



Revista EIA, ISSN 1794-1237 /
e-ISSN 2463-0950
Año XVII/ Volumen 17/ Edición N.34
Julio-Diciembre de 2020
Reia34018 pág 1-7

Publicación científica semestral
Universidad EIA, Envigado, Colombia

PARA CITAR ESTE ARTÍCULO / TO REFERENCE THIS ARTICLE /

Zuñiga Rodriguez, T.D.; Peña
Lara, D. Diosa Ataiza, J.E. (2020).
Comportamiento de fases de
membranas nanoestructuradas
basadas en PVA, CS, H_3PO_2 y Nb_2O_5 .
Revista EIA, 17(34), Julio-Diciembre,
Reia34018. [https://doi.org/10.24050/
reia.v17i34.1368](https://doi.org/10.24050/reia.v17i34.1368)

✉ Autor de correspondencia:

Zuñiga Rodriguez, T.D. (Tarwin
Duvan): Universidad del Valle, Cali,
Colombia. Correo electrónico:
tarwin@correounivalle.edu.co

Recibido: 26-11-2019

Aceptado: 18-06-2020

Disponible online: 01-11-2020

Comportamiento de fases de membra- nas nanoestructuradas basadas en PVA, CS, H_3PO_2 y Nb_2O_5

✉ TARWIN DUVÁN ZÚÑIGA RODRÍGUEZ¹

DIEGO PEÑA LARA¹

JESÚS EVELIO DIOSA ATAIZA¹

1. Universidad del Valle

Resumen

Se estudió las propiedades térmicas (equilibrio de fases) de membranas nanoestructuradas basadas en poli(vinil alcohol) (PVA), quitosano (CS), ácido hipofosforoso (H_3PO_2) y micropartículas nanoporosas de óxido de niobio (Nb_2O_5) usando calorimetría de barrido diferencial (DSC) y análisis termo-gravimétrico (TGA). Se prepararon membranas en una combinación PVA-CS 80:20+40% H_3PO_2 +x Nb_2O_5 con $x=0.02$ hasta $x=0.10$. Para las medidas de DSC, se observó la transición vítrea de PVA/CS 80:20 en $T_g \sim 26^\circ C$, para PVA/CS 80:20+40% H_3PO_2 en $95^\circ C$ y para las dopadas con Nb_2O_5 en $110^\circ C$. El punto de fusión de PVA y PVA/CS 80:20 fue alrededor de $210^\circ C$, para PVA/CS 80:20+40% H_3PO_2 no se observó claramente, indicando predominio de su fase amorfa. Para las dopadas con Nb_2O_5 , la fusión de sus fases cristalinas fue alrededor de $180^\circ C$. Por encima de $430^\circ C$, todas las membranas se descomponen. Las curvas TGA de todas las membranas mostraron una pérdida continua de peso al aumentar la temperatura hasta $200^\circ C$, esta pérdida es atribuible a la evaporación de moléculas de agua absorbidas en la superficie de la membrana o atrapadas dentro de las cadenas de la matriz del polímero. Por encima de $200^\circ C$, se observó que las membranas pierden peso más rápidamente, siendo mayor para las membranas sin dopar con Nb_2O_5 .

Palabras Clave: Membranas nanoestructuradas, PVA, Transición vítrea, TGA

Phase behavior of nanostructured membranes based on PVA, CS, H_3PO_2 , and Nb_2O_5

Abstract

Thermal behavior (phase equilibria) of nanostructured membranes based on poly(vinyl alcohol) (PVA), chitosan (CS), hypophosphorous acid (H_3PO_2), nanoporous micro-particles of

niobium oxide (Nb₂O₅) using Differential Scanning Calorimetric (DSC) and Thermogravimetry Analysis (TGA) techniques were studied. Membranes PVA-CS 80:20+40%H₃PO₂+xNb₂O₅ with between $x=0.02$ and $x=0.10$ were prepared. For the DSC thermograms, the glass transition of PVA/CS 80:20 was observed at $T_g \sim 26^\circ\text{C}$, for PVA/CS 80:20+40%H₃PO₂ at 95°C , and for those doped with Nb₂O₅ at 110°C . The melting point of PVA y PVA/CS 80:20 membranes was around 210°C , for PVA/CS 80:20+40%H₃PO₂ is no clearly observed, indicating the dominance of their amorphous phase. For doped with Nb₂O₅, the melting of their crystalline phases was around 180°C . Above 430°C , all membranes break down. The TGA thermograms for all membranes showed a continuous weight loss as the temperature increased to 200°C , this loss is due to the absorbed water molecules at the membrane's surface or caught inside of the polymer chains. Above 200°C , the membranes loss weight more quickly, being higher for the membranes without doping with Nb₂O₅, is observed.

Keywords: Nanostructured membranes, PVA, Glass transition, TGA

1. Introducción

Polímeros electrolíticos basados en una matriz polimérica han sido ampliamente estudiados debido a su importancia en el desarrollo de celdas de combustible (Steele y Heinzl, 2001). Dentro de los polímeros que han llamado la atención para desarrollar membranas poliméricas que reúnan buenas propiedades eléctricas, térmicas, estructurales y mecánicas son el polivinil alcohol (PVA) el cual es biodegradable, biocompatible, con buena estabilidad térmica y bajo costo de manufactura (Yuan *et al.*, 2011), el cual al ser dopado por ejemplo con H₃PO₂ muestra conductividades iónicas consideradas altas para los electrolíticos poliméricos (Vargas *et al.*, 1998; González y Vargas, 2011). El quitosano (CS) derivado de la quitina también presenta biocompatibilidad, biodegradabilidad y toxicidad nula (Ma *et al.*, 2014). Estudios realizados por la combinación de estos dos polímeros PVA/CS han demostrado que a distintas concentraciones estos muestran cambios en sus propiedades eléctricas y térmicas (Mena, 2014).

Por otro lado, también se han sintetizado compositas a base de membranas poliméricas y micro o nanopartículas (TiO₂, Al₂O₃, ZrO₂, SiO₂) con el propósito de controlar sus propiedades físicas y químicas, encontrándose en algunos casos que la dispersión de estas micro o nanopartículas mejoran la conductividad protónica y las propiedades mecánicas para algunas concentraciones del dispersor (Wang *et al.*, 2008; Ahn *et al.*, 2003; Casciola *et al.*, 2005). En este trabajo se prepararon membranas en una combinación PVA/CS 80:20 + 40%H₃PO₂ + xNb₂O₅ con concentraciones de $x = 0.02$ hasta $x = 0.10$ donde para la caracterización de las muestras se utilizaron las técnicas de calorimetría diferencial de barrido (DSC), termogravimetría (TGA).

2. Métodos experimentales

Se prepararon las muestras a base de poli vinil alcohol (PVA) 98-99% hidrolizado con peso molecular M_w 31000-5000 de la compañía SIGMA-ALDRICH, quitosano (CS) clasificación mediano, ácido hipofosforoso (H₃PO₂) y micro partículas nanoporosas de óxido niobio (Nb₂O₅). Se preparó una solución a base de ácido acético a 2% en volumen, luego se definieron las cantidades necesarias para preparar las soluciones al 7.5% en peso de PVA, 2% en peso de CS teniendo en cuenta la solución de ácido acético como solvente y la mezcla de CS y PVA como soluto, se le adicionó un porcentaje de ácido hipofosforoso 0.4H₃PO₂ el cual mostró una mejor conductividad y concentraciones de óxido de niobio Nb₂O₅ de 2% al 10%. Las concentraciones de los solutos fueron de acuerdo con la ecuación (20%CS + 80%PVA) + 0.4H₃PO₂ + 10%Nb₂O₅.

La caracterización térmica se realizó usando un calorímetro diferencial de barrido DSC de TA Instrument modelo Q100 a una tasa de calentamiento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ bajo

una atmosfera controlada de Ni en un rango de temperatura de $-75\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $350\text{ }^{\circ}\text{C}$. Las medidas de termogravimetría se llevaron a cabo en una microbalanza de TA Instrument modelo TGA 2050 a una velocidad de calentamiento de $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$, con flujo de Ni controlado desde temperatura ambiente hasta $480\text{ }^{\circ}\text{C}$.

3. Resultados y discusión

Las curvas de cambios térmicos, debidos bien sea a transiciones de fases o reacciones de descomposición, obtenidas a partir del análisis térmico de las membranas y de los polímeros precursores PVA, CS, ácido hipofosfórico y el cerámico Nb_2O_5 , mediante la técnica de calorimetría diferencial de barrido se observan en la **Figura 1a**.

Para el CS (línea sólida) se observa un pico alrededor de los $115\text{ }^{\circ}\text{C}$ con una temperatura de arranque de $75\text{ }^{\circ}\text{C}$ y una entalpia de 30.2 J/g atribuible al proceso de deshidratación de la membrana, similar al PVA. Al final del barrido se observa un proceso exotérmico alrededor de $307\text{ }^{\circ}\text{C}$ con una temperatura de arranque de $290\text{ }^{\circ}\text{C}$ y una entalpia de -144.8 J/g atribuible al rompimiento espontáneo de las cadenas poliméricas. Para el Nb_2O_5 (línea a trazo-punteada) no se observan eventos térmicos indicando la presencia de una sola fase en todo el rango de barrido de temperatura.

Para el PVA (línea a trazo), se presenta una pequeña caída en la línea de base alrededor de los $115\text{ }^{\circ}\text{C}$ debido al proceso de deshidratación de la muestra o evaporación del agua absorbida en la superficie de la membrana o atrapadas dentro de las cadenas de la matriz del polímero. Seguidamente, alrededor de $218\text{ }^{\circ}\text{C}$, se observa un segundo pico endotérmico cuyo punto de arranque es $204\text{ }^{\circ}\text{C}$ con una entalpia de 46.2 J/g y atribuido al punto de fusión del polímero. Al final del barrido se observa un tercer pico endotérmico a los $292\text{ }^{\circ}\text{C}$ cuyo punto de arranque es $285\text{ }^{\circ}\text{C}$ con una entalpia de 522.2 J/g y atribuido a la descomposición del polímero.

Para la combinación de PVA/CS 80:20 (línea punteada), la temperatura vítrea (T_g) se observa alrededor de $26\text{ }^{\circ}\text{C}$ (ver **Figura 1b**), luego se observa una caída en la línea de base hasta los $195\text{ }^{\circ}\text{C}$ debido a la deshidratación de la muestra, seguido de un pico endotérmico alrededor de $207\text{ }^{\circ}\text{C}$ antes del punto de fusión del PVA que ocurre alrededor $218\text{ }^{\circ}\text{C}$ con una temperatura de arranque a los $197\text{ }^{\circ}\text{C}$ y una entalpia de 2.1 J/g . Al final del barrido y por arriba de los $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ se observa el inicio del proceso de descomposición de esta combinación polimérica. Nótese que no aparece el pico endotérmico de la descomposición del PVA en la descomposición de este que ocurrió a $292\text{ }^{\circ}\text{C}$. Este resultado nos permite colegir que los polímeros PVA/CS al combinarse se forma una nueva estructura polimérica.

Para PVA/CS 80:20 + $0.4\text{H}_3\text{PO}_2$ (línea punteada-acortada), la T_g se observa alrededor de $95\text{ }^{\circ}\text{C}$, luego se observa una caída en la línea de base hasta los $190\text{ }^{\circ}\text{C}$ debido a la deshidratación de la muestra, seguido de un pico exotérmico en $267\text{ }^{\circ}\text{C}$ con una temperatura de arranque en $253\text{ }^{\circ}\text{C}$ y una entalpia de -156.1 J/g relacionado con el rompimiento de las cadenas del polímero y la descomposición de la membrana.

Los termogramas de la **Figura 2** corresponden a las membranas de PVA/CS 80:20 + $0.4\text{H}_3\text{PO}_2 + x\text{Nb}_2\text{O}_5$ con $x = 0.02$ hasta $x = 0.1$. Para todas las concentraciones se observa la T_g alrededor de los $110\text{ }^{\circ}\text{C}$ la cual está por arriba que la de los precursores, ver por ejemplo para $x = 0.06$ en la **Figura 1c**. Luego se observa un pico alrededor de los $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ debido a una anomalía endotérmica con una temperatura de arranque $171\text{ }^{\circ}\text{C}$ y una entalpia de 19.3 J/g el cual corresponde al punto de fusión. Finalmente se observa otro pico exotérmico alrededor de $256\text{ }^{\circ}\text{C}$ con temperatura de arranque de $245\text{ }^{\circ}\text{C}$ y una entalpia de -187.2 J/g debido al rompimiento de las cadenas del polímero y a su descomposición, similar a lo observado para el quitosano.

Figura 1. a) Diagramas DSC para el PVA (línea a trazo), CS (línea sólida), PVA/CS 80-20 (línea punteada), Nb_2O_5 (línea a trazo-punteada) y PVA/CS 80:20 + $0.4H_3PO_4$ (línea punteada acortada). Temperaturas vítreas (T_g) de los sistemas b) PVA/CS 80-20 y c) PVA/CS 80:20 + $0.4H_3PO_4 + xNb_2O_5$ con $x = 0.06$ (línea a trazo punteada acortada)

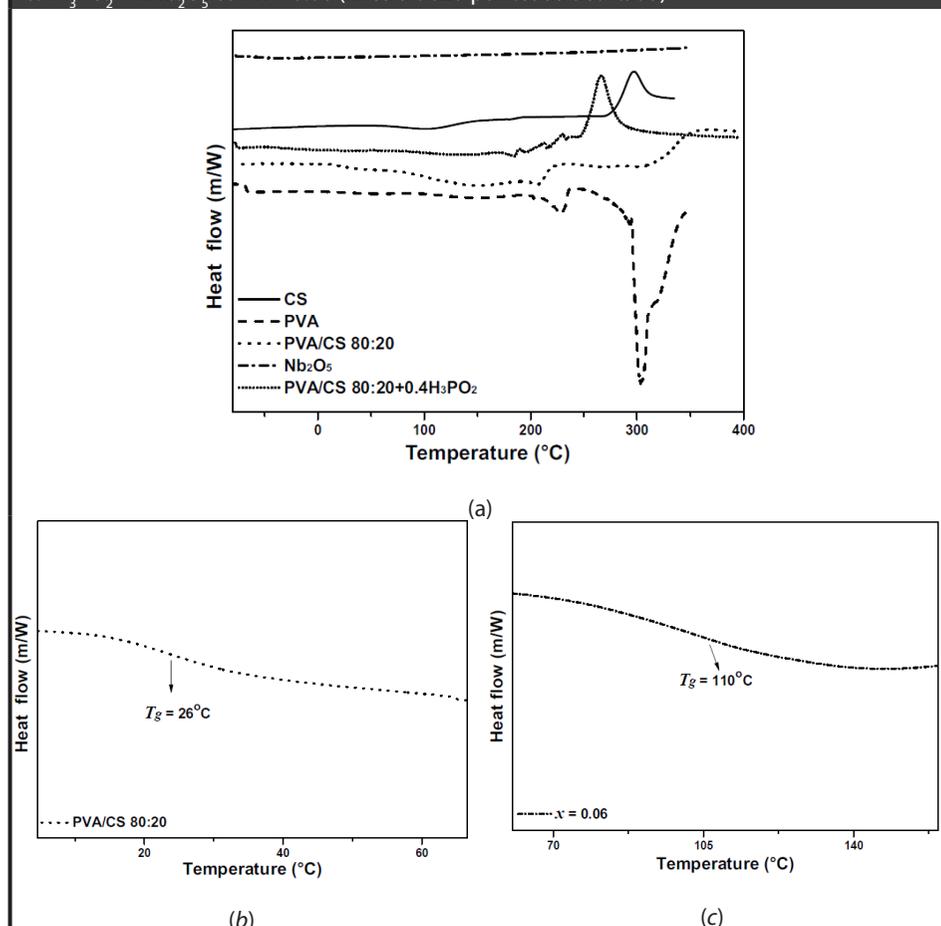
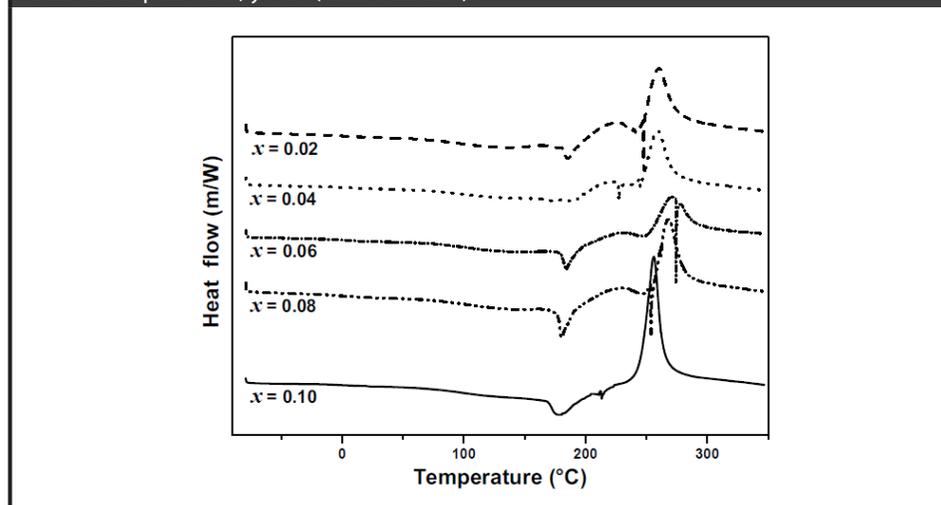


Figura 2. Diagramas DSC para PVA/CS 80:20 + $0.4H_3PO_4 + xNb_2O_5$ con concentraciones $x = 0.02$ (línea a trazo), 0.04 (línea punteada), 0.06 (línea a trazo punteada acortada), 0.08 (línea a trazo doble punteada) y 0.10 (línea continua).



Al comparar las curvas DSC de las membranas con composición PVA/CS 80:20 + $0.4\text{H}_3\text{PO}_2 + x\text{Nb}_2\text{O}_5$ con $x = 0.02$ hasta $x = 0.10$ y las de los precursores (**Figura 1**) se observa que el pico endotérmico de descomposición de PVA ocurre alrededor de $292\text{ }^\circ\text{C}$ y no se presentan en ninguna de las combinaciones. Por otro lado, el pico de fusión de la parte cristalina del PVA que ocurre alrededor de $218\text{ }^\circ\text{C}$, si ocurre en todas las combinaciones, pero con una entalpía de transición mucho menor y temperaturas más bajas (alrededor de $180\text{ }^\circ\text{C}$). Sin embargo, el pico exotérmico del CS que ocurre alrededor $307\text{ }^\circ\text{C}$, aparece en las combinaciones alrededor de $250\text{ }^\circ\text{C}$ con ligeras variaciones en la entalpía y en la temperatura que dependen de la concentración del óxido de niobio, indicando que hay coordinación entre los polímeros y el Nb_2O_5 . También se puede evidenciar que al agregar el Nb_2O_5 el punto de fusión cambia comparado con los precursores y en la membrana dopada con ácido hipofosforoso se observa una disminución de este, por ejemplo para PVA/CS80:20 es de $218\text{ }^\circ\text{C}$ y para PVA/CS80:20 + $0.4\text{H}_3\text{PO}_2$ es de $215\text{ }^\circ\text{C}$ mientras que para las dopadas con óxido de niobio el punto de fusión de estas disminuye en un rango entre los $171\text{ }^\circ\text{C}$ y $183\text{ }^\circ\text{C}$ dando lugar a picos endotérmicos los cuales disminuyen al agregar el Nb_2O_5 a los precursores.

La **Figura 3** muestra los resultados de TGA para todas las muestras. Para el PVA (línea a trazo) se observa una primera pérdida de peso desde $30\text{ }^\circ\text{C}$ hasta $229\text{ }^\circ\text{C}$ del orden de 6.7% atribuible al proceso de deshidratación de la muestra, inicialmente la evaporación del agua absorbida en la superficie de la membrana y luego al agua atrapada dentro de las cadenas de la matriz del polímero. Finalmente, una pérdida abrupta de peso alrededor de $229\text{ }^\circ\text{C}$ a $285\text{ }^\circ\text{C}$ del orden de 64.3% debido a la descomposición de la muestra. Para el CS (línea sólida) se observa una pérdida inicial del peso de 14.4% desde $30\text{ }^\circ\text{C}$ hasta aproximadamente $100\text{ }^\circ\text{C}$, atribuible a la evaporación del agua superficial, para permanecer su peso constante hasta aproximadamente $255\text{ }^\circ\text{C}$, donde experimenta una pérdida rápida de peso hasta el 38.2% de su peso inicial a los $332\text{ }^\circ\text{C}$. Para el Nb_2O_5 (línea a trazo punteada), se observa que su peso permanece constante en todo el rango de temperatura, desde $0\text{ }^\circ\text{C}$ hasta $350\text{ }^\circ\text{C}$.

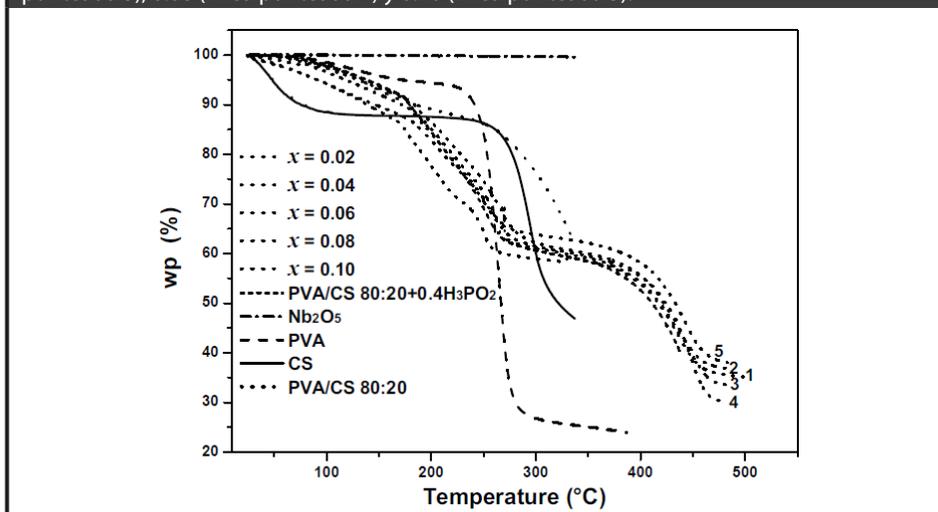
Para el PVA/CS 80:20 (línea punteada), se observa un comportamiento diferente a la de sus precursores, indicando un polímero diferente (copolímero) con una salida de agua permanente al aumentar la temperatura hasta aproximadamente $136\text{ }^\circ\text{C}$, donde ha perdido un peso total de 5.7% . Luego se observa otra pérdida más rápida de masa de alrededor de 8.6% desde $136\text{ }^\circ\text{C}$ hasta los $254\text{ }^\circ\text{C}$, hasta lograr una pérdida total de masa de 23.0% a los $334.6\text{ }^\circ\text{C}$, que podría deberse a su descomposición.

Para las otras curvas de TGA correspondientes a PVA/CS 80:20 + $40\%\text{H}_3\text{PO}_2$ (línea punteada acortada) y PVA/CS 80:20 + $40\%\text{H}_3\text{PO}_2 + x\%\text{Nb}_2\text{O}_5$ con concentraciones de $x = 0.02$ (línea punteada 1), 0.04 (línea punteada 2), 0.06 (línea punteada 3), 0.08 (línea punteada 4) y 0.10 (línea punteada 5), la complejidad de la pérdida de masa es similar. Así, tenemos una pérdida de peso desde $25\text{ }^\circ\text{C}$ hasta alrededor de $170\text{ }^\circ\text{C}$ del orden de 14% debido al proceso de deshidratación de la membrana, luego se observa otra caída abrupta de peso desde $170\text{ }^\circ\text{C}$ hasta alrededor de $270\text{ }^\circ\text{C}$ del orden de 26% , seguida de una caída lenta de peso de los $270\text{ }^\circ\text{C}$ hasta los $400\text{ }^\circ\text{C}$ y finalmente por arriba de $400\text{ }^\circ\text{C}$ otra caída abrupta que corresponde a un peso del orden del 30% .

Relacionando los resultados de TGA con los de DSC, observamos correlaciones entre los picos asociados a la descomposición de las diferentes muestras. Para el PVA la descomposición ocurre alrededor de $280\text{ }^\circ\text{C}$ lo cual concuerda aproximadamente con el pico de DSC que ocurre alrededor $290\text{ }^\circ\text{C}$. Para el CS se observa una pérdida de masa fuerte alrededor de $300\text{ }^\circ\text{C}$, lo cual coincide con el pico exotérmico del DSC alrededor de esta misma temperatura. Sin embargo, para la combinación de PVA con CS, no aparece la fuerte pérdida de masa del PVA, que concuerda con la ausencia del correspondiente pico endotérmico del PVA en la curva de DSC. Al agregarle el ácido

a la combinación de PVA/CS, resulta más compleja la curva de pérdida de masa lo que atribuimos a diferentes etapas de descomposición del polímero (pirólisis). Esta tendencia continúa en las muestras en las que se han dispersado las micropartículas nanoporosas de Nb_2O_5 , con ligeras variaciones en la rapidez con la que se pierde masa. Sin embargo, es de notarse que el ácido y el Nb_2O_5 permiten mayores temperaturas de estabilidad de las muestras (valores más altos en la descomposición final de las muestras) comparado con el PVA o el CS.

Figura 3. Curvas de termogravimetría (peso porcentual contra temperatura) para: PVA (línea a trazo), CS (línea sólida), CS/PVA 80–20 (línea punteada), Nb_2O_5 (línea a trazo-punteada), PVA/CS 80:20 + $0.4H_3PO_2$ (línea punteada acortada) y PVA/CS 80:20 + $0.40H_3PO_2$ con concentraciones desde $x = 0.02$ (línea punteada 1), 0.04 (línea punteada 2), 0.06 (línea punteada 3), 0.08 (línea punteada 4) y 0.10 (línea punteada 5).



4. Conclusiones

Al comparar las curvas DSC de las membranas con composición PVA/CS80:20 + $40\%H_3PO_2 + xNb_2O_5$ concentraciones $x = 0.02$ hasta $x = 0.10$ con las de los precursores (Figuras 1 y 2) se observa que el pico endotérmico de descomposición de PVA que ocurre alrededor de $292.7^\circ C$ no se presentan en ninguna de las combinaciones. Por otro lado, el pico de fusión de la parte cristalina del PVA que ocurre alrededor de $218^\circ C$, si ocurre en todas las combinaciones, pero con una entalpía de transición mucho menor y temperaturas más bajas (alrededor de $185^\circ C$). Sin embargo, el pico exotérmico del CS que ocurre alrededor $307^\circ C$, aparece en las combinaciones alrededor de $250^\circ C$ con ligeras variaciones en la entalpía y en la temperatura que dependen de la concentración del óxido de niobio, indicando la coordinación química del PVA con el CS para formar un copolímero y entre éstos con el ácido proveedor de protones conductores y las micropartículas nanoporosas de Nb_2O_5 dispersadas.

Relacionando los resultados de TGA con los de DSC, observamos correlaciones entre los picos asociados a la descomposición de las diferentes muestras. Para el PVA la descomposición ocurre alrededor de $280^\circ C$ lo cual concuerda aproximadamente con el pico de DSC que ocurre alrededor $290^\circ C$. Para el CS se observa una pérdida de masa fuerte alrededor de $300^\circ C$, lo cual coincide con el pico exotérmico del DSC alrededor de esta misma temperatura. Sin embargo, para la combinación de PVA con CS, no aparece la fuerte pérdida de masa del PVA, que concuerda con la ausencia del correspondiente pico endotérmico del PVA en la curva de DSC. Al agregarle el ácido a la combinación de PVA: CS, resulta más compleja la curva de pérdida de masa lo que se atribuye a diferentes etapas de descomposición del polímero (pirólisis). Esta

tendencia continúa en las muestras en las que se han dispersado las micropartículas nanoporosas de Nb_2O_5 , con ligeras variaciones en la rapidez con la que se pierde masa. Es de notarse que el ácido y el Nb_2O_5 permiten mayores temperaturas de estabilidad de las muestras (valores más altos en la descomposición final de las muestras) comparado con el PVA o el CS.

Referencias

- Ahn, J., Wang, G.X., Liu, H., and Dou, S., 2003. Nanoparticle-dispersed PEO polymer electrolytes for Li batteries. *Journal of Power Sources*, 119–121, pp. 422–426. doi: 10.1016/S0378-7753(03)00264-7.
- Casciola, M., Alberti, G., Ciarletta, A., Cruccolini, A., Piaggio, P., and Picaa, M., 2005. Nanocomposite membranes made of zirconium phosphate sulfophenylphosphonate dispersed in polyvinylidene fluoride: Preparation and proton conductivity. *Solid State Ionics*, 176(39), pp. 2985–2989. doi: 10.1016/j.ssi.2005.09.036
- González, Y.F. y Vargas, R.A., 2011. Estudio de las propiedades termodinámicas y eléctricas de materiales compuestos poliméricos basados en el poli(vinil alcohol) (PVA) + H_3PO_2 + TiO_2 . *Revista Iberoamericana de Polímeros*, 12(2), pp. 64–75.
- Ma, B., Qin, A., Li, X., Zhao, X., and He, C., 2014. Structure and properties of chitin whisker reinforced chitosan membranes. *International Journal of Biological Macromolecules*, 64, pp. 341–346. doi: 10.1016/j.ijbiomac.2013.12.015.
- Mena, D.F., 2014. Caracterización de fases conductoras iónicas en membranas basadas con quitosano y polivinil alcohol. Trabajo de grado, Universidad del Valle.
- Steele, B.C.H. and Heinzl, A., 2001. Materials for fuel-cell technologies. *Nature*, 414, pp. 345–352. doi: 10.1038/35104620.
- Vargas, R.A., Garcia, A., and Vargas, M.A., 1998. Phase behavior of complexes of PVA and acid salts. *Electrochimica Acta*, 43(10-11), pp. 1271–1274. doi: 10.1016/S0013-4686(97)10029-9.
- Wang, X.L., Fan, L.Z., Xu, Z.H., Lin, Y.H., and Nan, C.W., 2008. Temperature dependent ionic transport properties in composite solid polymer electrolytes. *Solid State Ionics*, 179(27), pp. 1310–1313. doi: 10.1016/j.ssi.2008.01.045.
- Yuan, H.K., Ren, J., Ma, X.H., and Xu, Z.L., 2011. Dehydration of ethyl acetate aqueous solutions by pervaporation using PVA/PAN hollow fiber composite membrane. *Desalination*, 280(1-3), pp. 252–258. doi: 10.1016/j.desal.2011.07.002.