos permiten la separación selectiva integra de alcohólicos a partir de una mezcla acuosa **Feng y Huang (1997)**, las cuales se han considerado técnica y ambientalmente viables en industrias en las que se han utilizado para purificación y deshidratación de solventes orgánicos, producción de agua potable,

concentración o eliminación de iones disueltos, eliminación o recuperación de gases específicos, y la separación y concentración de mezclas líquidas (**Benedict et al, 2006**; **Prieto, et al, 2012**, **Medina et al. 2015**) Entre los diferentes procesos de separación con membrana, se encuentra la microfiltración, ultrafiltración, nanofiltración, ósmosis inversa, electrodiálisis, separación de gases, y el proceso de pervaporación (**Bluemke y Schrader, 2001**). La pervaporación es un proceso de separación en la que los componentes de una mezcla líquida, se separan por vaporización parcial cuando se aplica una presión de vacío a través de una membrana densa porosa o no porosa.

El modelo de solución - difusión es el mecanismo de transporte más ampliamente aceptado para la pervaporación. Este modelo fue propuesto por primera vez por Thomas Graham para describir el transporte de gas a través de los diafragmas. En este modelo, el transporte de un componente que penetra a través de una membrana,

consta de tres pasos consecutivos: (1) La adsorción del componente que penetra desde el líquido de alimentación en la membrana; (2) Difusión del componente que penetra a través de la membrana; (3) La desorción del componente que se une a la fase de vapor en la corriente abajo de la membrana Ong **et al.(2016)** (Ver Figura 1).

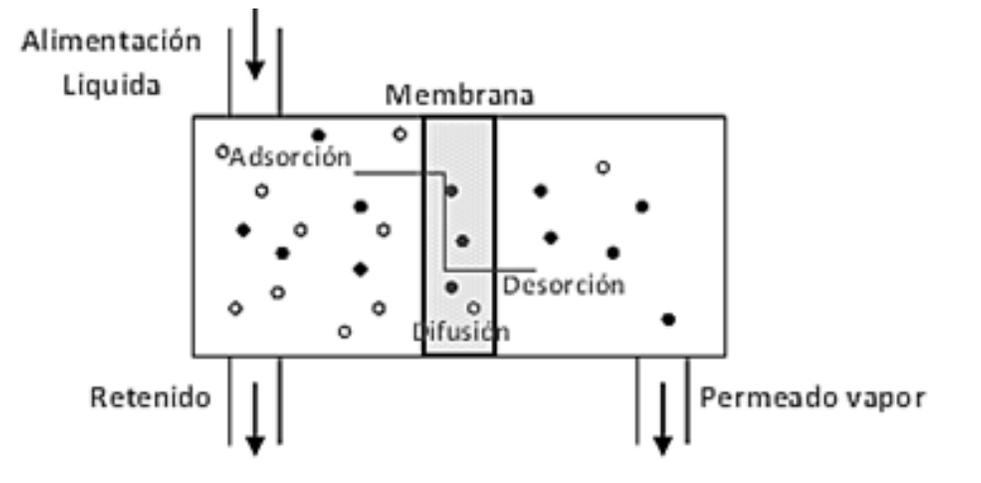


Figura 1. Mecanismo de Pervaporación a través de una membrana. Fuente: Propia

La membrana polimérica más usada para una pervaporación es poldimetilsiloxano (PDMS), un elastómero que también se utiliza ampliamente en la separación de gases y es resistente a los disolventes en nanofiltración, debido a su alta estabilidad química y permeabilidad. Muchos esfuerzos se han dedicado a buscar otros materiales poliméricos con mejor capacidad de separación de etanol a partir de una mezcla alcohólica acuosa (Naik et al. 2016; Moreno et al. 2013).

Durante el proceso de pervaporación, el sistema líquido-vapor mantiene una no idealidad debido a diversas causas, entre las que se destacan: la polaridad de las moléculas, además de su volumen y forma y por lo tanto el uso de modelos matemáticos simples, no son aplicables (Nicolas, 1999). Dicha no idealidad, frecuentemente es atribuida a que la fase líquida no es ideal. En

este sentido, si la mezcla de alimentación es no ideal, se deben establecer otras variables para que el modelo funcione. Además, dentro de las variables contempladas en el modelo, la presión se debe mantener en un rango donde se maneje como gas ideal (entre 6 y 20 atm). Por otro lado, si en la fase líquida existen moléculas con grupos altamente polares, la desviación con modelo ideal es directamente proporcional. Por tanto, las moléculas que contengan átomos donadores de electrones (Cl,F,N,O y en algunos casos C) presentarán momentos dipolares de menor o mayor intensidad, dependiendo de la conformación de la molecula. Así los modelos matemáticos de este tipo de sistemas deben estar especialmente diseñados para simular la no idealidad, lo que representa una compleja manipulación matemática de las variables anteriormente descritas; sin embargo hoy en día, se tiene a la disposición programas

matemáticos como MatLab®, los cuales reducen el trabajo laborioso de la simulación.

Para reducir la desviación del comportamiento ideal de la fase líquida, se utiliza comúnmente el coeficiente de actividad, el cual describe la diferencia entre el comportamiento de una sustancia respecto al sistema ideal. Uno de los modelos más aceptados para el coeficiente de actividad fue desarrollado por Grant McDonald Wilson en 1964, dicho modelo es frecuentemente utilizado debido a la capacidad de manipular sistemas miscibles con alto grado de desviación de la idealidad. Esta ecuación está basada en el concepto de composición local, donde contempla variables como la fuerza de atracción de las diversas especies de moléculas y los efectos de las diferencias de tamaño molecular (Nicolas, 1999). La ecuación de Wilson es una expresión matemática que relaciona dos parámetros que representan los coeficientes de actividad de mezclas acuosas miscibles con compuestos orgánicos polares, como es el caso de las mezclas binarias etanol – agua. De acuerdo a lo anterior, los modelos matemáticos más aceptados y usados para representar el comportamiento de sistemas acuosos no ideales, son los que correlacionan los coeficientes de actividad en la fase líquida, ya que como se describió anteriormente es la fase que genera la mayor desviación del comportamiento ideal del sistema. Así la modelación y simulación de procesos químicos bajo el fundamento de la termodinámica y la cinética establece una gran herramienta para evaluar la viabilidad y el rendimiento de procesos a nivel industrial, además de la disminución de los impactos ambientales negativos. En este artículo se reportan los resultados de la modelación y simulación de un proceso de pervaporación, con una membrana de PDMS para la obtención de etanol carburante, la cual puede aplicarse a un caldo de fermentación. La ecuación de Wilson se utilizó para calcular los coeficientes de actividad, y las presiones de vapor se estimaron a partir de la ecuación de Antoine. El software utilizado como herramienta de simulación fue MatLab®R2014a V 8.3.0.532.

2. MATERIALES Y METODOS

Modelo de Wilson

(Wilson, 1964) planteó una ecuación en función de la temperatura y de las interacciones de *energía libre de Gibbs molar* en exceso de la mezcla, la cual fue replanteada por Prausnitz *et al.*, (1998), modificándola de la siguiente manera:

$$G^{-E}/RT = X_1 \ln(X_1 + X_2 \Lambda_{12}) - X_2 \ln(X_2 + X_1 \Lambda_{21}) \quad (1)$$

Donde Λ_{12} y Λ_{21} son parámetros ajustables donde se tiene en cuenta el volumen molar de los componentes puros y las diferencias de energía propias de cada componente (Ríos, 2004):

$$\Lambda_{21} = \frac{\bar{v}_1^L}{\bar{v}_2^L} \exp\left(\frac{\lambda_{12} - \lambda_{22}}{RT}\right) \quad (2)$$

$$\Lambda_{12} = \frac{\bar{v}_2^L}{\bar{v}_1^L} \exp\left(\frac{\lambda_{12} - \lambda_{11}}{RT}\right) \quad (3)$$

Dónde:

\bar{v}^L : Volumen molar del componente puro
 λ'_s : Energías de interacción entre las moléculas binarias

Modelo de separación utilizando PDMS

Se modeló el transporte de etanol a través de la membrana PDMS en estado estacionario por medio del modelo fenomenológico solución – difusión

(Ver Figura1), el cual tiene en cuenta las siguientes consideraciones:

- Mezcla binaria Etanol- Agua
 - La etapa que gobierna el transporte de masa es la difusión a través de la membrana.
 - Sistema en estado estacionario
 - No hay transporte de masa por convección
 - No hay reacción química
 - Se desprecia la difusividad térmica

- La concentración de alimentación y todas las propiedades que dependen de ésta (como el coeficiente de actividad, la densidad de la mezcla, la permeabilidad, la solubilidad de la mezcla en la membrana y el coeficiente de distribución) son independientes del tiempo.
 - Se utiliza el modelo de Wilson Ω para el cálculo de los coeficientes de actividad.
- Partiendo de la ecuación de Fick, se tiene que el flux másico del etanol a través de la membrana es:

$$j_A(t) = -D_A \frac{d\rho_A(t)}{dx} \quad (4)$$

En la ecuación 4 se puede observar claramente que el flux de etanol a través de la membrana depende del espesor de la membrana y del tiempo. Se tiene $\rho_A(t) = M_A C_A(t)$ y $C_A(t) = C X_A(t)$, remplazando en (11):

$$j_A(t) = \frac{M_A C D_A}{\ell} (x_{Ao(m)}(t) - x_{Ae(m)}) \quad (5)$$

El balance de energía de etanol en la mezcla de alimentación a la interfase superior de la membrana, nos conduce a:

$$\mu_{Ao}^\circ + RT \ln(\gamma_{Ao}(t) x_{Ao}(t)) + v_A (P_o - P_{Asat}) = \mu_{Ao(m)}^\circ + RT \ln(\gamma_{Ao(m)}(t) x_{Ao(m)}(t)) + v_A (P_o - P_{Asat})$$

$$x_{Ao(m)}(t) = \frac{\gamma_{Ao}(t)}{\gamma_{Ao(m)}(t)} x_{Ao}(t)$$

$$x_{Ao(m)}(t) = K_A^L x_{Ao}(t) \quad (6)$$

Por su lado, el balance de etanol del permeado a la interfase inferior de la membrana, nos conduce

$$\mu_{Ae} = \mu_{Ae(m)}$$

$$\mu_{Ae}^\circ + RT \ln(\gamma_{Ae} x_{Ae}) + RT \ln\left(\frac{P_e}{P_{Asat}}\right) = \mu_{Ae(m)}^\circ + RT \ln(\gamma_{Ae(m)} x_{Ae(m)}) + v_A (P_o - P_{Asat})$$

$$x_{Ae(m)} = \frac{\gamma_{Ae}}{\gamma_{Ae(m)}} \frac{P_e}{P_{Asat}} x_{Ae} \exp\left(\frac{-v_A(P_o - P_{Asat})}{RT}\right)$$

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Simulación del modelo de la membrana de PDMS

La validación del modelo planteado se realizó en estado estacionario, obteniendo un excelente ajuste de los datos experimentales reportados en la literatura

Tabla 1. Nomenclatura

B_{AA}	Coefficientes de fugacidad	X_{Ao}^L :	Fracción molar del etanol en el líquido
D_{Am}	Difusividad del etanol (m^2/h)	$X_{Ao(m)}$:	Fracción molar del etanol en la interfase superior de la membrana
$D_{0.}$	Difusividad a dilución infinita (m^2/h)	γ_{Ae} :	Coefficiente de actividad del etanol en el permeado
E^*	Energía necesaria para el salto	$\gamma_{Ae(m)}$:	Coefficiente de actividad del etanol en la interfase inferior de la membrana
j_A	Flux de etanol a través de la membrana (g/m^2h)	γ_{Ao} :	Coefficiente de actividad del etanol en el alimento
K_A^G	Coefficiente del vapor (1/KPa)	γ_{Ao}^G :	Coefficiente de fugacidad del etanol
K_A^L	Coefficiente del líquido	γ_{Ao}^L :	Coefficiente de actividad del etanol en el líquido
L	Espesor de la membrana (m)	$\gamma_{Ao(m)}$:	Coefficiente de actividad del etanol en la interfase superior de la membrana
M_A	Masa molar del etanol (Kg/Kmol)	α :	Selectividad
P_A	Permeabilidad (Kmol/m-h)	γ :	Factor de solapamiento
P_A^G	Permeabilidad (Kmol/m-h-Pa)	δ_{AB} :	Coefficientes de fugacidad.
P_{Asat}	Presión de saturación del etanol (KPa)	$\Lambda_{AB}, \Lambda_{BA}$	Coefficientes de actividad.
P_e	Presión del permeado. (KPa)	μ_{Ao} :	Potencial químico del etanol en el alimento
P_o	Presión del alimento. (KPa)	$\mu_{Ao(m)}$:	Potencial químico del etanol en la interfase superior de la membrana
R	Constante de los gases (KPa- m^3 /Kmol-K)	μ_{Ao}^o :	Potencial químico del etanol puro
t	Tiempo de simulación (s)	μ_{Ae} :	Potencial químico del etanol en el permeado
T	temperatura del sistema (K)	$\mu_{Ae(m)}$:	Potencial químico del etanol en la interfase inferior de la membrana
S_{Am}	Solubilidad del etanol en la membrana	μ_{Ao}^L :	Potencial químico del etanol en el líquido
V_A	Volumen molar del etanol (m^3 /Kmol)	μ_{Ao}^G :	Potencial químico del etanol en el vapor
V_1^*	Volumen libre requerido para el salto del etanol	ξ :	Relación entre el volumen crítico del etanol y del polímero para el salto
V_2^*	Volumen libre específico del polímero		
V_{FH}^*	Volumen promedio libre específico del PDMS puro.		
X_{Ae}	Fracción molar del etanol en el permeado		
$X_{Ae(m)}$:	Fracción molar del etanol en la interfase inferior de la membrana		
X_{Ao} :	Fracción molar del etanol en el alimento		
X_{Ao}^G :	Fracción molar del etanol en el vapor		

ρ_A :	Concentración másica del etanol (Kg/m ³)
------------	--

ω_1 :	Fracción másica del etanol
ω_2 :	Fracción másica del polímero

Es importante resaltar que los datos experimentales de concentración de etanol en función del tiempo fueron obtenidos por

cada artículo utilizado en la validación (Ver Tabla 2).

Tabla 2. Datos experimentales usados para la validación del modelo.
Fuente: Propia

Concentración de Etanol en el alimento (%)	Temperatura °C	Factor de Separación	Flux Total (g/m ² h)	Ref.
5	40	4.1–5	1300–1400	(Chen et al., 2014) http://biblio.uptc.edu.co:2054/science/article/pii/S0960852415014923 - b0015
			1255	En este trabajo
9	30	8.6–11.7	396.2–663.7	(Fu et al., 2016)
			600	En este trabajo
5	35	9.5	370	(Fan et al., 2014)
			350	En este trabajo
5	35	4.85	774	(Chen et al., 2012)
			802	En este trabajo
4	28	5.0–7.2	300–690	(Ding et al., 2011)
			650	En este trabajo

Se obtuvo una diferencia menor al 3% entre los datos calculados con el modelo y los experimentales proporcionados en la literatura (ver Figura 2).

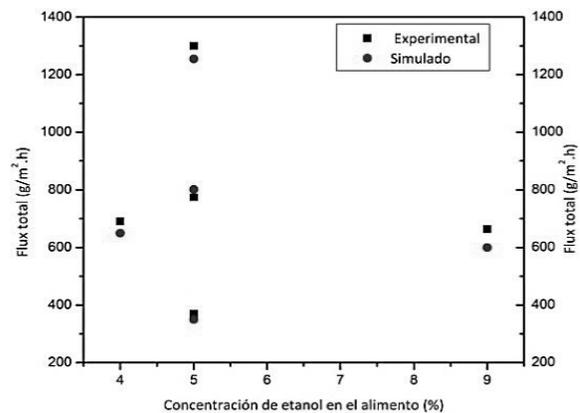


Figura 2. Comparación del modelo de transporte de etanol.

Fuente: Propia

Posteriormente, se modificaron las variables que se correlacionan a continuación y se evaluó su efecto sobre el flux, manteniendo constante los otros parámetros.

Efecto del espesor de la membrana

El Flux total es inversamente proporcional al espesor de la membrana. Se realizaron cálculos para espesores por debajo de $6\mu\text{m}$, aunque en la práctica este espesor es difícil de obtener porque se considera ultra – fino, siendo complejo reducirlo más (Ver Figura 3).

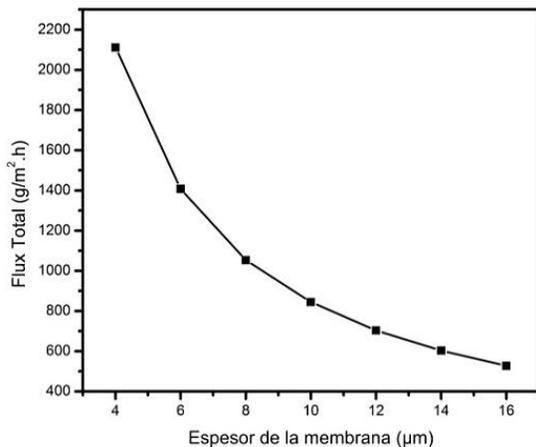
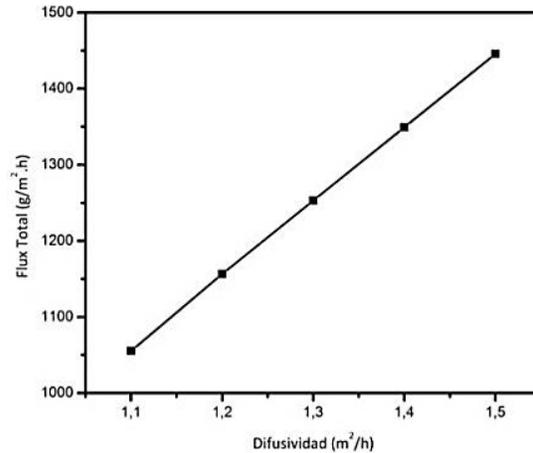


Figura 3. Variación del flux total respecto al espesor de la membrana.
Fuente: Propia

Sin embargo, se observa que si se reduce este espesor, se lograría un aumento significativo en el Flux total de etanol (alrededor del 50%) a través de la membrana de separación.

Efecto de la difusividad

El mecanismo de solución - difusión se utiliza como base para la teoría de volumen libre (Ecuación 21). De acuerdo a esta teoría para líquidos, el volumen libre real de la



membrana polimérica con la solución de la mezcla etanol- agua, se determina por el cantidad de solución de esta mezcla y del polímero que deben estar interdispersadas completamente al azar Takegami **et al.** (1992). Por tanto, el flux es directamente proporcional a la difusividad (ver figura 4), lo que permite favorecer la separación de etanol. Así, la difusividad del etanol a través de la membrana PDMS gobierna el proceso de pervaporación.

Figura 4. Variación del Flux total respecto a la Difusividad.

Fuente: propia

Coefficientes de actividad

Para el cálculo de los coeficientes de actividad se determinaron los parámetros Λ_{12} y Λ_{21} (ecuación (9) y (10)). Como resultado, el método de Wilson (Ecuación 13) indica la relación entre los coeficientes de actividad en función de la temperatura, además de la interacción intrínseca de la variación de dichos coeficientes con la composición molar de los componentes puros (Ver figura 5).

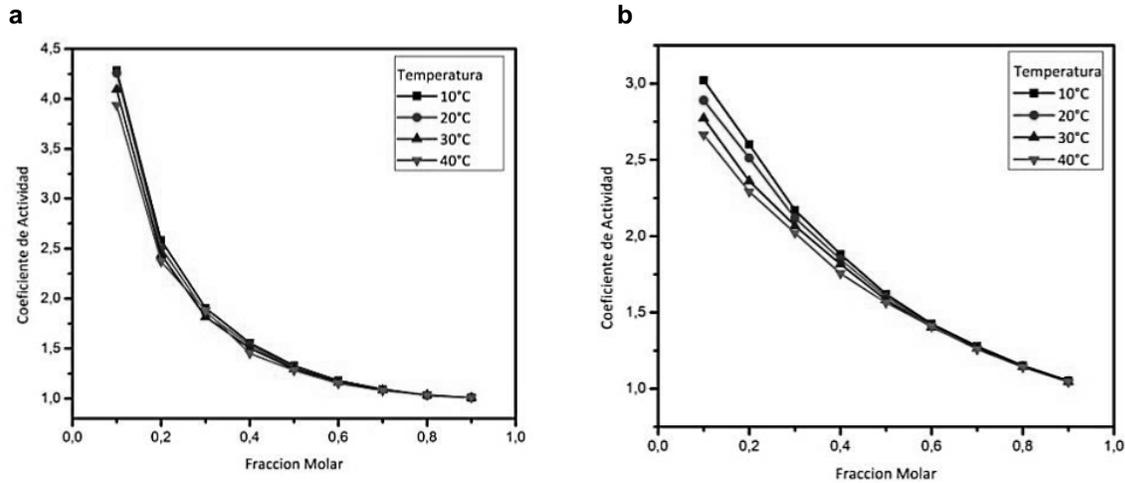


Figura 5. Coeficientes de actividad para (a) Etanol y (b) Agua.
Fuente: Propia

Así, este modelo es una gran herramienta para realizar cálculos isobáricos de mezclas binarias, donde existe una proporcionalidad entre temperatura y composición (Ríos, 2004).

4. CONCLUSIONES

Se determinó la capacidad predictiva de un modelo matemático para la determinación del flux de etanol en una mezcla etanol-agua por el método de pervaporación con una membrana PDMS. Para ello, se calcularon los coeficientes de actividad usando el método termodinámico de Wilson y la difusividad del etanol usando la teoría de transporte libre. El flux de etanol calculado arroja resultados con menos del 3% de diferencia en comparación con los datos experimentales reportados con otros autores, lo que confirma la validación exitosa del modelo. Se estableció que cuando se reduce el espesor de la membrana se logra un aumento significativo en el flux total través de la membrana. Sin embargo, esta reducción en la membrana pone en riesgo la estabilidad mecánica de la membrana. Por otro lado, se encontró que la difusividad del etanol a través de la membrana PDMS gobierna el proceso de pervaporación debido a que el flux es directamente proporcional a la difusividad, lo que permite favorecer la

separación de etanol. La selección de modelo de Wilson fue el apropiado para la mezcla etanol-agua, ya que tiene una gran capacidad de manipular sistemas miscibles con alto grado de desviación de la idealidad del sistema empleado en este trabajo.

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a COLCIENCIAS y DIN - UPTC por el apoyo financiero al proyecto SGI 1469, como parte de la Convocatoria Nacional de Jóvenes Investigadores e innovadores “Virginia Gutiérrez de Pineda” 2014.

REFERENCIAS

- [1]. Benedict, D. J., Parulekar, S. J. & Tsai, S.-P. 2006. Pervaporation-assisted esterification of lactic and succinic acids with downstream ester recovery. *Journal of Membrane Science*, 281(1): p435-445.
- [2]. Bluemke, W. & Schrader, J. 2001. Integrated bioprocess for enhanced production of natural flavors and fragrances by *Ceratocystis*

- moniliformis. *Biomolecular engineering*, 17(4): p137-142.
- [3]. Chen, C., Tang, X., Xiao, Z., Zhou, Y., Jiang, Y. & Fu, S. 2012. Ethanol fermentation kinetics in a continuous and closed-circulating fermentation system with a pervaporation membrane bioreactor. *Bioresource technology*, 114, p707-710
- [4]. Chen, J., Zhang, H., Wei, P., Zhang, L. & Huang, H. 2014. Pervaporation behavior and integrated process for concentrating lignocellulosic ethanol through polydimethylsiloxane (PDMS) membrane. *Bioprocess and biosystems engineering*, 37(2): p183-191.
- [5]. Ding, W. W., Wu, Y. T., Tang, X. Y., Yuan, L. & Xiao, Z. Y. 2011. Continuous ethanol fermentation in a closed- circulating system using an immobilized cell coupled with PDMS membrane pervaporation. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 86(1): p82-87.
- [6]. Fan, S., Xiao, Z., Zhang, Y., Tang, X., Chen, C., Li, W., Deng, Q. & Yao, P. 2014. Enhanced ethanol fermentation in a pervaporation membrane bioreactor with the convenient permeate vapor recovery. *Bioresource technology*, 155, p229-234.
- [7]. Feng, X. & Huang, R. 1997. Liquid separation by membrane pervaporation: A review. *Industrial & engineering chemistry research*, 36(4): p1048-1066
- [8]. Fu, C., Cai, D., Hu, S., Miao, Q., Wang, Y., Qin, P., Wang, Z. & Tan, T. 2016. Ethanol fermentation integrated with PDMS composite membrane: An effective process. *Bioresource technology*, 200, p648-657.
- [9]. Medina, W., Macana G, D. C., & Sánchez, F. (2015). Aves y mamíferos de bosque altoandino-páramo en el páramo de Rabanal (Boyacá-Colombia). *Ciencia en Desarrollo*, 6(2), p185-198.
- [10]. Moreno, L., Muñoz Prieto, E., & Casanova, H. 2015. Flocculation with Chitosan of Microalgae Native of the Colombian Plateau. *CIENCIA EN DESARROLLO*, 6(1): p25-32.
- [11]. Naik, P. V., Kerkhofs, S., Martens, J. A. & Vankelecom, I. F. 2016. PDMS mixed matrix membranes containing hollow silicalite sphere for ethanol/water separation by pervaporation. *Journal of Membrane Science*, 502, p48-56.
- [12]. Nicolas, J. S. (1999). *Modelado, Simulación y Optimización de Procesos Químicos*. Universidad Tecnológica Nacional. Argentina, p264,281
- [13]. Ong, Y. K., Shi, G. M., Le, N. L., Tang, Y. P., Zuo, J., Nunes, S. P. & Chung, T.-S. 2016. Recent membrane development for pervaporation processes. *Progress in Polymer Science*, 57, p1-31
- [14]. Prausnitz, J. M., Lichtenthaler, R. N. & De Azevedo, E. G. 1998. *Molecular thermodynamics of fluid-phase equilibria*, Pearson Education. New Jersey, p258-26
- [15]. Prieto, E. D. J. M., Rivas, B., & Sánchez, J. 2013. Natural polymer grafted with syntethic monomer by microwave for water treatment-a review. *Ciencia en Desarrollo*, 4(1): p219-240.
- [16]. Ríos, L. G. 2004. *Modelos termodinámicos para el equilibrio vapor-liquido a bajas presiones: fase*

- liquida, modelo de wilson. *Scientia et Technica*, 1(24):p251-256
- [17]. Takegami, S., Yamada, H. & Tsujii, S. 1992. Pervaporation of ethanol/water mixtures using novel hydrophobic membranes containing polydimethylsiloxane. *Journal of membrane science*, 75(1-2): p93-105.
- [18]. Van Der Gulik, G., Janssen, R., Wijers, J. & Keurentjes, J. 2001. Hydrodynamics in a ceramic pervaporation membrane reactor for resin production. *Chemical engineering science*, 56(2): p371-379.
- [19]. Vrentas, J. & Duda, J. 1977. Diffusion in polymer—solvent systems. I. Reexamination of the free-volume theory. *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition*, 15(3): p403-416.
- [20]. Wilson, G. M. 1964. Vapor-liquid equilibrium. XI. A new expression for the excess free energy of mixing. *Journal of the American Chemical Society*, 86(2): p127-130.