

**ESCUELA TÉCNICA SUPERIOR DE INGENIEROS
INDUSTRIALES Y DE TELECOMUNICACIÓN**

UNIVERSIDAD DE CANTABRIA



Trabajo Fin de Grado

**MODELADO DE LA INFLUENCIA DE LA
TEMPERATURA EN LOS DIAGRAMAS DE
FASE TERNARIOS SOBRE LA
MORFOLOGÍA DE MEMBRANAS
POLIMÉRICAS: CASO DE ESTUDIO
SISTEMAS PES/SOLVENTE/AGUA**

**(Modelling the influence of temperature of
phase-ternary diagrams on the morphology of
polymeric membranes: case of study
PES/solvent/water systems)**

Para acceder al Título de
Graduado/a en Ingeniería Química

Autor: Nazareth Gutiérrez Ponce

TÍTULO	Modelado de la influencia de la temperatura en los diagramas de fase ternarios sobre la morfología de membranas poliméricas: caso de estudio sistemas PES/solvente/agua.		
AUTOR	Nazareth Gutiérrez Ponce		
DIRECTOR/ CODIRECTOR	Nazely Diban-Ibrahim Gómez y Marta Romay Romero		
TITULACIÓN	<i>Grado en Ingeniería Química</i>	FECHA	14/07/2020

PLABRAS CLAVE/KEYWORDS

Curvas binodales; Inversión de fases con intercambio de disolvente; Membranas poliméricas; Modelo termodinámico; Temperatura.

PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA/SCOPE

La temperatura es una variable de proceso importante durante la síntesis de membranas poliméricas mediante la tecnología de inversión de fases con intercambio de disolvente, puesto que influye en la morfología de la membrana sintetizada. Sin embargo, hasta el momento no se han reportado trabajos donde se incorpore la temperatura en los modelos matemáticos termodinámicos de sistemas ternarios. En este trabajo se va a integrar la influencia de la temperatura en la determinación de un modelo termodinámico predictivo de curvas binodales para sistemas polímero/solvente/no solvente. Este modelo se basa en la teoría de Flory-Huggins (Mohsenpour et al., 2016) y se desarrolla en GAMS (General Algebraic Modeling System). Para ello, se va a utilizar como caso de estudio sistemas ternarios tipo Polietersulfona (PES)/solvente/agua eligiendo como disolventes la N-Metilpirrolidona (NMP) y la Dimetilacetamida (DMAc).

RESULTADOS /RESULTS

El modelo termodinámico desarrollado ha sido comparado preliminarmente con datos de puntos de nube reportados en la literatura a 25°C. De forma general, se ha observado que, al aumentar la temperatura, las curvas binodales se van alejando del eje polímero-solvente y por tanto aumenta el espacio donde los 3 componentes son miscibles. Además, las curvas binodales simuladas, junto con el análisis de los parámetros de solubilidad, los valores RED del análisis de solubilidad de Hansen y los parámetros de interacción binaria, se puede confirmar que el NMP tiene más afinidad con el PES que el DMAc.

Escuela Técnica Superior de Ingenieros Industriales y de Telecomunicación

Para estudiar la influencia de la temperatura en los parámetros de solubilidad, éstos se han calculado suponiendo tres escenarios distintos: Esc1: despreciando la influencia de la temperatura sobre estos parámetros; Esc2: considerando que la temperatura influye sobre los parámetros de solubilidad del coagulante y de los solventes, mientras que se desprecia su efecto sobre el polímero y, por último, Esc3: considerando el efecto de la temperatura sobre los parámetros de solubilidad de los 3 componentes del sistema.

Analizados los diferentes escenarios se ha observado que, dependiendo del sistema a estudiar, se ha visto una diferencia significativa en el comportamiento de considerar los efectos de la temperatura sobre los parámetros de solubilidad de los disolventes. Por un lado, en el sistema PES/DMAc/agua existe una gran influencia entre los Esc1 y Esc2. En cambio, dicho efecto en el sistema PES/NMP/agua es despreciable. Comparando los Esc2 y Esc3, en ambos sistemas, se determina que considerar la temperatura en el volumen molar del polímero influye más en el sistema con NMP.

CONCLUSIONES / CONCLUSIONS

Se recomienda una validación del modelo termodinámico mediante un análisis de los puntos de nube obtenidos experimentalmente para comprobar la posible existencia de desviaciones experimentales.

Tras analizar la influencia de la temperatura en los parámetros de solubilidad de Hansen en los dos sistemas estudiados, se concluye que para desarrollar un modelo termodinámico generalizable hay que considerar la temperatura en los parámetros de solubilidad de los disolventes, mientras que en el caso en que la temperatura de trabajo se encuentra por debajo del valor de temperatura de transición vítrea del polímero el efecto de la temperatura sobre los parámetros de solubilidad del polímero pueden ser despreciados, siendo por tanto el Esc2 el recomendado.

BIBLIOGRAFÍA/REFERENCES

MOHSENPOUR, S., ESMAEILZADEH, F., SAFEKORDI, A., TAVAKOLMOGHADAM, M., REKABDAR, F. y HEMMATI, M., 2016. The role of thermodynamic parameter on membrane morphology based on phase diagram. *Journal of Molecular Liquids*, vol. 224, pp. 776-785. ISSN 01677322. DOI 10.1016/j.molliq.2016.10.042.

TITLE	Modelling the influence of temperatura of pase-ternary diagrams on the morphology of polymeric membranas: case of study PES/solvent/water systems		
AUTHOR	Nazareth Gutiérrez Ponce		
DIRECTOR/ CODIRECTOR	Nazely Diban-Ibrahim Gómez y Marta Romay Romero		
Degree	<i>Degree in Chemical Engineering</i>	DATE	14/07/2020

PLABRAS CLAVE/KEYWORDS

Binodal curves; Phase inversion with solvent exchange; Polymeric membranes; Thermodynamic model; Temperature.

PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA/SCOPE

Temperature is an important process variable during the synthesis of polymeric membranes using non-solvent induced phase separation synthesis technology because it influences the morphology of the synthesized membrane. However, until now, no work has been reported where temperature is incorporated into the mathematical thermodynamic models of ternary systems. This work integrates the influence of temperature on the determination of a predictive thermodynamic model of binodal curves for polymer/solvent/non-solvent systems. This model is based on the Flory-Huggins' theory (Mohsenpour et al., 2016) and it is developed in GAMS (General Algebraic Modeling System). In order to do this, ternary systems of the Polyethersulfone (PES)/solvent/water type will be used as a case study, choosing N-Methyl-2-Pyrrolidone (NMP) and Dimethylacetamide (DMAc) as solvents.

RESULTADOS/RESULTS

The thermodynamic model developed has been compared with cloud point data reported in the literature at 25°C. In general, it has been observed that, as the temperature increases, the binodal curves move away from the polymer-solvent axis and therefore the space where the 3 components are miscible increases. Furthermore, the simulated binodal curves, along with analysis of solubility parameters, Hansen solubility analysis RED values, and binary interaction parameters, can be confirmed to have more affinity with PES than DMAc.

In order to study the influence of temperature on solubility parameters, these have been calculated assuming three different scenarios: Sce1: disregarding the influence of temperature on these los solubility parameters; Sce2: considering that temperature influences on the solubility parameters of coagulant and solvents, while its effect on the polymer and, finally, Sce3: considering the effect of temperature on the solubility parameters of the 3 components of the system.

Analysis the different scenarios it has been observed that, depending on the system to be studied, there has been a significant difference in the behavior of considering the effects of temperature on the solubility parameters of solvents. On the one hand, in the PES/DMAc/water system there is a great influence between the Sce1 and Sce2. On the other hand, that effect on the PES/NMP/water system is negligible. Comparing the Sce2 and Sce3, in both systems, it is determined that considering the temperature in the molar volume of the polymer influences the system more with NMP.

CONCLUSIONES / CONCLUSIONS

Validation of the thermodynamic model is recommended through an analysis of experimentally obtained cloud points to check for the possible existence of experimental deviations.

After analyzing the influence of temperature on Hansen's solubility parameters on the two systems studied, it is concluded that to develop a generalizable thermodynamic model it is necessary to consider the temperature in the solubility parameters of the solvents, whereas in the case where the working temperature is below the vitreous transition temperature value of the polymer the effect of temperature on the solubility parameters of the polymer can be ignored, being therefore the Sce2 recommended.

BIBLIOGRAFÍA/REFERENCES

MOHSENPOUR, S., ESMAEILZADEH, F., SAFEKORDI, A., TAVAKOLMOGHADAM, M., REKABDAR, F. and HEMMATI, M., 2016. The role of thermodynamic parameter on membrane morphology based on phase diagram. *Journal of Molecular Liquids*, vol. 224, pp. 776-785. ISSN 01677322. DOI 10.1016/j.molliq.2016.10.042.

Índice

1. Introducción	6
1.1. Síntesis de membranas poliméricas mediante inversión de fases	7
1.2. Diagrama de fases ternario	9
1.3. Objetivo	13
2. Metodología	14
2.1. Valoración del cloud point para elaborar curvas binodales	14
2.2. Sistema Polímero/Solvente/No solvente	15
2.3. Modelo termodinámico: Flory-Huggings Teoría	16
2.4. Parámetros de interacción.	18
2.4.1. Parámetro de interacción no solvente/solvente (g_{12})	18
2.4.2. Parámetro de interacción no solvente/polímero (g_{13}) y solvente/polímero (g_{23})	20
2.4.2.1. Dependencia con la temperatura: Parámetros de solubilidad de Hansen	20
2.5. Procedimiento de simulación de las curvas binodales	22
2.6. Análisis de la esfera de solubilidad de Hansen	24
3. Resultados	26
3.1. Parámetros de solubilidad de Hansen	26
3.2. Validación del modelo a temperatura ambiente	28
1.1. Influencia de la temperatura en las curvas binodales	29
4. Conclusiones y trabajo futuro	36
5. Bibliografía	38
Anexo I	41
Anexo II	44

Anexo III.....	49
Anexo IV.....	51

Lista de Figuras

Figura 1. Principio teórico de la inversión de fases inducida por coagulante.....	8
Figura 2. Diagrama de fases para un sistema ternario compuesto de polímero, disolvente y no disolvente. Adaptado de (Purkait et al., 2018)	10
Figura 3. Turbidez de la disolución polimérica en disolvente a) al comienzo de la valoración y b) llegada al cloud point.....	15
Figura 4. Estructura química de la polietersulfona (PES).	15
Figura 5. Estructura molecular de (a) N-Metil-2-Pirrolidona (NMP) y (b) N, N-Dimetilacetamida (DMAc).	16
Figura 6. Parámetros y ecuaciones del modelo donde se refleja la influencia de la temperatura. Escenarios considerados en la simulación.....	24
Figura 7. Validación de los diagramas de fases ternarios (a) PES/DMAc/Agua y (b) PES/NMP /Agua a 25°C. Puntos bibliográficos obtenidos de (Peydayesh et al., 2017; Barzin y Sadatnia, 2007; Alibakhshi et al., 2019).....	28
Figura 8. Diagrama de fases ternario (a) PES/DMAc/Agua y (b) PES/NMP /Agua a 20°C.	29
Figura 9. Diagrama de fases ternario (a) PES/DMAc/Agua y (b) PES/NMP /Agua a 40°C.	29
Figura 10. Diagrama de fases ternario (a) PES/DMAc/Agua y (b) PES/NMP /Agua a 60°C.	30
Figura 11. Comparación de los diagramas ternarios (a) PES/DMAc/Agua y (b) PES/NMP /Agua en diferentes escenarios.....	31
Figura 12. Análisis de la esfera de solubilidad del PES en el DMAc, NMP y el agua, respectivamente, a las diferentes temperaturas y escenarios.	32
Figura 13. Parámetros g_{23} y g_{13} en función de la temperatura en Esc2 y Esc3.	33
Figura 14. Parámetros g_{23} y g_{13} en función de la temperatura en Esc1 y Esc2.	34

Figura 15. Parámetros de interacción binaria g_{12} frente a la temperatura a una concentración de fase pobre en polímero de $1e^{-50}$ mol/cm³..... 35

Figura A1. 1. Cálculo de las densidades de los solventes y el agua a distintas temperaturas mediante Aspen Pus..... 41

Figura A1. 2. Volumen molar frente a temperatura. Adaptado de (Polymer Properties Database, 2015b)..... 42

Figura A1. 3. Incrementos grupales de masa y volumen de Van der Waals. Adaptado de (Van Krevelen y Te Nijenhuis, 2009)..... 43

Figura A2. 1. Definición de los distintos conjuntos en el modelo de GAMS. 44

Figura A2. 2. Introducción de los datos conocidos en el modelo de GAMS. 44

Figura A2. 3. Bloque de variables. 45

Figura A2. 4. Bloque de ecuaciones..... 45

Figura A2. 5. Ecuaciones empleadas en el modelo de GAMS. 46

Figura A2. 6. Ecuaciones que definen la función objetivo y esta. 46

Figura A2. 7. Límites superiores e inferiores de las fracciones volumétricas de los componentes..... 46

Figura A2. 8. Comandos para acabar la simulación..... 47

Figura A2. 9. Fracciones volumétricas obtenidas..... 47

Figura A2. 10. Variable BM del modelo..... 48

Figura A3. 1. Datos obtenidos en GAMS introducidos en OriginPro..... 49

Figura A3. 2. Selección de datos para crear el diagrama de fases ternario. 50

Lista de Tablas

Tabla 1. Datos (λ_{12} - λ_{11}) y (λ_{21} - λ_{22}) de agua-solvente necesarios para calcular los parámetros de Wilson. Adaptado de (Wei et al., 2006).....	19
Tabla 2. Parámetros de solubilidad de Hansen a 25°C. Adaptado de (Hansen, 2007)..	21
Tabla 3. Volúmenes molares en cm ³ /mol de los componentes en función de la temperatura.	22
Tabla 4. Datos de solubilidad del Agua teniendo en cuenta o no la influencia de la temperatura.	26
Tabla 5. Datos de solubilidad del DMAc teniendo en cuenta o no la influencia de la temperatura.	26
Tabla 6. Datos de solubilidad del NMP teniendo en cuenta o no la influencia de la temperatura.	27
Tabla 7. Datos de solubilidad del PES teniendo en cuenta o no la influencia de la temperatura.	27
Tabla 8. parámetros de solubilidad de Hansen del escenario 3 a 60°C.	35
Tabla A1. 1. Densidades, g/cm ³ , de los solventes y el agua calculadas en Aspen Plus...	41
Tabla A4. 1. Valores del Ra (MPa ^{0.5}) calculados en el Esc2.	51
Tabla A4. 2. Valores RED calculados en el Esc2.	51
Tabla A4. 3. Valores del Ra (MPa ^{0.5}) calculados en el Esc3.	51
Tabla A4. 4. Valores RED calculados en el Esc3.	51
Tabla A4. 5. Parámetros g_{13} para los diferentes escenarios.....	51
Tabla A4. 6. Parámetros g_{23} en los diferentes escenarios.	52
Tabla A4. 7. Parámetros g_{12} en los diferentes escenarios.	52

1. Introducción

La tecnología de membranas puede utilizarse en un gran número de procesos de separación, debido a su carácter multidisciplinario. La separación empleando membranas comenzó en 1980 y ha pasado a convertirse en una tecnología bien desarrollada con muchas aplicaciones en la actualidad. Los procesos de purificación de agua que utilizan membranas han mostrado un notable crecimiento en las dos últimas décadas hasta llegar a ser el proceso principal para la desalinización y dominar las nuevas instalaciones para una multitud de otras aplicaciones de purificación de agua (Robeson, 2012).

Desde una perspectiva global de los procesos a escala industrial, las membranas juegan un papel importante en la intensificación de procesos, logrando tecnologías alternativas a las técnicas de separación convencionales, permitiendo sistemas más compactos y separaciones que han desafiado la forma en que los ingenieros de procesos piensan y diseñan. Las membranas pueden instalarse en diversos lugares de una instalación de producción e, incluso, pueden combinarse sinérgicamente con otros procesos de separación o reacción para dar lugar a tecnologías híbridas. Ésta es una de las características más destacables de esta tecnología (Muralidhara, 2010).

Otras propiedades interesantes de las operaciones con membranas son: su eficiencia y simplicidad operacional, la alta selectividad y permeabilidad para el transporte de componentes específicos, los bajos requerimientos energéticos, el fácil control y su gran compatibilidad medioambiental. Además, las técnicas avanzadas con membranas, a diferencia de las convencionales, pueden separar mezclas con azeótropos o puntos de ebullición próximos.

Una membrana no es más que una barrera selectiva entre dos fluidos, que restringe o favorece el movimiento de uno o más componentes de uno o ambos fluidos a través de ella (Baker, 2012). Esta barrera puede ser simétrica, es decir, completamente uniforme en composición y estructura, o asimétrica, por ejemplo, conteniendo poros de diferentes dimensiones, estar compuestas por capas superpuestas o por una mezcla de polímeros.

El presente trabajo se va a centrar en las membranas sintéticas orgánicas, también conocidas como membranas poliméricas, debido al origen de los materiales, polímeros orgánicos. Éstas constituyen el campo más amplio y desarrollado de las membranas. El motivo principal está relacionado con la versatilidad de propiedades características de los polímeros, que los han hecho también imprescindibles en otras aplicaciones tecnológicas e industriales. Esto ha permitido generar un amplio rango de aplicaciones, como recubrimientos protectores (pintura), propiedades barrera para embalajes, incluyendo el de alimentos y bebidas, y membranas destinadas a separación de gases y procesos de purificación de agua que incluyen osmosis inversa, nano, ultra y microfiltración, electrodialisis, diálisis y hemodiálisis.

Las primeras membranas comerciales se basaron en acetatos de celulosa y polisulfona. Después, otros polímeros como polietersulfona, poliacrilonitrilo, policarbonato, poliamida, etc., se fueron empleando poco a poco (Cantú, 2003).

1.1. Síntesis de membranas poliméricas mediante inversión de fases

El proceso de inversión de fases, o separación de fases, es sin duda la técnica más versátil e importante para la preparación de membranas poliméricas, tanto asimétricas como simétricas. Con este método se construye una membrana por precipitación de una solución polimérica homogénea en una fase sólida, rica en polímero y una fase líquida, pobre en polímero. Ambas fases están en equilibrio entre sí (Mohsenpour et al., 2016). Existen varios métodos para la precipitación de una solución polimérica, siendo los más habituales tanto industrialmente como a nivel de experimentación los siguientes (Kahrs et al., 2019):

- Inversión de fases inducida por coagulante (NIPS, de sus siglas en inglés, Non-solvent Induced Phase Separation).
- Inversión de fases inducida por temperatura (TIPS, de sus siglas en inglés, Temperature Induced Phase Separation).
- Inversión de fases inducida por evaporación (EIPS, de sus siglas en inglés, Evaporation Induced Phase Separation).

- Inversión de fases inducida por vapor (VIPS, de sus siglas en inglés, Vapor Induced Phase Separation).

De entre estos métodos de precipitación, el más habitual es la inversión de fases inducida por coagulante (NIPS).

La tecnología NIPS es bastante sencilla; se parte de una mezcla homogénea de polímero líquido y disolvente, se vierte sobre un soporte plano para formar membranas planas o se extruye en forma de fibra hueca, y se sumerge en un baño de coagulación, normalmente agua. Al entrar en contacto la disolución polimérica con el coagulante, se provoca que el sistema polímero/disolvente entre en una zona de inmiscibilidad y comience a producirse mecanismos de difusión entre el disolvente y el coagulante, así como entre este compuesto y el polímero, formándose la estructura de la membrana. Así pues, se produce una inestabilidad en el equilibrio de la fase líquida produciendo gradualmente la separación de fases debido a un gradiente de concentraciones entre disolvente y no disolvente que ocasiona un flujo de disolvente desde la membrana en formación (donde hay mayor concentración de disolvente) hasta el seno del baño de coagulación, como se muestra en la Figura 1. Esto conlleva a que en la interfase entre el coagulante y la disolución polimérica se forme una zona sólida rica en polímero que conformará la estructura sólida final de la membrana (Garcia Ivars, 2015).

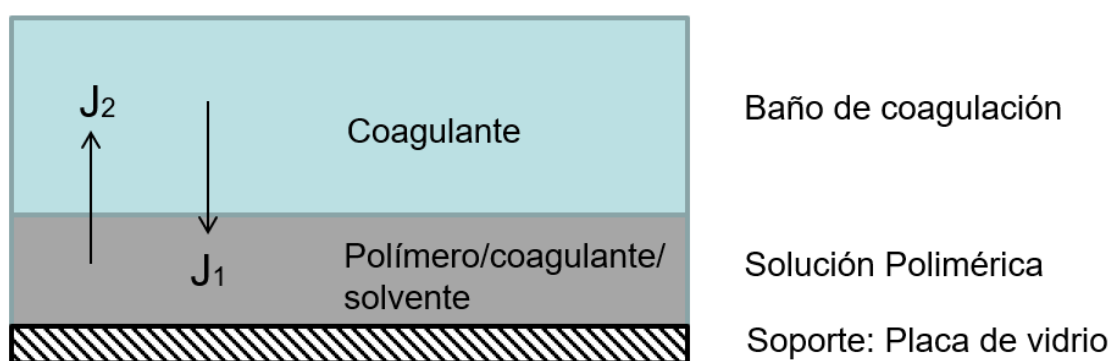


Figura 1. Principio teórico de la inversión de fases inducida por coagulante.

Hay muchas variables importantes a tener en cuenta en esta técnica. La elección de éstas tiene un gran efecto en la morfología y las propiedades de la membrana. Por ejemplo, la elección de un disolvente y un coagulante adecuados. También es importante la composición de la mezcla polimérica; si la concentración de polímero

aumenta, el tamaño de los poros y la porosidad de la membrana se reducen y, como resultado, el flujo de permeado disminuye. La adición de aditivos también es una variable importante a considerar; a veces se añaden minerales o materiales orgánicos de alto peso molecular. Éstos pueden mejorar la morfología, las propiedades y el rendimiento de la membrana. Además, aceleran el proceso de precipitación por inmersión y aumentan la viscosidad de la solución. Por último, otras variables importantes son el tiempo de precipitación o la temperatura del baño de coagulación; por ejemplo aumentando la temperatura del baño, la cinética difusiva de intercambio se acelera y el tamaño de los poros aumenta.(Zare y Kargari, 2018).

Como se ha indicado anteriormente, los parámetros de difusión se ven modificados por la temperatura, cuanto mayor sea ésta más rápido ocurrirá la difusión y, por ende, la separación de fases, obteniéndose mayor tamaño de poro. Además, el equilibrio de las fases se ve alterado con el cambio de temperatura.

Está comprobado que la cinética y la termodinámica del proceso de separación de fases tienen un papel importante en la determinación de la estructura final de la membrana preparada por dicho método. Es el acoplamiento de la cinética y la termodinámica de los sistemas ternarios la que caracterizará finalmente la morfología de la membrana. Sin embargo, el análisis de los diagramas de fases ternarios de equilibrio da información preliminar muy interesante para establecer criterios de selección de los componentes del sistema (Kahrs et al., 2019).

1.2. Diagrama de fases ternario

Los diagramas de fases ternarios representan los datos de equilibrio termodinámico de las regiones que presentan fases líquidas o sólidas en función de las diferentes relaciones de los tres componentes de la mezcla del sistema a una cierta temperatura. Para representar la composición en sistemas ternarios se suele utilizar el diagrama triangular equilátero, donde los vértices muestran los componentes puros. Los lados del triángulo representan mezclas de dos componentes y cualquier punto dentro del mismo indica una mezcla de los tres componentes.

Además, estos diagramas pueden representar los fenómenos cinéticos a través de la representación del camino de coagulación que se produce durante el intercambio de fases hasta llegar a la composición que caracteriza la membrana solidificada.

En la Figura 2, se muestra un ejemplo de diagrama de fases ternario con los principales elementos termodinámicos y el camino de coagulación de un polímero en el proceso de fabricación de membranas por NIPS. En este triángulo se representan 2 curvas, la curva binodal y la espinodal. A la izquierda de la curva binodal se encuentra una región de composición en la que todos los componentes presentes en el sistema son miscibles, por tanto, hay fase líquida homogénea. Entre la curva binodal y la curva espinodal se encuentra una zona de composición metaestable, en donde comienza la gelificación de la mezcla. El punto en el que coinciden ambas curvas se conoce como punto crítico. A la derecha de la curva espinodal, se encuentra la región de composiciones donde se localizan dos fases diferenciadas: una rica en polímeros (fase sólida), y otra pobre en polímeros (fase líquida). Por último, las líneas de reparto unen la composición rica en polímero con la pobre (Kahrs et al., 2019) (Purkait et al., 2018). (Mohsenpour et al., 2016).

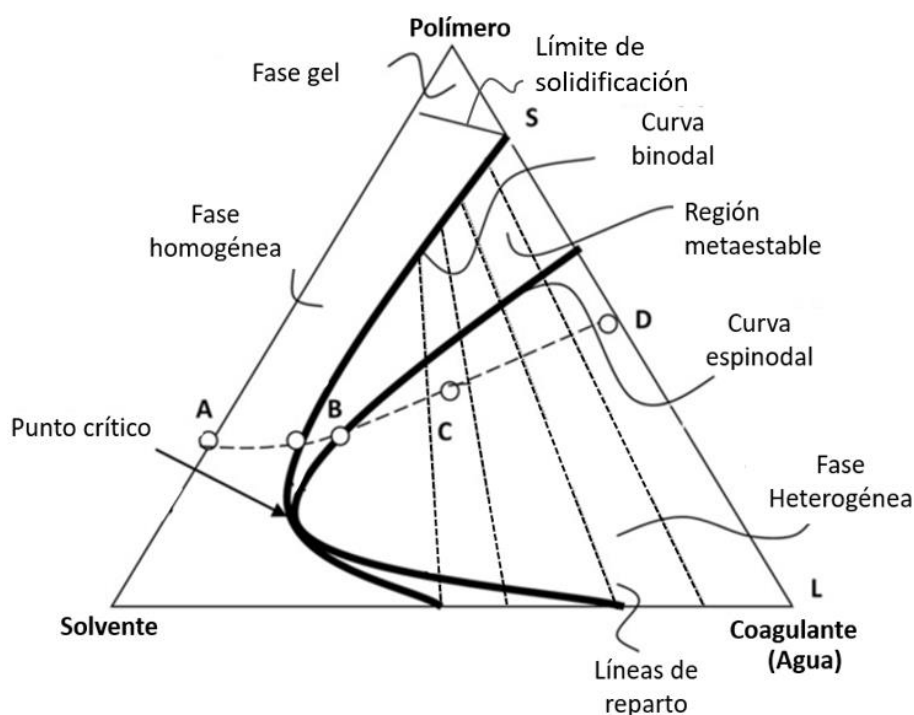


Figura 2. Diagrama de fases para un sistema ternario compuesto de polímero, disolvente y no disolvente. Adaptado de (Purkait et al., 2018)

El camino de coagulación, o precipitación, que contiene los puntos A, B, C y D, representa el camino que sigue la membrana durante el proceso de formación de la misma. El punto A representa la composición de la disolución polimérica (normalmente constituida por una mezcla polímero/disolvente) anterior al comienzo del proceso de inversión de fases. En el punto B se produce la transición de la zona homogénea a la heterogénea, comenzando la gelificación del polímero. La solidificación de la membrana comienza una vez sobrepasado el punto B, progresando de forma difusiva a lo largo del espesor de la membrana a través de puntos intermedios representados por el punto C, y en el punto D, el proceso de solidificación de la membrana se completa, siendo ésta la composición de la membrana final coagulada. En la composición del punto D la fracción de polímero constituye la fase sólida de la membrana y la fracción de coagulante equivale a la fracción de poros formados durante el proceso (Purkait et al., 2018).

En la parte superior del diagrama de la Figura 2 hay una región vítrea marcada por el límite de solidificación. Éste indica la transición de la desmezcla líquido-líquido a la formación de estructuras similares al gel, debido a la alta concentración de polímero (Kahrs et al., 2019).

La velocidad a la que se produce el camino de coagulación del sistema es el que define de forma general la microestructura de la membrana. Cuanto más rápido sea el proceso, la morfología se caracterizará por poros grandes y alargados, en forma de dedo, denominados macroporos y la estructura de la membrana tenderá a ser asimétrica. Por otro lado, cuanto más lento sea el proceso por el que el intercambio cruce la zona metaestable, se obtendrá poros más pequeños de tipo esponja, y se tenderá a una estructura más homogénea.

La temperatura es una variable que afecta la termodinámica del sistema de mezcla y por tanto modifica las curvas binodales, sobre todo afectando al alejamiento de éstas desde el eje polímero-disolvente a medida que la temperatura aumenta. Según lo anteriormente indicado, atendiendo sólo a la termodinámica del proceso, cuanto más cerca están las curvas binodales al eje polímero-solvente, más rápido sería el camino de coagulación y, por tanto, las membranas que se obtienen deberían ser más porosas, con poros más grandes y asimétricas. Del mismo modo, las membranas deberían ser

más densas y simétricas cuanto más lejos están las curvas binodales del eje polímero-solvente. Esto se puede aproximar como regla general, sin embargo, habría que tener en cuenta que los efectos difusionales pueden alterar esta regla de forma importante. En el caso particular de la temperatura, por ejemplo, los efectos difusionales de intercambio serían contrarios a los termodinámicos y podrían compensarse o incluso revertirse. Esto refuerza la necesidad de contar con herramientas de modelado matemático que sirvan para la toma de decisión en la selección de variables de proceso en la síntesis de membranas poliméricas.

Los diagramas de fase ternarios pueden ayudar a describir propiedades termodinámicas de un sistema de tres componentes, a predecir si una solución de un polímero y un disolvente es adecuada para la formación de membranas o a decidir qué tipo de coagulante emplear. Aunque los diagramas de fase ternarios se han empleado para el análisis de los resultados de morfologías de membranas en anteriores trabajos (Alibakhshi et al., 2019), casi siempre se han orientado a estudiar el efecto de los componentes polímero/disolvente/coagulante, pero el estudio de la influencia de la temperatura como variable de proceso ha sido mucho más limitada.

Para evaluar el factor termodinámico de un sistema de formación de membranas, se suele utilizar la teoría de soluciones de polímeros de Flory-Huggins y se construye un diagrama de fases ternario que incluye las curvas binodal y espinodal y las líneas de reparto. Los parámetros de interacción binaria de no disolvente/solvente, disolvente/polímero, y no disolvente/polímero son los principales parámetros de entrada de esta teoría. La magnitud y la dependencia de la concentración de estos parámetros de interacción tienen un gran efecto en el binodal, espinodal, y las posiciones de los puntos críticos de un diagrama de fase. curvas binodales y líneas de reparto. Mientras que los modelos matemáticos basados Flory-Huggins han sido ampliamente desarrollados para sistemas ternarios, se han aplicado solamente a situaciones de trabajo a temperatura ambiente. El presente trabajo pretende ampliar o expandir los actuales modelos termodinámicos a diferentes temperaturas de trabajo.(Barzin y Sadatnia, 2007)

La metodología experimental para determinar las curvas binodales de un sistema ternario es mediante valoración y determinación del punto de nube. Se necesita

mucha precisión para realizar este método ya que, si no puede haber mucha variación de unos resultados a otros, por lo que evitar el error experimental es necesario. Por ello, es importante desarrollar un modelo predictivo y generalizable para evitar tener que determinar estas curvas de forma experimental.

1.3. Objetivo

Este trabajo de fin de grado tiene como objetivo desarrollar un modelo predictivo de las curvas binodales en función de la temperatura, que permita la predicción de estas curvas a diferentes temperaturas y, por ende, su efecto en la morfología de las membranas poliméricas. Se va a considerar como caso de estudio sistemas ternarios clásicos de un polímero altamente empleado en la síntesis de membranas poliméricas como es la Poliétersulfona (PES) en un sistema ternario del tipo PES/disolvente/Agua, analizando dos disolventes, también ampliamente generalizados en el proceso de síntesis de membranas como son la N-Metilpirrolidona (NMP) y la Dimetilacetamida (DMAc).

Para su estudio se emplea un modelo termodinámico basado en la teoría de Flory-Huggins utilizando el programa GAMS (General Algebraic Modeling System), el cual permite modelar problemas complejos de optimización tanto lineales, no lineales y mixtos, así como realizar programación matemática. Con este software se simularán los distintos puntos de equilibrio que forman la curva binodal de los sistemas propuestos. Como punto de validación se utilizarán datos de punto de nube o equilibrio termodinámico a temperatura ambiente previamente reportados por la literatura. Finalmente se expandirá la simulación a otras temperaturas de trabajo analizando de forma sistemática la influencia de los parámetros de solubilidad y de su comportamiento con la temperatura sobre los resultados simulados en los diferentes sistemas propuestos.

2. Metodología

2.1. Valoración del cloud point para elaborar curvas binodales

En este trabajo se van a simular las curvas binodales de un sistema ternario a diferentes temperaturas mediante cálculos teóricos basados en la teoría de Flory-Huggins. Para proceder a la validación de estos datos teóricos se va a comparar las simulaciones con datos experimentales de curvas binodales reportadas previamente en la literatura. El procedimiento experimental de obtención de curvas binodales se lleva a cabo mediante lo que se conoce como valoración del cloud point, punto de nube o punto de enturbiamiento. En este apartado se va a proceder a explicar de forma general en qué consiste esta valoración.

El punto de nube es el momento en el que la solución se vuelve turbia debido a que el polímero empieza a precipitar, por tanto, dicho punto tiene asociado una composición de polímero, solvente y coagulante concreta. Estos puntos se determinan midiendo la turbidez mientras se añade constantemente no disolvente a la muestra.

Para obtener el diagrama de fases ternario a través de la valoración del punto de nube hay que preparar distintas soluciones de polímero con diferentes porcentajes en peso de este en el disolvente que se desee. Las disoluciones se agitan y se calientan con un agitador con placa calefactora, para favorecer el mezclado, hasta que las soluciones sean homogéneas. Puesto que el punto de equilibrio termodinámico depende de la temperatura de trabajo, la turbidez ha de medirse siempre a la misma temperatura (que normalmente en los trabajos reportados suele ser temperatura ambiente, 20-25°C aproximadamente). Al haberse calentado, las disoluciones deben dejarse enfriar y, alcanzada la temperatura deseada, se determina la turbidez habitualmente mediante un procedimiento visual. Se repite este proceso cada vez que se añade coagulante a la solución. Cuando se alcanza el cloud point la turbidez que se mantenía constante aumenta notablemente su valor, afectando a la transparencia de la solución. Por cada solución se obtiene un punto de la curva binodal. En la Figura 3, se muestra la evolución de la turbidez de una disolución polímero/solvente/coagulante a escala laboratorio.

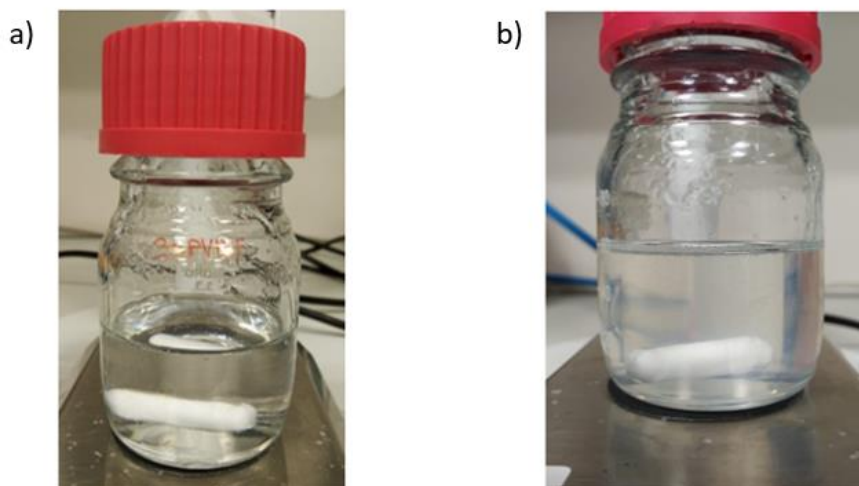


Figura 3. Turbidez de la disolución polimérica en disolvente a) al comienzo de la valoración y b) llegada al cloud point.

2.2. Sistema Polímero/Solvente/No solvente

A continuación, se va a hacer una pequeña presentación de los componentes que se van a utilizar en este estudio.

La polietersulfona (PES) es un termoplástico amorfo, transparente y de color ámbar pálido de alto rendimiento y es la resina termoplástica transparente más resistente a la temperatura disponible en el mercado, con una temperatura de transición vítrea (T_g) de 216°C (Polymer Properties Database, 2015c). En la Figura 4 se muestra la estructura química de dicho componente (Laurence W.McKeen, 2006).

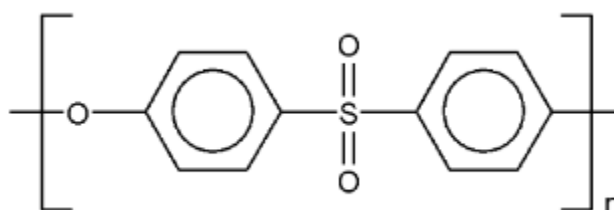


Figura 4. Estructura química de la polietersulfona (PES).

El PES tiene muchas propiedades interesantes, una fuerza mecánica favorable, resistencia térmica y química y una excelente biocompatibilidad. En los últimos años el PES se ha utilizado en una amplia gama de aplicaciones de membrana como la

separación de gases, purificación de varios líquidos, separación de componentes biológicos, dispositivos médicos y hemodiálisis (Barzin y Sadatnia, 2007).

El agua es el coagulante más usado debido a su no toxicidad y a su fácil acceso.

La N, N-Dimetilacetamida (DMAc) es un líquido incoloro, de alto punto de ebullición, polar e higroscópico. Es un buen solvente para una amplia gama de compuestos orgánicos e inorgánicos y es miscible con agua, éteres, ésteres, cetonas y compuestos aromáticos. Se trata de un disolvente versátil debido a su alto punto de ebullición y a su buena estabilidad térmica y química (EASTMAN, 2020).

La N-Metil-2-Pirrolidona (NMP) es un líquido de alta ebullición y de baja viscosidad. Tiene una buena solvencia para una amplia gama de compuestos orgánicos e inorgánicos y es miscible con agua a todas las temperaturas y tiene una alta estabilidad química y térmica. Se utiliza como disolvente para polímeros de ingeniería y resinas de recubrimiento. (EASTMAN, 2020). Tanto la DMAc como el NMP son dos disolventes ampliamente utilizados en el proceso de síntesis de membranas poliméricas mediante NIPS ya que además presentan una buena miscibilidad con el agua.

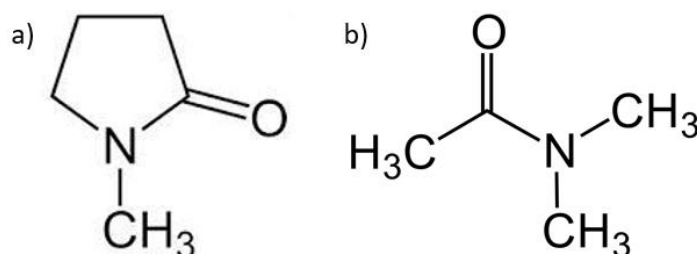


Figura 5. Estructura molecular de (a) N-Metil-2-Pirrolidona (NMP) y (b) N, N-Dimetilacetamida (DMAc).

2.3. Modelo termodinámico: Flory-Huggins Teoría

Las soluciones poliméricas tienen un comportamiento muy diferente al de las soluciones ideales, básicamente por causa de las fuertes interacciones entre el polímero y el disolvente; contrario a lo que se presenta entre moléculas más pequeñas, interacciones de menor intensidad (Macario, 2008). La teoría de Flory-Huggins describe matemáticamente la termodinámica de las soluciones poliméricas y su extensión a los sistemas con tres componentes.

Escuela Técnica Superior de Ingenieros Industriales y de Telecomunicación

Esta teoría permite dibujar diagramas de fases ternarios, puesto que la curva binodal puede describirse matemáticamente a través ella. La energía libre de Gibbs de mezclado para un sistema polímero/solvente/no solvente viene dada por la ecuación 1 (Mohsenpour et al., 2016).

$$\frac{\Delta G_m}{RT} = n_1 \ln \phi_1 + n_2 \ln \phi_2 + n_3 \ln \phi_3 + g_{12} n_1 \phi_2 + g_{13} n_1 \phi_3 + g_{23} n_2 \phi_3 \quad (\text{Ec.1})$$

Donde, n_i es el número de moles, ϕ_i : la fracción de volumen molar del componente i , R : la constante de gases ideales y T : la temperatura. g_{ij} hace referencia a los parámetros de interacción binaria entre dos componentes, donde los subíndices i y j pueden aludir a no solvente (1), solvente (2) y polímero (3).

Los parámetros de interacción binaria se utilizan en las ecuaciones de los equilibrios de fase para ayudar a calibrar el grado de no idealidad de una determinada mezcla binaria.

La curva binodal, o curva de coexistencia, indica la condición en la que pueden coexistir dos fases distintas, en este caso, la fase rica en polímero y la fase pobre en polímero. Como se ha comentado anteriormente, estas fases se encuentran en equilibrio, por lo que los potenciales químicos de los componentes en cada fase son iguales entre sí.

$$\Delta \mu_i^\alpha = \Delta \mu_i^\beta \quad (\text{Ec.2})$$

Donde i representa los diferentes componentes y, α y β indican la fase pobre en polímero y la fase rica en polímero, respectivamente.

Los potenciales químicos para un sistema ternario se describen en las ecuaciones 4-6. (Mohsenpour et al., 2016).

$$\frac{\Delta \mu_i}{RT} = \frac{\partial}{\partial n_i} \left(\frac{\Delta G_m}{RT} \right)_{P,T,n_j} \quad (\text{Ec.3})$$

$$\begin{aligned} \frac{\Delta \mu_1}{RT} = & \ln \phi_1 + 1 - \phi_1 - \frac{v_1}{v_2} \phi_2 - \frac{v_1}{v_3} \phi_3 + (g_{12} \phi_2 + g_{13} \phi_3)(\phi_2 + \phi_3) \\ & - g_{23} \frac{v_1}{v_2} \phi_2 \phi_3 - u_1 u_2 \phi_2 \left(\frac{dg_{12}}{du_2} \right) \end{aligned} \quad (\text{Ec.4})$$

$$\frac{\Delta\mu_2}{RT} = \ln\phi_2 + 1 - \phi_2 - \frac{v_2}{v_1}\phi_1 - \frac{v_2}{v_3}\phi_3 + \left(g_{12}\frac{v_2}{v_1}\phi_1 + g_{23}\phi_3\right)(\phi_1 + \phi_3) - g_{13}\frac{v_2}{v_1}\phi_1\phi_3 + \frac{v_2}{v_1}u_1u_2\phi_2\left(\frac{dg_{12}}{du_2}\right) \quad (\text{Ec.5})$$

$$\frac{\Delta\mu_3}{RT} = \ln\phi_3 + 1 - \phi_3 - \frac{v_3}{v_1}\phi_1 - \frac{v_3}{v_2}\phi_2 + \left(g_{13}\frac{v_3}{v_1}\phi_1 + g_{23}\frac{v_3}{v_2}\phi_2\right)(\phi_1 + \phi_2) - g_{12}\frac{v_3}{v_1}\phi_1\phi_2 \quad (\text{Ec.6})$$

Donde, v_i es el volumen molar del componente i y u_i , fracción de volumen de disolvente, definida por la ecuación 7.

$$u_i = \frac{\phi_i}{\phi_1 + \phi_2} \quad (\text{Ec.7})$$

Por último, es necesario definir el balance de materia (BM).

$$\phi_1^j + \phi_2^j + \phi_3^j = 1 \quad (\text{Ec.8})$$

2.4. Parámetros de interacción.

Los parámetros de interacción binaria juegan un papel importante en la descripción termodinámica de las soluciones de no solvente, disolvente y polímero, que forman las membranas basadas en el modelo Flory-Huggins. A continuación, se desarrollan las dependencias de estos parámetros de interacción binaria con la temperatura y la composición.

2.4.1. Parámetro de interacción no solvente/solvente (g_{12})

El parámetro de interacción no solvente/solvente, g_{12} , se puede calcular con la energía libre de Gibbs de exceso (G^E). La ecuación 9 muestra la relación entre G^E y G_m (Wei et al., 2006):

$$G^E = \Delta G_m - RT(x_1 \ln x_1 + x_2) - x_1 \ln(x_1 + \Lambda_{12}x_2) - x_2 \ln(x_2 + \Lambda_{21}x_1) \quad (\text{Ec.9})$$

Donde, x_i es la fracción molar del componente i y Λ_{ij} el parámetro de Wilson.

La ecuación de Flory-Huggins para un sistema binario (Wei et al., 2006):

$$\frac{\Delta G_m}{RT} = x_1 \ln \phi_1 + x_2 \ln \phi_2 + g_{12} n_1 \phi_2 \quad (\text{Ec.10})$$

Combinando las ecuaciones 9 y 10, se obtiene la siguiente ecuación (Wei et al., 2006):

Escuela Técnica Superior de Ingenieros Industriales y de Telecomunicación

$$g_{12} = [-x_1 \ln(x_1 + \Lambda_{12}x_2) - x_2 \ln(x_2 + \Lambda_{21}x_1) + x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2 - x_1 \ln \phi_1 + x_2 \ln \phi_2] / x_1 \phi_2 \quad (\text{Ec.11})$$

La influencia de la temperatura en el parámetro g_{12} viene dada por los parámetros de Wilson, estos se definen por la ecuación 12 (Wei et al., 2006).

$$\Lambda_{ij} = \frac{v_j}{v_i} e^{-\frac{(\lambda_{ij}-\lambda_{ii})}{RT}} \quad (\text{Ec.12})$$

Donde, λ son constantes que indican las energías de interacción entre las moléculas designadas por los subíndices. En la Tabla 1 se recogen los datos $(\lambda_{12}-\lambda_{11})$ y $(\lambda_{21}-\lambda_{22})$ de agua-solvente necesarios para calcular los parámetros de Wilson.

Tabla 1. Datos $(\lambda_{12}-\lambda_{11})$ y $(\lambda_{21}-\lambda_{22})$ de agua-solvente necesarios para calcular los parámetros de Wilson. Adaptado de (Wei et al., 2006).

1	2	$(\lambda_{12}-\lambda_{11})$	$(\lambda_{21}-\lambda_{22})$
Agua	DMAc	383.185	-27.526
Agua	NMP	1489.059	-1202.586

Para añadir el parámetro de interacción binaria del no solvente/solvente al modelo es necesario poner la ecuación 11 de manera polinómica. Como se ha comentado anteriormente, este parámetro es el único que depende de la concentración; exactamente se supone que es función de u_2 .

Para expresar la ecuación 11 en forma polinómica se ha empleado un método de ajuste polinómico empleando la hoja de cálculo Excel2016. En primer lugar, se meten los valores de los parámetros de Wilson en la ecuación para calcular g_{12} en función de la fracción volumétrica molar del solvente, ϕ_2 . Posteriormente, se dan valores a ϕ_2 y se obtienen valores de g_{12} . Por último, se representa g_{12} frente a ϕ_2 y se ajustan los puntos a una curva polinómica, normalmente recomiendan que sea de grado 4, pero si a grado 3 el ajuste de $R^2=1$, se usa la ecuación de grado 3. La ecuación 13 muestra el parámetro g_{12} en forma polinómica deseada.

$$g_{12} = a_4 u_2^4 + a_3 u_2^3 + a_2 u_2^2 + a_1 u_2 + a_0 \quad (\text{Ec.13})$$

Donde, a_4 , a_3 , a_2 , a_1 y a_0 son constantes.

2.4.2. Parámetro de interacción no solvente/polímero (g_{13}) y solvente/polímero (g_{23})

Los parámetros de interacción no solvente/polímero (g_{13}) y solvente/polímero (g_{23}) se calculan a través de los parámetros de solubilidad de Hansen como se indica en la ecuación 14 (Lindvig, Michelsen y Kontogeorgis, 2002).

$$g_{ij} = \frac{v_i}{RT} \left[(\delta_{i,d} - \delta_{j,d})^2 + 0.25(\delta_{i,p} - \delta_{j,p})^2 + 0.25(\delta_{i,h} - \delta_{j,h})^2 \right] \quad (\text{Ec.14})$$

Donde, δ_d es el parámetro de Hansen que corresponde con las fuerzas no polares, también conocidas como dispersión, δ_p es el que representa a las fuerzas polares, y δ_h hace referencia a las interacciones moleculares por puentes de hidrógeno.

Los parámetros de solubilidad de numerosos disolventes y polímeros pueden obtenerse fácilmente a partir de extensas tablas termodinámicas obtenidas experimentalmente debido a su amplia aplicación, o pueden calcularse mediante contribución de grupos (Wei et al., 2006).

2.4.2.1. Dependencia con la temperatura: Parámetros de solubilidad de Hansen

Es necesario analizar la influencia de la temperatura sobre los parámetros de solubilidad de Hansen para intentar definir su importancia y así, desarrollar un modelo lo más generalizado posible. Estos parámetros dependen de los volúmenes molares de los componentes que, a su vez son función de la temperatura (Hansen, 2007) (Marcus, 2012).

$$\frac{\delta_{dref}}{\delta_d} = \left(\frac{v_{ref}}{v} \right)^{-1.25} \quad (\text{Ec.15})$$

$$\frac{\delta_{pref}}{\delta_p} = \left(\frac{v_{ref}}{v} \right)^{-0.5} \quad (\text{Ec.16})$$

$$\frac{\delta_{pref}}{\delta_p} = \exp \left[-1.32 \cdot 10^{-3} (T_{ref} - T) - \ln \left(\frac{v_{ref}}{v} \right)^{0.5} \right] \quad (\text{Ec.17})$$

Los datos de referencia son a 25°C.

Salvo en el cálculo de δ_h , la temperatura influye de manera indirecta en la determinación de los parámetros de solubilidad; los volúmenes molares dependen de la densidad (ec.18) que varía con la temperatura.

$$v = \frac{PM}{\rho} \quad (\text{Ec.18})$$

Para evaluar la influencia de la temperatura en los parámetros de solubilidad, éstos se van a calcular suponiendo tres escenarios distintos: Esc1: despreciando la influencia de la temperatura sobre estos parámetros; Esc2: considerando que la temperatura influye sobre los parámetros de solubilidad del coagulante y de los solventes, mientras que se desprecia su efecto sobre el polímero y, por último, Esc3: considerando el efecto de la temperatura sobre los parámetros de solubilidad de los 3 componentes del sistema.

En el Esc1, el más sencillo, se considera que en el rango de temperatura de trabajo se puede asumir que los parámetros de Hansen no cambian respecto de los valores de referencia que se encuentran en la Tabla 2.

Tabla 2. Parámetros de solubilidad de Hansen a 25°C. Adaptado de (Hansen, 2007).

	δ_d	δ_p	δ_h
PES	19.6	10.8	9.2
DMAc	17.4	13.7	11.3
NMP	18.0	12.3	7.2
Agua	15.5	16.0	42.3

En el Esc2, se determinan los parámetros de solubilidad de los solventes y el agua a distintas temperaturas a través de las ecuaciones 15-17. Para ello, es necesario calcular los volúmenes molares a distintas temperaturas de los solventes y el agua. Éstos se obtienen calculando las respectivas densidades a diferentes temperaturas utilizando el software Aspen Plus como se muestra en la Figura A1.1 del Anexo I. Mientras, en este escenario, los parámetros de solubilidad del PES se mantienen constantes (Tabla 2). Puesto que en el rango de temperaturas se trabaja por debajo de la T_g del PES, en teoría, el volumen específico de los polímeros debería cambiar muy poco y, por tanto, se considera adecuada la aproximación de que el volumen molar se mantiene constante.

Por último, el tercer escenario tiene en cuenta el cambio de volumen molar del polímero. Para ello, se emplea la relación entre el volumen molar amorfo vítreo del PES (V_g) y la temperatura (ver Anexo I) (Van Krevelen y Te Nijenhuis, 2009). Este

escenario es el más completo debido a que la influencia de la temperatura esta presenta en todos los parámetros de solubilidad.

En la Tabla 3 se muestran los volúmenes molares calculados para el caso más completo en el Esc3.

Tabla 3. Volúmenes molares en cm³/mol de los componentes en función de la temperatura.

T (°C)	PES*	DMAc	NMP	Agua
20	190.752	92.597	96.229	18.064
25	191.005	93.030	96.598	18.099
40	191.762	94.354	97.752	18.204
60	192.771	96.223	99.355	18.373

*Peso molecular de la unidad monomérica

Se observa que los volúmenes molares aumentan a la vez que lo hace la temperatura como cabe esperar, siendo esta contribución significativamente menor para el caso del agua.

2.5. Procedimiento de simulación de las curvas binodales

El software seleccionado para realizar el modelado es GAMS (General Algebraic Modeling System) debido a que la construcción de las curvas binodales se basa en un proceso de optimización. Como su propio nombre indica, GAMS es un simulador de procesos basado en el uso de ecuaciones algebraicas. La ventaja más importante de nuestro modelo es que se trata de un sistema de ecuaciones algebraicas con lo que no hay que linealizar ecuaciones diferenciales.

Con este programa se va a modelar la teoría de Flory-Huggins adaptada a nuestros sistemas ternarios para obtener los distintos puntos que forman la curva binodal. En dicho modelo se define el parámetro g_{12} de manera polinómica, su derivada, el balance de materia y los potenciales químicos.

En este modelo se optimiza los valores de potencial químico de la fase rica y pobre en polímero que están en equilibrio y, por tanto, para una composición dada de cada fase son iguales. Debido a esto, se han definen las siguientes ecuaciones:

$$f_1 = \Delta\mu_1^1 - \Delta\mu_1^2 \quad (\text{Ec.19})$$

$$f_2 = \frac{v_1}{v_2} (\Delta\mu_2^1 - \Delta\mu_2^2) \quad (\text{Ec.20})$$

$$f_3 = \frac{v_1}{v_3} (\Delta\mu_3^1 - \Delta\mu_3^2) \quad (\text{Ec.21})$$

$$f_{\text{objetivo}} = f_1^2 + f_2^2 + f_3^2 \quad (\text{Ec.22})$$

Las ecuaciones 19-21 muestran las diferencias entre los potenciales químicos de los componentes en cada fase. A partir de éstas, se crea la función objetivo, ecuación 22, la cual se quiere minimizar, ya que cuanto menor sea su valor, menor diferencia hay entre los potenciales químicos y, por ende, mejor se cumple la condición de equilibrio entre las fases pobre y rica en polímero (Ec. 2).

En el Anexo 2 se encuentran los pasos del programa, así como su código.

Para ejecutar las simulaciones, se utiliza un método iterativo donde se empiezan fijando valores a la fracción de polímero en la fase pobre desde valores de normalmente p.ej. $1e^{-200}$ y se van aumentando progresivamente.

Para resolver el modelo, se emplea el solver Knitro. Se trata de un paquete de software para encontrar soluciones locales tanto de problemas de optimización continua, con o sin restricciones, como de problemas de optimización discreta con variables enteras o binarias (GAMS, 2020).

El tratamiento de los datos para extraer los datos de simulación está recogido en el Anexo III.

El modelo se resuelve a distintas temperaturas desde 20 a 60°C. A continuación, se recoge de manera esquemática donde influye la temperatura en el modelo.

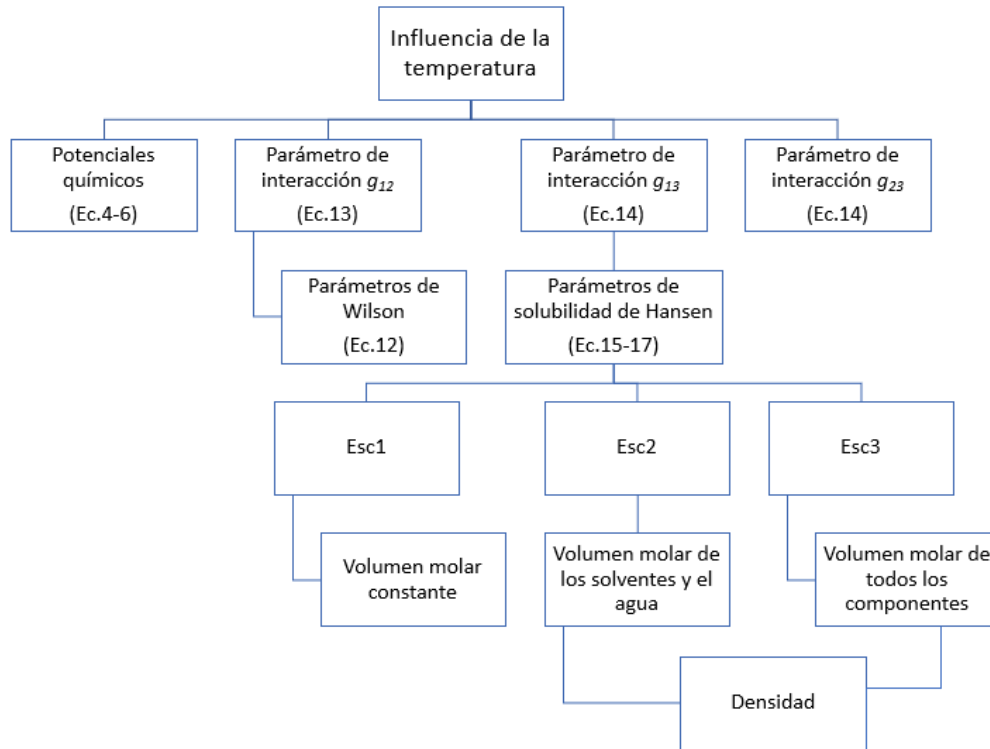


Figura 6. Parámetros y ecuaciones del modelo donde se refleja la influencia de la temperatura. Escenarios considerados en la simulación.

2.6. Análisis de la esfera de solubilidad de Hansen

Para analizar los resultados obtenidos mediante la simulación de las curvas binodales y los efectos de los parámetros de solubilidad sobre el sistema termodinámico se va a emplear el análisis de la esfera de solubilidad de Hansen. El método se basa en la idea de que lo semejante se disuelve en lo semejante. Este es el caso cuando el disolvente y el soluto tienen parámetros de solubilidad de Hansen similares. En el caso de un polímero, sólo los disolventes dentro de la zona de influencia, es decir, dentro de la esfera de solubilidad definida para el polímero, disolverán el polímero. Este rango suele ser un elipsoide y sólo los disolventes dentro de este espacio tienen probabilidades de disolver el polímero en cuestión (Polymer Properties Database, 2015a).

Matemáticamente, este método se traduce en la ecuación 23 (Hansen, 2007).

$$R_a^2 = 4(\delta_{d2} - \delta_{d1})^2 + (\delta_{p2} - \delta_{p1})^2 + (\delta_{h2} - \delta_{h1})^2 \quad (\text{Ec.23})$$

Donde, R_a es la distancia en el espacio Hansen, es decir, la distancia entre la muestra ubicada en el centro (polímero) y los disolventes ubicados dentro o fuera de la esfera; 1 y 2 hace referencia al polímero y al solvente, respectivamente.

Por otro lado, el radio de la esfera de solubilidad del polímero es denotado como R_o . La solubilidad o alta afinidad implica que R_a sea menor que R_o . La relación existente entre R_a y R_o es conocida como RED (Diferencia Relativa de Energía) y se describe en la ecuación 24 (Hansen, 2007).

$$RED = \frac{R_a}{R_o} \quad (\text{Ec.24})$$

Los números RED inferiores a uno indican una alta afinidad entre el polímero y solvente, por tanto, hay una alta solubilidad entre ellos. Valores RED iguales o cercanos a uno muestran la condición del límite de solubilidad. Por último, RED mayores de uno indican baja afinidad y, por ende, menos solubilidad entre los componentes (Hansen, 2007).

El R_o de la polietersulfona es de $6.2 \text{ MPa}^{0.5}$. Se va a asumir este parámetro constante debido a que la influencia de la temperatura en el mismo es muy pequeña (Hansen, 2007):

$$\left(\frac{R_o}{2}\right)^2 = \frac{0.5RT}{v} \left(1 + \frac{1}{r^{0.5}}\right) \quad (\text{Ec.24})$$

Donde, r es la relación entre el tamaño del polímero y el del disolvente y se suele considerar como el grado de polimerización y v el volumen molar del solvente.

Para aplicar esta ecuación se tiene que cumplir que el tamaño del disolvente sea, aproximadamente, $100 \text{ cm}^3/\text{mol}$, para el DMAc y el NMP se cumple, son cerca de $99 \text{ cm}^3/\text{mol}$ dependiendo de la temperatura.

Realizando una estimación del valor R_o con $r=1000$ y $v=100 \text{ cm}^3/\text{mol}$, se obtiene un valor de $5.1 \text{ MPa}^{0.5}$, por tanto, el valor de $6.2 \text{ MPa}^{0.5}$ referenciado para el PES en (Hansen, 2007) es razonable.

3. Resultados

3.1. Parámetros de solubilidad de Hansen

Como se comentó en la metodología, la influencia de la temperatura en los parámetros de solubilidad se estudia a través de tres escenarios. En el Esc1, se desprecia el efecto de la temperatura sobre los parámetros de solubilidad de Hansen, por eso, se toman los valores de la Tabla 1. En los Esc2 y Esc3 es donde se estudia realmente dicha influencia. Ambos tienen en cuenta la temperatura para calcular los parámetros de Hansen, pero el Esc2 desprecia el cambio de los parámetros de solubilidad sobre el polímero al estar trabajando en la zona 'glassy'. En cambio, el Esc3 tiene en cuenta también el cambio que produce la temperatura sobre el volumen específico del polímero.

En las Tablas 4-6, se muestra una comparativa entre los parámetros de solubilidad de los solventes y el agua en los escenarios 1 y 2. Los valores de estos en el escenario 2 y 3 son iguales. Los parámetros de Hansen en el Esc1 a cualquier temperatura son aquellos valores tabulados a 25 °C (Tabla 2).

Tabla 4. Datos de solubilidad del Agua teniendo en cuenta o no la influencia de la temperatura.

T (°C)	Esc1			Esc2 y Esc3		
	δ_d (MPa ^{1/2})	δ_p (MPa ^{1/2})	δ_h (MPa ^{1/2})	δ_d (MPa ^{1/2})	δ_p (MPa ^{1/2})	δ_h (MPa ^{1/2})
20	15.5	16	42.3	15.538	16.015	42.458
40				15.388	15.954	41.936
60				15.211	15.880	41.469

Se aprecia que todos los parámetros de solubilidad del agua disminuyen cuando la temperatura aumenta. Una de las características más importantes que posee este compuesto es su polaridad y sus puentes de hidrogeno, esto se refleja en las elevadas contribuciones de δ_d y δ_h .

Tabla 5. Datos de solubilidad del DMAc teniendo en cuenta o no la influencia de la temperatura.

T (°C)	Esc1			Esc2 y Esc3		
	δ_d (MPa ^{1/2})	δ_p (MPa ^{1/2})	δ_h (MPa ^{1/2})	δ_d (MPa ^{1/2})	δ_p (MPa ^{1/2})	δ_h (MPa ^{1/2})
20	17.4	13.7	11.3	17.299	13.668	11.349
40				17.710	13.797	11.154
60				18.150	13.933	10.961

Escuela Técnica Superior de Ingenieros Industriales y de Telecomunicación

En el caso del DMAc, mientras que δ_h disminuye con el incremento de la temperatura, δ_p y δ_d aumenta con esta.

Tabla 6. Datos de solubilidad del NMP teniendo en cuenta o no la influencia de la temperatura.

T (°C)	Esc1			Esc2 y Esc3		
	δ_d (MPa ^{1/2})	δ_p (MPa ^{1/2})	δ_h (MPa ^{1/2})	δ_d (MPa ^{1/2})	δ_p (MPa ^{1/2})	δ_h (MPa ^{1/2})
20	18	12.3	7.2	18.086	12.324	7.230
40				17.735	12.227	7.111
60				17.378	12.128	6.993

El comportamiento de los parámetros de Hansen del NMP con la temperatura difiere del que tiene el otro solvente. En el caso del NMP, ocurre lo mismo que con el coagulante, cuando la temperatura aumenta los parámetros disminuyen.

Observando la similitud de los parámetros de solubilidad entre los solventes y el coagulante se deduce que el DMAc tiene mayor afinidad con el agua que el NMP.

En la Tabla 7 se muestra la comparación de los parámetros de Hansen del polímero en los escenarios 2 y 3.

Tabla 7. Datos de solubilidad del PES teniendo en cuenta o no la influencia de la temperatura.

T (°C)	Esc2			Esc3		
	δ_d (MPa ^{1/2})	δ_p (MPa ^{1/2})	δ_h (MPa ^{1/2})	δ_d (MPa ^{1/2})	δ_p (MPa ^{1/2})	δ_h (MPa ^{1/2})
20	19.6	10.8	9.2	19.632	10.807	9.233
40				19.503	10.779	9.102
60				19.376	10.750	8.972

Como se puede apreciar en la Tabla 7, se observa que los parámetros disminuyen con el aumento de la temperatura. Sin embargo, el cambio de los parámetros de solubilidad del PES es muy pequeños, debido al bajo cambio que se produce para un polímero 'glassy' en el volumen específico.

3.2. Validación del modelo a temperatura ambiente

Para validar el modelo que se ha desarrollado se utiliza datos de punto de nube a temperatura ambiente (25°C, Esc1) de la literatura. Esta validación se recoge en la Figura 7.

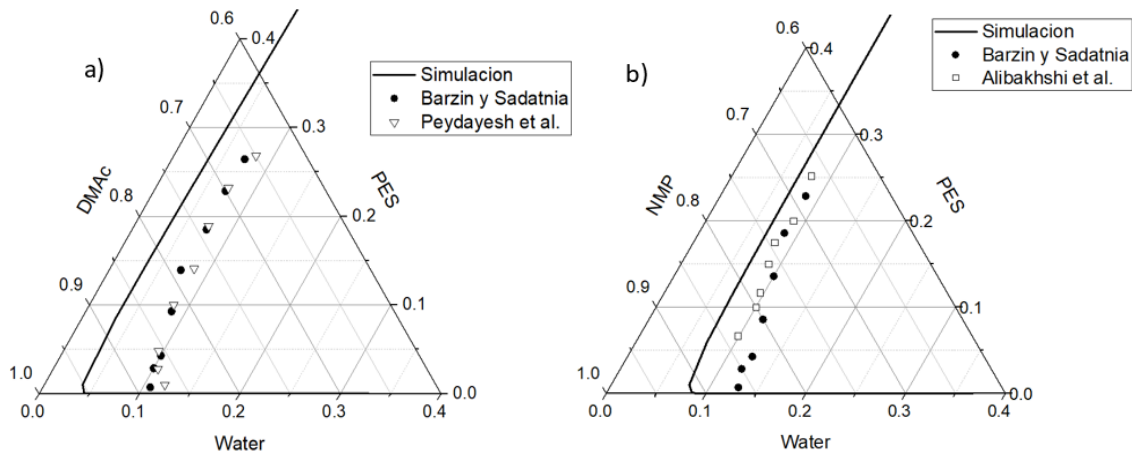


Figura 7. Validación de los diagramas de fases ternarios (a) PES/DMAc/Agua y (b) PES/NMP/Agua a 25°C. Puntos bibliográficos obtenidos de (Peydayesh et al., 2017; Barzin y Sadatnia, 2007; Alibakhshi et al., 2019).

En la Figura 7 se observa que los modelos desarrollados se desvían de los datos experimentales de punto de nube reportados en la literatura. Estas desviaciones son mayores en el caso de considerar DMAc como disolvente. Sin embargo, para el NMP, las simulaciones de la curva binodal se ajustan de forma bastante adecuada a los datos experimentales reportados. Como se comentó anteriormente, en anteriores trabajos se había detectado una importante dispersión entre los resultados de punto de nube reportados en diferentes trabajos (Pluta, 2019) (Romay, Diban y Urtiaga, 2019). Esto es debido al error experimental que se comete en las valoraciones de punto de nube, ya que suelen ser muy visuales y a veces es difícil determinar el punto de turbidez de forma adecuada dependiendo del sistema. Es por tanto muy importante proceder a desarrollar un método experimental de punto de nube que minimice la incertidumbre experimental para generar nuestros propios datos de validación. Cabe destacar, que, en el presente trabajo, en principio se pretendía desarrollar dichos experimentos de validación, pero las circunstancias de emergencia sanitaria han imposibilitado el desarrollo de esta parte del trabajo.

1.1. Influencia de la temperatura en las curvas binodales

Una vez analizada la influencia de la temperatura en los parámetros de solubilidad e interacción binaria, se va a estudiar las curvas binodales en tres escenarios, definidos en el punto 2.4.1.1.

Las Figuras 8-10 muestran las curvas binodales de los diferentes sistemas ternarios estudiados a 20, 40 y 60°C, respectivamente.

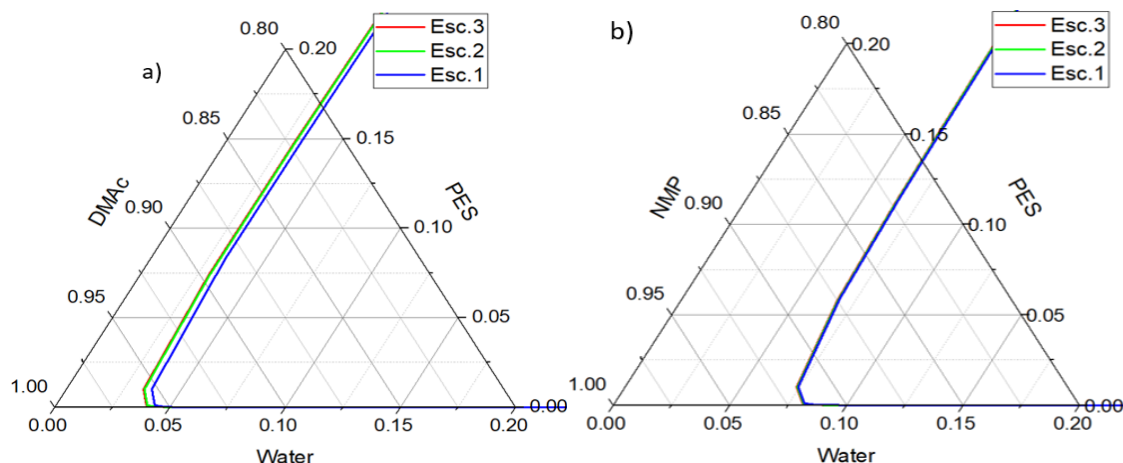


Figura 8. Diagrama de fases ternario (a) PES/DMAC/Agua y (b) PES/NMP /Agua a 20°C.

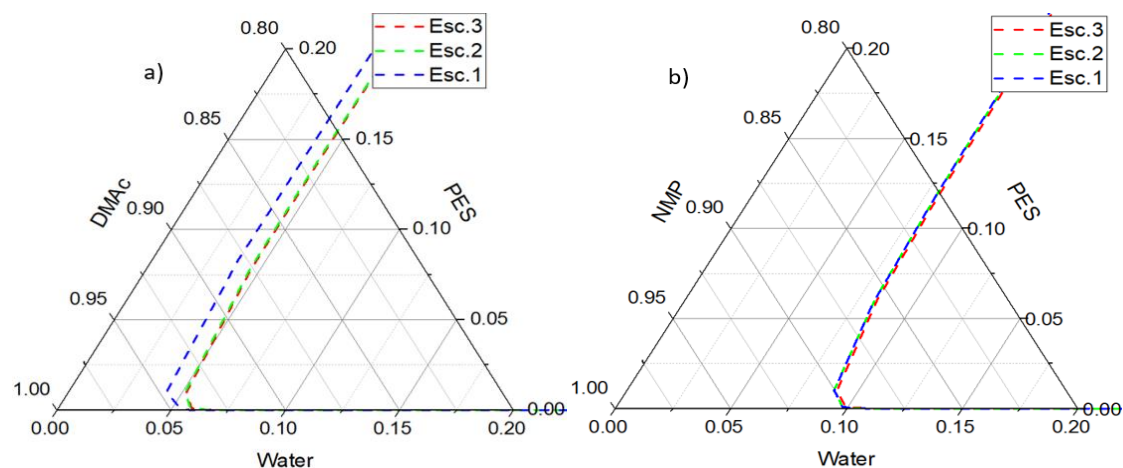


Figura 9. Diagrama de fases ternario (a) PES/DMAC/Agua y (b) PES/NMP /Agua a 40°C.

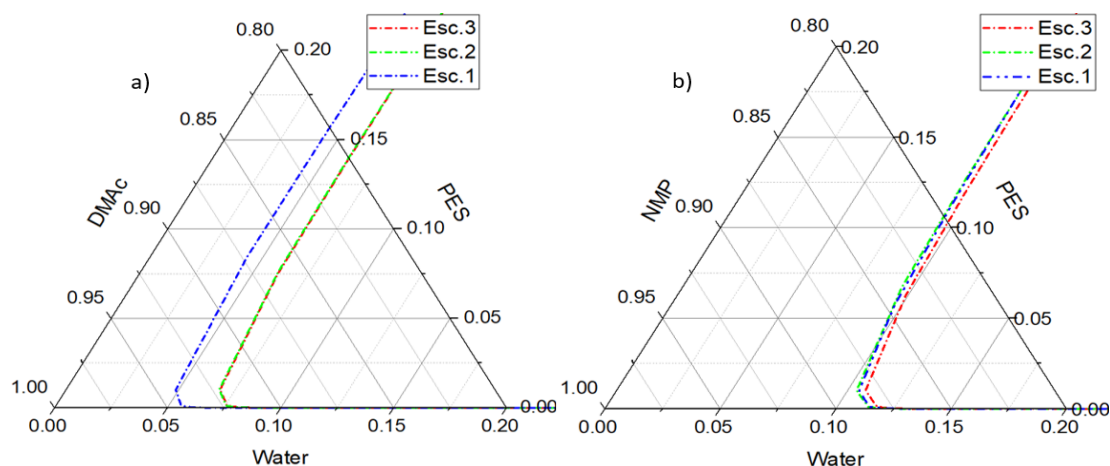


Figura 10. Diagrama de fases ternario (a) PES/DMAc/Agua y (b) PES/NMP /Agua a 60°C.

Como se puede observar, las curvas binodales del sistema PES/NMP/Agua están más desplazadas a la derecha que las del sistema con DMAc. Por ello, la región de fase homogénea es menor en este último y, por ende, la región de fase heterogénea es mayor.

En cuanto a la comparación entre los 3 escenarios planteados, para el sistema que emplea NMP, los 3 escenarios predicen curvas muy próximas, por lo que se puede considerar que, para este sistema, el efecto de la temperatura sobre los parámetros de interacción binarios de cualquiera de los componentes no debería ser muy importante. Por el contrario, en el caso de DMAc, se observa que considerar los diferentes escenarios afectan los resultados, sobre todo entre el Esc1 y los Esc2 y Esc3.

Tal y como se puede apreciar en la Figura 11, en ambos sistemas, al aumentar la temperatura las curvas binodales se desplazan a la derecha, alejándose del eje polímero-solvente, por lo que el camino de coagulación es más lento obteniéndose membranas más densas y simétricas. Comparando las curvas de ambos solventes, se observa que las del PES/DMAc/Agua se encuentran más cerca del eje polímero-solvente que las del sistema con NMP. Estos resultados termodinámicos reflejarían que las membranas con DMAc deberían contener poros más grandes y asimétricos mientras que las del NMP, deberían tener poros más pequeños y estructura más simétrica. Sin embargo, como se ha adelantado previamente, la cinética del sistema debe tenerse en cuenta para poder discernir el camino de coagulación que se produciría y la consiguiente estructura porosa.

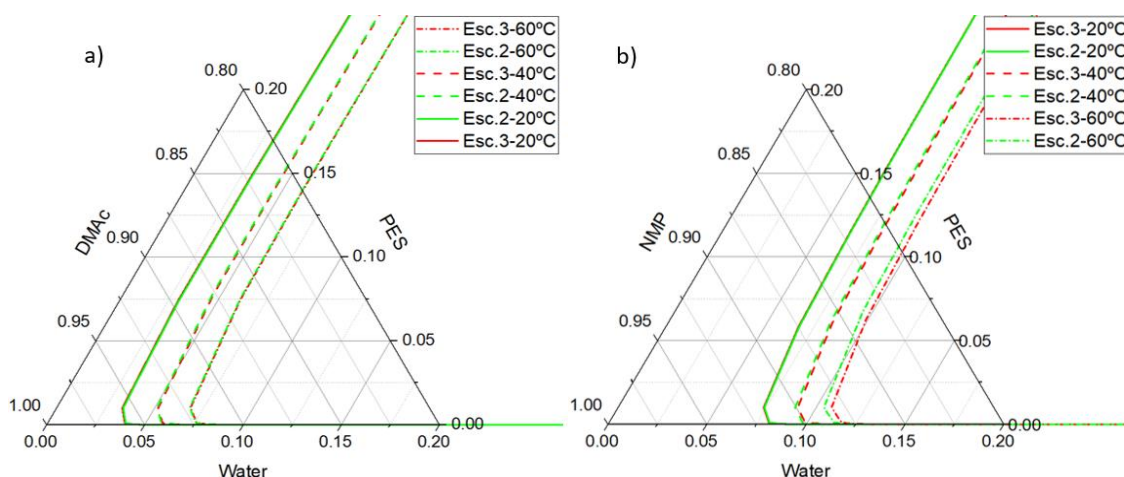


Figura 11. Comparación de los diagramas ternarios (a) PES/DMAc/Agua y (b) PES/NMP /Agua en diferentes escenarios.

Comparando los Esc2 y Esc3, en la Figura 11, se puede observar que se puede asumir despreciable la influencia de la temperatura en el volumen molar del polímero para el cálculo de los parámetros de solubilidad, debido a que ambas curvas se solapan en caso todos los sistemas y temperaturas, con excepción del sistema PES/NMP/agua a 60°C, donde se observa una ligera diferencia entre los Esc2 y Esc3. Esto estaría de acuerdo con la hipótesis de que en la situación en que la temperatura de trabajo se encuentre por debajo de la T_g del polímero, el efecto de la temperatura sobre los parámetros de solubilidad del polímero se puede despreciar. Esto queda confirmado en el análisis de los parámetros de solubilidad polímero/solvente y de interacción binarios g_{13} y g_{23} que comparan los Esc2 y Esc3.

El análisis de la esfera de solubilidad del PES en el DMAc, NMP y el agua, respectivamente, a las diferentes temperaturas y escenarios se representa en la Figura 12. El $RED_{\text{agua-PES}}$ se encuentran siempre por encima de 5 (entre 5.456 y 5.586), por lo que el agua es un buen coagulante. En el caso de los disolventes, se observa que el polímero tiene mayor afinidad con el NMP, ya que el $RED_{\text{PES-NMP}}$ se encuentra en el rango 0.63- 0.83, mientras que el $RED_{\text{PES-DMAc}}$ varía aproximadamente entre 0.72 y 0.95. Esto está en consonancia con los valores de los parámetros de solubilidad de Hansen presentados en las Tablas 4-6. En el Anexo IV encuentran detallados los valores de R_g .

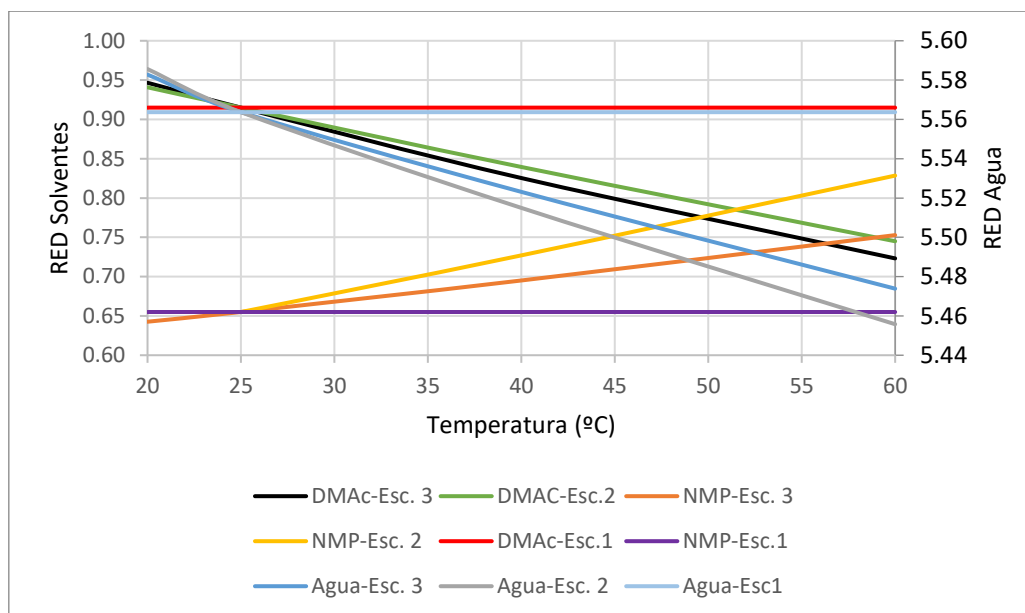


Figura 12. Análisis de la esfera de solubilidad del PES en el DMAc, NMP y el agua, respectivamente, a las diferentes temperaturas y escenarios.

Se puede observar que los valores RED del NMP aumentan con la temperatura, mientras que con los del DMAc y los del agua ocurre lo contrario, disminuyen. Esto indica, que mientras que con la temperatura el NMP se convierte en peor disolvente para el PES, el agua y el DMAc mejoran en su comportamiento solubilizante.

Para el sistema PES/DMAc/agua, los RED tanto de coagulante como disolvente con el polímero evolucionan en el mismo sentido, por lo que con la temperatura parece que ambos se comportan como mejores disolventes. Entre el Esc2 y el Esc3, las tendencias de $RED_{PES-DMAc}$ y $RED_{PES-agua}$ muestran un ligero incremento con la temperatura, pero diferencia entre ambas es muy sutil. Esto se refleja en la Figura 13, que muestra los parámetros g_{23} del polímero con ambos disolventes (DMAc y NMP) y g_{13} (agua-polímero) en función de la temperatura para los Esc2 y Esc3. Se puede ver, como para el sistema PES/DMAc/agua, los parámetros de interacción g_{23} y g_{13} con la temperatura discurren prácticamente solapados en los Esc2 y Esc3, de nuevo confirmando la ausencia del efecto de la temperatura sobre el volumen molar del PES. Para el sistema PES/NMP/agua, por el contrario, se muestra un gran efecto sobre el peor comportamiento del NMP para actuar como disolvente al aumentar la temperatura. Esto se refleja en la Figura 13 en una diferencia más significativa a 60°C

del parámetro de interacción g_{23} para el PES-NMP que se ve reflejada en la diferencia de la binodal a 60°C entre los Esc2 y Esc3 (Figuras 10-11).

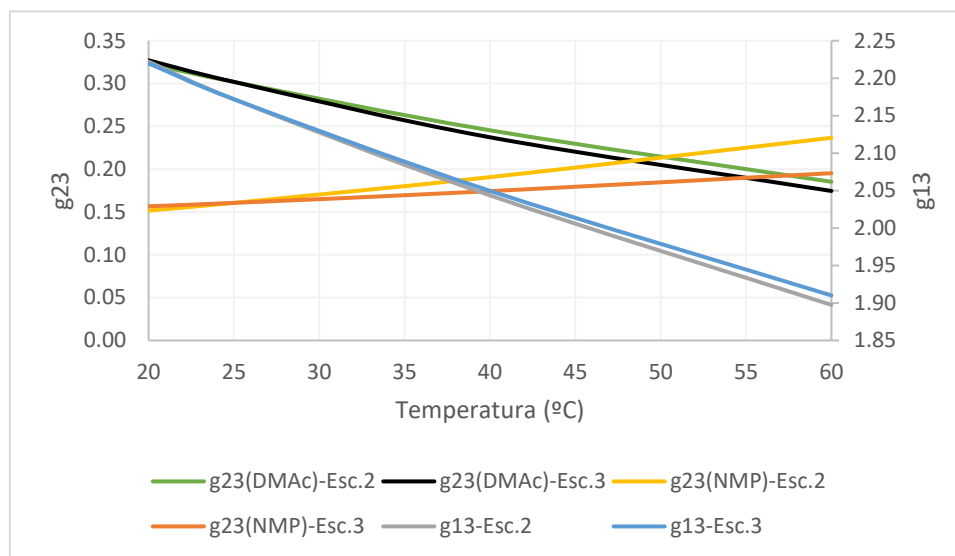


Figura 13. Parámetros g_{23} y g_{13} en función de la temperatura en Esc2 y Esc3.

Por otro lado, los cambios que la temperatura produce sobre los volúmenes molares de los disolventes (Esc1 y Esc2) deberían ser importantes. Tal y como se ha discutido previamente, esto se evidencia sobre todo para el sistema PES/DMAc/agua, mientras que parece que no sucede así en el sistema PES/NMP/agua. Para poder analizar con más detalle este efecto se estudia a continuación la evolución de las esferas de solubilidad y los parámetros de interacción binarios con la temperatura para los Esc1 y Esc2.

A través de la Figura 12 se observa que los valores RED del Esc1 se mantienen constantes con la temperatura. Comparando Esc1 y Esc2, se aprecia lo importante que es considerar la temperatura en los parámetros de solubilidad. La drástica variación que muestran estos parámetros al tener en cuenta la temperatura se observa también en los parámetros de interacción.

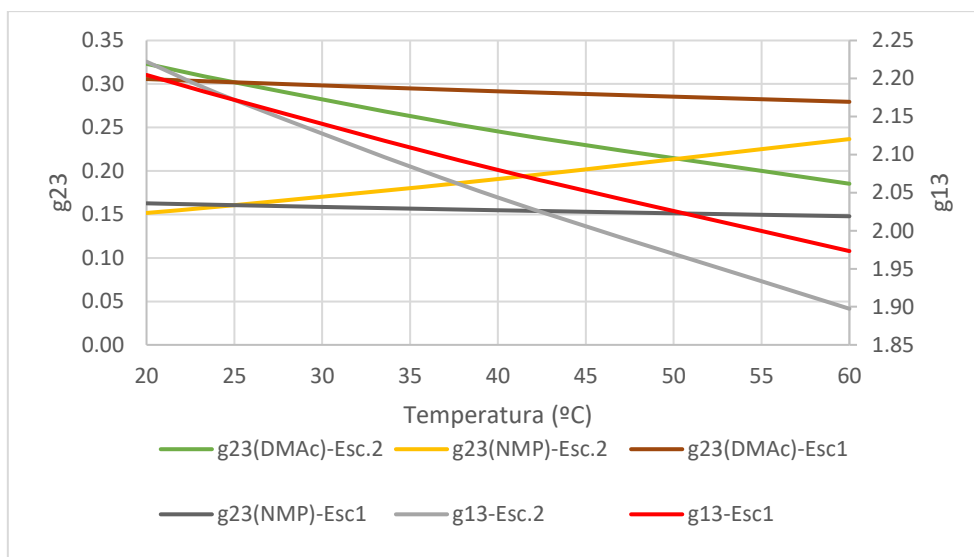


Figura 14. Parámetros g_{23} y g_{13} en función de la temperatura en Esc1 y Esc2.

El Esc1 consideraría que los parámetros g_{13} se mantiene, prácticamente, constante a un valor de 2,17 (valor a 25°C de referencia) y el g_{23} para el NMP sería 0,65 y para el DMAc 0,92. Tal y como se puede apreciar en la Figura 11, el cambio que sufre el valor del g_{23} con la temperatura para el caso NMP/PES es casi un 45% menor que el del DMAc/PES. Esto al final repercutiría en que la influencia de considerar el efecto de la temperatura sobre los parámetros de interacción binarios es menor para el caso del NMP. Además, otro factor a tener en cuenta es la propia tendencia que presentan con la temperatura ambos disolventes. Mientras que el DMAc se convierte junto con el agua en mejor disolvente con la temperatura, para el NMP la mejor solvencia del agua se ve contrarrestada con el comportamiento de peor disolvente del NMP con la temperatura. Esto en las binodales se vería reflejado en un mayor desplazamiento con T para el sistema PES/DMAc/agua cuando se tienen en cuenta las contribuciones de la temperatura sobre los parámetros de solubilidad de los disolventes. En cambio, para el PES/NMP/agua, el efecto de la temperatura entre los Esc1 y Esc2 tendría menos importancia ya que se compensan las contribuciones de ambos componentes en sentido contrario.

A través del análisis de la esfera de solubilidad de Hansen (Figura 12) se puede observar, que el $\text{RED}_{\text{PES/NMP}}$ y el $\text{RED}_{\text{PES/DMAc}}$ a 60°C son prácticamente iguales, y puesto que el g_{13} es el mismo en ambos sistemas, las curvas binodales de ambos sistemas a 60°C deberían solaparse. Esto no se produce debido a las diferencias que existen sobre

Escuela Técnica Superior de Ingenieros Industriales y de Telecomunicación

el parámetro de interacción binario g_{12} . Los parámetros de interacción no solvente/solvente (g_{12}) dependen tanto de la temperatura como de la concentración. En la Figura 11, se estudian estos parámetros en los Esc1 y Esc2 (los g_{12} del Esc3 son iguales a los del Esc2) a diferentes temperaturas para una misma concentración de fase pobre en polímero de $1e^{-50} \text{ mol/cm}^3$.

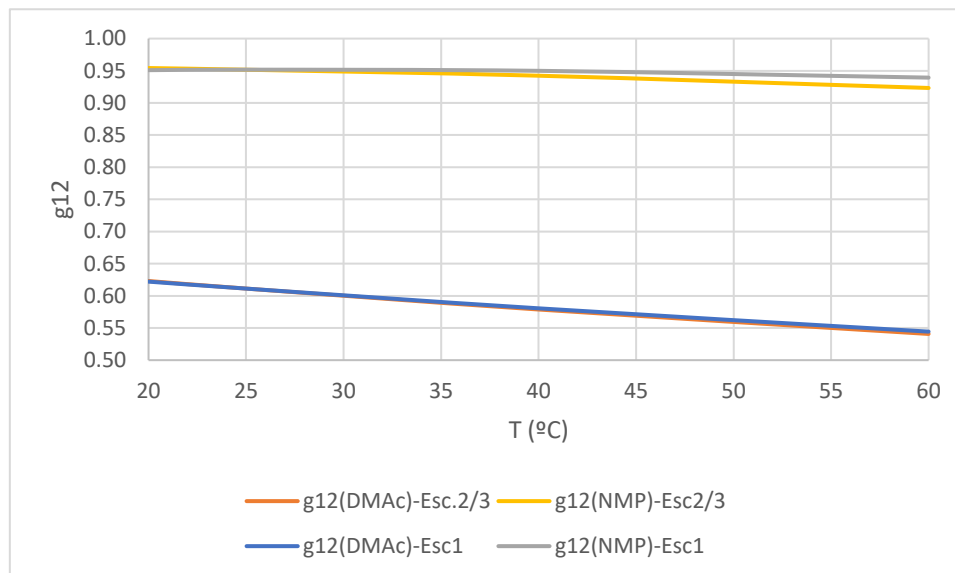


Figura 15. Parámetros de interacción binaria g_{12} frente a la temperatura a una concentración de fase pobre en polímero de $1e^{-50} \text{ mol/cm}^3$.

Como se puede observar, la interacción NMP-agua es mucho menor (mayor g_{12}) que la interacción DMAc-agua, que además se hace más fuerte al aumentar la temperatura. Esto concuerda con la mayor similitud entre los parámetros polares y de puentes de hidrógeno (δ_p y δ_h , respectivamente) entre el DMAc y el agua que entre NMP-agua (Véase por ejemplo los parámetros individuales de contribución de solubilidad de Hansen a 60°C presentados en la Tabla 8).

Tabla 8. parámetros de solubilidad de Hansen del escenario 3 a 60°C.

	δ_d	δ_p	δ_h
PES	19.376	10.750	8.972
DMAc	18.150	13.933	10.961
NMP	17.378	12.128	6.993
Agua	15.211	15.880	41.469

4. Conclusiones y trabajo futuro

En este trabajo se ha llevado el desarrollo de un modelo matemático termodinámico que incorpora la influencia de la temperatura para la simulación de las curvas binodales de sistemas ternarios polímero/disolvente/coagulante aplicados. El objeto de este modelo sería aplicarlo para desarrollar una herramienta matemática que incorpore los efectos termodinámicos y cinéticos que permitan predecir la morfología de membranas poliméricas mediante la tecnología de inversión de fases por intercambio de disolventes (NIPS). Para ello, se ha tomado como caso de estudio los sistemas PES/DMAc/Agua y PES/NMP/Agua, como sistemas altamente implementados para la síntesis de membranas poliméricas por NIPS.

El modelo matemático se ha comparado con valores de punto de nube reportados en la literatura a 25°C para los sistemas anteriormente indicados. Mientras que el modelo predice de forma aceptable los datos reportados para el sistema PES/NMP/agua, el sistema PES/DMAc/agua presenta una desviación significativa entre los datos simulados y experimentales. En la actualidad se está trabajando en la generación de los propios datos experimentales para confirmar la validez o no del presente modelo, debido a la intrínseca incertidumbre existente sobre la determinación experimental de los puntos de turbidez.

Por otro lado, se han considerado 3 escenarios diferentes para abordar el análisis que tiene la temperatura sobre los parámetros de solubilidad de los componentes: Esc1: despreciando la influencia de la temperatura sobre estos parámetros; Esc2: considerando que la temperatura influye sobre los parámetros de solubilidad del coagulante y de los solventes, mientras que se desprecia su efecto sobre el polímero y, por último, Esc3: considerando el efecto de la temperatura sobre los parámetros de solubilidad de los 3 componentes del sistema.

Analizados los diferentes escenarios se pueden extraer las siguientes conclusiones:

1. El efecto de la temperatura sobre los parámetros de solubilidad del polímero, cuando las temperaturas de trabajo se encuentran por debajo de la temperatura de transición vítrea del polímero, y, en consecuencia, el volumen específico del polímero sufre cambios muy pequeños con la temperatura se

puede considerar despreciable. Este efecto puede ser ligeramente superior en el caso de un disolvente que presente diferencias importantes sobre el parámetro de interacción binario g_{23} al aumentar la temperatura como es el caso del NMP.

2. Dependiendo del sistema a estudiar, se ha visto una diferencia significativa en el comportamiento de considerar los efectos de la temperatura sobre los parámetros de solubilidad de los disolventes. Por un lado, en el sistema PES/DMAc/agua existe una gran influencia entre los Esc1 y Esc2. En cambio, el efecto de la temperatura sobre los parámetros de solubilidad en el sistema PES/NMP/agua es despreciable, ya que las curvas binodales se solapan en los Esc1 y Esc2. Esto se debe a las diferencias que produce el considerar el efecto de la temperatura sobre los parámetros de solubilidad PES/disolvente y PES/agua Entre los Esc1 y Esc2. Cuando los componentes mejoran ambos en el efecto de solubilidad del polímero con la temperatura, la influencia de considerar la influencia de T sobre los parámetros de solubilidad se vuelve mucho más importante. En cualquier caso, para poder tener un modelo matemático generalizable y ante el desconocimiento preliminar del comportamiento del sistema, se propone la importancia de incluir siempre el efecto de la temperatura en los parámetros de solubilidad de los disolventes en estos sistemas.

Cabe destacar que este trabajo, en un principio, se había orientado en la validación del modelo matemático que se ha desarrollado, pero, debido a las circunstancias que han acontecido se plantea como trabajo futuro. También es necesario presentar una validación más amplia del presente modelo que incluya otros sistemas ternarios, por ejemplo, con otros polímeros, disolventes y/o coagulantes.

Para poder aplicar este modelo para la predicción de la morfología, finalmente es necesario desarrollar y acoplar a este modelo termodinámico un modelo cinético capaz de describir la velocidad difusiva de intercambio a lo largo del espesor de coagulación de la membrana durante su precipitación y poder relacionar esto con composiciones de fase rica y pobre polimérica y en consecuencia con porosidad.

5. Bibliografía

- ALIBAKHSHI, S., YOUSSEFI, M., HOSSEINI, S.S. y ZADHOUSH, A., 2019. Tuning morphology and transport in ultrafiltration membranes derived from polyethersulfone through exploration of dope formulation and characteristics. *Materials Research Express*, vol. 6, no. 12. ISSN 20531591. DOI 10.1088/2053-1591/ab56c3.
- BAKER, R.W., 2012. Overview of Membrane Science and Technology. *Membrane Technology and Applications*, pp. 1-14. DOI 10.1002/9781118359686.ch1.
- BARZIN, J. y SADATNIA, B., 2007. Theoretical phase diagram calculation and membrane morphology evaluation for water/solvent/polyethersulfone systems. *Polymer*, vol. 48, no. 6, pp. 1620-1631. ISSN 00323861. DOI 10.1016/j.polymer.2007.01.049.
- CANTÚ, B.R., 2003. DESARROLLO DE MEMBRANAS POLIMÉRICAS Y ENSAMBLES MEMBRANA ELECTRODO. .
- EASTAMAN, 2020. N-Methyl-2-Pyrrolidone (NMP). [en línea]. [Consulta: 23 julio 2020]. Disponible en: <https://www.eastman.com/Pages/ProductHome.aspx?product=71103587>.
- EASTMAN, 2020. Dimethylacetamide (DMAc). [en línea]. [Consulta: 23 julio 2020]. Disponible en: <https://www.eastman.com/Pages/ProductHome.aspx?product=71103587>.
- GAMS, D.C., 2020. KNITRO. [en línea]. [Consulta: 28 julio 2020]. Disponible en: https://www.gams.com/latest/docs/S_KNITRO.html.
- GARCIA IVARS, J., 2015. Obtención y caracterización de membranas poliméricas de ultrafiltración de bajo ensuciamiento y estudio de condiciones de fabricación. , pp. 382.
- HANSEN, C.M., 2007. *Hansen Solubility Parameters*. 2nd. S.l.: s.n. ISBN 0-8493-7248-8.
- KAHRS, C., METZE, M., FRICKE, C. y SCHWELLENBACH, J., 2019. Thermodynamic analysis of polymer solutions for the production of polymeric membranes. *Journal of Molecular Liquids*, vol. 291. ISSN 01677322. DOI 10.1016/j.molliq.2019.111351.

- LAURENCE W.MCKEEN, 2006. 4-Binders. *Fluorinated Coatings and Finishes Handbook*. S.l.: s.n., pp. 45-58.
- LINDVIG, T., MICHELSEN, M.L. y KONTOGEORGIS, G.M., 2002. A Flory-Huggins model based on the Hansen solubility parameters. *Fluid Phase Equilibria*, vol. 203, no. 1-2, pp. 247-260. ISSN 03783812. DOI 10.1016/S0378-3812(02)00184-X.
- MACARIO, E., 2008. La teoría de Flory - Huggins en la Ingeniería de Soluciones y Mezclas de Polímeros. *ContactoS*, vol. 68, pp. 54-62.
- MARCUS, Y., 2012. Hansen solubility parameters for supercritical water. *Journal of Supercritical Fluids*, vol. 62, pp. 60-64. ISSN 08968446. DOI 10.1016/j.supflu.2011.10.018.
- MOCHOLÍ, M., 2015. Toma de decisiones con GAMS. .
- MOHSENPOUR, S., ESMAEILZADEH, F., SAFEKORDI, A., TAVAKOLMOGHADAM, M., REKABDAR, F. y HEMMATI, M., 2016. The role of thermodynamic parameter on membrane morphology based on phase diagram. *Journal of Molecular Liquids*, vol. 224, pp. 776-785. ISSN 01677322. DOI 10.1016/j.molliq.2016.10.042.
- MURALIDHARA, H.S., 2010. *Challenges of Membrane Technology in the XXI Century* [en línea]. First Edit. S.l.: Elsevier Ltd. ISBN 9781856176323. Disponible en: <http://dx.doi.org/10.1016/B978-1-85617-632-3.00002-1>.
- PEYDAYESH, M., BAGHERI, M., MOHAMMADI, T. y BAKHTIARI, O., 2017. Fabrication optimization of polyethersulfone (PES)/polyvinylpyrrolidone (PVP) nanofiltration membranes using Box-Behnken response surface method. *RSC Advances*, vol. 7, no. 40, pp. 24995-25008. ISSN 20462069. DOI 10.1039/c7ra03566g.
- PLUTA, A.K., 2019. *Trabajo Fin de Grado los diagramas de fase ternarios en la morfología de membranas poliméricas: caso de estudio sistemas PVDF / disolvente / agua*. S.l.: Universidad de Cantabria.
- POLYMER PROPERTIES DATABASE, 2015a. Hansen Solubility Sphere. [en línea]. [Consulta: 9 julio 2020]. Disponible en: <http://polymerdatabase.com/polymerphysics/HansenSolubilitySphere.html>.
- POLYMER PROPERTIES DATABASE, 2015b. MOLAR VOLUME AND DENSITY OF

Escuela Técnica Superior de Ingenieros Industriales y de Telecomunicación

POLYMERS. [en línea]. [Consulta: 9 julio 2020]. Disponible en:
<https://polymerdatabase.com/polymer physics/MolarVolume.html>.

POLYMER PROPERTIES DATABASE, 2015c. Poly(ethersulfone). [en línea]. [Consulta: 9 julio 2020]. Disponible en:
<http://polymerdatabase.com/polymers/polyethersulfone.html>.

PURKAIT, M.K., SINHA, M.K., MONDAL, P. y SINGH, R., 2018. *Introduction to Membranes*. S.l.: s.n. ISBN 9780128139615.

ROBESON, L.M., 2012. *Polymer Membranes* [en línea]. S.l.: Elsevier B.V. ISBN 9780080878621. Disponible en: <http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-444-53349-4.00211-9>.

ROMAY, M., DIBAN, N. y URTIAGA, A., 2019. Analysis of PVDF/NMP/water ternary phase diagrams to predict membrane morphology by phase inversion. *Libro de resúmenes del ANQUE-ICCE3*. Santander.

VAN KREVELEN, D.W. y TE NIJENHUIS, K., 2009. *Properties of Polymers*. S.l.: s.n. ISBN 9780080548197.

WEI, Y.M., XU, Z.L., YANG, X.T. y LIU, H.L., 2006. Mathematical calculation of binodal curves of a polymer/solvent/nonsolvent system in the phase inversion process. *Desalination*, vol. 192, no. 1-3, pp. 91-104. ISSN 00119164. DOI 10.1016/j.desal.2005.07.035.

ZARE, S. y KARGARI, A., 2018. *Membrane properties in membrane distillation* [en línea]. S.l.: Elsevier Inc. ISBN 9780128167120. Disponible en:
<http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-12-815818-0.00004-7>.

Anexo I

Figura A1. 1. Cálculo de las densidades de los solventes y el agua a distintas temperaturas mediante Aspen Plus.

En la Tabla A1.1 aparecen las densidades calculadas con Aspen Plus.

Tabla A1. 1. Densidades, g/cm³, de los solventes y el agua calculadas en Aspen Plus.

T (°C)	DMAc	NMP	Agua
20	0.941	1.030	0.997
25	0.937	1.026	0.995
40	0.923	1.014	0.989
60	0.905	0.998	0.980

Para determinar los volúmenes molares del polímero a diferentes temperaturas se ha usado la siguiente ecuación (Van Krevelen y Te Nijenhuis, 2009):

$$V_g = V_w(1.30 + 0.55 \cdot 10^{-3}T_g + 0.45 \cdot 10^{-3}T) \quad (\text{Ec. A1.1})$$

Donde, V_g es el volumen molar del polímero amorfo vítreo, V_w el volumen de Van der Waals, T_g la temperatura de transición vítrea y T la temperatura a la que se quiere calcular el volumen molar.

Como se muestra en la Figura A1.2 por debajo de la temperatura de transición vítrea los polímeros son amorfos. El rango en el que se está trabajando es de 293.15 a 333.15 K y, la T_g del PES es 489K (Polymer Properties Database, 2015c). Por esta razón, se

Escuela Técnica Superior de Ingenieros Industriales y de Telecomunicación

emplea la relación V_g con la temperatura porque por debajo de la temperatura de transición vítrea los polímeros son amorfos.

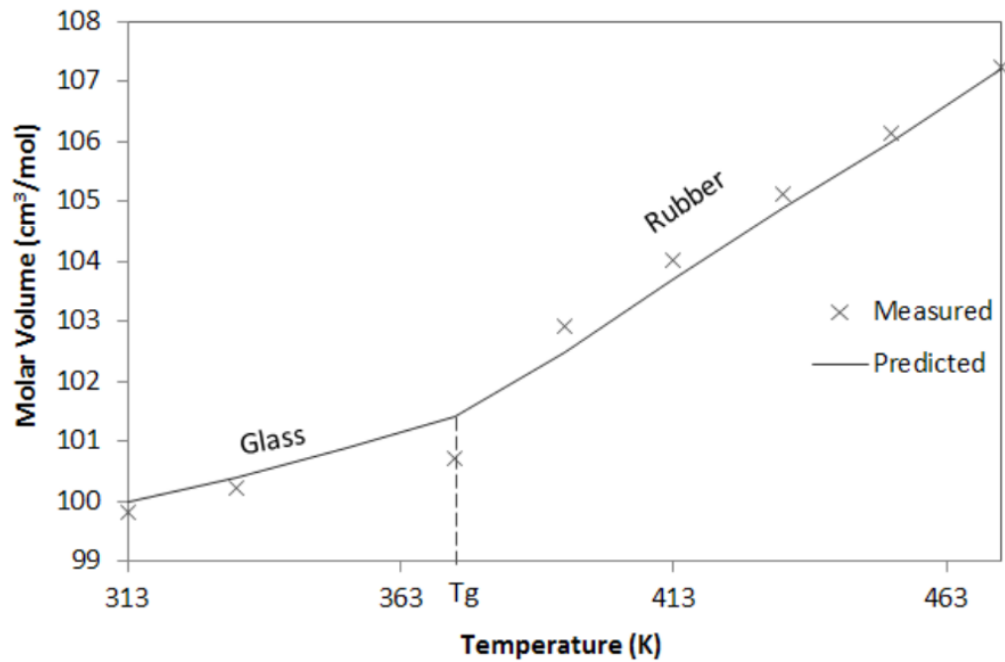


Figura A1. 2. Volumen molar frente a temperatura. Adaptado de (Polymer Properties Database, 2015b)

Por último, el volumen de Van der Waals, $112.5 \text{ cm}^3/\text{mol}$, se calcula empleando la Figura A1.3.

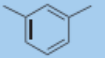
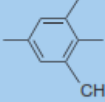
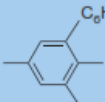
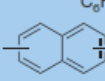
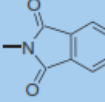
Group increment	M_i (g/mol)	V_{wi} (cm ³ /mol)	Group increment	M_i (g/mol)	V_{wi} (cm ³ /mol)
-CH ₂ -	14.03	10.23	-O-	16.00	{ (5.5) (5.0)
-CH(CH ₃)-	28.05	20.45	-NH-	15.02	(4)
-CH(iso-C ₃ H ₇)-	56.11	40.9	-S-	32.06	10.8
-CH(ter-C ₄ H ₉)-	70.13	51.1	-S-S-	64.12	22.7
-CH(C ₆ H ₅)-	90.12	52.6		64.06	20.3
-CH(C ₆ H ₄ -CH ₃)-	104.14	63.8	-COO-	44.01	15.2
-CH(OH)-	30.03	14.8	-OCOO-	60.01	18.9
-CH(OCH ₃)-	44.05	25.5	-CONH-	43.03	(13)
-CH(OCOCH ₃)-	72.06	37.0	-OCONH-	59.03	(18)
-CH(COOCH ₃)-	72.06	37.0	-NHCONH-	58.04	(18)
-CH(CN)-	39.04	21.5	-Si(CH ₃) ₂ -	58.15	42.2
-CHF-	32.02	12.5			
-CHCl-	48.48	19.0		82.14	53.3
-C(CH ₃) ₂ -	42.08	30.7		76.09	43.3
-C(CH ₃)(C ₆ H ₅)-	104.1	62.8		76.09	43.3
-C(CH ₃)(COOCH ₃)-	86.05	46.7		104.14	65.6
-CF ₂ -	50.01	14.8		228.28	130
-CFCl-	66.47	21.0		126.18	69.9
-CCl ₂ -	82.92	27.8		214.13	94.5
-CH=CH-	26.04	16.9			
-CH=C(CH ₃)-	40.06	27.2			
-CH=CCl-	60.49	25.7			
-C≡C-	24.02	16.1			
 { al. ar.	28.01	{ 8.5 11.7			

Figura A1. 3. Incrementos grupales de masa y volumen de Van der Waals. Adaptado de (Van Krevelen y Te Nijenhuis, 2009)

Anexo II

En este Anexo se muestran los pasos seguidos para crear el modelo del sistema PES/DMAc/Agua, así como el código empleado. Para aplicar este modelo a otro sistema ternario hay que cambiar los parámetros que se han comentado en la metodología de este trabajo.

Para comenzar el modelo, se han definido los distintos conjuntos con el comando “Set”.

```
Sets      i      system components      (Water Solvent Polymer) /1,2,3/
          j      phases                  (diluted concentrated) /1,2/ ;
```

Figura A2. 1. Definición de los distintos conjuntos en el modelo de GAMS.

El subíndice *i* hace referencia a los componentes, donde, 1 es el no solvente, 2 el solvente y 3 el polímero; y el subíndice *j* indica las fases, 1 fase diluida y 2 fase concentrada.

A continuación, es necesario introducir los datos conocidos. Por esta razón se utilizan los comandos “Scalar”, para definir constantes y “Parameter”, para relacionar una constante con un componente en concreto, como se muestra en la Figura A2.2.

```
Scalar
    R      gas constant                      /8.314/
    T      temperature                      [K] /298.15/
    g13     water-polymer interaction parameter /2.26225/
    g23     solvent-polymer interaction parameter /0.08891/
    rmol
    s
;

Parameter v(i) molar volume [cm3mol]      /1 18
                                           2 92.5
                                           3 36000/
;

rmol=v('1')/v('3')
s=v('1')/v('2')
```

Figura A2. 2. Introducción de los datos conocidos en el modelo de GAMS.

Las constantes que se definen son: la constante de gases ideales (*R*), la temperatura (*T*), la cual variará de un modelo a otro, los coeficientes de los volúmenes molares (*rmol* y *s*) y los parámetros de interacción *g*₁₃ y *g*₂₃. Dichos parámetros se calculan con la ecuación 9 a la temperatura deseada.

Escuela Técnica Superior de Ingenieros Industriales y de Telecomunicación

Con el comando “Parameter” se ha especificado los volúmenes molares de cada componente.

En la Figura A2.3 se presentan las variables libres y las positivas. Dentro del bloque de variables, lo primero que hay que hacer es declarar que nombres se van a utilizar para referirse, dentro del modelo, a cada una de ellas. La declaración debe comenzar obligatoriamente con la palabra “variables”, especificando el tipo de variables que son, libres, positivas, negativas, enteras o binarias. Por defecto, si solo se pone “variable”, se entiende que estas son libres (Mocholí, 2015). Este es el caso de la función objetivo (f), la derivada de g_{12} (der) y el potencial químico de los componentes (Au). A continuación, se definen las variables positivas: el parámetro g_{12} (g_{12}), la fracción de volumen ($volf$), u_i y f_1, f_2, f_3 , que son variables creadas para el modelo.

```
Variables
    f          objective function
    der(j)     gl2 first derivative
    Au(i,j)    chemical potential
;

Positive variables
    gl2(j)          water-solvent interaction parameter
    volf(i,j)       volume fraction
    u(i,j)
    f1,f2,f3;
```

Figura A2. 3. Bloque de variables.

Para las ecuaciones, al igual que con las variables, hay que definir los nombres que se van a usar para referirse a cada ecuación, lo cual se hace con el comando “equations” (ver Figura A2.4).

```
Equations
    EQgl2(j)
    EQu(i,j)
    derivada(j)
    BM(j)
    chempot1(i,j)
    chempot2(i,j)
    chempot3(i,j)
    efl,ef2,ef3,obj
;
```

Figura A2. 4. Bloque de ecuaciones.

Definidas las constantes, variables y ecuaciones. Se escriben las ecuaciones necesarias que forman el modelo en lenguaje GAMS, Figura A2.5.

```
EQgl2(j)..      gl2(j) =e= 0.0472*u('2',j)**3-0.0076*u('2',j)**2+0.134*u('2',j)+0.4639 ;

EQu(i,j)..     u(i,j) =e= volf(i,j)/(volf('1',j)+volf('2',j)) ;
;
derivada(j)..   der(j) =e= 3*0.0472*u('2',j)**2-2*0.0076*u('2',j)+0.134 ;

BM(j)..         volf('1',j)=e= 1-volf('2',j)-volf('3',j) ;

chempot1(i,j)$ord(i) eq 1..
Au(i,j) =e=      (log(volf(i,j))+1-volf(i,j)-s*volf('2',j)-rmol*volf('3',j)+(gl2(j)*volf('2',j)
+gl3*volf('3',j))*(volf('2',j)+volf('3',j))
-s*g23*volf('2',j)*volf('3',j)-volf('2',j)*u(i,j)*u('2',j)*der(j))*R*T ;

chempot2(i,j)$ord(i) eq 2..
Au(i,j) =e=      (s*log(volf(i,j))+s-volf('1',j)-s*volf(i,j)
-rmol*volf('3',j)+(gl2(j)*volf('1',j)
+g23*s*volf('3',j))*(volf('1',j)+volf('3',j))
-gl3*volf('1',j)*volf('3',j)+volf('1',j)*u('1',j)*u(i,j)*der(j))*R*T/s ;

chempot3(i,j)$ord(i) eq 3..
Au(i,j) =e=      (rmol*log(volf(i,j))+rmol-volf('1',j)-s*volf('2',j)
-rmol*volf(i,j)+(gl3*volf('1',j)
+s*g23*volf('2',j))*(volf('2',j)+volf('1',j))
-gl2(j)*volf('1',j)*volf('2',j))*R*T/rmol ;
```

Figura A2. 5. Ecuaciones empleadas en el modelo de GAMS.

Se definen las ecuaciones que forman la función objetivo y la misma.

```
ef1..   f1      =e=   Au('1','1')-Au('1','2')
ef2..   f2      =e=   s*(Au('2','1')-Au('2','2'))
ef3..   f3      =e=   rmol*(Au('3','1')-Au('3','2'))
obj..   f        =e=   f1**2+f2**2+f3**2
```

Figura A2. 6. Ecuaciones que definen la función objetivo y esta.

Introducidas todas las ecuaciones, se especifica los límites superiores e inferiores de las fracciones de volumen.

```
*Límite superior
volf.up(i,j)=1 ;

*Límite inferior
volf.lo(i,j)=10e-8 ;
```

Figura A2. 7. Límites superiores e inferiores de las fracciones volumétricas de los componentes.

Para acabar la simulacion, se escriben los comandos que aparecen en la Figura A2.8. Donde se definen los valores iniciales de las variables; el tipo de problema que se va a ejecutar, no lineal (NLP); el solver que se utiliza, knitro y el tipo de optimización, minimizar la función objetivo f.

```

$ONTEXT
volf.1('1','1')=0.08674 ;
volf.1('1','2')=0.0491 ;
volf.1('2','1')=0.91326;
volf.1('2','2')=0.67302;
volf.1('3','2')=0.27787 ;
$OFFTEXT

*Fracción volumétrica del polímero en la fase pobre
volf.FX('3','1')=1e-200;

model binodalcurve /all/ ;

option nlp=knitro ;

binodalcurve.optfile=1 ;

Solve binodalcurve minimizing f using nlp;

execute_unload "resultados.gdx"

```

Figura A2. 8. Comandos para acabar la simulación.

Realizadas las simulaciones, se crea un fichero con los resultados obtenidos, como se observa en la Figura A2.9. De ese archivo, lo que interesa son las fracciones volumétricas.

BC_DMAc_T.gms		BC_DMAc_T.lst		resultados.gdx	
Entry	Symbol	Type	Dim	Nr Elem	^ volf(i, j): volume fraction Plane Index (empty)
13	g12	Var	1	2	
5	g13	Par	0	1	
6	g23	Par	0	1	
1	i	Set	1	3	
2	j	Set	1	2	
29	obj	Equ	0	1	
3	R	Par	0	1	
7	rmol	Par	0	1	
8	s	Par	0	1	
4	T	Par	0	1	
15	u	Var	2	6	
9	v	Par	1	3	
14	volf	Var	2	6	
		Level	Marginal	Lower	Upper
1	1	0,323595424968126	9,22935651500267E-15	1E-7	1
	2	0,0502968005796033	1,11654938804954E-13	1E-7	1
2	1	0,676404575031874	-9,231104428721E-15	1E-7	1
	2	0,192459393941972	2,25701234855653E-14	1E-7	1
3	1	1E-200	2,51748940197651E183	1E-200	1E-200
	2	0,757243805478425	-1,62595749726101E-14	1E-7	1

Figura A2. 9.Fracciones volumétricas obtenidas

De la columna "level" se saca la composición de los tres compuestos (agua:1, disolvente:2 y polímero:3) en las dos fases (diluida:1, concentrada:2). De ahí se obtiene que el punto de diluida sería (0.324, 0.676, $1e^{-200}$) y el de la concentrada (0.050, 0.192, 0.757).

Escuela Técnica Superior de Ingenieros Industriales y de Telecomunicación

Para saber si están bien los puntos conseguidos, se mira la variable del balance de materia, BM, si en ambas da 1 está bien, como se muestra en la Figura A2.10.

BC_DMAc_T.gms

BC_DMAc_T.lst

resultados.gdx

Entry	Symbol	Type	Dim	Nr Elem
12	Au	Var	2	6
22	BM	Equ	1	2
23	chempot1	Equ	2	2
24	chempot2	Equ	2	2
25	chempot3	Equ	2	2
11	der	Var	1	2
21	derivada	Equ	1	2
26	ef1	Equ	0	1
27	ef2	Equ	0	1
28	ef3	Equ	0	1

BM(j)

Plane Index (empty)

	Level	Marginal	Lower	Upper
1	1	3,1507123448903E-14	1	1
2	1	4,45396782758849E-14	1	1

Figura A2. 10. Variable BM del modelo.

Una vez comprobado que los puntos obtenidos son correctos, éstos se grafican en OriginPro2017, como se muestra en el Anexo III.

Anexo III

OriginPro es un programa informático, producido por OriginLab, patentado para gráficos científicos interactivos y análisis de datos.

En primer lugar, hay que introducir los datos que se quieren representar. Ejecutando el modelo en GAMS para una fracción de polímero en la fase pobre específica, se obtiene dos conjuntos de datos: uno hace referencia al punto de la curva binodal correspondiente a la fase diluida y otro a la fase concentrada. En la Figura A3.1 se observa cómo se introducen estos pares de puntos en OriginPro.

	A(X)	B(Y)	C(Z)				
Long Name	Water	PES	DMAc	15	0.05014	0.11837	0.83149
Units				16	0.05176	0.06146	0.88677
Comments			T=25°C	17	0.05732	0.01	0.93268
F(x)=				18	0.06336	0.001	0.93564
1	0.0503	0.75724	0.19246	19	0.06807	1E-4	0.93183
2	0.04975	0.64593	0.30432	20	0.07197	1E-5	0.92802
3	0.04934	0.5275	0.42317	21	0.07853	1E-7	0.92147
4	0.04929	0.50962	0.44109	22	0.08674	1E-10	0.91326
5	0.04924	0.48979	0.46097	23	0.09827	1E-15	0.90173
6	0.04919	0.46756	0.48325	24	0.10834	1E-20	0.89166
7	0.04915	0.44229	0.50856	25	0.11751	1E-25	0.88249
8	0.04911	0.41303	0.53787	26	0.12605	1E-30	0.87395
9	0.04907	0.37823	0.57269	27	0.13413	1E-35	0.86587
10	0.04906	0.33517	0.61577	28	0.14185	1E-40	0.85815
11	0.0491	0.27787	0.67302	29	0.14926	1E-45	0.85074
12	0.04922	0.23028	0.7205	30	0.15642	1E-50	0.84358
13	0.04942	0.18669	0.76389	31	0.21946	1E-100	0.78054
14	0.04964	0.15752	0.79284	32	0.32359	1E-200	0.67641

Figura A3. 1. Datos obtenidos en GAMS introducidos en OriginPro.

La pareja correspondiente al dato de la fila 32 sería el de la 1. El de la 31 sería el 2, el de la 30 el 3 y así, sucesivamente.

Después, se selecciona el tipo de gráfico que se quiere representar. En este caso, se desea un diagrama ternario. En la Figura A3.2, se observa como seleccionar los datos para dibujar el diagrama

Plot Setup: Select Data to Create New Plot

Available Data:

Current Workbook

☐ Include Shortcuts

Right-click on various panels to bring up context menus.

Plot Type:

Line

Scatter

Line + Symbol

Bubble

Color Mapped

Bubble + Color Mapping

XXYY Vector

Long Name	Sheet	Cols	Rows	File Name	File Date	Created	Modified
Book1	T=25°C	3	62			16/06/2020 10:50:09	28/06/2020 13
Book1	T=40°C	3	62			16/06/2020 10:50:09	28/06/2020 13
Book1	T=60°C	3	62			16/06/2020 10:50:09	28/06/2020 13

Show(S) [Book1]T=25°C

X	Y	Z	Column	Long Name	Comments	Sampling Interval	Position
☐	☐	☐	<autoX>	From/Step=			0
☒	☐	☐	A	Water			1
☐	☒	☐	B	PES			2
☐	☐	☒	C	DMAc	T=25°C		3

OK Cancel

Figura A3. 2. Selección de datos para crear el diagrama de fases ternario.

Anexo IV

Tabla A4. 1. Valores del R_a ($\text{MPa}^{0.5}$) calculados en el Esc2.

T °C	20	25	40	60
DMAc	5.833	5.673	5.205	4.619
NMP	3.920	4.061	4.507	5.137
Agua	34.631	34.495	34.193	33.826

Tabla A4. 2. Valores RED calculados en el Esc2.

T °C	20	25	40	60
DMAc	0.941	0.915	0.839	0.745
NMP	0.632	0.655	0.727	0.829
Agua	5.586	5.564	5.515	5.456

Tabla A4. 3. Valores del R_a ($\text{MPa}^{0.5}$) calculados en el Esc3.

T °C	20	25	40	60
DMAc	5.869	5.673	5.117	4.483
NMP	3.984	4.061	4.309	4.667
Agua	34.613	34.495	34.243	33.938

Tabla A4. 4. Valores RED calculados en el Esc3.

T °C	20	25	40	60
DMAc	0.947	0.915	0.825	0.723
NMP	0.643	0.655	0.695	0.753
Agua	5.583	5.564	5.523	5.474

Tabla A4. 5. Parámetros g_{13} para los diferentes escenarios.

T(°C)	Esc1	Esc2	Esc3
20	2.205	2.222	2.220
25	2.172	2.172	2.172
40	2.080	2.044	2.050
60	1.973	1.897	1.910

Escuela Técnica Superior de Ingenieros Industriales y de Telecomunicación

Tabla A4. 6. Parámetros g_{23} en los diferentes escenarios.

T(°C)	g_{23} (DMAc)			g_{23} (NMP)		
	Esc1	Esc2	Esc3	Esc1	Esc2	Esc3
20	0.306	0.323	0.327	0.163	0.152	0.157
25	0.302	0.302	0.302	0.161	0.161	0.161
40	0.292	0.245	0.237	0.155	0.191	0.174
60	0.279	0.185	0.175	0.148	0.237	0.195

Tabla A4. 7. Parámetros g_{12} en los diferentes escenarios.

T(°C)	g_{12} (DMAc)		g_{12} (NMP)	
	Esc1	Esc2/3	Esc1	Esc2/3
20	0.622	0.623	0.951	0.954
25	0.611	0.611	0.952	0.952
40	0.581	0.579	0.950	0.942
60	0.544	0.541	0.939	0.923