



**BENEMÉRITA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE PUEBLA**

**FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA**

Secretaría de Investigación y Estudios de Posgrado

Doctorado en Ingeniería Química



**FORMULACIÓN DE MEMBRANAS A BASE DE POLIIMIDAS Y SU  
EVALUACIÓN EN LA PERMEACIÓN DE CO<sub>2</sub> A DIFERENTES CONDICIONES  
DE OPERACIÓN**

**TESIS**

**PARA OBTENER EL GRADO DE DOCTORA EN INGENIERÍA QUÍMICA**

**PRESENTA**

**M.I.Q. MARIBEL LÓPEZ BADILLO**

**Director: Dr. José Alberto Galicia Aguilar**

**Co-director: Dr. Miguel Ángel García Castro**

Puebla, Pue.

Junio, 2023.



**BUAP**

Mtro. Alfredo Avendaño Arenaza  
Director General de Biblioteca  
Presente

A través de este medio me dirijo a usted para informarle que la tesis con título **“FORMULACIÓN DE MEMBRANAS A BASE DE POLIIMIDAS Y SU EVALUACIÓN EN LA PERMEACIÓN DE CO<sub>2</sub> A DIFERENTES CONDICIONES DE OPERACIÓN ”** ha sido avalada bajo los preceptos de integridad académica; por tanto, se autoriza la impresión de tesis del alumno:


Nombre del alumno	Matrícula	Facultad	Programa educativo
Maribel López Badillo	219570099	Ingeniería Química	Doctorado en Ingeniería Química

Sin más por el momento, agradezco la atención al presente.


Atentamente

“Pensar bien, para vivir mejor”

Heroica Puebla de Z. a 8 de junio de 2023

  
Dra. Esmeralda Vidal Robles  
Secretaria de Investigación y Estudios de Posgrado



  
Dr. José Alberto Galicia Aguilar  
Director de Tesis

Facultad  
de Ingeniería  
Química

Av. San Claudio s/n, Col. San  
Manuel, Ciudad Universitaria,  
Puebla, Pue. C. P. 72590  
01 (222) 229 55 00  
Exts. 7250 y 7251

## AGRADECIMIENTOS

Al Dr. José Alberto Galicia Aguilar, director de este trabajo de investigación, por ser una guía a lo largo de este proyecto. Su experiencia, conocimiento y apoyo fueron fundamentales para el desarrollo de este trabajo. Así mismo, por su valiosa orientación y compromiso, los cuales han sido insustituibles en mi crecimiento personal y como investigadora.

Agl Dr. Miguel Ángel García Castro, codirector de este trabajo de doctorado, por su valiosa contribución a este proyecto. Su tiempo, dedicación y aportes a esta investigación han sido fundamentales para el logro de mi trabajo.

Expreso mi gratitud al comité revisor conformado por el Dr. Crescencio Octavio Olivares Xómetl, la Dra. Verónica Santacruz Vázquez y el Dr. Jenaro Varela Caselis, por su rigurosa y continua evaluación, durante los 4 años y medio que ha durado esta experiencia. Sus aportes críticos y constructivos han contribuido a motivar mi autocuestionamiento en el desarrollo de

mis avances parciales y en la presentación del manuscrito final.

Expreso mi sincero agradecimiento al Dr. Alberto Ruíz Treviño, por recibirme en su laboratorio para llevar a cabo mi estancia de investigación doctoral. Su orientación, sus conocimientos y experiencia han sido invaluable para enriquecer mi investigación y ampliar mi perspectiva en el área.

Agradezco especialmente la disposición del Dr. César Eduardo Martínez Mercado por incorporarse al comité revisor y brindar su conocimiento y perspectiva en mi trabajo académico. Su evaluación crítica y constructiva han sido de gran valor para mejorar la calidad de mi manuscrito.

Expreso mi profundo agradecimiento a todos los docentes que participaron de manera directa e indirecta en el programa de postgrado que cursé en nuestra Benemérita Universidad Autónoma de Puebla.

Por último, agradezco al CONACYT por el apoyo de beca nacional con número 743387.

## DEDICATORIAS

En estas líneas, quiero reflejar mi agradecimiento y reconocimiento a las personas que han sido fundamentales en mi vida.

Dedico esta tesis especialmente a mis queridos hijos, Jorge Luis y Jaime Iván, quienes son mi inspiración y motivación. Ellos son el impulso para seguir adelante en todo momento. Su apoyo, comprensión y amor han sido fundamentales en mi camino hacia la culminación de este proyecto. Juntos hemos vivido la transformación, que el trabajo diario y el esfuerzo, han caracterizado estos años.

A mis padres, Ángel y María Luisa, por su apoyo y sacrificios para brindarme las oportunidades y la educación que me han permitido llegar hasta este punto. Su ejemplo de trabajo arduo, de perseverancia y de dedicación, que me han comprometido para seguir adelante.

A Vero, Adolfo y Ángelo, mis hermanos, por estar presentes, compartiendo momentos emotivos de nuestra vida, por ser auténticos y su apoyo en el logro de esta meta.

A José Alberto, mi asesor y amigo, gracias por tu paciencia y por desafiarme a alcanzar metas cada vez más altas. La conclusión de este proyecto es un testimonio de tu guía invaluable, de nuestra amistad y colaboración duradera.

A Mariana, Alma Delia, Karen, Anette, Mary Sebastiana, Víctor, Giselle Eloína, Jisell, Faby, Dalia y Celeste, quienes fueron mis compañeros de este camino lleno de sorpresas. Les agradezco por su amistad, por los tiempos compartidos en los seminarios y por las pláticas científicas.

A mis amigas, especialmente a Carmelita, por su apoyo y aliento constante.

“Nuestras membranas, como barreras selectivas, desafiarán las mezclas caóticas de gases, revelando la maravilla de la separación y abriendo el camino hacia un mundo más limpio y sostenible.”



## Contenido

RESUMEN .....	8
PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA .....	10
OBJETIVOS .....	12
JUSTIFICACIÓN .....	13
CAPÍTULO I MARCO TEÓRICO .....	16
CAPÍTULO II. EXPERIMENTAL .....	73
CAPITULO III RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....	85
PERPECTIVAS .....	133
GLOSARIO .....	135
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	138

## RESUMEN

Se reporta la síntesis y caracterización de 6 copolímeros distintos. El primero de ellos es una poliamida-imida (PAI), la cual se sintetizó por tres rutas diferentes, variando el orden de adición de los monómeros a temperatura de 140°C usando NMP como disolvente, dando como resultado tres muestras (PAI-1, PAI-2 y PAI-3). Para la caracterización de estos productos se utilizó espectroscopía de infrarrojo (FTIR-ATR), espectroscopía de resonancia magnética nuclear de protones (<sup>1</sup>H RMN) y análisis elemental. Los resultados de estas pruebas permitieron establecer tres posibles acomodos de los grupos amida e imida con la misma identidad química, lo cual fue confirmado por las diferencias observables en los valores de viscosidad intrínseca [ $\eta$ ], temperatura de transición vítrea (T<sub>g</sub>) y temperatura de degradación (T<sub>d</sub>) en las muestras. Las PAIs fueron solubles en diferentes solventes orgánicos a excepción de THF. Las PAIs se conformaron como películas planas mediante el método de evaporación de la solución con un espesor de 50  $\mu\text{m} \pm 5$  utilizando NMP como disolvente. Las películas PAI-1 y PAI-3 resultaron quebradizas al tacto, posiblemente debido al bajo peso molecular de estos materiales, identificado a partir de la viscosidad. La PAI-2 conformó una membrana resistente a permeación, comprobándose con gases de diferente diámetro cinético. Para todos los gases presento muy altos flujos, indicando que la membrana no es densa y no útil para separación de gases. Adicionalmente, se realizó un análisis cinético, lo que permitió determinar que la reacción de síntesis es de orden 2 y que la energía de activación cambia debido a las condiciones de síntesis.

Los otros 5 copolímeros son poliimidas (PIs) sintetizadas por policondensación en un paso a partir de un compuesto con dos grupos anhídrido y dos compuestos con grupos aminos, a 180 °C usando m-cresol como disolvente de reacción. En estas formulaciones se introdujeron a la estructura grupos polares ácido carboxílicos (-COOH) a partir del monómero 3,5 ácido diamino benzoico (ADAB) en diferentes relaciones molares. Estos grupos son de gran interés estructural debido a que generan interacciones intermoleculares ventajosas en la permeación de gases y además son susceptibles de reticulación térmica. Así, se obtuvieron 5 formulaciones con diferentes fracciones para (6FDA-ADAB):(6FDA-6FPA) a saber, PI-1 (1:0), PI-2 (0.7:0.3), PI-3 (0.5:0.5), PI-4 (0.3:0.7) y PI-5 (0:1). La formación de las PIs se confirmó por FTIR-ATR y <sup>1</sup>H RMN. Los productos de reacción se conformaron como membranas planas densas a partir de la técnica de evaporación del disolvente con un espesor de 50  $\mu\text{m} \pm 5$ . Las imágenes de alta resolución obtenidas por microscopia de barrido (MEB) evidenciaron la ausencia de poros en las estructuras. Se determinó el peso molecular por GPC, presentado valores de M<sub>n</sub> entre 20,939 y 69,993 g/mol. Los valores de fracción de volumen libre (FVL) oscilan entre 0.11-0.23 y un espaciamento-d entre 4.93-5.41 Å. Se observó una correlación inversa entre la concentración de ADAB en las formulaciones y las propiedades estudiadas, lo que sugiere un aumento en la densidad de empaquetamiento posiblemente por la formación de enlaces de hidrógeno intermoleculares entre los grupos -COOH. El análisis realizado por TGA determinó la alta resistencia térmica de las PIs, con temperaturas de degradación (T<sub>d</sub>) por encima de 540° C.

Las membranas se permearon a gases puros (He, H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> y CH<sub>4</sub>), las permeabilidades se reportan entre 0.02 y 47 Ba para los diferentes gases. Esta permeabilidad es relativamente bajas debido a las características de los grupos -COOH que dominan en la interacción estructural. Los valores de selectividad alcanzados por las PIs se encuentran entre 1 y 110 para diferentes pares de gases de interés, considerados como moderados. La mayor selectividad se reporta para la muestra PI-1 y la menor para la muestra PI-5. Se observó que los valores de permeabilidad y selectividad están en concordancia a la relación molar de las formulaciones, a mayor cantidad de ADAB en la formulación menor permeabilidad y mayor selectividad. Los valores de permeabilidad y selectividad obtenidos, para las cinco PIs, se ubicaron en el gráfico de Robeson por debajo de los límites máximos, pero muy cerca de las nubes de alta frecuencia.

Las membranas prístinas fueron reticuladas para mejorar su estabilidad térmica y las propiedades de transporte a gases. Para establecer el protocolo de reticulación térmica, se realizaron los experimentos por calorimetría diferencial de barrido (DSC), determinándose que la temperatura promedio de esta reacción es de 260 °C. El tratamiento térmico para inducir la reticulación para estas membranas se realizó a diferentes tiempos, encontrándose que a 24 h las membranas se reticularon eficientemente. La reticulación de estas membranas se comprobó mediante pruebas de solubilidad en THF y NMP. También se determinó la fracción de masa insoluble y el hinchamiento, valores que fueron relacionados con su grado de reticulación. Así, resultó que la PI-1-24 es la de mayor reticulación (99.5 %) > PI-2-24 (98.5 %) > PI-3-24 (96.2 %) > PI-4-24 (71 %). Los valores de la temperatura de transición vítrea (T<sub>g</sub>) para las PIs reticuladas determinados por DSC reflejan diferentes niveles en la restricción de movilidad intra-segmental. La muestra PI-5 presenta la T<sub>g</sub> más baja (235 °C). Para el resto de las formulaciones los valores de T<sub>g</sub> incrementaron en función de la mayor cantidad de ADAB en la estructura.

## PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

En México el gas natural es el tercer combustible con mayor demanda después de la gasolina y el diésel, y se espera que en el año 2030 su consumo alcance un volumen de 9030.4 mmpcd (millones de pies cúbicos diarios), según la Prospectiva de Gas Natural 2016-2030 de la Secretaría de Energía [1]. De acuerdo con ese organismo, este incremento será debido al aumento de la demanda de gas en varios sectores, el industrial, el de construcción y también a la creación de nuevos gasoductos para llevarlo a zonas donde actualmente no se tiene acceso.

Los efluentes de gas natural contienen varias sustancias, en grandes cantidades, que actúan como impurezas, por lo que requieren ser tratados para evitar la corrosión de los gasoductos y para ajustar su valor calórico. Este es uno de los actuales retos de la industria química. El proceso por el cual se elimina  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{S}$  (ácido sulfhídrico) del gas natural se le conoce como endulzamiento, por lo general, se hace a través de soluciones con aminas que están en columna por donde se hace pasar esa corriente de gas. Los gases contaminantes quedan absorbidos en esta solución de aminas. Este sistema demanda el uso de grandes cantidades de energía y generan una gran cantidad de contaminantes.

La alternativa a este proceso es el uso de membranas poliméricas, estas pueden permear el  $\text{CO}_2$  e incluso  $\text{H}_2\text{S}$  y retener el metano. Las membranas tienen grandes ventajas debido a que pueden empaquetarse en módulos, operan con flujo continuo y un bajo impacto ambiental al requerir únicamente un gradiente de presión como fuerza motriz para llevar a cabo la separación. Esta alternativa se ha implementado en Canadá, países de Europa y de medio Oriente.

La elección de los materiales para la formación de membranas depende de varios criterios, como los altos flujos de permeación, alta selectividad, la estabilidad mecánica y térmica, la tolerancia a contaminantes, entre otros. Para este propósito se ha estudiado una amplia gama de materiales, entre los cuales destacan las poliimididas (PI).

Las poliimididas, resultado de una reacción de policondensación, tienen una excelente combinación de estabilidad térmica, propiedades mecánicas, eléctricas y químicas. Estas propiedades se derivan de la unidad imida y la aromaticidad del polímero.

Las membranas a base poliimidas ofrecen excelentes propiedades de separación del par  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  [2], característico de gas natural. Sin embargo, debido a que el  $\text{CO}_2$  es altamente condensable y a las condiciones de operación severas (alta presión y tiempo de operación prolongado), la membrana puede presentar una degradación irreversible, por plastificación. Por ello, los esfuerzos de investigación se han diversificado para desarrollar membranas con utilidad en la separación de gases, entre ellos: aumentar la rigidez de la cadena principal del polímero, aumentar el peso molecular del polímero y/o reticular la matriz polimérica.

Se ha propuesto la reticulación de las cadenas poliméricas como estrategia de reforzamiento estructural para abatir, principalmente, los problemas de plastificación de las membranas. La reticulación forma redes tridimensionales entrecruzadas que modifican las características fisicoquímicas del material, minimizando la plastificación y mejorado su operación a largo plazo.

En este trabajo de tesis se reporta la síntesis de cinco poliimidas con diferentes formulaciones a base del monómero 4,4'-hexafluoropropiliden bis(p-fenilenoxi) dianilina (6FDA) y dos diaminos. Se propone la modulación en la composición de la estructura como una estrategia para ajustar las propiedades intrínsecas de las poliimidas, así como su estabilidad térmica.

## **OBJETIVOS**

### **Objetivo general**

Determinar el efecto de la concentración de los grupos carboxílicos sobre la reticulación química en membranas densas a partir de copolímeros para permeación a CO<sub>2</sub>.

### **Objetivos específicos**

1. Determinar las condiciones de síntesis para copolímeros vítreos, poliimida-amidas y poliimidas, y su caracterización.
2. Establecer las condiciones para la formación de membranas planas densas y su caracterización, a partir de los copolímeros sintetizadas.
3. Evaluar las propiedades de transporte de las membranas formadas a gases puros como He, H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> y CO<sub>2</sub>.
4. Establecer un protocolo para la reticulación térmica de membranas formadas, con grupos ácido carboxílico en su formulación, y verificar la reticular mediante diversas pruebas y caracterizaciones.

## JUSTIFICACIÓN

La tecnología de separación de gases utilizando membranas ha surgido como una alternativa a los procesos de separación convencionales, como la absorción y la destilación criogénica, debido a que presenta ventajas en términos de eficiencia energética y reducción de impacto ambiental. Esta tecnología consume hasta un 90% menos de energía, permitiendo una mayor pureza de los gases obtenidos gracias a su selectividad. En el acondicionamiento de gas natural, es importante retirar las altas concentraciones de CO<sub>2</sub> para elevar el poder calórico de este combustible. Para estos fines y otros se han evaluado una gran variedad de polímeros como candidatos potenciales para el desarrollo de membranas para separación de gases con alta eficiencia. Sin embargo, la tecnología no está consolidada y continua en desarrollo. Un número considerable de estudios ha identificado los retos de química e ingeniería para lograr membranas con propiedades deseables, con altos rendimientos y productividad. Esta área de oportunidad incluye la implementación de estrategias que eviten la degradación de las estructuras poliméricas por plastificación cuando sean usadas en la permeación de gases altamente condensables, como el CO<sub>2</sub>, en condiciones de operación rigurosas.

En este contexto, es necesario el desarrollo de polímeros que puedan ser conformados como membranas para la separación de gases. Los polímeros a base de poliamida-imidas y poliimidas son los mejores candidatos de acuerdo con la literatura. La elección de los monómeros a utilizar, la relación molar en la formación de copolímeros, las condiciones de síntesis y sus efectos en el producto final son los parámetros en desarrollo que permitirán avanzar en la implementación de la tecnología de membranas.

Los copolímeros permiten combinar las propiedades de diferentes monómeros en una única cadena molecular, ajustando las propiedades finales a requerimientos específicos como mejorar la solubilidad, la resistencia térmica, la resistencia mecánica, entre otros. Usando copolímeros es posible obtener propiedades mejoradas en términos de permeabilidad y selectividad, en cuanto a la permeación de gases, así como alta estabilidad térmica y mecánica.

Para lograr una modificación radical en la estructura de los copolímeros, se ha sugerido la reticulación química o térmica. Para la reticulación térmica de poliimidas se reporta el uso de un monómero con grupos ácido carboxílico. Al inducir la reticulación térmica de la poliimida

conformada como membrana, la cantidad de espacios interconectados disponibles para el transporte de gas se espera que sean de tamaño uniforme. Asimismo, la reticulación térmica de la membrana puede reducir los efectos de plastificación por absorción de dióxido de carbono. No obstante, se carece de un estudio consistente para la reticulación inducida térmicamente, que evidencie el efecto de las variables decisivas de esta reacción, para establecer un método reproducible y eficiente.

Durante esta investigación se desarrolla un estudio sistemático sobre la relación entre las condiciones de síntesis, la estructura inicial del polímero, y sus efectos sobre las propiedades del polímero. Para evaluar las modificaciones, las membranas formadas se evalúan en la permeación de gases de bajo peso molecular y se determina la selectividad a metano. De esta forma, esta investigación contribuirá con el avance de la tecnología de membranas y posiblemente a abrir oportunidades en el campo de los materiales poliméricos para aplicaciones en otras áreas de interés científico.

# CAPÍTULO I

## MARCO TEÓRICO

## **CAPÍTULO I MARCO TEÓRICO**

### **1.1. FUNDAMENTO TEÓRICO**

La purificación de gases se realiza al separar una mezcla de dos o más gases que se encuentran en diferente concentración. Los resultados de purificación se relacionan con la eliminación de uno o varios de los componentes de la mezcla, o la separación de una mezcla en sus componentes, como el fraccionamiento. La separación de gases es un tema clave en varios campos industriales, como: 1) recuperación de hidrógeno a partir de nitrógeno, metano, etc.; 2) producción de nitrógeno a partir de oxígeno; 3) recuperación de vapor (como el de olefinas) a partir de nitrógeno; 4) eliminación de compuestos orgánicos volátiles (COV); 5) deshidratación de aire y gas natural; 6) separación de olefina/parafina (por ejemplo, etileno/etano, propileno/propano); 7) separación de hidrocarburos (metano, etano, propano, etc.); 8) captura de dióxido de carbono de los gases de combustión (principalmente nitrógeno); 9) fraccionamiento de aire y 10) producción de metano a partir de gas natural.

#### **1.1.1 Tecnología de separación con membranas para separación de gases**

La tecnología de separación con membranas es un proceso que utiliza membranas parcialmente permeables para separar diferentes componentes de una mezcla. Estas membranas tienen espacios de un tamaño que permiten que ciertas moléculas pasen a través de ellos mientras que otras son retenidas. Estos espacios pueden ser de diferentes tamaños, desde micrómetros hasta nanómetros, y su selección depende del objetivo de separación deseado. Esta tecnología se ha desarrollado durante los últimos 50 años debido a su eficiencia y facilidad de uso. También, debido a que las membranas son altamente selectivas y pueden separar los componentes de una mezcla sin la necesidad de utilizar solventes u otras sustancias, por lo tanto, es una opción más respetuosa con el medio ambiente y más económica que otros métodos de separación.

La separación de mezclas de utilizando tecnología de membranas es un enfoque en desarrollo que depende de factores tales como: 1) la permeabilidad; 2) la selectividad 3) la estabilidad del material; 4) la resiliencia a los problemas de envejecimiento y plastificación; y 5) la sostenibilidad del costo de fabricación a nivel industrial [3]. Los procesos con membranas

abarcan aplicaciones como la separación de  $N_2$  de aire, la recuperación de  $H_2$ , así como la separación del  $CO_2$  del gas natural, entre otras.

#### **1.1.1.1 Recuperación de $H_2$**

De acuerdo con su fuente de origen, el hidrógeno puede contener diversos contaminantes y, por lo tanto, requiere ser purificado. Existen diversas alternativas tecnológicas, como la adsorción por oscilación de presión, destilación criogénica y sistemas de membrana, que están disponibles en el mercado y compiten entre sí para mejorar la calidad del hidrógeno para diferentes propósitos. Una de las primeras aplicaciones de sistemas de purificación con membrana fue la purificación de hidrógeno a partir de producción de amoníaco. Actualmente también se recuperado hidrógeno de corrientes residuales de hidrocarburos y en refinerías de gas de síntesis. Las membranas típicas para realizar la separación  $H_2/N_2$  o  $H_2/CH_4$  son las polisulfonas y las poliimididas, las cuales presenten altas selectividades y permeabilidades [4]. Otras membranas utilizadas para la separación de hidrógeno son las de acetato de celulosa. El interés por el hidrógeno ha ido creciendo durante la última década a medida que una forma de permitir una integración completa a gran escala de las energías renovables en respuesta a descarbonizar el sistema energético y las preocupaciones sobre el agotamiento de las reservas mundiales de combustibles fósiles. El hidrógeno también se ha convertido en una fuente atractiva de materia prima para la fabricación de productos químicos básicos como los fertilizantes, o incluso, para ser utilizado como combustible limpio en transportes o aplicaciones estacionarias, por lo que su recuperación promete gran crecimiento.

#### **1.1.1.2 Obtención de $N_2$**

Para la obtención del nitrógeno existen diferentes tecnologías basadas en membranas, como las de fibra hueca, las cuales pueden separar el nitrógeno del oxígeno. Las membranas para este fin han modificado su eficiencia, la primera generación en 95 % de pureza y 50 % de eficiencia. La segunda generación, a base de polisulfonas, policarbonatos, polióxido de fenilo y poliimididas mejoraron la pureza del nitrógeno al 99%. [5]. El nitrógeno se utiliza comúnmente para controlar la atmósfera de almacenamiento de alimentos y prevenir la oxidación y el deterioro de estos, como gas de protección en la fabricación de acero y dispositivos electrónicos para evitar la oxidación y mejorar la calidad del producto final, en la fabricación de una amplia

gama de productos químicos, incluyendo amoníaco, ácido nítrico y urea, en la industria para enfriar materiales criogénicos y mantenerlos en estado sólido.

### **1.1.1.3 Purificación de CH<sub>4</sub>**

El gas natural es un recurso energético ampliamente utilizado en el mundo y su purificación es importante bajo muchos puntos de vista. La purificación del gas natural consiste en eliminar impurezas como el dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) y el sulfuro de hidrógeno (H<sub>2</sub>S) para cumplir con los requisitos de uso y transporte.

Para su uso en aplicaciones comerciales e industriales, la concentración mínima de CH<sub>4</sub> debe ser del 90% ya que, porcentajes menores reducen su poder calorífico, aumenta los costos de compresión y transporte y limita su viabilidad económica. La presencia CO<sub>2</sub> en los efluentes de metano causa problemas al congelarse en las válvulas de control de flujo y los puntos de medición. Por lo tanto, es requerida la eliminación de CO<sub>2</sub> a los niveles necesarios para la utilización de CH<sub>4</sub> en la aplicación eficiente en calefacción, generación de electricidad y como combustible en vehículos o motores. Entre las metodologías más comunes de separación de dióxido de carbono se encuentran la destilación criogénica, la adsorción, la absorción con amina y entre las tecnologías emergentes el desarrollo de membranas utilizada como una estrategia de bajo impacto ambiental, con bajo consumo de energía y simplicidad en el proceso, con requisitos de espacio reducidos, de fácil operación y mantenimiento [6].

Esta tecnología utiliza una membrana que separa los diferentes componentes de la corriente de gases según su afinidad fisicoquímica. La corriente de gases se hace circular por una de las caras de la membrana y su paso a través de esta depende de su permeabilidad. La membrana retiene el CH<sub>4</sub> mientras que el CO<sub>2</sub> pasa a través de ella. Para lograr una separación completa se necesitan procesos de separación multietapas, los cuales pueden lograr una pureza de metano superior al 96 % a una presión tan alta como 40 bar. Membranas utilizadas industrialmente son a partir de polímeros como acetato de celulosa. Una de las primeras plantas industriales de este tipo fue construida en Bruck (Austria) en 2007 con membranas de Air Liquide Medal™. La principal desventaja de este sistema es la necesidad de presurizar la alimentación para llevar a cabo la separación, así como la durabilidad limitada de la membrana. Sin embargo, el uso de membranas puede evitar todos los inconvenientes derivados de los

disolventes utilizados en absorción o los inconvenientes en la adsorción en sólidos como son la corrosión, la degradación y los altos requerimientos energéticos.

Las diferentes tecnologías utilizadas para la purificación de metano tienen sus ventajas y desventajas y su elección depende de las características específicas de la corriente de gas y los requisitos de pureza del metano deseada. Las tecnologías convencionales pueden combinarse con otras tecnologías más avanzadas para lograr una purificación aún mayor del metano. En el siguiente apartado se describen estas tecnologías.

### **1.1.1.3.1 Tecnologías convencionales para purificación de metano**

#### ***i. Absorción con agua o con solventes orgánicos***

Este método se emplea especialmente en corrientes pequeñas y no requiere una inversión significativa en infraestructura, por lo que suele ser una opción económica. El principio fundamental de este proceso es que el  $\text{CO}_2$  tiene mayor solubilidad en agua que el  $\text{CH}_4$ , lo que permite separarlos. Además, la absorción también puede eliminar otros contaminantes, incluyendo el sulfuro de hidrógeno ( $\text{H}_2\text{S}$ ), por lo que a menudo se elimina antes del proceso de purificación junto con otros contaminantes.

El proceso de absorción con solventes orgánicos y con agua es similar en muchos aspectos. Sin embargo, la principal diferencia es que, en lugar de agua, se utiliza un solvente orgánico para disolver el  $\text{CO}_2$ . Un ejemplo común de solvente orgánico utilizado es el Selexol ©, el cual presenta una solubilidad cinco veces mayor que la solubilidad del  $\text{CO}_2$  en agua, lo que permite una recuperación de  $\text{CH}_4$  con una pureza del 97% [7].

#### ***ii. Absorción química***

Otra técnica de recuperación es el uso de solventes que forman enlaces químicos reversibles con el soluto, lo que implica un alto consumo energético en la regeneración del solvente, ya que se deben romper dichos enlaces. Los solventes usados comúnmente para esta aplicación son la mono, di o trietanolamina, las sales alcalinas como hidróxido de sodio, potasio o calcio. Actualmente se utiliza una mezcla de metildietanolamina y piperazina (aMDEA) para la eliminación de  $\text{CO}_2$  [8]. El proceso consta de un absorbedor para la absorción del  $\text{CO}_2$  y un lavador o separador (stripper) para la regeneración de la amina. Este método permite obtener

metano con una pureza superior al 99.5% dado que el metano no reacciona con la amina. No obstante, la amina se degrada con el tiempo y se evapora, por lo que se requiere su reemplazo periódico. Además, este proceso tiene desventajas como la corrosión en las torres de absorción, la degradación del absorbente y el alto consumo energético asociado a la regeneración, además de ser altamente contaminante.

### *iii. Adsorción con sólidos*

Los procesos de adsorción consisten en la transferencia de un componente del efluente de gas a la superficie de un material sólido, donde se concentra por fuerzas físicas de tipo van der Waals [9]. Los materiales adsorbentes más comunes son carbono activado, gel de sílice, alúmina o zeolitas, que se caracterizan por su alta superficie específica. La implementación industrial de estos procesos suele involucrar varias columnas para permitir la operación en continuo y reducir el consumo energético necesario para la compresión del gas. La regeneración del adsorbente se logra mediante la reducción de la presión o mediante la aplicación de un ligero vacío, lo que permite la desorción del CO<sub>2</sub> y de las pequeñas cantidades restantes de CH<sub>4</sub>. Entre las ventajas de esta tecnología se incluyen su baja demanda energética y la baja emisión de gases de efecto invernadero. Sin embargo, una desventaja importante es la necesidad de eliminar el H<sub>2</sub>S previamente, ya que tiende a adsorberse irreversiblemente en la mayoría de los adsorbentes.

### *iv. Separación criogénica*

La tecnología empleada se basa en las diferencias de puntos de ebullición de los componentes del efluente de gas natural, siendo -160°C el punto de ebullición del metano y -78°C el punto de ebullición del CO<sub>2</sub> a presión atmosférica. Esto significa que se puede separar el CO<sub>2</sub> del metano en fase líquida mediante la refrigeración de la mezcla gaseosa a alta presión. En la separación criogénica, la corriente de gas se comprime a aproximadamente 80 bar y se enfría en etapas en función de su composición inicial, obteniéndose metano con una pureza superior al 97% [10]. No obstante, esta tecnología presenta desventajas, como el elevado consumo energético requerido para la refrigeración, la necesidad de eliminar impurezas que puedan congelarse y bloquear el equipo, como el agua, así como los altos costos energéticos asociados al proceso.

#### **1.1.1.4 Membranas densas**

La separación de gases con membrana involucra a una barrera que actúa selectivamente para separar los componentes de la mezcla en dos fases. Una de ellas es el permeado, este es el componente que pasa a través de la membrana, y la otra el retenido, formada por el o los componentes que no logran pasar a través de la membrana. En el estudio de membranas, la productividad y rendimiento son asociados a valores de permeabilidad y selectividad.

Hay dos tipos principales de membranas, las porosas y las no-porosas. Las membranas porosas son estructuras sólidas que presentan poros o espacio definidos, cuyos diámetros pueden variar entre  $< 2 \text{ nm}$  y  $> 20 \text{ }\mu\text{m}$  [11]. La separación de un soluto mediante estas membranas depende principalmente del tamaño molecular y de la distribución de tamaño de los poros de la membrana (Baker, 2004). Estas membranas son ampliamente utilizadas para la separación de partículas coloidales o solutos de alto peso molecular en soluciones. Cuando el tamaño de los solutos o partículas es considerablemente mayor que el tamaño de los poros de la membrana, se puede obtener una alta selectividad en la separación.

La clasificación de las membranas porosas se basa en el tamaño de los poros, utilizando la definición adoptada por la IUPAC [12]. Las membranas con diámetros de poro promedio mayores a  $50 \text{ nm}$  se consideran macroporosas, mientras que aquellas con diámetros de poro promedio en el rango intermedio entre  $2$  y  $50 \text{ nm}$  se clasifican como mesoporosas. Las membranas con diámetros de poro promedio entre  $2$  y  $0.2 \text{ nm}$  se denominan microporosas.

Existen varios mecanismos posibles para el transporte a través de membranas porosas, incluyendo el flujo de Poiseuille, la difusión de Knudsen, la difusión superficial, la condensación capilar, el tamizado molecular y la difusión de soluciones. En algunas situaciones, dependiendo de las propiedades y condiciones de las moléculas permeantes, dos o más de estos procesos pueden ocurrir simultáneamente. Sin embargo, está reportado que la difusión de Knudsen en poros estrechos o con flujos viscosos en poros anchos es el mecanismo predominante en membranas porosas.

Estas membranas utilizadas para la separación de gases exhiben valores muy altos de flujo, pero muy baja selectividad.

Las membranas con espacio vacío  $< 0.2 \text{ nm}$  ( $3$  a  $10 \text{ \AA}$ ) se consideran no porosas o densas. El espacio disponible en estas membranas para el paso del gas surge de la vibración térmica de

los segmentos de polímero y de la interacción de las moléculas de gas con la estructura de la membrana. En estas membranas los gases se separan en términos de la diferencia de solubilidad y difusividad de las moléculas permeantes. Para estas membranas el rendimiento es mayor y la permeabilidad es baja, también cuando temperatura aumenta, la permeabilidad de las membranas densas también aumenta.

#### **1.1.1.5 Materiales utilizados en la formación de membranas**

Las membranas para la separación de gases son una tecnología que permite separar selectivamente los componentes de una mezcla gaseosa en función de su tamaño molecular y sus propiedades fisicoquímicas. Las membranas están hechas de una amplia variedad de materiales, cada uno con diferentes propiedades que los hacen adecuados para diferentes aplicaciones. Los materiales comúnmente utilizados en la formación de membranas para la separación de gases se clasifican según los siguientes apartados:

##### ***Membranas inorgánicas***

Las membranas inorgánicas presentan varias ventajas en comparación con las membranas poliméricas, como un alto flujo, capacidad de operar a altas temperaturas y presiones. Se reconoció la importancia de las membranas inorgánicas cuando se logró producir membranas cerámicas porosas de alta calidad para aplicaciones industriales. Estas membranas inorgánicas se fabrican típicamente en estructuras de soporte multicapa con diferentes tamaños de poros en cada capa. La última capa es la que realiza la separación, y puede ser porosa o no poroso. Los materiales comúnmente utilizados para fabricar estas membranas son la alúmina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), sílice ( $\text{SiO}_2$ ), zirconio ( $\text{ZrO}_2$ ), zeolitas y carbono.

Sin embargo, la separación de gases mediante membranas cerámicas porosas en el régimen de flujo de Knudsen presenta una selectividad muy baja. Para superar esta limitación, se pueden utilizar diversas técnicas de modificación de la superficie de la membrana, como la creación de una capa activa porosa de  $\gamma$ -alúmina, un revestimiento microporoso de sílice, carbono o zeolita, para producir otros modos de transporte de gas [13]. Además, los MOF y el grafeno son materiales de membrana nuevos y prometedores para la separación de gases.

##### ***Membranas orgánicas***

La eficiencia de membranas poliméricas decrece con el tiempo debido a degradación química y la inestabilidad térmica, principalmente. Dentro de los materiales utilizados para la formación de este tipo de membranas se encuentra los polímeros, tanto vítreos como elastómeros. Los polímeros vítreos tradicionalmente utilizados, como el acetato de celulosa (CA), las polisulfonas (PSF), las poliamida-imidas (PAI), las poliimidas (PI), han sido ampliamente estudiados en las últimas tres décadas [14].

Las membranas formadas a partir de polímeros vítreos se caracterizan por tener bajo volumen libre. Esta es la razón principal por la que estas membranas muestran una baja permeabilidad a los gases, pero selectividades y estabilidad térmica altas, por sus elevadas temperaturas de transición vítrea ( $T_g$ ) e interacciones moleculares. Sin embargo, a altas presiones de operación, en su mayoría por encima de 10 bar, los polímeros vítreos se ven fácilmente afectados por plastificación, por lo que la eficiencia del proceso de permeación disminuye considerablemente [15] Por otro lado, en las membranas de polímeros elásticos, la selectividad se basa en los fenómenos de sorción y presentan temperaturas de transición vítrea ( $T_g$ ) bajas, llegando a ser igual o por debajo de la temperatura ambiente. El movimiento flexible de las cadenas de estos polímeros, debido a su estado elástico, permite altos valores de permeabilidad.

### ***Otras membranas***

Muchos otros tipos de membranas se han desarrollado y se han estudiado en relación con su capacidad para separar mezclas de gases, como las llamadas membranas híbridas.

Para ello se han formulado membranas con compuestos interfaciales (IFC), introduciendo cargas inorgánicas a una matriz polimérica para separar  $H_2$ ,  $CO_2$ ,  $O_2$  y otros de importancia industrial. Las cargas utilizadas han sido metálicas o nanopartículas de óxidos metálicos (por ejemplo,  $MgO$ ,  $TiO_2$ ,  $ZnO$  y  $Pd$ ), zeolitas, materiales de sílice porosos, nanotubos de carbono de una sola pared o de paredes múltiples, óxidos de grafeno / grafeno, entre otros. Por lo tanto, una variedad de materiales porosos, como zeolitas micro porosas, estructuras metálicas y polímeros porosos se han incorporado a matrices poliméricas [6].

Dentro de estas membranas se encuentran las membranas de matriz mixta (MMM), son membranas híbridas orgánico-inorgánicas que combinan el buen procesamiento de los

polímeros y la capacidad de separación de los materiales inorgánicos. Diferentes estudios han demostrado que las cargas inorgánicas mejoran las propiedades de transporte de gas en comparación con los polímeros puros. Sin embargo, es requisito formar estructuras libres de defectos, lo que convierte este tema, en el actual foco de investigación. Se han utilizado nanomateriales inorgánicos porosos como el óxido de grafeno (GO) y estructuras metalorgánicas (MOF) como rellenos en MMM, lo que resulta en propiedades mejoradas de permeación y separación.

#### **1.1.1.6 Polímeros utilizados en formación de membranas**

Hoy por hoy, los polímeros son los materiales dominantes en la industria de las membranas de separación. Entro de estos se encuentran las poliamida-imidas y las poliimidas.

##### **1.1.1.6.1 Poliamida-imidas (PAI)**

Las poliamida-imidas (PAI) son polímeros termoplásticos amorfos con un buen balance entre estabilidad térmica y procesabilidad comparadas con poliamidas o poliimidas de similar estructura [16]. Estas propiedades surgen de la combinación de los grupos amida e imida en la cadena principal del polímero. La rigidez del grupo amida permite estabilidad mecánica y temperaturas de transición vítrea por encima de los 200 °C [17] [18]. En cambio, el grupo imida está asociado a la alta estabilidad térmica, que permite temperaturas de degradación inicial entre 450 y 500 °C [18]. Otras propiedades importantes son la buena solubilidad en disolventes polares y en algunos casos exhiben carácter ignífugo. Estas propiedades las hacen de gran interés para una gran cantidad de aplicaciones en diferentes áreas. Las PAI [19], son candidatos viables para fabricación de guías de onda óptica o como materiales retardadores de fuego [20]. Además, como material de membranas para separación de gases como el CO<sub>2</sub> [21], utilizadas como matriz en membranas compuestas para la separación de NaCl, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y CaCl<sub>2</sub> en solución acuosa [16]

#### **Rutas de síntesis de poliamida-imidas**

Las PAIs son generalmente sintetizadas a partir de una reacción de policondensación directa que puede llevarse a cabo por diferentes rutas. La policondensación es un tipo de síntesis que requiere monómeros bifuncionales que conlleva la formación del polímero y de subproductos de bajo peso molecular (ejemplo agua, alcoholes, dióxido de carbono, etc.). Estos

subproductos tendrán una concentración y masa que afectará negativamente al mecanismo de reacción. Por esto, su eliminación es requerida, y para ello se puede mantener la reacción a una temperatura alta, con vacío o acoplándola a un sistema que los elimine de forma eficiente, lo que favorecerá el peso molecular de los polímeros resultantes [22]. Otro factor, que también disminuye el peso molecular, es la humedad del medio, por ello la gran importancia del secado de reactivos y disolventes.

***i. Ruta de síntesis por ácido trimellítico***

Para la síntesis de (PAI)s una de las primeras rutas y un método muy utilizado, aun actualmente, es mediante de compuestos dianhídridos y diaminos.

En esta ruta se realiza una reacción de policondensación entre una diamina aromática y el cloruro de ácido trimellítico. La funcionalidad de cloruro de ácido permite que se forme un prepolímero al reaccionar este con la amina aromática para formar el enlace amida, y ácido clorhídrico (HCl) como un subproducto. Este primer paso se lleva a cabo en un solvente aprótico polar como N- metilpirrolidona (NMP), dimetilacetamida (DMAC), dimetilformamida (DMF) o dimetilsulfóxido (DMSO) a una temperatura entre 20-60 °C. El subproducto HCl debe ser neutralizado *in situ* o eliminado por lavado en el polímero precipitado. En el segundo paso, el prepolímero se trata térmicamente para permitir la formación de grupos imida y H<sub>2</sub>O como subproducto.

***ii. Ruta a partir de un isocianato***

Este es el principal método de obtención para PAIs, en este método de síntesis el diisocianato se hace reaccionar con anhídrido trimellítico (TMA) [23]. El producto logrado al final de este proceso es un polímero en solución totalmente imidizado con alto peso molecular sin subproductos de condensación, ya que el dióxido de carbono gaseoso derivado se elimina fácilmente. La viscosidad de la solución es controlada por estequiometría de reactivos y sólidos del polímero. El típico nivel de sólidos de polímero es en el rango 30-45%. La reacción se lleva a cabo en solución, con un solvente aprótico polar, a temperaturas entre 100 y 150 °C, donde el dióxido de carbono se forma como subproducto. En este método, el diisocianato reemplaza a la diamina para proporcionar el nitrógeno del amino. La reacción puede acelerarse usando

catalizadores como dilaurato de dibutilestano, potasio propiolactamato, pirrolidona de potasio, metóxido de sodio [18], entre otros.

#### **1.1.1.6.2 Poliidimas (PI)**

Las poliidimas aromáticas han sido utilizadas para formación de membranas para la separación de gases debido a su alta selectividad hacia los gases de bajo peso molecular, principalmente cuando se comparan con otros polímeros. La resistencia térmica es superior a la reportada con otros polímeros, lo que hace que las poliidimas sean viables para una amplia variedad de aplicaciones [24]. Las PI exhiben cadenas principales rígidas que combinadas con grupos funcionales promueven un impedimento estérico, que a su vez genera volumen libre capaz de separar moléculas de tamaño molecular similar [25] [26]. Otras propiedades químicas y físicas junto con la alta procesabilidad hacen que las poliidimas sean atractivas para desarrollar membranas para la separación de gases.

Para la síntesis de estas PI se puede usar una gran cantidad de monómeros. Las propiedades de estos polímeros pueden cambiar ampliamente con una mínima alteración en su estructura principal. Por lo tanto, la selección de monómeros es un enfoque de investigación que permite diseñar PI con propiedades deseables. Así, la síntesis de poliidimas con diversas estructuras ha desempeñado un papel fundamental en el avance de los materiales utilizados en la producción de membranas destinadas a la separación de gases y otras aplicaciones. La funcionalización de poliidimas es una estrategia que se ha utilizado lograr propiedades únicas en los materiales resultantes e implica la introducción de grupos químicos específicos en la estructura de la poliidima a partir de la elección o diseño estructural de los monómeros precursores. Los grupos introducidos pueden mejorar la permeabilidad selectiva, la estabilidad química y térmica, la resistencia mecánica o la afinidad por ciertos gases.

A menudo se ha utilizado la introducción de grupos metilo en poliidimas como un método sencillo y eficaz para mejorar la permeabilidad a los gases. Estos grupos limitan la movilidad rotacional de los enlaces imida y funcionan como espaciadores que proporcionan un empaquetamiento ineficiente entre las cadenas de la poliidima [27].

Otros grupos utilizados son los voluminosos, como  $-CF_3$ , los cuales pueden aumentar el volumen libre y la permeabilidad de las membranas. Las poliidimas fluoradas son altamente

procesables, forman películas flexibles y muestran una alta resistencia térmica y una Tg de moderada a alta [3]. En el caso de las poliimidas fluoradas, uno de los monómeros más estudiados es el 4,4'-(hexafluoroisopropilideno) dianhídrido diftálico (6FDA) [28].

También se ha utilizado la funcionalización de poliimidas mediante grupos de ácido sulfónico como otra alternativa. Al introducir el grupo SO<sub>3</sub>H altamente polar, se promueve la formación de complejos de transferencia de carga (CTC) y se aumentan las interacciones de los enlaces de hidrógeno, lo que resulta en una mayor densidad de empaquetamiento [29]. Esto mejora la selectividad ideal para mezclas de gases, sin evitar la indeseable plastificación de la estructura.

Otros estudios han demostrado que la incorporación de grupos polares como grupos hidroxilo (-OH) [30] [31] y carboxilo (-COOH) [32] [33] [34] [35] pueden mejorar la selectividad en mezclas de gases como CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>. Para estos grupos se ha reportado el entrecruzamiento físico a partir de la formación de enlaces de hidrógeno y CTC [36]. Staudt-Bickel et al. [37], encontraron que las cadenas poliméricas de poliimidas se entrecruzaban por enlaces de hidrógeno (asociación polar) entre los grupos de ácido carboxílico libres, sin la formación de ningún enlace covalente, participando en una reticulación reversible.

### **Rutas de síntesis de poliimidas**

Las PI son sintetizadas convencionalmente por medio de una reacción de policondensación entre dos monómeros, un dianhídrido y un diamino en relación equimolar, que es un mecanismo que implica varias reacciones elementales interrelacionadas en un esquema complejo. Este tipo de reacción procede como la interacción de grupos funcionales diferentes y que da como resultado un nuevo enlace intramolecular, acompañado con la eliminación de una molécula de bajo peso molecular como subproducto. El curso de estas reacciones puede ser enormemente afectado por factores como condiciones de reacción, orden de adición de los monómeros, entre otras. El éxito de la reacción para formar un producto con peso molecular adecuado depende críticamente de estas condiciones. Existen diversas metodologías utilizadas para la síntesis de estos materiales, las de dos y un paso se describen a continuación:

### ***i. Síntesis en dos pasos***

Este método de síntesis consta de dos pasos, los cuales son poliacilación para dar ácido poliámico e imidización (ciclodeshidratación). El primer paso es una reacción inicial, este es un proceso exotérmico que produce el intermediario ácido poliámico (AP), que debe realizarse a baja temperatura siendo una reacción reversible. La constante de equilibrio y el grado de polimerización están controlados por la basicidad y la temperatura del disolvente. Esto significa que, para obtener un AP con un alto grado de polimerización, el proceso debe llevarse a cabo en disolventes altamente básicos (ámicos) y a temperaturas entre 20-40 °C [38]. A partir de este precursor AP, se pueden usar dos rutas distintas para sintetizar la estructura final de la poliimida: (1) transformación térmica y (2) imidización química.

#### ***a. Imidación térmica***

En la ruta de transformación térmica, el precursor de ácido poliámico debe ser configurado a la geometría requerida, como películas o fibras huecas, antes de realizar la imidación *in situ* a altas temperaturas. Este paso impulsa la formación de la estructura final de poliimida a través de la condensación de imida y la posterior eliminación de agua como subproducto. Varias desventajas resultan debido a las altas temperaturas utilizadas en esta metodología, entre 200 y 300 °C, por lo que deben elegirse monómeros con alto punto de degradación. Asimismo, el manejo del agua que se desprende de la reacción puede conducir a defectos estructurales y ópticos como pequeños agujeros o ampollas.

#### ***b. Imidación química***

Para superar las desventajas de la imidación térmica *in situ*, se utiliza una metodología alternativa de imidación química, que permite la imidación a bajas temperaturas (entre 40 y 60 °C) utilizando agentes de deshidratantes en solución. El método de imidación química más común implica el uso de anhídrido acético y piridina como agentes de deshidratación química. Esta transformación libera el subproducto del agua directamente en la solución inhibiendo la acción del agua sobre el rendimiento y el peso molecular de producto de síntesis. Las desventajas de esta metodología radican en que los monómeros de baja reactividad no pueden sintetizarse bajo estas condiciones o los productos tendrán viscosidades más altas que el ácido poliámico inicial limitando la procesabilidad del polímero en una geometría deseada.

## ii. *Policondensación en un paso*

El otro método común es el de dos pasos, este consiste en llevar a mezcla una relación estequiométrica de monómeros en solventes o mezcla de solventes apróticos y polares con alto punto de ebullición (180-220 °C). Los solventes comúnmente utilizados son nitrobenzono, fenol, m-cresol y p-cresol, n-metilpirrolidona. La polimerización en solución a menudo se realiza en presencia de catalizadores como las aminas terciarias, metales alcalinos sales de ácidos carboxílicos [38]. Este proceso es especialmente útil para dianhídridos y diaminas poco reactivas. En este tipo de síntesis las reacciones de acilación y ciclación ocurren simultáneamente por lo que no se forma el precursor de ácido poliámico [38].

### 1.1.1.7. **Deterioro de la estructura polimérica**

Para las PIs conformadas como membrana existen limitantes de operación tales como baja productividad o rendimiento en la separación de gases. Particularmente cuando el tiempo de operación o las condiciones del proceso son extremas [39]. Sin embargo, también existen otros desafíos significativos como el envejecimiento y la plastificación, que conllevan al declive en el rendimiento de la membrana.

Los polímeros vítreos presentan una estructura alejada del equilibrio termodinámico y tienen un exceso de cantidades termodinámicas (volumen, entalpía y entropía). Esta distancia, al equilibrio, genera una fuerza impulsora responsable de la evolución espontánea de la estructura del polímero hacia un estado más cercano al equilibrio termodinámico.

El envejecimiento físico de los polímeros vítreos se manifiesta a través de relajaciones de volumen y afecta tanto a las propiedades físicas como a las mecánicas. Además, se descubrió que la tasa de envejecimiento depende de la temperatura y se ralentiza al enfriarse la muestra. El modelo propuesto por Struik para describir la tasa de envejecimiento físico se representa en la Ecuación 1.

$$\frac{dV}{dt} = \frac{-(V - V_{\infty})}{\tau(V, T_g - T)} \quad \text{Ecuación 1}$$

Donde  $V$  es el volumen específico actual del polímero a temperatura  $T$ ,  $V_{\infty}$  es el volumen específico en el equilibrio o valor asintótico al que se acerca  $V$  a medida que el tiempo avanza

indefinidamente y  $\tau$  es el tiempo característico de envejecimiento que es función de  $V$  y la diferencia entre  $T$  y  $T_g$ . En esta ecuación donde el tiempo determina que tan rápido se alcanza el volumen al equilibrio. Un valor más pequeño de  $\tau$  indica que el equilibrio se alcanza rápidamente. El signo menos (-) en la ecuación tiene un significado de dirección o sentido. En otras palabras, cuando el volumen actual del material ( $V$ ) es mayor que el valor de equilibrio ( $V_\infty$ ), la diferencia de volumen ( $V - V_\infty$ ) será negativa. Esto implica que la tasa de cambio de volumen ( $dV/dt$ ) también será negativa, lo que indica una disminución del volumen con el tiempo.

Al combinar el modelo de Struik con la Teoría del volumen libre, se logra una explicación teórica del envejecimiento físico y cómo influye en las propiedades de transporte. La fuerza impulsora que causa la densificación de la estructura del polímero disminuye la cantidad de volumen libre disponible para que los penetrantes se difundan a través de la membrana con el tiempo. Esto afecta la relación entre la permeabilidad y el volumen libre y, por lo tanto, reduce la tasa de transporte a través de la membrana. La literatura suele mencionar este fenómeno de reducción de la tasa de transporte como resultado del envejecimiento.

De manera similar, otro de los desafíos a vencer en las membranas densas utilizadas en la separación de gases es la plastificación. La plastificación de la membrana se debe a la gran solubilidad del gas, asociado a los altos flujos de gases y altas presiones. Este fenómeno puede explicarse debido a la alta condensabilidad de los gases que hacen que las moléculas queden ocluidas entre las cadenas, por lo que éstas deben reorganizarse y por lo tanto la membrana se hincha [35]. Como resultado del hinchamiento, aumenta la movilidad intrasegmental y consecuentemente la membrana pierde la densidad de empaquetamiento inicial, aumentando su volumen libre [40] [41], su capacidad de deformación y su flexibilidad, consecuente incremento en la difusión del gas a través de la membrana [42]. Generalmente, la plastificación da como resultado una pérdida de selectividad y un deterioro del rendimiento de separación de gases. En la literatura se reporta ampliamente la plastificación de polímeros por absorción de  $\text{CO}_2$ . En efecto, el  $\text{CO}_2$  se encuentra en varias de las corrientes de gases a tratar por lo que el estudio de su efecto sobre la estructura de la membrana es tema de muchas investigaciones. La molécula de  $\text{CO}_2$  es no-polar pero sus enlaces son polares por lo que puede fácilmente interactuar con otras moléculas [3]. Por lo que es esencial para comprender cómo la exposición al  $\text{CO}_2$  aumenta

el proceso de envejecimiento de las películas de polímeros vítreos delgadas del tipo que podría ser de interés como membranas de separación de gas para dichas aplicaciones.

Específicamente para estructuras con contenido de grupos de ácido carboxílico aportado por el precursor ADAB, se ha determinado a partir de modelado y simulación atómica una interacción con el CO<sub>2</sub> a altas presiones, lo que indica susceptibilidad a la plastificación [43] [44]. Esto mismo ha sido probado por diferentes trabajos con estudios experimentales [25] [39] [44].

### **1.1.2 Reticulación química**

Los resultados experimentales sugieren a la reticulación química como un método para reducir o mitigar los efectos de plastificación, además de aumentar la resistencia química y el tiempo de vida media de las membranas. Con la reticulación de la estructura, las cadenas del polímero forman redes tridimensionales entrecruzadas, que modifican las características fisicoquímicas del material. La densidad de reticulación permite una mayor rigidez en la estructura polimérica, debido a que puntos reticulados impiden la expansión de la estructura estabilizando el volumen libre. También la reticulación reduce la densidad de empaquetamiento entre las cadenas y aumenta el volumen respecto a la poliimida prístina. Estas condiciones aumentan la difusividad de los gases y disminuyen su solubilidad en la estructura [44]. De esta forma el entrecruzamiento reduce el número de sitios preferenciales de sorción para las moléculas de gases altamente condensables.

La reticulación de un polímero puede ser o no reversible en función de la naturaleza de los enlaces generados entre un agente reticulante y las cadenas del polímero [3] o entre cadenas poliméricas. La reticulación física o reversible forma enlaces no covalentes, o interacciones secundarias entre las cadenas de polímeros para mantenerlas juntas, estos incluyen enlace iónico o puentes de hidrógeno. En la reticulación física, al aplicar una fuerza externa como temperatura, los puntos reticulados se rompen. La reticulación química, no reversible, se lleva a cabo por enlaces covalentes uniendo químicamente las cadenas del polímero, manteniéndolas juntas en una sola molécula.

Desarrollos recientes indican que una especie de grupos funcionales permiten la reticulación térmica. Este método no requiere agentes de reticulación y puede basarse en un enfriamiento rápido [25] [26] [45], o un enfriamiento lento del polímero [46].

Un muy novedoso estudio funcionalizó poliimididas a base de 6FDA con grupos reactivos ciano [47]. Este proceso lo realizaron por policondensación en solución de un solo paso. Las PI resultantes, pudieron ser reticuladas por ciclotrimerización térmica para producir redes termoestables cristalinas reticuladas con triazina, siendo completamente insoluble en algunos solventes orgánicos comunes.

El uso 3,4-ácido diamino benzoico (ABAB) para la incorporación de grupos ácido carboxílico a las estructuras poliméricas ha sido ampliamente reportado. Estos grupos permiten generar enlaces covalentes C-C, luego de provocar la reacción a alta temperatura, los nodos reticulados inhiben la rotación de las cadenas poliméricas de las redes tridimensionales formadas. La reacción de descarboxilación inducida térmicamente fue reportada en 2008 por Kratochvil & Koros [25], para una poliimida a base de y fracciones de ácido 3,4-diamino benzoico (ADAB). La temperatura utilizada para realizar la reticulación fue de 15 °C por encima de la Tg (374 °C) de la PI por 40 minutos. El cambio de la solubilidad entre las poliimididas prístinas y las tratadas térmicamente evidenció los efectos de la reticulación. Posteriormente, se reportó que la elevada temperatura a la cual se realizó la reticulación causó pirólisis parcial y daño superficial a la estructura de la membrana, por la formación de micro cavidades [45]. En consecuencia, propusieron que la reticulación se realizara a temperatura por debajo de la temperatura de transición vítrea. La caracterización mediante análisis termogravimétrico mostró que, a partir de 300°C durante 20 horas, los grupos COOH desaparecen. Asimismo, se comprobó que las membranas reticuladas fueron insolubles en diferentes solventes orgánicos. Los resultados confirmaron que las condiciones de reacción, tiempo y temperatura modifican el grado de reticulación.

A partir de estos avances, diferentes grupos de investigación han reportado modificaciones a las condiciones de reacción [32]. Por ejemplo, la poliimida 6FDA-DAPI/DABA, que contiene igualmente grupos ácido carboxílico, reportando un incremento de la selectividad en permeación a gases mediante WAXS [48].

### 1.1.3 Caracterización de poliimidas y membranas

El conocimiento de la estructura química de una membrana permite comprender y visualizar su posible aplicación. Las características de la membrana incluyen la morfología de la superficie y diversas propiedades químicas y físicas. A continuación, se exponen las técnicas de caracterización generales para poliimidas y membranas.

#### i. Viscosidad inherente y peso molecular viscoso

La viscosidad inherente ( $\eta_{inh}$ ), es un parámetro reportado comúnmente en trabajos de investigación de PI como un indicativo de su peso molecular [49]. Se basa en el hecho de que la solución de un polímero en un disolvente aumenta la viscosidad. De forma general, cuanto mayor sea el peso molecular de un polímero, mayor será la viscosidad de la solución de polímero. Para la determinación de la viscosidad se utiliza la técnica analítica llamada viscosimetría de solución diluida, donde la viscosidad del disolvente puro y la viscosidad de la solución de polímero se relacionan, lo que conduce a un valor de viscosidad relativa. A partir de este parámetro básico y otros parámetros como la viscosidad relativa (Ecuación 2), la viscosidad inherente (Ecuación 3), viscosidad específica (Ecuación 4), y la viscosidad reducida (Ecuación 5), se calcula  $\eta_{inh}$  con la Ecuación 6.

$$\textit{Viscosidad relativa} \quad \eta_r = \frac{t}{t_0} \quad \text{Ecuación 2}$$

$$\textit{Viscosidad inherente} \quad \eta_{inh} = \frac{\ln \eta_r}{c} \quad \text{Ecuación 3}$$

$$\textit{Viscosidad específica} \quad \eta_{sp} = \frac{t - t_0}{t_0} \quad \text{Ecuación 4}$$

$$\textit{Viscosidad reducida} \quad \eta_{red} = \frac{\eta_{sp}}{c} \quad \text{Ecuación 5}$$

$$\textit{Viscosidad inherente} \quad \eta_{inh} = \frac{\ln \eta_r}{c} \quad \text{Ecuación 6}$$

Donde  $c$  es la concentración de la disolución de polímero,  $t$  es el tiempo de fluidez de la solución polimérica y  $t_0$  es el tiempo de fluidez del disolvente. Así, la viscosidad intrínseca  $[\eta]$

se puede determinar por extrapolación en un gráfico donde se representa la  $\eta_{red}$  o  $\eta_{inh}$  para una serie de concentraciones del polímero bajo la siguiente consideración  $[\eta] = (\frac{\eta_{sp}}{c})_{c \rightarrow 0} = (\frac{\ln \eta_r}{c})_{c \rightarrow 0}$ . Otro método es a través de una medición de un solo punto con la ecuación de Solomon-Ciuta con la Ecuación 7 [50].

$$[\eta] = \frac{(2(\eta_{sp} - \ln \eta_{rel}))^{0.5}}{c} \quad \text{Ecuación 7}$$

Sin embargo, la variable que define las propiedades físicas y químicas de un polímero es su peso molecular. En muchos casos, es suficiente con recurrir a conocer un valor promedio del peso molecular del polímero siendo el peso molecular viscoso ( $M_v$ ) una buena aproximación y se puede calcular a partir de ecuación de Mark-Houwink Ecuación 8.

$$[\eta] = KM_v^a \quad \text{Ecuación 8}$$

Donde  $M_v$  es el peso molecular viscoso y tanto  $K$  como  $a$  son constantes que dependen del sistema polímero-solvente.

## ii. Espectroscopia de infrarrojo

La espectroscopia de absorción infrarroja (IR), que debe su nombre a la región del espectro electromagnético en la que se centra, fue una de las primeras técnicas espectroscópicas ampliamente utilizadas dentro de la espectroscopia vibracional. Una de las grandes ventajas de la espectroscopia IR es su versatilidad, ya que permite estudiar prácticamente cualquier muestra con independencia del estado en que se encuentre: líquidos, disoluciones, pastas, polvos, fibras, películas, entre otros. Otra gran ventaja de esta técnica sobre otras es que la muestra no requiere ser disuelta en un solvente, por lo que es posible analizar polímeros con bajo o nulo procesamiento. También es posible analizar materiales disueltos en un solvente. La presencia del solvente puede generar bandas de absorción en el espectro IR que pueden superponerse con las bandas de absorción de la muestra, lo que puede dificultar la interpretación del espectro. Para solucionar este problema, se puede realizar una técnica conocida como sustracción de espectro, en la que se obtiene el espectro de la muestra disuelta en el solvente y se resta del espectro de la

solución pura del solvente, obteniendo así el espectro de la muestra sin la interferencia del solvente.

En esta técnica, un haz de luz infrarroja incide sobre la materia y provoca vibraciones de los átomos de la molécula. Los enlaces vibran al absorber la energía adecuada dando lugar a un espectro característico. Según la fortaleza de los enlaces y la masa de los átomos implicados será necesaria más o menos energía para que se produzca la absorción de la radiación. Además, la simetría de la molécula y la de cada modo normal definen las absorciones activas, por lo que el espectro IR se convierte en una propiedad molecular específica del compuesto en cuestión [51]. Las vibraciones que tienen frecuencias muy cercanas suelen aparecer como una sola banda. Las vibraciones que tienen poca intensidad pueden no ser observadas. La cantidad de luz absorbida es registrada continuamente, rango de longitudes de onda de interés, por lo general,  $4000-400\text{ cm}^{-1}$ . Es común, encontrar en la literatura tablas detalladas en las que se analizan los tipos de bandas de absorción, la región en la que ocurren y relacionarlas con grupos funcionales específicos, lo que permite realizar una elucidación estructural de las moléculas [52]. En la actualidad, la espectroscopia IR, junto con la espectrometría de masas y la resonancia magnética nuclear, son las técnicas especialmente útiles para la identificación de la estructura molecular de materiales

En la espectroscopia de absorción infrarroja (IR), se analizan los modos vibracionales normales de una molécula. Los modos vibracionales son las diferentes formas en las que las moléculas pueden vibrar y cada una de ellas se relaciona con un modo vibracional normal específico. En moléculas poliatómicas, las vibraciones son mucho más complejas que en moléculas diatómicas ya que tienen más de un modo de vibración. El número de modos independientes de vibración en una molécula de  $N$  átomos se calcula asumiendo que cada átomo se puede mover en tres direcciones espaciales, lo que resulta en  $3N$  desplazamientos. De estos, tres se corresponden con traslaciones de todo el conjunto y otras tres con rotaciones de la molécula alrededor de su centro de masa. Por lo tanto, quedan  $3N-6$  combinaciones de desplazamientos en los átomos que dejan el centro de masas y la orientación de la molécula inalterados, y que son los modos de vibración que nos interesan. Para una molécula lineal de  $N$  átomos hay  $3N-5$  modos de vibración, y para una molécula no lineal hay  $3N-6$ . Estos modos de vibración son movimientos particulares del conjunto de átomos que conforman la molécula,

cada uno con su propia frecuencia de vibración característica e independiente de los demás [53]. Cada modo vibracional normal se caracteriza por una frecuencia específica de vibración, medida en ondas por centímetro ( $\text{cm}^{-1}$ ), y una determinada intensidad de absorción, que está relacionada con la cantidad de energía absorbida durante la vibración de la molécula. Aunque estos movimientos sean colectivos, en muchos casos es posible identificar la vibración como principalmente de tipo estiramiento (stretching) o de tipo flexión (bending). Los modos de estiramiento son aquellos en los que los átomos de la molécula se mueven hacia afuera y hacia adentro en dirección opuesta, mientras que en los modos de flexión los átomos se mueven en la misma dirección. En general, los modos de estiramiento tienen frecuencias más altas que los modos de flexión, lo que significa que absorben energía a longitudes de onda más cortas y aparecen en la región del espectro IR de alta energía. Por lo tanto, la información sobre los modos de estiramiento se encuentra en la región de alta frecuencia del espectro IR, mientras que la información sobre los modos de flexión se encuentra en la región de baja frecuencia.

### iii. Fracción de volumen libre (FVL)

La fracción de volumen libre (*FVL*) puede definirse como el espacio libre que no está ocupado por las cadenas poliméricas y permite el paso de las moléculas del gas. Por lo que los valores de permeabilidad y selectividad de una membrana dependen en gran medida de este valor. Y puede calcularse con la Ecuación 9:

$$FVL = (V - V_0)/V \quad \text{Ecuación 9}$$

Donde  $V$  es el volumen específico, inverso de la densidad, y  $V_0$  que es el volumen molar ocupado por la molécula a 0 K. El valor de  $V_0$  puede ser estimado a partir del volumen de van der Waals volumen ( $V_w$ ) usando la Ecuación 10. En este trabajo el  $V_w$  de la unidad de repetición del polímero se calcula por el método de contribución de grupos de Bondi.

$$V_0 = 1.3V_w \quad \text{Ecuación 10}$$

### iv. Comportamiento térmico

El análisis térmico es una forma de caracterizar los materiales poliméricos. Esta caracterización permite la selección adecuada de materiales en los procesos, el control de calidad y la predicción del desempeño del material en servicio.

La calorimetría diferencial de barrido (DSC), es una de las técnicas más usadas en la caracterización térmica de los materiales poliméricos [54]. En la técnica experimental se dispone de dos cápsulas. Una de ellas contiene la muestra a analizar y la otra está, es la de referencia, y solo contiene aire. Se usan calefactores individuales para cada cápsula y un sistema de control comprueba si se producen diferencias de temperatura entre la muestra y la referencia. Cuando tiene lugar un proceso exotérmico o endotérmico, el instrumento compensa la energía necesaria para mantener la misma temperatura en ambas cápsulas. Entre las diversas utilidades de la técnica de DSC podemos destacar las siguientes: medidas de capacidad calorífica aparente (fenómenos de relajación estructural), determinación de temperaturas características de transformación o de transición, cinéticas de cristalización o de reacción.

#### **v. Análisis termogravimétrico (TGA)**

La termogravimetría es un análisis térmico desarrollado para identificar y medir los cambios físicos y químicos, que sufren los materiales cuando son expuestos a variaciones controladas de temperatura. Las físicas corresponden a evaporación, vaporización, sublimación, desorción o desecación y las químicas a descomposición, combustión, reducción de óxidos metálicos. Excepcionalmente se produce ganancia de peso por causa de reacciones con el gas de purga, con formación de compuestos volátiles o poco volátiles y también, por adsorción de gases en las muestras.

El análisis termogravimétrico consiste en registrar la variación de la masa del material en estudio conforme varía la temperatura a una tasa térmica constante (cambio de temperatura lineal), conocido como análisis dinámico, en una atmósfera específica. Como resultado del análisis termogravimétrico se obtiene un termograma, que es la representación gráfica de la variación porcentual de la masa del material en función de la temperatura. Para fines de interpretación, aunado al termograma es requerido el uso de la curva de la primera derivada (DTGA), que es la velocidad de la variación de la masa.

En esta técnica la balanza es la parte clave del equipo, es la que registra la masa inicial de la muestra, los cambios de masa durante el análisis y la masa final de la muestra en función de la temperatura. El horno infrarrojo es el que provee la temperatura de análisis y regula la tasa de variación de temperatura. En la cámara del horno hay un sensor de temperatura de alta

precisión que registra la temperatura constantemente y que evita que el sistema sobrepase la temperatura definida

#### **vi. Difracción de rayos X de ángulo amplio**

Una técnica que se aplica generalmente es el método de difracción de rayos X que permite identificar la baja o nula cristalinidad en los polímeros [52]. Esta técnica se refiere específicamente al análisis de los picos de Bragg dispersos en ángulos amplios, lo que (según la ley de Bragg) son causados por estructuras de tamaño subnanométrico. Para ello, una muestra sólida se escanea en un goniómetro de rayos X de ángulo amplio, y la intensidad de dispersión se representa en función del ángulo de  $2\theta$ . Varios autores informan que la aparición de picos de Van der Waals, anchos y difusos en los perfiles de dispersión de rayos X de ciertos polímeros, son la norma para identificar una morfología densa [24]. El espacio  $d$  se calcula utilizando el ángulo de  $2\theta$  de los valores máximos en los picos anchos. Este espacio no se puede usar como una verdadera distancia entre cadenas [45], pero sí como un indicador de la cantidad de espacio disponible para que se difundan las pequeñas moléculas de gases.

El espacio  $d$  puede describirse como la distancia entre planos de átomos que dan lugar a picos de difracción. Cada pico en un difractograma resulta de un espaciado- $d$  correspondiente. Los planos de los átomos se pueden referir a un sistema de coordenadas 3D y, por lo tanto, se pueden describir como una dirección dentro de la estructura y se puede expresar en Ångstroms

#### **vii. Propiedades mecánicas**

Las propiedades mecánicas definen el comportamiento y capacidad que tiene un polímero para resistir fuerzas externas. Para la determinación de estas propiedades en películas se utilizan diferentes pruebas [54]: de tracción (elongación), de flexibilidad, de punción y de plegabilidad entre otras, y permiten calcular diferentes parámetros. Entre estos parámetros se encuentra el módulo de Young ( $E$ ). Este es una constante específica de cada material y puede describirse como la deformación elástica (es decir, de forma no permanente) cuando se le aplica una fuerza.  $Y$ , se cuantifica a partir de la pendiente de la curva de esfuerzo-deformación en la región de deformación elástica. Así, un material más rígido tendrá un módulo elástico más alto consecuencia de mayor resistencia a las deformaciones [55]. Para calcular el valor de este

módulo se utiliza la Ecuación 11, se define como el cociente entre la tensión y la deformación. Donde  $\vartheta$ : tensión ejercida sobre el área de la sección transversal del elemento (fuerza/área) y  $\mathcal{E}$ : deformación unitaria entendida como la relación entre el cambio de longitud con respecto a la longitud inicial.

$$E = \vartheta/\varepsilon \qquad \text{Ecuación 11}$$

### viii. Resonancia magnética nuclear de protón $^1\text{H}$ RMN

La espectroscopía por resonancia magnética nuclear (RMN) es una técnica bien establecida para la caracterización de las estructuras poliméricas. La técnica utiliza a diferencia entre dos niveles de energía, que son generados por la división de Zeeman debido a un campo magnético externo, sensible al entorno del núcleo que pertenece a un grupo de átomos [56]. Los núcleos de protones ( $^1\text{H}$ ) y carbono ( $^{13}\text{C}$ ) son los que miden principalmente, ya que son elementos fundamentales de materiales orgánicos y poliméricos. La sensibilidad de detección de  $^1\text{H}$  es alta porque la proporción de abundancia natural de  $^1\text{H}$  es casi del 100%. Otros núcleos que se utilizan con frecuencia en la química orgánica y de polímeros son  $^{15}\text{N}$ ,  $^2\text{H}$ ,  $^{29}\text{Si}$  y  $^{31}\text{P}$ .

Para obtener un espectro de RMN, se coloca una pequeña cantidad del compuesto orgánico disuelto en medio mililitro de disolvente en un tubo de vidrio largo que se sitúa dentro del campo magnético del aparato. El tubo con la muestra se hace girar alrededor de su eje vertical, un campo magnético se mantiene constante mientras un breve pulso de radiación excita a todos los núcleos simultáneamente. La intensidad de esta frecuencia disminuye con el tiempo a medida que todos los núcleos vuelven a su estado inicial. Un ordenador recoge la intensidad respecto al tiempo y convierte dichos datos de intensidad respecto a la frecuencia.

### ix. Cromatografía de permeación en gel (GPC/SEC)

Este método se denominó cromatografía de permeación en gel (GPC), ya que emplea geles porosos para separar polímeros de diferentes tamaños. GPC es un tipo de cromatografía líquida, también conocida como cromatografía de exclusión por tamaño (SEC). Permite separar las diferentes longitudes de la cadena de polímero en una muestra y medir su abundancia relativa. Es la única técnica disponible para caracterizar la distribución del peso molecular de los polímeros [57]. Además, la mezcla de polímeros se puede separar en componentes

individuales, como polímero y plastificante; también es excelente para separaciones de oligómeros y moléculas pequeñas [56].

Un instrumento GPC/SEC consiste en una bomba para empujar el solvente a través del instrumento, un puerto de inyección para introducir la muestra de prueba en la columna, la columna para contener la fase estacionaria, uno o más detectores para detectar los componentes cuando salen de la columna, y un software para controlar las diferentes partes del instrumento y calcular y mostrar los resultados.

La muestra de polímero se disuelve primero en un disolvente. Este es un paso importante, porque, aunque las moléculas de polímero pueden describirse como largas cadenas de monómeros unidas entre sí, no existen así en solución. Una vez que se han disuelto, las moléculas se enrollan sobre sí mismas para formar una bola de cuerda y se comportan como esferas diminutas. Un polímero, que tiene el tamaño molecular más grande, atraviesa un camino de flujo corto, porque su tamaño dificulta el acceso a la zona profunda del relleno poroso y es eluído tempranamente por el sistema cromatográfico. Por el contrario, los polímeros con un tamaño molecular pequeño pasan por una ruta de flujo más larga, ya que pueden alcanzar áreas más profundas del relleno poroso. Por lo tanto, los polímeros pequeños se mueven y salen de la columna más lentamente.

### **1.1.3.1 Mecanismo de transporte en membranas densas**

Las poliimididas pueden ser formadas como membranas planas densas. La porosidad de la membrana determina el mecanismo de transporte en el proceso de separación. Una membrana es porosa si presenta poros de diámetro superior a  $10 \text{ \AA}$ , y no – porosa o densa en caso de poros menores a dicha medida. La estructura densa se relaciona con los espacios no continuos presentes en la matriz de la cadena del polímero. El mecanismo de transporte para membranas densas es el de solución – difusión [58].

En el modelo de solución – difusión, la permeación está ligada a la estructura molecular del polímero que permite el paso preferencial a determinadas moléculas de gas sobre la base de sus diámetros cinéticos. Este modelo postula que la permeación ocurre a través de los siguientes pasos: adsorción, difusión y desorción. En la Figura 1 se representan estos pasos. Primero sucede la disolución del gas en la superficie de la membrana desde el lado de alta presión; una vez en

la superficie, el gas disuelto se difunde a través de la membrana; finalmente, una vez que las moléculas del gas llegan a la otra superficie de la membrana, se produce la desorción.

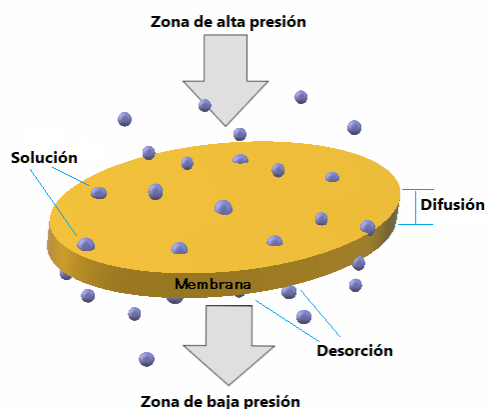


Figura 1. Modelo solución-difusión para membranas densas

El paso intermedio, es decir la difusión, es por lo general la etapa controlante de la velocidad de permeación, debido a la dinámica segmentaria de las cadenas poliméricas que conducen a la apertura y cierre de las brechas transitorias (volumen libre). Las moléculas del gas realizan movimientos brownianos a través de estos elementos de volumen libre. Así, los parámetros fundamentales en este mecanismo que describen la capacidad de una membrana para transportar un gas son:

- El coeficiente de difusión ( $D$ ), describe la facilidad de un gas para migrar a través de la membrana. Este parámetro es función de la densidad de empaquetamiento y movilidad de los segmentos poliméricos. También se ve influenciado por el tamaño y la forma de las moléculas del gas penetrante. El tamaño del penetrante tiene efecto significativo en el coeficiente de difusión, el cual disminuye conforme el tamaño de las moléculas del gas se incrementa.
- El coeficiente de solubilidad ( $S$ ), describe la cantidad máxima de gas que puede ser retenido por la membrana a una temperatura y presión dada. Depende en mayor grado de la condensabilidad del gas penetrante y en menor grado de las interacciones entre el gas y el polímero.

Los estudios sobre difusión y solubilidad de gases en membranas poliméricas densas son los más indicados para relacionar el transporte de gases con la estructura de las membranas [59].

Sin embargo, la calificación más importante que puede realizarse a una membrana es la determinación de su permeabilidad a un penetrante de interés y su selectividad. La permeabilidad es una medida de la productividad intrínseca y la selectividad de la membrana es una medida de la eficiencia de separación.

La permeabilidad ( $P$ ) representa la cantidad de moléculas de gas que atraviesan a una unidad de área de la membrana y de tiempo motivado por una diferencia de presiones.

Los experimentos de permeación de gas se realizan típicamente en un sistema de membrana de volumen constante (VC) que consta de dos compartimentos uno de alta presión y otro con baja presión de volumen fijo y conocido, separados por un módulo de membrana. La membrana es plana y simétrica (con área  $A$  y un espesor  $l$ ) a la que se supone inicialmente libre está de gas:  $c(x,0) = 0 \quad 0 \leq x \leq l$

El sistema experimental de permeado se considera un sistema intermitente, con temperatura constante a lo largo de toda la prueba. En el instante de tiempo  $t = 0$ , se permite al gas confinado en la cámara de alta presión entrar en contacto con una de las superficies de la membrana, alcanzándose en ella una concentración de equilibrio correspondiente a una presión  $p_a$ . El proceso de transporte a través de la membrana conduce a un incremento de presión ( $p_b$ ) en la cámara opuesta. La variación de esta presión se mide en función del tiempo. Para este sistema, aplica el balance general de masa:

$$\text{Entrada} - \text{Consumo} + \text{Generación} - \text{Salidas} = \text{Acumulación}.$$

Debido que en el sistema no hay reacción química, los términos de consumo y generación son nulos. Además, como el sistema está cerrado no existen salidas de gas, ese término también se anula. Por lo tanto, la entrada de gas en el lado de alta presión de la membrana es igual a la acumulación en la zona de baja presión de la membrana o zona de permeado Ecuación 12.

$$\text{Entrada} = \text{Acumulación} \quad \text{Ecuación 12}$$

La entrada se puede precisar como un flujo difusivo ( $J$ ), descrito como la cantidad de sustancia que fluye a través de una unidad de área durante una unidad de tiempo y la acumulación como el cambio en el número de moles con respecto al tiempo por unidad de área de membrana Ecuación 13.

$$\text{Acumulación} = \frac{dn}{dt} \cdot \frac{1}{A_m} \quad \text{Ecuación 13}$$

En el estado estacionario es posible aplicar la primera ley de Fick para describir el flujo difusivo ( $J$ ). Esta postula que el gas se moverá desde una región de alta concentración a una de baja concentración atravesando un gradiente de concentración en una sola dirección ( $x$ ), perpendicular a la superficie de la membrana. Esta ley toma la forma de la Ecuación 14.

$$J = -D \frac{\Delta C}{l} \quad \text{Ecuación 14}$$

Donde, ( $D$ ) es el coeficiente de difusión, que describe la facilidad de un gas para migrar a través de la membrana y es específico para un fluido y un material. Asumiendo que este coeficiente no depende la concentración, se mantiene constante durante el proceso de permeación.  $\Delta C/l$  es el gradiente de concentración o fuerza impulsora y el signo negativo (-) indica que el transporte de masa se produce hacia la zona de baja concentración.

El gradiente  $\Delta C$  puede expresarse como la diferencia entre las concentraciones en ambos lados de la membrana,  $C_b$  y  $C_a$ , que son la concentración de moléculas del gas en la cámara de baja presión y la concentración en la cámara alta presión respectivamente, por lo que la Ecuación 14 puede describirse como se indica en la Ecuación 15

$$J = -D \frac{C_b - C_a}{l} \quad \text{Ecuación 15}$$

Además, se considera que el proceso de solubilidad de las moléculas de gas está regido por la ley de Henry (Ecuación 16), donde ( $S$ ) es el coeficiente de solubilidad y ( $p$ ) la presión ejercida por el gas en la superficie de la membrana.

$$C_i = S_i p_i \quad \text{Ecuación 16}$$

La combinación de las dos últimas ecuaciones puede expresarse con la Ecuación 17.

$$J = -D \frac{S_b p_b - S_a p_a}{l} \quad \text{Ecuación 17}$$

$S$  describe la cantidad máxima de moléculas de gas que pueden ser retenidas por la membrana a ciertas condiciones. Debido a que un material alcanza una solubilidad de equilibrio

uniforme en todo el espécimen y que es independiente de la concentración, entonces  $S$  es constante y el flujo difusivo queda expresado por la Ecuación 18

$$J = DS \frac{p_a - p_b}{l} \quad \text{Ecuación 18}$$

Acorde al modelo de solución-difusión, la permeabilidad ( $P$ ) al estado estacionario, es el producto de dos coeficientes (Ecuación 19).

$$P = DS \quad \text{Ecuación 19}$$

Esta expresión refleja que el coeficiente de permeabilidad depende, por un lado, de la resistencia que ofrece el medio al movimiento del penetrante (gobernado por el coeficiente de difusión), y por otro, de la capacidad del polímero para absorber dicho penetrante (regido por el coeficiente de solubilidad).

Al sustituir la Ecuación 19 en la Ecuación 18 se obtiene la Ecuación 20.

$$J = P \frac{p_a - p_b}{l} \quad \text{Ecuación 20}$$

Sustituyendo el flujo difusivo y la definición de acumulación en el balance de masa para la membrana se llega a la Ecuación 21

$$P \frac{p_a - p_b}{l} = \frac{dn}{dt} \cdot \frac{1}{A_m} \quad \text{Ecuación 21}$$

Al representar el número de moles con la ecuación de los gases ideales se obtiene Ecuación 22. Para la cual  $V$  es el volumen de la cámara de permeado,  $R$  la constante de los gases ideales y  $T$  la temperatura a la que se lleva a cabo la permeación.

$$P \frac{p_a - p_b}{l} = \frac{V}{RT} \cdot \frac{dp}{dt} \cdot \frac{1}{A_m} \quad \text{Ecuación 22}$$

Finalmente, se incluyen los coeficientes que referencian los resultados a condiciones estándar de presión y temperatura (76 cm Hg y 273.15 K) y se establece la Ecuación 23 que permite el cálculo de la permeabilidad en la membrana.

$$P = \frac{273}{76} \cdot \frac{V l}{T p_a A_m} \cdot \frac{dp}{dt} \quad \text{Ecuación 23}$$

Donde  $V$  es el volumen de la cámara de baja en  $\text{cm}^3$ ,  $l$  es el espesor de la membrana en  $\text{cm}$ ,  $A_m$  es el área efectiva de la membrana en  $\text{cm}^2$ ,  $T$  es la temperatura de trabajo en  $\text{K}$ ,  $p_a$  es la presión en la cámara alta en  $\text{bar}$  y  $dp/dt$  es el incremento de la presión con el tiempo bajo condiciones de estado estacionario en  $\text{bar/s}$ . La permeabilidad en el Sistema Internacional de Unidades (SI) se expresa en  $\text{mol}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{Pa}^{-1}$ . Sin embargo, la unidad mayormente utilizada y aceptada es el Barrer, cuya definición es:

$$1 \text{ Barrer} = \frac{10^{-10} \text{cm}_{\text{gas}}^3(\text{STP})(\text{cm}_{\text{espesor}})}{(\text{cm}_{\text{área de la membrana}}^2)(\text{cmHg}_{\text{presión}})(\text{s})}$$

Para realizar el cálculo de la permeabilidad se puede hacer uso del método del tiempo de retardo, para el cual se grafican los datos de cambio de presión en la cámara de permeado en función del tiempo. El punto de corte de la extrapolación del tramo recto de la gráfica con el eje de abscisas se identifica el tiempo de retardo (o *time lag*)  $\theta$ , que es el tiempo necesario para alcanzar el estado estacionario, transcurrido el cual el flujo del gas a través de la membrana es constante. A partir de este tiempo puede determinarse  $D$  con la Ecuación 24 en unidades de  $\text{cm}^2/\text{s}$ .

$$D = l^2/6\theta \quad \text{Ecuación 24}$$

El coeficiente de solubilidad se determinó indirectamente mediante la relación dada en la Ecuación 25, en unidades de  $\text{cm}^3$  (gas, STP) /  $\text{cm}^3$  (polímero)  $\text{cmHg}$ .

$$S = P/D \quad \text{Ecuación 25}$$

Otro parámetro importante que define la funcionalidad de una membrana es la selectividad para un par de gases A y B. La selectividad ideal es un parámetro intrínseco del material que define la capacidad de una membrana para separar dos moléculas de una mezcla y se calcula a partir del cociente de sus permeabilidades,  $P_A$  y  $P_B$  respectivas, definido por la Ecuación 26

$$\alpha = P_A/P_B \quad \text{Ecuación 26}$$

#### 1.1.4. Equipo para experimentos de permeación

Los experimentos de permeación se realizan en un sistema de permeación de membrana de volumen constante (VC). Este sistema es ampliamente utilizado en la investigación de la permeabilidad de membranas ya que permite la medición de la tasa de difusión de un gas a través de la membrana en condiciones controladas y reproducibles. La velocidad de difusión se puede calcular utilizando la ley de Fick de la difusión.

Este sistema consta de dos cámaras separadas por una membrana semipermeable que permite el paso selectivo de ciertas moléculas a través de ella. La cámara de alta presión tiene el gas a permear, cuya presión y volumen deben mantenerse constantes. La otra cámara inicialmente está vacía, el gas permeado se almacena en este reservorio de volumen conocido, donde un transductor de presión monitorea el incremento de la presión del gas en esta zona.

En la Figura 2 se presenta el diagrama para este sistema, el cual se pueden observar las cámaras, la membrana, los dos transductores utilizados para monitorear la presión de las cámaras, una bomba de vacío y un sistema de control de la temperatura

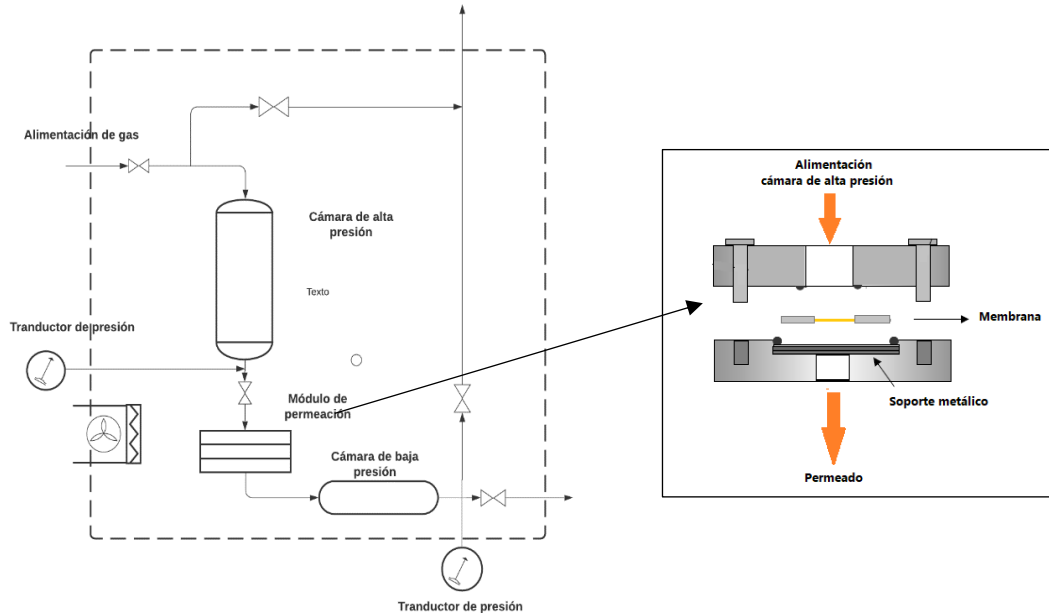


Figura 2. Diagrama del sistema de permeación de membrana de volumen constante (VC).

### **1.1.5. Límite superior para la relación permeabilidad-selectividad**

Los parámetros fundamentales que caracterizan el rendimiento de separación de una membrana son la permeabilidad y la selectividad. Altos valores de permeabilidad permiten disminuir el área de membrana y con esto los costos de producción. En cambio, altos valores de selectividad conducen a alta pureza en el producto. Ha sido ampliamente reportada la relación inversa entre la permeabilidad y la selectividad. Lloyd M. Robeson [60] [61] sugirió que esta relación posee un límite superior al analizar un gran número de datos experimentales de la literatura y lo representó mediante el gráfico del logarítmico de  $\alpha(i,j) = P_i / P_j$  en función del logaritmo de  $P_i$  que es la permeabilidad del gas más permeable.

### **1.1.6. Reacciones de polimerización y su estudio**

La química de la polimerización comienza con la formación y el crecimiento lineal de las cadenas poliméricas. A medida que avanza la reacción, el peso molecular aumenta rápidamente. En general, la naturaleza de las reacciones poliméricas es muy compleja, debido a la multiplicidad de procesos reactivos que ocurren simultáneamente. La comprensión de la cinética de polimerización contribuye al conocimiento del desarrollo del proceso, a la mejora en la calidad de los productos finales, control de la reacción y la optimización de la polimerización. Sin embargo, la disponibilidad de métodos para monitorear la polimerización juega un papel crucial para la determinación de parámetros confiables y en general, del estudio cinético.

Las cinéticas de reacción química, al igual que las de cristalización, degradación, cambio de fase y transformación en general, se enfocan en estudiar las velocidades a las que ocurren estos procesos. Una de las razones principales para medir la velocidad de una reacción química o transformación es poder parametrizarla como una función de variables de estado, como la temperatura, presión y concentración. De esta manera, se puede predecir la velocidad de reacción para cualquier conjunto de condiciones, incluso si no ha sido medida bajo esas mismas condiciones. La exactitud de la predicción depende de la función utilizada para la parametrización y de la cercanía de las condiciones de interés a las usadas para determinar los parámetros. Otra razón importante para estudiar las cinéticas es obtener información sobre el

mecanismo de reacción o transformación que tiene lugar. Sin embargo, es importante tener en cuenta que ningún mecanismo de reacción puede ser probado exclusivamente a partir de datos cinéticos.

Para llevar a cabo estudios de cinéticas de reacción, se requiere que las reacciones estén activadas por algún estímulo externo. La activación térmica es el método más común, pero también se han aplicado otros medios, como la química, la acción de la luz, la aplicación de presión, campos magnéticos y potenciales electromecánicos.

Los cambios de temperatura en un material pueden provocar modificaciones en su estado de agregación. Estos cambios pueden ser físicos o químicos. Mientras que los cambios físicos ocurren sin la ruptura de enlaces intramoleculares y conducen a transiciones entre las principales fases de la materia (sólido, líquido y gas), los cambios químicos se originan al romper enlaces intramoleculares lo que conduce a modificaciones estructurales [62]. Por lo tanto, las condiciones térmicas permiten realizar estudios cinéticos en sistemas heterogéneos o en estado sólido (isotérmico o no isotérmicos), con el objetivo de conocer la contribución a de los fenómenos físicos (inter- o intra partícula) sobre los fenómenos químicos (intramoleculares) en función de las condiciones experimentales.

#### **1.1.5.1 Análisis cinético**

Un estudio cinético se puede realizar para determinar el grado de conversión para condiciones de temperatura dadas cuando el mecanismo de reacción es desconocido, muy complejo o no es importante. Los experimentos para lograr este tipo de estudio se realizan con un equipo que permita controlar la temperatura y seguir una propiedad física. En este caso el análisis se realiza a través de la extrapolación de métodos cinéticos sin la descripción detallada del mecanismo acción (proceso químico), y el alcance se reduce a establecer o estudiar la dependencia del grado de conversión con la temperatura en el tiempo (enfoque fenomenológico). Otro objetivo para realizar un estudio cinético se centra en poder describir de manera lógica el mecanismo químico de una reacción, a través de la secuencia de reacciones elementales que ocurren y la formación de intermediarios que se producen durante la transformación de los reactantes a productos, y que permiten explicar o describir las características del proceso en términos cualitativos y cuantitativos.

Para realizar un estudio cinético debe contarse con mediciones analíticas experimentales que representen una señal (propiedad física) medida en función del tiempo y la temperatura, y debe reflejar los cambios en la señal (propiedad física) causados por los procesos físicos y químicos en la muestra. Las señales más comunes para este propósito son la variación de masa a través del Análisis Termogravimétrico (TGA), la detección del flujo de calor desde y hacia la muestra por medio de la Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC), así como el Análisis Térmico Diferencial (DTA), que mide la diferencia de temperaturas entre muestra y referencia. Otros tipos de señales también utilizadas para estudios cinéticos son; el Análisis Termo mecánico (DMA), la Reducción a Temperatura Programada (TPR), la Termo desorción Programada (TPD), entre muchas otras. Sin embargo, estas técnicas por sí solas, no aportan información alguna sobre la naturaleza de la reacción o proceso químico. Por esta razón, las técnicas termo analíticas son muchas veces combinadas con métodos de detección química, como son, la Espectroscopia Infrarroja (FTIR), Espectrometría de Masas (MS) y la Cromatografía de Gases (GC), entre otras, cuando se quiere identificar de forma específica los productos gaseosos generados [63]. Del mismo modo, para seguir los cambios experimentados en el sólido residual suelen utilizarse otras técnicas de detección estructural o morfológicas, tales como; la Difracción de Rayos X (DRX), la Resonancia Paramagnética Electrónica (EPR), la Espectroscopía Raman, la Microscopía Electrónica (SEM y TEM), etc.

### **Condiciones isotérmicas y no isotérmicas**

Estas cinéticas de reacciones estimuladas térmicamente son estudiadas normalmente bajo dos tipos de condiciones, las isotérmicas o las no isotérmicas (con calentamiento usualmente lineal). El mayor problema de los experimentos isotermos es que la muestra requiere un cierto tiempo para alcanzar la medida experimental, y durante este periodo de calentamiento, la muestra experimenta parte de la transformación que es probable que afecte al resultado total del análisis cinético. La situación es especialmente grave por el hecho de que, bajo condiciones isotermas, un proceso típico de estado sólido tiene un máximo de velocidad de reacción al principio de la transformación. El calentamiento no isoterma, como puede ser el de un programa lineal de temperaturas, resuelve estos problemas y esto ha hecho que los estudios de cinéticas que se realizan hoy en día tiendan a ser de este tipo.

## Modelos de ajuste cinético

Usualmente dos enfoques formales son utilizados para el procesamiento y análisis cinético de los datos obtenidos:

- i. Análisis sin modelos o métodos de cinética libre.
- ii. Análisis basado en modelos o método de ajuste de modelos.

Ambos enfoques necesitan varias mediciones termo analíticas a diferentes condiciones de temperatura bajo un programa de calentamiento en el tiempo. Por lo general, esto se logra al realizar un conjunto de experimentos a diferentes tasas de calentamiento o un conjunto de mediciones isotérmicas a diferentes temperaturas.

Para estos procesos la tasa o velocidad de la reacción se define como la rapidez de cambio del grado de conversión ( $\alpha$ ) para el tiempo ( $t$ ). Por lo tanto, la velocidad de reacción puede expresarse con la Ecuación 27.

$$\text{velocidad de reacción} = d\alpha/dt \quad \text{Ecuación 27}$$

$$\alpha = \frac{w_0 - w_i}{w_0 - w_f} \quad \text{Ecuación 28}$$

Donde  $w$  se asocia a una propiedad medida al inicio  $w_0$ , medida a un instante  $w_i$ , y al final  $w_f$ , del proceso. De este modo, todo parámetro fisicoquímico, que varíe de forma lineal con el avance de la reacción bajo un programa de temperatura en el tiempo, puede ser utilizado para calcular  $\alpha$ . En otras palabras,  $\alpha$  representa un parámetro global determinado experimentalmente en función del cambio de una propiedad física que acompaña o describe el proceso en cuestión.

Si usamos la variable  $\alpha$ , definida en la Ecuación 28 para denotar el grado de conversión, entonces la ecuación cinética básica para expresar la tasa de reacción en un proceso térmicamente activado puede ser escrita como la Ecuación 29.

$$\text{tasa} = d\alpha/dt = k(T)f(\alpha) \quad \text{Ecuación 29}$$

siendo  $k(T)$  la dependencia de la constante de velocidad con la temperatura, dada por la expresión de Arrhenius y se llega a la ecuación Ecuación 30 [63].

$$\frac{da}{dt} = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) f(\alpha) \quad \text{Ecuación 30}$$

Donde,  $t$  representa el tiempo (min o s),  $T$  es la temperatura absoluta (K),  $A$  el factor preexponencial ( $\text{min}^{-1}$  o  $\text{s}^{-1}$ ),  $E$  la energía de activación ( $\text{kJ mol}^{-1}$ ),  $R$  la constante molar de los gases ( $8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ) y,  $f(\alpha)$  representa la función del llamado modelo de reacción, el cual describe la dependencia de la tasa de reacción con el grado de avance de la reacción. En sólidos, donde el movimiento molecular es altamente restringido y las reacciones dependen de la estructura local y la actividad, el concepto de concentración es mucho menos empleado y carece de un significado físico claro y, en lugar de “mecanismo de reacción”, en este caso se habla del “modelo de reacción” que mejor se ajuste o describa. Existen varias funciones basadas en modelos matemáticos simples (integrales o diferenciales) que pueden ser usadas comúnmente en muchos estudios, las cuales se pueden consultar en la bibliografía [62].

Muchos de estos métodos comparan concentraciones de especies que reaccionan, predichas por las posibles leyes de velocidad, con los datos experimentales. Para obtener las concentraciones en función del tiempo predicho por la ley de velocidad, ésta debe integrarse a la ley de velocidad. Para ello se puede empezar con ley de velocidad supuesta  $r(1/a) \frac{d[A]}{dt} f([A], [b], \dots)$ , donde  $f$  es una función conocida, y se obtiene la integral para determinar  $[A]$  como función del tiempo. En este tipo de análisis se supone, a menos que se indique otra cosa, que: a) La reacción se realiza a temperatura constante. Con  $T$  constante, la constante de velocidad  $k$  es constante también. b) El volumen es constante. Con  $V$  constante, la velocidad de reacción  $r$  está dada por c) La reacción es “irreversible”, lo que significa que no ocurre una cantidad significativa de reacción inversa.

El método integral para la determinación del orden de reacción es una técnica utilizada en química para determinar la relación entre la concentración de los reactivos y la velocidad de una reacción química. Consiste en medir la velocidad de la reacción a diferentes concentraciones de los reactivos y graficar los datos en un gráfico llamado "gráfico integral". En este gráfico se representa la concentración de los reactivos como una función del tiempo, y se utiliza una

transformación matemática para obtener una línea recta. El orden de la reacción se determina a partir de la pendiente de la línea recta obtenida en el gráfico integral. Si la pendiente es una constante, la reacción es de primer orden en esa especie química. Si la pendiente es proporcional a la concentración, la reacción es de segundo orden en esa especie química. Y si la pendiente es proporcional al cuadrado de la concentración, la reacción es de tercer orden en esa especie química. Suponiendo que la reacción  $A \rightarrow \text{productos}$ , entonces las ecuaciones para tres diferentes órdenes de reacción serían las presentadas en la Tabla 1. También es posible utilizar un orden n o modelado cinético no paramétrico para describir la cinética de reacciones químicas. En estos enfoques, no se asume ninguna forma particular para la ecuación de velocidad de reacción, sino que se construyen ecuaciones empíricas a partir de los datos experimentales de la evolución de la concentración de los reactivos y productos a lo largo del tiempo. Una ecuación utilizada es  $\alpha^{1-n} - 1 = \Phi(n - 1)$  que deriva de la ecuación integrada Ecuación 34. En esta ecuación se utiliza la relación de reactivo no convertido ( $\alpha$ ) de una reacción con el orden de la reacción (n). En este contexto, la función ( $\Phi$ ) se utiliza para representar la complejidad del proceso de reacción, entonces  $\alpha = \frac{[A]}{[A]_0}$  y  $\Phi = k[A]_0^{n-1}$ . La cual puede resolverse por el método gráfico de Powell. El método se basa en la realización de gráficos en los que se representan los datos experimentales de concentración en función del tiempo, y se analizan las tendencias observadas en estas gráficas [64]. En concreto, se buscan regiones donde la concentración de un reactivo cambia de forma ajustada en función del tiempo, lo que indica que la reacción está ocurriendo a un orden específico. Esta tendencia se compara con una serie de curvas maestras en gráfico de Powell, donde cada una de ellas representa un orden de la reacción.

Tabla 1 Ecuaciones para el método integral

	<b>Ley de velocidad</b>	<b>Ecuación integrada</b>	
<b>1 er orden</b>	$r = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = k[A]^2$	$\ln \frac{[A]}{[A]_0} = -kt$	Ecuación 31
<b>2º orden</b>	$r = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = k[A]^2$	$\frac{1}{[A]} = kt + \frac{1}{[A]_0}$	Ecuación 32

---

<b>3 er orden</b>	$r = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = k[A]^3$	$\frac{1}{[A]^2} - \frac{1}{[A]_0^2} = -2kt$	Ecuación 33
-------------------	---	--	-------------

---

<b>Orden n</b>	$r = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = k[A]^n$	$\left(\frac{[A]}{[A]_0}\right)^{1-n} = 1 + [A]_0^{n-1}(n-1)kt$	Ecuación 34
----------------	---	---	-------------

---

Para las cuales [A] es la concentración de reactivo A en el tiempo t; para Ecuación 34 n≠1

## 1.2. ANTECEDENTES

### 1.2.1 Polímeros vítreos y su desarrollo en separación de gases

En el marco de la purificación de gases, uno de los retos actuales de la industria química es la purificación del gas natural. Éste requiere ser tratado para eliminar los compuestos ácidos que ocasionan la corrosión de tuberías y reducen su valor calórico. En países como Estados Unidos cuentan con especificaciones para los componentes ácidos del gas natural, las cuales requieren que contenga menos del 2% de CO<sub>2</sub>, hasta 4 ppm de H<sub>2</sub>S y menos de 7 lb/MMscf de agua [65]. Para la eliminación de los componentes ácidos se utilizan convencionalmente procesos de absorción con aminas y algunos sistemas de separación a base de membranas de acetato de celulosa. Sin embargo, estas membranas presentan un bajo factor de separación del par CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>.

Se han estudiado una gran variedad de materiales para su implementación en la separación de gases. En el caso de las membranas poliméricas, la naturaleza de este material es el que determina los valores de permeabilidad y selectividad del gas, así también las características estructurales de la membrana como el espesor, densidad, no porosidad, fracción de volumen libre, etc [66].

Para que una membrana sea candidata a la separación de dióxido de carbono debe cumplir ciertas propiedades, tales como:

- i. alto flujo de CO<sub>2</sub> (alta permeabilidad),
- ii. altas selectividades de CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> y CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>,
- iii. estabilidad térmica y química,
- iv. resistente a los fenómenos de envejecimiento y plastificación,
- v. poder fabricarse de forma económica en módulos de membrana.

La permeabilidad y la selectividad a un gas son propiedades de la estructura del polímero usado en la formación de una membrana [3]. Estos parámetros proporcionan medidas de la productividad intrínseca y de la capacidad de separación de una membrana para un par de gases seleccionados.

De forma general se ha reportado que los polímeros vítreos tienen gran capacidad de selectividad, ofrecen excelentes propiedades de separación del par  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  [2], y además cumplen con muchos de los requerimientos mencionados. Sin embargo, el rendimiento de una membrana se presenta como una compensación entre permeabilidad y selectividad. Es decir, una membrana altamente permeable tiende a presentar baja selectividad. Robeson ha reportado, mediante un gráfico, que la compensación de permeabilidad-selectividad que posee cada par de gases tiene un límite superior [60]. Lo más interesante del gráfico es la representación de la relación entre la permeabilidad y la selectividad para un par de gases. El análisis del límite superior está basado en membranas homogéneas utilizando datos de estudios de permeabilidad y selectividad determinados en los mismos tipos de membranas usando los mismos métodos de medición. Actualmente, la mayoría de los estudios de separación con membranas poliméricas suelen utilizar la correlación de permselectividad para ubicar cualitativamente los datos de permeabilidad.

Mientras que la compensación de la permeabilidad/selectividad es un desafío ampliamente reconocido en las membranas utilizadas en la separación de gases, existe otro relacionado con el declive en el rendimiento de la membrana ocasionado por plastificación.

La plastificación es el fenómeno por el cual una estructura polimérica se hincha por la acción de un penetrante altamente soluble, como el  $\text{CO}_2$ . Se ha sugerido que el hinchamiento es debido a la sorción del gas en la estructura. Debido a que los espacios en la estructura son más pequeños que el diámetro de la molécula, la matriz polimérica debe expandirse para acomodar el gas, con una consecuente expansión permanente de esta matriz. El hinchamiento facilita el movimiento de las cadenas, aumentando la permeabilidad y disminuyendo la selectividad.

También el aumento de la presión en la zona de alta presión de la membrana es un factor que determina la aparición de plastificación. Una descripción general para el comportamiento de la permeabilidad en polímeros vítreos ha sido reportada para cuatro casos diferentes [67]:

- i. valor de permeabilidad constante, comúnmente asociado a la permeación de gases poco solubles en la matriz polimérica;
- ii. una dependencia decreciente, que es un comportamiento frecuente para muchos gases;

- iii. una dependencia creciente, asociada a la permeación de penetrantes altamente solubles que inducen un hinchamiento significativo de la matriz polimérica;
- iv. una dependencia que inicialmente disminuye y luego aumenta después de alcanzar un mínimo.

En los dos últimos casos se atribuye efecto de plastificación.

Varios métodos se han estudiado para el reforzamiento de la estructura de la membrana como la mezcla de polímeros, el tratamiento térmico y la reticulación. Sin embargo, el método más importante para mejorar las propiedades de la PI desde la etapa de síntesis es la elección de la estructura química del diamino y el dianhídrido, que son los dos componentes básicos. Estos pueden determinar la densidad de empaquetamiento y la movilidad local de las cadenas de polímero. De esta manera, se modifica la facilidad de procesamiento, la resistencia química y térmica, o las propiedades de transporte de la membrana.

Dependiendo de los monómeros utilizados, los segmentos poliméricos desarrollan diferentes interacciones entre ellos, como la aparición de complejos de transferencia de carga (CTC), disminuyendo la solubilidad de la PI en solventes orgánicos. Los CTC se forman por interacciones electrostáticas entre los átomos de nitrógeno en el anillo de imida (electrón donador) y los grupos -OH (electrón aceptor) [68]. Para aumentar la solubilidad de las imidas, se incorporan monómeros con grupos éster o amida, grupos flexibles como glicol, metilos o sulfoxi, grupos voluminosos o colgantes [69]. Específicamente, las PI con grupos sulfonilo o grupos fosforilados tienen una alta afinidad por los disolventes aromáticos. Por otra parte, al incorporar grupos voluminosos y/o colgantes, la polarización electrónica y las interacciones intersegmentales se reducen, por lo tanto, la densidad de empaquetamiento de la cadena y la formación de CTC disminuyen [70]. Esta mayor distancia entre segmentos aumenta la permeabilidad [71].

Se ha reportado que la incorporación de grupos flúor en las PI como hexafluoroisopropilideno, perfluoroalquilo y trifluorometilo mejoran la permeabilidad. Los grupos voluminosos inhiben la libertad de movimiento intra segmental aumentando la rigidez de las cadenas [72]. Todo esto converge en la disminución de la densidad de empaquetamiento entre cadenas poliméricas, aumentando el volumen libre y la permeabilidad de las membranas.

Las PI fluoradas son altamente procesables, forman películas flexibles y muestran una alta resistencia térmica y una temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) de moderada a alta.

Para este enfoque, un monómero ampliamente utilizado es el 4,4'-hexafluoropropilideno bis(p-fenilenoxi) dianilina (6FDA). Este componente anhídrido da a la membrana una alta permeabilidad en comparación con otros polímeros vítreos [73], debido a sus grupos voluminosos hexafluoroisopropilideno  $C(CF_3)_2$ , que mejoran el aumento del volumen libre dentro de la membrana y la solubilidad del polímero [74]. Adicionalmente, crean un ambiente electrónico que favorece la selectividad a gases de bajo peso molecular. Los grupos  $C(CF_3)_2$  también podrían agregarse al monómero diamino usando 4,4'- (hexafluoroisopropilideno) dianilina (6FpDA) [24], 4,4'-hexafluoropropilideno bis(p-fenilenoxi) dianilina (6FPA) [75], entre otros.

La utilización del 6FDA como base de las estructuras poliméricas para separación de gases es ampliamente reportada [72] [33] [76]. Se ha reportado la síntesis de poliimida basadas en 6FDA con estructuras diseñadas para ajustar sus propiedades de rendimiento de separación para alimentaciones ternarias de gases ácidos mixtos [77]. Debido al control del empaquetamiento de la cadena de polímero ofrece una mejor eficiencia de eliminación combinada de  $H_2S$  y  $CO_2$  en comparación con los polímeros convencionales.

Recientemente se utilizaron cuatro monómeros de diamina diferentes se introdujeron por separado en 6FDA-Durene en la preparación de copoliimidas para examinar cómo la incorporación de la geometría del monómero afecta las propiedades de transporte de gas de membranas en separación de gases [78]. La introducción del segundo monómero aumentó la selectividad del gas, pero disminuyó la permeabilidad. La solubilidad y la selectividad de solubilidad de la membrana se mantuvieron estables, mientras que la difusión de gas cambió significativamente, aumentando la selectividad de difusión en un 170%. La membrana FDDA con estructura de éter corona mostró la selectividad de gas más alta, lo que se atribuyó al tamaño de poro más pequeño y al efecto de tamizado de tamaño más fuerte. Estos hallazgos demuestran que las propiedades de separación de gases de las membranas de poliimida se pueden ajustar mediante la selección del monómero adecuado, lo que puede llevar a una aplicación industrial eficaz en la separación de gases.

Otro enfoque, es la incorporación de monómeros con grupos polares carboxílicos o hidroxilos la estructura polimérica [33]. Los grupos polares aumentan la formación de enlaces de hidrógeno que resultan en una densificación del empaquetamiento, con disminución de la permeabilidad y un aumento de la selectividad.

Liu y colaboradores [79], sintetizaron membranas de poliimida a base de 6FDA aplicando ingeniería estructural para ajustar las propiedades de plastificación y rendimiento de separación para los pares  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  y  $\text{H}_2\text{S}/\text{CH}_4$ . se prepararon membranas 6FDA-DAM: DABA con diferente relación DAM: DABA para optimizar su rendimiento de separación para la purificación de gas natural ácido. Las mediciones de permeación a gases puros demuestran que el ajuste de la relación DAM: DABA en la estructura del polímero muestra diferentes efectos sobre el rendimiento de separación. Específicamente, el aumento de la relación DAM: DABA conduce a una compensación en el rendimiento de separación de  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$ ; mientras que el aumento de la relación DAM: DABA proporciona una mayor permeabilidad al  $\text{H}_2\text{S}$  con una pequeña disminución de la selectividad  $\text{H}_2\text{S}/\text{CH}_4$ . Además, la plastificación inducida por  $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{S}$  de las membranas 6FDA-DAM: DABA se puede adaptar mediante el ajuste de la relación DAM: DABA, donde los niveles elevados de la fracción DAM permiten una mayor tendencia a la plastificación para las membranas de poliimida 6FDADAM: DABA. Los conocimientos fundamentales sobre las relaciones estructura-propiedad de las membranas de poliimida basadas en 6FDA observados en este estudio ofrecen una guía para las membranas de próxima generación para la separación de gas natural ácido.

Por otra parte, se ha propuesto la reticulación de las cadenas poliméricas como estrategia de reforzamiento estructural para abatir los problemas de plastificación de las membranas. Así, la reticulación química permite la formación de redes tridimensionales entrecruzadas que modifican las características fisicoquímicas del material y mejorado su operación a largo plazo [80]. El grado de reticulación y distribución de la red resultante puede afectar profundamente las propiedades físicas de las membranas. La modificación de las membranas por reticulación incluye diferentes metodologías, entre ellas la de inmersión en agentes reticulantes y la térmica.

Muchos trabajos de investigación se centran en la reticulación química, en la que el polímero reacciona con el agente reticulante para formar una nueva estructura [11,12]. Los

agentes reticulantes son moléculas que contienen dos o más sitios activos que pueden unir cadenas poliméricas, formando puntos de entrecruzamiento. La reticulación térmica es una variante de la reacción y se lleva a cabo a condición de contar con grupos susceptibles de activarse con la temperatura. Este método es poco reportado en la literatura debido a que pocas formulaciones pueden reticularse por este método. A principios de los años 2000, se reportó la reticulación de grupos ácido carboxílico (-COOH) por una reacción de transesterificación en estado sólido utilizando dioles como agentes reticulantes [81], formando enlaces éster. Sin embargo, estos enlaces pueden hidrolizarse debido a corrientes agresivas de alimentación de gas ácido, que revertirían los efectos de la reticulación y reducirían en gran medida la eficiencia de la membrana.

La reticulación térmica de los grupos -COOH ocurre por descarboxilación [25]. Este método es muy atractivo debido a que no emplea un reticulante externo y el enlace entre las cadenas poliméricas es muy estable en comparación con enlaces éster o amida. La reacción ocurre en diferentes lugares a lo largo de la columna vertebral cuando un grupo -COOH se une a otro, para formar enlaces bifenilo con la correspondiente eliminación de CO<sub>2</sub>.

La reacción de descarboxilación ocurre a temperaturas elevadas (~15 °C por encima de la temperatura de transición vítrea) para poliimidas 6FDA-DAM:ADAB con T<sub>g</sub> de 385 °C [25]. A pesar de las ventajas de este tipo de reticulación, la temperatura utilizada durante el proceso de reticulación puede provocar el colapso de la subestructura a tiempos cortos de operación. Asimismo, la reacción puede realizarse a temperaturas por debajo de la T<sub>g</sub> [45]. Para este enfoque tanto la temperatura como tiempo de reacción influyen claramente en el grado de reticulación de las poliimidas. Bajo esta modificación, la poliimida conformada como membrana puede mantener las condiciones de funcionamiento en la permeación de CO<sub>2</sub> por largos periodos de operación que no son posibles sin reticulación.

En muchos de los trabajos de investigación sobre reticulación por descarboxilación se utilizó el ácido 3,5-diaminobenzoico (ADAB) como monómero para incorporar el grupo carboxílico a la estructura de la poliimida. Por lo tanto, después de la reacción de descarboxilación, las cadenas adyacentes del polímero son directamente conectadas por un enlace simple C-C. Debido a la pequeña longitud del enlace C-C (1.55 Å) disminuye

fuertemente el volumen libre y consecuentemente, la permeabilidad a los gases. A partir de esta aseveración Zhang et al. [82] sintetizaron cuatro poliimidas que contienen ácido carboxílico para permitir la reacción de descarboxilación y así conectar dos cadenas de polímeros con un grupo bifenilo que aumentará significativamente la distancia de la cadena (5.57 Å) y por lo tanto el volumen libre. Su mejor poliimida con grupos  $-\text{CF}_3$  en el diamino y reticulada a 425 °C presentó una permeabilidad de 917 Ba, soportó plastificación inducida a  $\text{CO}_2$  hasta 30 atm y los rendimientos de separación pudieron ubicarse muy cerca del límite superior de Robeson (1991).

También se han probado copoliimidas que contienen grupos de ácido carboxílico a partir de 2,2-bis (3,4-dicarboxifenil) hexafluoropropano dianhídrido (6FDA) y dos diaminas, 2,4,6-trimetil-1,3-fenilendiamina y bis (4-amino-3-isopropil-5-metilfenil) metano [83]. Los grupos de ácido carboxílico se introdujeron utilizando ácido 3,5-diaminobenzoico (DABA) como comonomero en diferentes proporciones en ambas series de poliimidas. Los polímeros fueron completamente caracterizados mediante técnicas de análisis espectroscópico y térmico. Las propiedades de permeación de gas del polímero se explicaron principalmente por la formación de anhídrido, que dependía no solo del contenido de  $-\text{COOH}$ , la flexibilidad y la estructura de la cadena del polímero, sino también el tratamiento térmico de la membrana. Las copoliimidas con menor contenido de DABA mostraron las mejores propiedades de permeación, particularmente la copoliimida que contenía 25% de unidades ácidas mostró coeficientes de permeabilidad de  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{CH}_4$  y  $\text{CO}_2$  cerca de 40, 10, 7 y 145 Ba, respectivamente.

Una serie de materiales poliméricos reticulables basados en la poliimida 6FDA-DAM:DABA (3:2) se modificaron para una mayor resistencia a la plastificación para separar el  $\text{CO}_2$  del  $\text{CH}_4$  [32]. Estos materiales fueron caracterizados a través de mediciones de densidad, temperatura de transición vítrea, permeación y sorción de gases puros ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ) y mixtos ( $\text{CO}_2/\text{CH}_4$ ). Se utilizaron películas densas de estos materiales hasta 700 psi para alimentación de  $\text{CO}_2$  puro (gas mixto 50%:50%  $\text{CO}_2:\text{CH}_4$ ). Comparado con el 6FDA-DAM:DABA (3:2), la resistencia a la plastificación inducida por  $\text{CO}_2$  para membranas reticuladas se mejoró en corrientes de alimentación agresivas. Bajo condiciones de alimentación de  $\text{CO}_2$  a 35 °C, la membrana reticulada no presentó variación en la permeabilidad, probando el incremento en la resistencia de la membrana a la plastificación.

La reticulación se ha aplicado a partir de la reacción de descarboxilación en poliimidas con gran cantidad de grupos -COOH [34]. El tratamiento térmico se ha realizado a diferentes temperaturas (100, 180, 250, 350, y 400 °C) provocando la reticulación de la membrana, y de forma general se ha reportado la consecuente densificación de la estructura.

Otros grupos funcionales también pueden ser reticulados térmicamente, entre ellos el etinilo. Estos grupos se reportan en la síntesis de la poliimida a base de 3,5-diamino-4'-etinilbenzanilida y 4,4'-oxidianilina. La reticulación sucede a una temperatura de 360 °C con efectos esperados de incremento de la Tg y mayor densidad de empaquetamiento de la estructura [84].

El rendimiento de la separación de gases en las membranas de poliimida fluorada con estructura de bifenilo y -CF<sub>3</sub> se puede mejorar mediante la introducción de grupos carboxilo en la estructura de la poliimida mediante la copolimerización con un monómero ADAB. La presencia de enlaces de hidrógeno entre los grupos -CF<sub>3</sub> y -COOH se propone como una forma de mejorar la rigidez del segmento de la cadena y optimizar la disposición de la cadena polimérica. Un estudio específico sobre este enfoque reporta resultados que muestran que el ajuste de la relación molar entre el TFMB y el DABA en la copoliimida permite modular finamente la cavidad intercadena de la poliimida fluorada, lo que a su vez optimiza las propiedades de permeación de gas de la membrana [85]. Se descubrió que la membrana 6FDA-TFMB / DABA (6: 4) mostró un mejor rendimiento de separación que las membranas comerciales de acetato de celulosa y Matrimid, con una permeabilidad de CO<sub>2</sub> de 135.6 Barrer y una selectividad ideal de CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> de 31.6. Se concluyó que la optimización de la interacción entre cadenas de la membrana mejoró su resistencia a la plastificación y al envejecimiento físico. Este estudio proporciona una guía para el control y la optimización del rendimiento de las membranas de separación de gas de poliimida fluorada con estructura de bifenilo.

Actualmente, la mayoría de los estudios de separación con membranas poliméricas suelen utilizar la correlación de límite superior de Robeson, de permselectividad, para ubicar cualitativamente la eficiencia de la separación de sus materiales. El análisis del límite superior está basado en membranas homogéneas utilizando datos de estudios de permeabilidad y

selectividad, determinados en los mismos tipos de membranas usando los mismos métodos de medición.

Robeson en 1991 propuso la relación empírica del límite superior para la separación de gases con membranas [60], y la modificó en 2008 con la gran cantidad de datos disponibles en la literatura [61]. Por otra parte, Freeman produjo un análisis teórico con un buen ajuste de los resultados empíricos observados [61]. A pesar de la intensa investigación y de la obtención de un conjunto mucho mayor de datos, la posición de límite superior ha tenido cambios de poca importancia para  $O_2/N_2$ ,  $H_2/N_2$ ,  $H_2/CH_4$ ,  $CO_2/CH_4$  y  $He/N_2$ . Solo se observan cambios significativos para pares de gases que implican He con  $CH_4$ ,  $CO_2$  o  $H_2$ , y en una serie de polímeros perfluorados usados en la permeación de He. También, se identifican cambios principalmente en polímeros que exhiben estructuras rígidas, vítreas e incluso los polímeros de tipo escalera. La línea de límite superior tiene la forma:

$$P = k \cdot \alpha_{i,j}^n \quad \text{Ecuación 35}$$

Donde  $P$  es la permeabilidad del gas más permeable,  $n$  es la pendiente de la línea de límite superior,  $k$  es la constante para un par de gases denominada factor frontal. Un análisis empírico demostró una relación lineal entre  $1/n$  y la diferencia de diámetros cinéticos de un gas específico, de tal manera que el coeficiente de difusión gobierna la posición de la línea límite superior.

Tanto Robeson como Freeman predijeron que el parámetro exponencial ( $n$ ), está relacionado con la diferencia de tamaño cinético entre los dos gases penetrantes, A y B. El otro parámetro,  $k$ , depende de la adsorción relativa de los dos gases y de las propiedades del polímero, como el espaciado entre las cadenas (fracción de volumen libre) y la rigidez de las cadenas poliméricas. Dado un par de gases, las adsorciones relativas son fijas y, por lo tanto, la estructura del polímero es el principal factor que afecta a las propiedades de transporte. A grandes rasgos, un incremento del espacio entre las cadenas aumentará la permeabilidad y un aumento de la rigidez de las cadenas incrementará la selectividad.

La enorme dispersión de los datos mostrados en un diagrama de Robeson representa la comprensión empírica del transporte de gas, y la limitación en el diseño y la ingeniería de

membranas avanzadas para aplicaciones desafiantes. Recientemente han reportado un algoritmo de aprendizaje automático (ML) [86], utilizando una “*hash topológico*” (datos almacenados de forma distribuida en una serie de nodos y proveen un servicio eficiente de búsqueda para encontrar el valor asociado a una clave) basado en la ruta de la unidad de repetición de los polímeros. Utilizaron datos experimentales de permeabilidad a seis gases diferentes en ~ 700 construcciones poliméricas que se han medido hasta la fecha para predecir el comportamiento de separación de gases de más de 11000 homopolímeros que no se han probado previamente para estas propiedades. Para probar la precisión del algoritmo, sintetizaron dos de las membranas de polímero más prometedoras predichas por este enfoque y descubrieron que excedían el límite superior para el rendimiento de separación de CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>. Esta técnica, utiliza una base de datos experimentales relativamente pequeña.

La descripción de la solubilidad y permeabilidad para gases de bajo peso molecular en sistemas poliméricos es de importancia fundamental en varias aplicaciones relevantes. La comprensión de estos fenómenos también es crucial para el desarrollo de membranas para la separación de corrientes gaseosas para la mejora del gas natural [87]. Por esta razón, tanto la caracterización experimental de las propiedades termodinámicas y de transporte de los sistemas poliméricos, como su modelado [13] han atraído importantes esfuerzos de investigación.

Se han realizado estimaciones de la permeabilidad de gases seleccionados (principalmente CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> y CH<sub>4</sub>) en membranas vítreas, basándose únicamente en la química del polímero. Por tanto, se han propuesto métodos de contribución grupal, con el objetivo de desarrollar relaciones simples y explícitas para la predicción efectiva de la permeabilidad de los gases [88]. Estos enfoques se centran en el análisis preciso de la enorme cantidad de datos experimentales de permeabilidad disponibles en la literatura sobre una base estadística, con el fin de recuperar los parámetros característicos de cada grupo funcional de un polímero.

También se han desarrollado varios enfoques para la descripción del comportamiento de equilibrio termodinámico penetrante/polímero, lo que lleva a diferentes ecuaciones de estado, aplicadas con éxito a polímeros gomosos. Sin embargo, estos modelos no son aplicables a los polímeros vítreos, debido a su naturaleza intrínseca de no equilibrio, por lo que a menudo se encuentra el uso de métodos empíricos o semi empíricos.

El modelo dual de sorción de (DMS) es empleado ampliamente. Se basa en parámetros ajustables que dependen tanto del gas penetrante, como del polímero, la temperatura, la presión y el historial térmico de los polímeros vítreos [74]. Este modelo se basa en la superposición del modelo de Langmuir y la ley de Henry, y se ha utilizado ampliamente [69], [25], [88]. Este modelo describe la permeación de la mezcla de gases binarios utilizando datos de sorción de gases puros.

Otros estudios han determinado que, en la mezcla binaria de gases penetrantes, el flujo de cada componente se vea afectado entre sí, lo que no es considerado en el MDS. Algunas investigaciones intentan superar esta deficiencia considerando un flujo convectivo mediante la aplicación del marco de referencia conocido como modelo de flujo masivo [73], [89]. Este modelo considera que la permeación de la mezcla de gases binaria se puede describir como un sistema ternario que comprende dos penetrantes y una membrana. Este enfoque predijo con éxito la permeación de la mezcla de gas mezclas a través de algunas membranas de poliimida.

Por otro lado, también se puede describir el transporte de especies de bajo peso molecular a través de un enfoque recientemente propuesto por Minelli y Sarti [67], quienes describieron el coeficiente de difusión penetrante como el producto del coeficiente de movilidad, que representa una cantidad puramente cinética y de un factor termodinámico, que explica la dependencia del potencial químico del penetrante y de su concentración en la matriz polimérica, el coeficiente de movilidad sigue una simple dependencia de la concentración de polímero, mientras que el factor termodinámico se obtiene del análisis termodinámico de no equilibrio utilizado para la descripción de la solubilidad en la fase vítrea. Este modelo ha sido empleado con éxito para representar cualquier tipo de comportamiento de la permeabilidad penetrante con respecto a la presión aguas arriba para CO<sub>2</sub>, gases ligeros y vapores; en varios polímeros vítreos, que van desde sistemas amorfos a semi cristalinos, mezclas, copolímeros o materiales de membrana de alto volumen libre.

El trabajo de Maghami y colaboradores [90], desarrollaron una forma modificada del modelo de van't Hoff-Arrhenius para considerar los efectos simultáneos de la temperatura y la presión en el rendimiento de separación de las membranas. Además, el modelo propuesto es capaz de considerar la dependencia de la presión de los parámetros energéticos del modelo de

Arrhenius, incluidas las energías de activación de permeabilidad y difusividad, el calor de sorción y los correspondientes factores pre exponenciales. La validez del modelo propuesto se investigó utilizando coeficientes de permeación de  $\text{CO}_2$  y  $\text{N}_2$  en una mezcla binaria a través de 6FDA-DAM a diferentes temperaturas en el rango de 35 a 55 °C y en el rango de presión de alimentación de 2 a 5 atm. Además, a partir de datos extraídos de la literatura, el modelo propuesto fue validado mediante la predicción de la dependencia de la temperatura y la presión.

Otro trabajo reporta el desarrollo de un modelo matemático para el desempeño de la membrana, este incorpora permeabilidades dependientes de la fugacidad, sorción competitiva, bloqueo del penetrante y efectos de plastificación [91]. El modelo también tiene en cuenta el funcionamiento no isotérmico e incluye el comportamiento real del gas y la polarización de la concentración. Es importante destacar que el modelo considera simultáneamente la plastificación causada por el vapor de agua ( $\text{H}_2\text{O}$ ) y el dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ). Se realiza una simulación de la mejora de biogás (compuesto de metano ( $\text{CH}_4$ ),  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$ ) utilizando el nuevo modelo y se compara con modelos que utilizan permeabilidad de gas puro y constante. Este modelo predice diferencias de hasta el 2% y el 18% en la recuperación de  $\text{CH}_4$  a caudales de alimentación bajos y la diferencia en la eliminación de  $\text{CO}_2$  puede ser tan significativa como el 50%. Además, las simulaciones con y sin vapor de agua en la alimentación dan predicciones que son de 4.5% a 34% diferentes. Las diferencias se atribuyen a los cambios en las permeabilidades dependientes de la fugacidad, particularmente la sensibilidad de estas permeabilidades a la composición de la alimentación. Un análisis indica que las contribuciones de la sorción competitiva y el bloqueo / plastificación penetrante a estas diferencias es del 19% y el 32% en términos de recuperación de  $\text{CH}_4$  y eliminación de  $\text{CO}_2$ , respectivamente.

El método de retardo se usa comúnmente para la caracterización de membranas de separación de gases. Permite la determinación de los coeficientes de difusión, permeabilidad y solubilidad de un único experimento dinámico de permeación de gas. Este método se usa ampliamente para cualquier material de membrana, incluidos polímeros vítreos, polímeros con microporosidad intrínseca y membranas de matriz mixta. Sin embargo, se entiende que, para tales coeficientes de transporte determinados, lo que se estima son parámetros más efectivos que intrínsecos. Wu y colaboradores [92], se centran en la aplicación del método de retardo para la caracterización teórica de membranas de matriz mixta (MMM), en las que partículas

impermeables se dispersan idealmente en una fase polimérica continua. Los experimentos de permeación dinámica de gas se simularon resolviendo numéricamente la segunda ley de difusión de Fick tridimensional. Los datos generados permitieron estimar el coeficiente de difusión efectiva a partir del desfase temporal y la relación entre los coeficientes de permeabilidad efectiva y solubilidad.

En una revisión reciente [93], se establece que membranas de polímero vítreo pueden ser selectivas por difusión o selectivas por sorción. Y esta característica y las propiedades fisicoquímicas del penetrante puede guiar la elección del material de una membrana. Concluyen que, en los polímeros vítreos selectivos por difusión, la selectividad de la membrana está dominada por la selectividad por difusión que se basa en las diferencias de tamaño/forma molecular de los penetrantes. En polímeros vítreos selectivos por sorción, selectividad de membrana está dominado por la selectividad de sorción, que se basa en diferentes polarizabilidades de penetrantes en ausencia de interacciones químicas fuertes penetrantes-polímero. En polímeros vítreos, es generalmente más sensible al tamaño/forma molecular que a la polarización. Por tanto, las membranas poliméricas vítreas selectivas para la difusión se eligen a menudo para separar penetrantes con tamaños moleculares cercanos, que a menudo también tienen polarizabilidades cercanas. Esta revisión da información de los pares de sustancias para cada uno de los casos de selectividad basándose en los datos reportados en la literatura.

En otra revisión [94], han categorizado las estrategias utilizadas en membranas poliméricas para mejorar las propiedades de transporte a partir de: (a) introducir unidades intrínsecamente microporosas y (b) maximizando la rigidez de la cadena polimérica. Las unidades voluminosas de iptycene, cardo y spiro y las unidades rígidas de EA y TB incorporadas en poliimidas mejoraron eficientemente la microporosidad del polímero al inhibir el empaquetamiento de la cadena. Además, los métodos de reticulación permiten restringir el movimiento de la cadena, lo que da como resultado características microporosas de las poliimidas. Las poliimidas con microporosidad exhiben una mayor permeabilidad y selectividad a los gases. Estas estrategias se han adoptado ampliamente en polímeros TR microporosos y PIM. En consecuencia, los nuevos polímeros microporosos presentaban estructuras de cadena rígidas con microporosidad finamente ajustada. Dado que las estructuras de polímero optimizadas superaron la relación estructura/propiedad, sus excelentes comportamientos de

transporte de gas impulsan las líneas de compensación tradicionales, especialmente para aplicaciones enfocadas en la industria. Estos avances en polímeros microporosos como los polímeros TR y PIM con modificaciones de grupos voluminosos aceleraron la redefinición de los límites de rendimiento empíricos previos en las separaciones de gases.

### 1.2.2 Enfoque de investigación de análisis cinético de reacciones de polimerización

Los enfoques cinéticos sin modelo y el ajuste con modelo se han aplicado a datos de descomposiciones térmicas isotérmicas y no isotérmicas. Estos enfoques proporcionan excelentes ajustes tanto para datos isotérmicos como no isotérmicos. Por otro lado, el enfoque sin modelo representado por el método isoconversional produce dependencias similares de la energía de activación en el grado de conversión para experimentos isotérmicos y no isotérmicos. La dependencia derivada de los datos no isotérmicos permite predicciones fiables de la cinética isotérmica. Los resultados obtenidos por los autores permiten identificar una forma confiable de obtener información cinética confiable y consistente a partir de datos no isotérmicos e isotérmicos.

Vyazovkin [95], presenta la aplicación del enfoque cinético sin modelo (free model) específico para una reacción, en el contexto de la descripción cinética tradicional basada en el triplete cinético,  $A$ ,  $E$  y  $f(\alpha)$  o  $g(\alpha)$ . Y aun, cuando la descripción cinética tradicional necesita estos valores para hacer predicciones cinéticas, el autor solo utiliza el valor experimental de  $E$ , que calcula en función de la conversión, para lograr interpretaciones teóricas y predicciones cinéticas. Aunque la descripción sin modelo no necesita los valores de  $A$  y  $f(\alpha)$  o  $g(\alpha)$ , discute los métodos para su estimación.

Otros autores [96] presentan las características básicas de un nuevo software llamado Kinetic Calculation. El software puede analizar diferentes tipos de curvas térmicas que representan los cambios en una propiedad determinada de un material medido a lo largo de un proceso. El cálculo cinético calcula los parámetros de reacción para una sustancia utilizando el método Vyazovkin y un método Ozawa-Flynn-Wall para comparación. El software tiene varias ventajas, como una interfaz sencilla, la capacidad de calcular un número ilimitado de tasas de calentamiento y cualquiera de sus valores, y la selección independiente de intervalos de temperatura en cada etapa de la descomposición. A diferencia de programas análogos, los cálculos cinéticos pueden calcular la tasa de calentamiento real de acuerdo con datos experimentales.

Muchos otros estudios realizan estudios cinéticos a reacciones como la descomposición térmica y química de membranas. Se presenta la reacción de pirólisis para membranas de

nanocompuestos poliméricos de ultrafiltración al final de su vida útil [97], y son estudiadas a diferentes velocidades de calentamiento (5-30°C/min). Para este fin se utilizó un sistema termogravimétrico acoplado con espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (TG-FTIR) y a una unidad de cromatografía de gases-espectrometría de masas (GC-MS) para estudiar los productos volátiles liberados. Los resultados fueron ajustados con “free model” permitiendo la determinación de las energías de activación. El estudio cinético, así como los valores de estas energías indicaron que los CNT y los GN actúan como auto catalizadores, por lo que las membranas poliméricas al final de su vida útil se pueden utilizar como una nueva fuente de energía renovable.

También los métodos isoconversionales se han aplicado para el estudio de reacciones complejas de curado, con el objetivo de controlar las reacciones de polimerización de los materiales termofijos con propiedades óptimas. Muchos de estos estudios obtienen datos a partir de Calorimetría diferencial de barrido (DSC) o reometría, lo que permite establecer correlaciones entre la velocidad de reacción, la dependencia de la energía de activación, las constantes de velocidad para la parte de la reacción controlada químicamente y la parte controlada por difusión, la energía de activación y los factores preexponenciales de los pasos individuales y el cambio en los pasos limitantes de la velocidad. También, se ha señalado que algunos parámetros calculados con el método de Friedman pueden ayudar a identificar cambios en los pasos limitantes de la velocidad del mecanismo de polimerización general medidos mediante técnicas termoanalíticas bajo la suposición de la validez de una ecuación de un solo paso cuando se restringe a un valor de  $\alpha$  dado es válida para reacciones complejas. Estos métodos no se limitan a reacciones químicas, sino que puede aplicarse a cualquier proceso químico o físico complejo.

Sbirrazzuoli [98], aplica un modelo cinético que simula polimerizaciones complejas de curado con alta precisión. Genera y analiza dos conjuntos de datos para condiciones no isotérmicas usando las tasas de calentamiento de 1, 2 y 4 K/min y para condiciones isotérmicas a cuatro temperaturas. Sus evidencias determinaron que las primeras etapas de la reacción se describieron mediante un proceso autocatalítico, seguido de la adición de epoxi-amina y un modelo controlado por difusión al final de la reacción. Los métodos isoconversionales, basados en la suposición de la hipótesis de un proceso de un solo paso solo para cada valor de  $\alpha$  y la

aplicación de la ecuación de Arrhenius a una región de temperatura muy estrecha relacionada con este valor de  $\alpha$ , brindan información importante sobre el cambio en la velocidad, pasos limitantes por análisis de la dependencia  $E\alpha$  y sus variaciones. Además de esto, las comparaciones de los términos  $(d\alpha/dt)$ ,  $[A\alpha f(\alpha)]$  y  $\exp[-E\alpha/(RT\alpha)]$  evaluados por el método de Friedman pueden ayudar a identificar el cambio en los pasos limitantes de la velocidad del mecanismo general medido por técnicas termo analíticas. También se concluyen que la suposición de la validez de una ecuación de un solo paso, cuando se restringe a un valor de  $\alpha$  dado, se cumple para reacciones complejas.

Otro trabajo presenta un modelo cinético de reacción para polímero gemelo a partir de calorimetría diferencial de barrido, que fue capaz capturar las características principales del proceso complejo del polímero gemelo típico 2,2'-Spiro bi[4H-1,3,2-benzodioxasilina] y dos de sus derivados [99]. Como el mecanismo de reacción revela muchas vías de reacción diferentes y estructuras químicas participantes, no se tomó en cuenta los reactivos, las sustancias intermedias y los productos, en consecuencia, se utilizaron las concentraciones de los residuos relevantes de la reacción. La concentración de cada residuo se representó con una ecuación diferencial. Los parámetros cinéticos desconocidos de la termodinámica desconocida (es decir, constantes de velocidad de reacción, energías de activación y entalpías de reacción) se eligieron de tal manera que las características de los datos de DSC experimentales, ajustaran adecuadamente. El modelo cinético propuesto reprodujo los resultados experimentales de DSC con buena concordancia. Establecidos los parámetros de la cinética es posible tener un mejor control del proceso de polimerización mediante un programa de temperatura adecuado.

Otras reacciones como la de policondensación, también han sido estudiadas por calorimetría diferencial de barrido (DSC). Kinnertová y Slovák [100], investigaron la cinética de la policondensación de resorcinol-formaldehído por DSC. Las mezclas de policondensación de resorcinol-formaldehído se prepararon utilizando diferentes concentraciones de catalizador y relaciones másicas de los reactivos 20 y 40 %. Las mezclas de policondensación estudiadas se calentaron de 10 a 100 °C a cinco velocidades de calentamiento diferentes (0.5–2.5 °C min<sup>-1</sup>). Los dos picos de DSC obtenidos se corresponden con dos pasos de reacción. El calor de reacción total desarrollado durante ambos pasos corresponde a 97–104 kJ mol<sup>-1</sup> para todas las mezclas. Según el análisis, el modelo cinético de segundo orden ajusta mejor el primer paso de la reacción

y su velocidad se controla mediante la reacción química. El segundo paso de la reacción puede describirse por el mecanismo R3 y probablemente esté limitado por la difusión en una solución más viscosa. La ecuación cinética encontrada permite predecir la composición de la mezcla de reacción durante la policondensación al menos a microescala. Los resultados obtenidos pueden ser útiles para la predicción del curso de la reacción que puede controlar la porosidad de los geles de resorcinol-formaldehído.

# **CAPÍTULO II**

# **EXPERIMENTAL**

## CAPÍTULO II. EXPERIMENTAL

### 2.1 Síntesis de poliamida-imidas (PAIs)

#### 2.1.1 Reactivos

4,4' metildifenildisocianato (MDI) (Sigma Aldrich, 98%), anhídrido trimelítico (TMA) (Sigma Aldrich, 97%). Se uso n-metil-2-pirrolidona (NMP) (FLUKA, 99.9%)

#### 2.1.2 Metodología de síntesis

Los monómeros se purificaron por doble recristalización y el disolvente fue secado a una temperatura de 110°C durante 120 minutos. La síntesis de la PAI se realizó a 30% de sólidos, los monómeros adicionaron en una relación 1:1. Para ello, se utilizaron 103 mmol de cada monómero y 803 mmol de NMP. La síntesis se realizó en un matraz de 3 vías de 150 mL. Durante los primeros 5 minutos de reacción se mantuvo la temperatura de 65°C, en los siguientes 5 se elevó hasta 90 ° y posterior a eso el sistema se mantuvo a la temperatura de reacción por 24 horas con agitación vigorosa y atmósfera de nitrógeno. La temperatura de reacción se mantuvo constante mediante un controlador de temperatura marca Digi-sense. Para mantener el sistema libre de humedad se incluyó en una de las vías del matraz de reacción, un condensador de reflujo con una mezcla agua-refrigerante (50-50) a -5 °C. El polímero obtenido se precipitó en metanol, posteriormente se filtró y se lavó varias veces con metanol fresco. También se purificó por extracción Soxhlet por 8 h, para remover monómeros residuales y el disolvente de la reacción. Luego, se secó a vacío a 190 °C durante 6 h.

La metodología de síntesis se realizó por tres turas modificando el orden de adición de los monómeros de la siguiente forma:

- Ruta PAI-1: Se disolvió MDI en NMP en el matraz de reacción, y luego se agregó TMA en pequeñas porciones durante un período de 5 minutos.
- Ruta PAI-2: Se disolvió TMA en NMP en el matraz de reacción, y luego se agregó MDI en pequeñas porciones durante un período de 5 minutos.
- Ruta PAI-3: Se agregaron al mismo tiempo MDI y TMA en el NMP para la formar la solución reaccionante en la solución de NMP desde el comienzo de la síntesis.

### **2.1.3 Caracterización para PAIs**

Para la determinación de los espectros de absorción de radiación infrarroja se ocupó un equipo ATR de la marca Perkin Elmer Instruments con barrido en la región de 4000 a 600  $\text{cm}^{-1}$ .

$^1\text{H}$  RMN se realizó en un espectrofotómetro Varian-Unity 300 MHz en  $\text{DMSO-d}_6$ . El análisis elemental se realizó en un analizador elemental 2499 C, H, N serie II Perkin Elmer.

El análisis térmico fue realizado en un DSC2010, utilizando de 8 a 10 mg del compuesto en crisol de aluminio. Se realizaron dos calentamientos a una velocidad de 15  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  y flujo de nitrógeno de 60  $\text{ml}/\text{min}$ . El primer calentamiento fue hasta 150 $^{\circ}\text{C}$  y el segundo calentamiento desde 100 $^{\circ}\text{C}$  hasta los 385 $^{\circ}\text{C}$ . La estabilidad térmica se midió en A TGA/DSC SDT Q600, utilizando constante flujo de nitrógeno con velocidad de 10  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  en rango de temperatura de 100 a 1100  $^{\circ}\text{C}$ .

Las viscosidades intrínsecas se obtuvieron a partir de disoluciones de PAI a una concentración de 0.5  $\text{g}/\text{dL}$  en baño de temperatura controlada a 25  $^{\circ}\text{C}$ , con un viscosímetro tipo Ubbelohde marca CANNON modelo 1C-D534.

Se realizaron pruebas de solubilidad en disolventes de interés en una relación 0.01  $\text{mg}$  polímero/ $\text{mg}$  solvente a temperatura ambiente.

Las PAIs se conformaron como películas planas mediante el método de evaporación de la solución con un espesor de 50  $\mu\pm 5$  utilizando NMP como disolvente. La evaporación controlada del disolvente se realizó en un horno con vacío dinámico a 200  $^{\circ}\text{C}$  por 12 h.

### **2.1.4 Formación de membranas y su evaluación por permeación a gases**

Las membranas formadas fueron caracterizadas a permeación a gases puros, probados en un módulo de permeación isocórico. Las pruebas de permeación se llevaron a cabo con una presión de alimentación de 2 atm y 35 $^{\circ}\text{C}$  de temperatura. La membrana se enmascaró con área limitada de 0.68  $\text{cm}^2$ , con una apertura circular de 0.93 cm en el centro, para delimitar el área de permeado. El sistema se desgasificó por 24 horas para garantizar que la membrana esté libre de gases al inicio del experimento.

### 2.1.5 Análisis cinético para las PAIs

Durante las diversas etapas de la síntesis de PAIs, la viscosidad intrínseca de los productos de reacción cambia significativamente según los tiempos y las condiciones de reacción. Por lo tanto, la medición de la viscosidad intrínseca del producto es una forma viable de evaluar el proceso de síntesis de PAI, y se utilizó como parámetro medible para seguir la cinética de polimerización. Se tomaron alícuotas de 5 ml a diferentes tiempos, desde los 20 minutos hasta las 24 horas de reacción, se precipitaron y purificaron en un aparato Soxhlet antes de secarlos a presión reducida. A continuación, se prepararon soluciones en DMF y se midió la viscosidad intrínseca. La viscosidad relativa y la viscosidad específica se calcularon aplicando la ecuación de Solomon-Ciuta Ecuación 7.

Las cinéticas fueron evaluadas en base al consumo del MDI a partir de la viscosidad intrínseca ( $\eta$ ) a diferentes tiempos de reacción y relacionándolo con el valor de  $(\eta)_f$  obtenido a las 24 horas. Utilizando las ecuaciones de Tabla 1 se calculó el orden de reacción por el método integral para y posteriormente, la energía de activación con la Ecuación 34.

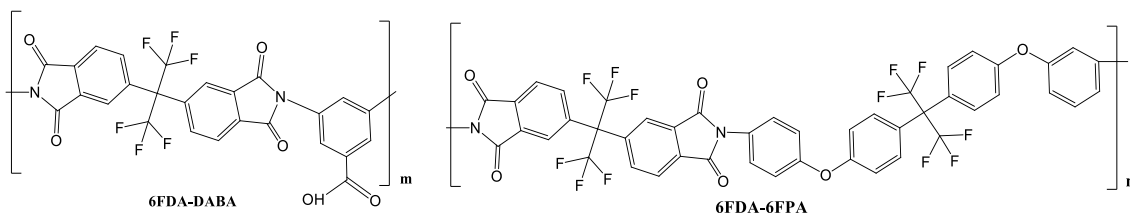
El estudio cinético se realizó para síntesis a tres adicionales y diferentes temperaturas, 110, 127 y 150 °C.

## 2.2 Síntesis de poliimidas (PI)

### 2.2.1. Reactivos y composición molar

Dianhídrido 4,4'-(hexafluoroisopropilideno) anhídrido diftálico (**6FDA**) (Sigma Aldrich, 99.2 %), 3,5-ácido diamino benzoico (**ADAB**) (Sigma Aldrich, 99.2 %), 4,4'-hexafluoroisopropilideno bis(p-fenileno) dianilina (**6FPA**) (Sigma Aldrich, 97 %). Otros disolventes y reactivos utilizados m-cresol, n-metil pirrolidona (**NMP**), tetrahidrofurano (**THF**), dimetilsulfóxido (**DMSO**), cloroformo (**CHCl<sub>3</sub>**) metanol y ácido benzoico. En Figura 3 se presenta el esquema de reacción y en la Tabla 1 las relaciones molares utilizadas para las formulaciones propuestas también se incluye la clave que identifica a cada una de ellas.

Figura 3. Composición molar de las muestras sintetizadas



Clave	PI-1	PI-2	PI-3	PI-4	PI-5
M	1	0.7	0.5	0.3	0
N	0	0.3	0.5	0.7	1

### 2.2.2 Metodologías de síntesis para las poliimidas

Para la síntesis de las poliimidas se utilizaron las metodologías de un paso y dos pasos. Las condiciones de síntesis se establecieron a partir de un diseño de experimentos no estadístico, variando un factor a la vez y dejando fijos a los demás. Los factores que se variaron fueron la temperatura, el tiempo de reacción, el orden de adición de los monómeros y la cantidad de catalizador. Para ambas metodologías se realizó el secado de los monómeros, purificación de los disolventes y la polimerización en condiciones secas. Para ello, los monómeros se mantuvieron por tres horas a 150 °C y 15 horas a 60 °C a presión reducida. Los disolventes como NMP y m-cresol se destilaron a vacío antes de su uso y todo el material de cristal se secó a 60°C por tres horas. Las metodologías utilizadas para síntesis de las poliimidas se describen en los siguientes párrafos:

### 2.2.3 Metodología de un paso

En un matraz de dos vías se agregan 0.563 mmol (0.25 g) de monómero (s) diamino (s) en 2 mL de m-cresol, se mantienen en agitación hasta disolución completa, aproximadamente 30 min. Posteriormente se eleva la temperatura del sistema de reacción a 50 °C y se agrega de poco a poco 0.563 mmol (0.25 g) de 6FDA en un lapso de 1 hora, haciendo vacío continuamente. Completada la disolución de los monómeros se incrementa la temperatura gradualmente, en un lapso de 2 horas, hasta 180 °C y se mantiene así por 1 hora más. La evacuación del agua,

subproducto de la reacción de imidación, se realiza por medio de vacío dinámico en intervalos de 15 min.

Para la formulación PI-1, es requerido usar ácido benzoico como catalizador, este se agrega en una cantidad de 1.39 mmol de la disolución total de los monómeros. Posteriormente se incrementa la temperatura a 80 °C y se mantiene por una hora, la rampa de calentamiento se aplica por 2 horas hasta 180 °C y se mantiene a esa temperatura por 1 hora. La evacuación del subproducto de la imidación, agua, se realiza por vacío dinámico en intervalos intermitentes de 15 min.

Las PI resultado de la policondensación, se obtuvo como un líquido viscoso que se precipitó en metanol. El sólido obtenido se purificó con lavados de metanol en ebullición y posteriormente secado por 12 h a 60 °C.

#### **2.2.4 Metodología de dos pasos**

Se utilizó un procedimiento para la síntesis de las poliimidas, establecida y reportada en un trabajo anterior para la formulación PI-5 [75]. En la primera etapa de la reacción, se adicionó 0.563 mmol (0.25 g) del monómero (s) diamino (s) en un matraz de bola de tres vías y se agregó NMP, como disolvente, con agitación magnética constante por una hora. Posteriormente, monómero 6FDA se adicionó en pequeñas cantidades hasta completar 0.563 mmol (0.25 g). Para finalizar esta etapa, el sistema se mantuvo a temperatura de 7°C por 24 horas. En la segunda etapa de la reacción, la imidación química, se adicionó anhídrido acético como agente desecante y TEA como catalizador. El sistema se conservó con agitación constante, a vacío y temperatura de 60°C durante 24 horas

#### **2.2.5 Purificación y caracterización de poliimidas**

##### ***i. Purificación de PIs***

Las poliimidas sintetizadas se disolvieron en la mínima cantidad THF, posterior a eso se agregó un segundo disolvente en el que no son solubles, etanol, en una relación 1:10 mL Se retiró el sobrenadante y se dejó secar a temperatura ambiente. Luego se secaron por 12 h en un horno de secado al vacío Ecoshel modelo HV-20 a 40 °C por 12 h. Se repitió 2 veces más para cada poliimida.

**ii. *Análisis de infrarrojo (FTIR-ATR)***

La confirmación de la poliimida se realizó por identificación de grupos funcionales por FTIR realizado en un espectrofotómetro de infrarrojo con marca Perkin Elmer modelo Spectrum One con accesorio de reflexión total atenuada (ATR), en la región del infrarrojo medio (4000-650  $\text{cm}^{-1}$ ).

**iii. *Análisis espectroscópico de resonancia magnética nuclear de protón  $^1\text{H}$ -RMN***

La determinación de la estructura se realizó a través del análisis de resonancia magnética nuclear de protones, se realizó en un espectrómetro Bruker 400 MHz, utilizando  $\text{CH}_3\text{Cl}$ -d como disolvente y tetrametilsilano (TMS) como estándar. A partir de este análisis de  $^1\text{H}$ -RMN.

**iv. *Peso molecular viscoso***

Para este trabajo se realizaron las mediciones experimentales de viscosidad a 20 °C con NMP como disolvente y utilizando un viscosímetro de tubo capilar Ubbelohde. Se determinó la viscosidad inherente a una concentración de 0.1 g/dL. Para ello se disolvieron 0.16 g de polímero en 1 dL de NMP y para lograr las mediciones de múltiples concentraciones se realizaron disoluciones a 0.14, 0.12, 0.10 g/dL. Se evaluó el peso molecular viscoso con la Ecuación 8.

**v. *Pruebas de solubilidad***

La solubilidad de las PI sintetizadas fue evaluada en diferentes disolventes en una concentración de 0.5 % p/p. Los disolventes empleados fueron: 1-metil-2-pirrolidona (NMP), dimetil sulfóxido (DMSO), cloroformo ( $\text{CHCl}_3$ ), tetrahidrofurano (THF), m-cresol.

## **2.2.6 Formación de membranas y su caracterización**

**i. *Formación de membranas***

Las membranas fueron formadas a partir de la técnica de evaporación del disolvente con un espesor de 50  $\mu\text{m}$ . El espesor de las membranas se controló ajustando la concentración del polímero en solución, utilizando tetrahidrofurano (THF) como disolvente. La solución se filtró y vertió en arillos sin costuras sobre vidrio óptico, el disolvente se removió por evaporación controlada a temperatura ambiente por 18 horas. Las membranas se retiraron de la base de vidrio con agua, luego se secaron a temperatura ambiente. Las membranas formadas se secaron a

temperatura ambiente por 24 horas y posteriormente 300 horas a 60 °C en horno de vacío a presión de -0.7 bar.

**ii. *Espesor, densidad y fracción de volumen libre (FVL) de membranas***

El espesor de las membranas se midió con un micrómetro digital marca CMS, modelo EM-9001N. El valor del espesor es el promedio de 10 mediciones realizadas en diferentes puntos de su superficie, con tolerancia marcada en variabilidad de  $\pm 5 \mu\text{m}$ . La densidad de la membrana se determinó con ayuda de una balanza analítica marca Mettler Toledo, modelo XS105 Dual Range. El instrumento permite una legibilidad de 0.1 mg y un tiempo de estabilización de 1.5 s. La muestra se colocó en un soporte y se sumergió en un medio de referencia, para este trabajo se utilizó agua. Las mediciones de la densidad se realizaron por triplicado. A partir de los valores experimentales de la densidad y la metodología de contribución de grupos de Bondi se calculó la *FVL* como lo indica la Ecuación 9.

**iii. *Comportamiento térmico***

Se realizaron una serie de mediciones en calorimetría diferencial de barrido en un equipo DSC marca Mettler Toledo, modelo DSC1. El equipo se operó con flujo de nitrógeno de 30  $\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$ , con tasa de calentamiento de  $20^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , en un intervalo de 25-460 °C.

El análisis termogravimétrico (TGA) se realizó con instrumentos TA Q500 a una velocidad de calentamiento de  $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  hasta 800°C bajo atmósfera específica de nitrógeno con un flujo de  $60 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$

**iv. *Difracción de rayos X***

Los patrones de difracción de rayos X de las PI formadas como membranas se realizaron en un equipo de rayos X Bruker D8 Advance, usando una fuente de radiación  $K\alpha\text{Cu}$  ( $\lambda_{\text{Cu}}=1.542\text{\AA}$ ), en el intervalo de  $2\theta$  de  $5^\circ$  a  $60^\circ$ . La distancia entre cadenas (espaciamento-d) fue calculado mediante la ley de Bragg, con la Ecuación 36, donde d es la distancia entre cadenas,  $\lambda$  es la longitud de onda del haz y  $\theta$  es el ángulo de incidencia del haz.

$$n\lambda = 2d \text{ sen } \theta \qquad \text{Ecuación 36}$$

#### v. *Pruebas mecánicas*

Se realizó una prueba mecánica a las membranas en un Analizador de textura TA.XT PLUS marca Stable Micro System. La prueba consistió en suministrar una fuerza perpendicular a la membrana con un área de  $9.6 \text{ cm}^2$  soportada libremente, con una probeta de 3 mm a una velocidad de  $0.5 \text{ mm/s}$ , como se muestra en la Figura 4. El módulo de elasticidad (E) se estableció a partir de la pendiente en la región de deformación elástica en el diagrama de fuerza-elasticidad.

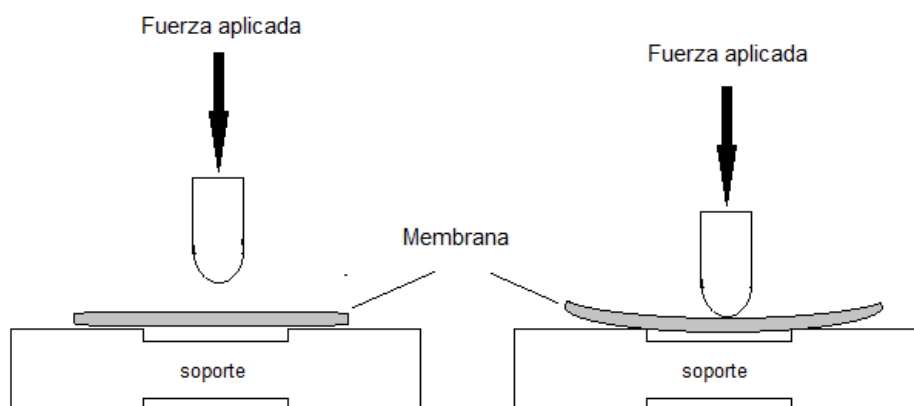


Figura 4. Esquema de las mediciones de flexibilidad

#### 2.2.7 **Reticulación térmica para membranas formadas**

Para el tratamiento térmico se utilizó un horno de vacío a  $-0.07 \text{ bar}$  de presión y dos rampas de calentamiento. La primera desde temperatura ambiente hasta  $50 \text{ }^\circ\text{C}$  manteniéndose durante 30 min y la segunda desde  $50 \text{ }^\circ\text{C}$  y hasta  $250 \text{ }^\circ\text{C}$ . Esta última temperatura se mantuvo a diferentes tiempos: 3, 6, 24 y 36 h. Después de transcurrido el tiempo de tratamiento térmico. Las membranas fueron sometidas a enfriamiento lento hasta temperatura ambiente.

Para determinar que la reticulación química tuvo lugar, se realizaron pruebas de solubilidad de la membrana en THF y NMP por 24 h. La membrana se pesó y se sumergió en el disolvente, luego la masa insoluble de la membrana se extrajo del disolvente y se secó a  $60^\circ\text{C}$ ,

hasta peso constante. La fracción de masa insoluble ( $f_{MI}$ ) se asoció con la masa de la poliimida reticulada y se calculó con la Ecuación 37.

$$f_{MI} = \frac{m_1}{m_0} \quad \text{Ecuación 37}$$

Donde  $m_0$  y  $m_1$  son el peso original de la membrana y el peso de la parte insoluble de la membrana, respectivamente.

También, para las muestras sumergidas en THF se calculó el factor de hinchamiento ( $f_H$ ) con la .... Donde  $mt$  y  $mo$  son las masas de la muestra del polímero hinchado en el tiempo  $t$  y de la misma muestra en estado seco antes de su inmersión, respectivamente.

$$f_{(H)} = mt/mo \quad \text{Ecuación 38}$$

Para las poliimidias reticuladas formadas como membranas se calculó la  $FVL$  de acuerdo con Ecuación 9. Para el cálculo del volumen específico se tomaron las siguientes consideraciones: los volúmenes específicos de la fracción reticulada y no reticulada son  $V_R$  y  $V_{NR}$  respectivamente,  $f_{MI}$  como la fracción de la masa reticulada y  $(1 - f_{MI})$  la fracción no reticulada. El volumen específico molar  $V^*$  de la membrana está dado por la Ecuación 39.

$$V^* = f_{MI} \cdot V_R \cdot PM_R + (1 - f_{MI}) \cdot V_{NR} \cdot PM_{NR} \quad \text{Ecuación 39}$$

Para la obtención de  $V^*$  ( $\text{cm}^3 \cdot \text{mol} \cdot \text{gm}^{-1}$ ), se multiplicó  $V_R$  y  $V_{NR}$  por el peso molecular de la unidad repetida de la poliimida reticulada ( $PM_R$ ) y de la poliimida no reticulada ( $PM_{NR}$ ), respectivamente. Los valores de  $PM_R$  y  $PM_{NR}$  se calcularon como la suma de los pesos moleculares de los átomos de la estructura de la unidad repetida de las poliimidias. Teniendo en cuenta que  $V = 1/\rho$ , donde  $\rho$  puede referirse a la densidad del polímero no reticulado ( $\rho_{NR}$ ) o al polímero reticulado ( $\rho_R$ ). Los valores de  $\rho_{NR}$  y  $\rho_R$  se obtuvieron a partir de mediciones experimentales y se usó el valor promedio de al menos tres mediciones.

En este trabajo se propuso cálculo del volumen específico molar de la membrana modificada ( $V^*$ ) en analogía con la determinación teórica del grado de cristalinidad de los materiales poliméricos. Para este cálculo se utiliza el volumen específico de la muestra semicristalina para determinar la fracción de masa cristalina, la cual se obtiene de la relación con los volúmenes específicos de la fracción totalmente cristalina y amorfa. La validez de esta propuesta se basa en la que tanto los polímeros amorfos como los reticulados son materiales ordenados (la cristalización puede ser considerado como una forma física de reticulación).

## **2.2.8 Experimentos de permeación a gases puros**

Se determinó la permeabilidad de la membrana co-PI 37 y PI-5 a gases puros, probados en la siguiente secuencia, los diámetros cinéticos de cada gas se indican entre paréntesis: H<sub>2</sub> (2.89 Å), N<sub>2</sub> (3.64 Å), CH<sub>4</sub> (3.80 Å) y CO<sub>2</sub> (3.30 Å), en un módulo de permeación isocórico. Las pruebas de permeación se llevaron a cabo con una presión de alimentación de 2 atm y 35°C de temperatura, por duplicado. Para ello, la membrana se colocó entre dos trozos de cinta de aluminio, con una apertura circular de 0.93 cm en el centro, para delimitar el área de permeado. Posteriormente, la membrana enmascarada se fijó en el módulo de permeación y se cerró. El sistema se desgasificó por 24 horas para garantizar que la membrana esté libre de gases al inicio del experimento. El sistema se mantuvo a temperatura constante, se introdujo el gas a permear en la zona de alta presión, y se procedió a medir el incremento de la presión en la zona de baja presión.

En la Figura 5 se presentan a) la membrana recuperada después de desmoldar y b) la membrana enmascarada en aluminios lista para introducirla al módulo de permeación b). En la Figura 6 se presenta el módulo de permeación: a) vista general del sistema y b) módulo de permeación abierto.

Figura 5. Poliimida conformada como membrana plana densa

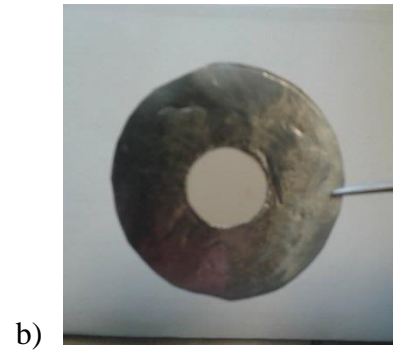
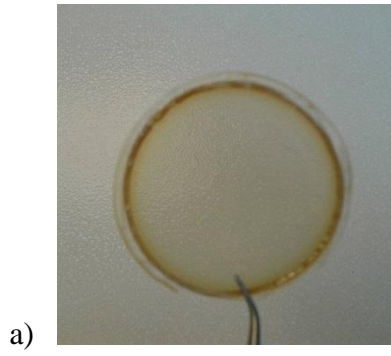


Figura 6. Equipo de permeación



**CAPÍTULO III**

**RESULTADOS**

**Y**

**DISCUSIÓN**

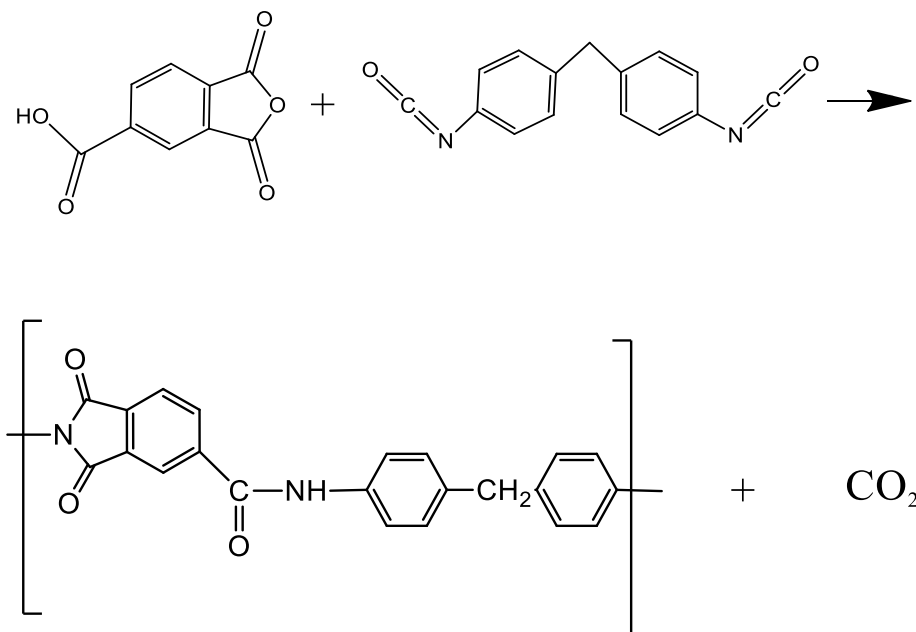
## CAPITULO III RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 3.2 Poliamida-Imida (PAI)

#### 3.1.1. Síntesis de poliamida-imida (PAIs)

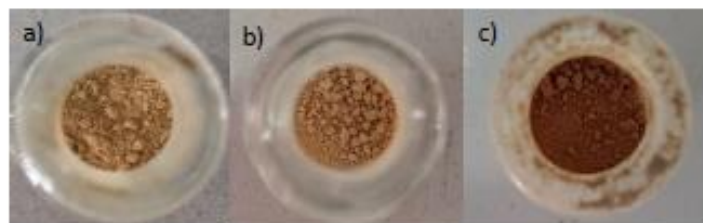
En la síntesis de las PAIs, independientemente del orden de incorporación de los monómeros, resulta como producto un polímero amorfo con dos nuevos grupos funcionales. Para ello, el di isocianato reacciona con ácido carboxílico del monómero anhídrido para formar el grupo imida. De igual forma el di isocianato reacciona con el grupo anhídrido para formar el grupo amida. En la Figura 7 se presenta el mecanismo general de la reacción y la estructura esperada para la PAI.

Figura 7. Esquema de reacción y estructura de las copoliimidas



Las síntesis realizadas se obtuvieron con rendimientos entre 81.5 y 85 %. Es importante hacer notar que los productos obtenidos presentaron diferente color, estos se observan en la Figura 8. Esto es un posible indicio de que las PAIs presentan diferente acomodo de los grupos amida e imida como consecuencia de las rutas de síntesis utilizadas.

Figura 8. Coloración para las PAIs: a) Ruta PAI-1, b) Ruta PAI-2, c) ruta PAI-3



### 3.1.2. Caracterización de PAIs

Por medio de los espectros de IR se comprobó la presencia de los grupos funcionales característicos amida e imida, así como la presencia de los anillos aromáticos y el grupo metileno. La Tabla 2 muestra las frecuencias de las bandas y la vibración asignada identificados en el espectro de FTIR que se muestra en la Figura 9. Para los productos de las tres rutas de síntesis se obtuvieron las mismas señales, por lo que se puede asegurar que tienen la misma composición molecular. También se comprueba que no existen subproductos de reacción, dado que no se observan otras bandas que lo evidencien.

En la Figura 10 se presenta el espectro de  $^1\text{H-NRM}$  de la PAI-1, representativo de todas las PAIs. En este se puede observar las señales entre 7.1 y 8.9 ppm que corresponde a los once tipos de protones de los grupos arilos. La señal que aparece en 10.6 ppm corresponde al protón del grupo funcional amida y la señal en 4.0 ppm integra para dos protones del metileno. En la Tabla 3 se presentan los parámetros para cada protón asignado a la estructura.

También se utilizó la técnica de análisis elemental para corroborar la identidad química de las PAIs. Los resultados obtenidos se presentan en la Tabla 4, los cuales presentan desviaciones menores al 3% de los valores calculados. Es posible que esta pequeña desviación se deba a la naturaleza higroscópica de las poliimidas sintetizadas.

Tabla 2. Vibraciones asignadas por grupo funcional

Identificador	Número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ )	Asignación	Grupo funcional
A	3313	NH	Amida

<b>B</b>	3034	CN	Amida
<b>C</b>	1773	CO	Imida
<b>D</b>	1724	CO	Imida
<b>E</b>	1674	CO	Amida
<b>F</b>	1592	CC	Anillo aromático
<b>G</b>	1507	CN	Amida
<b>H</b>	1370	CN	Imida
<b>I</b>	1215	CNH	Amida
<b>J</b>	1094	CNC	Imida

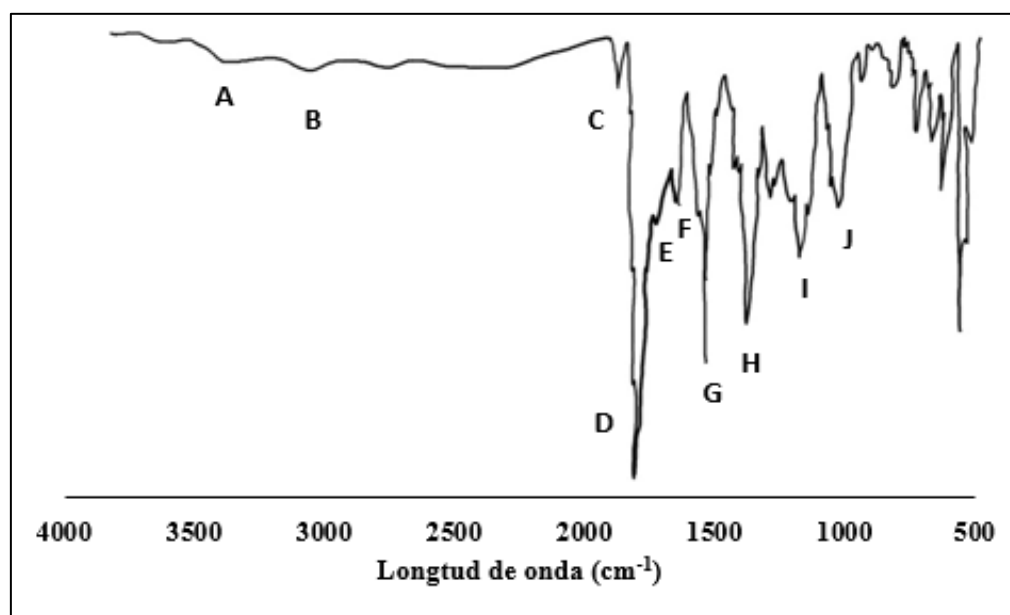


Figura 9. Espectro FTIR-ATR para PAI

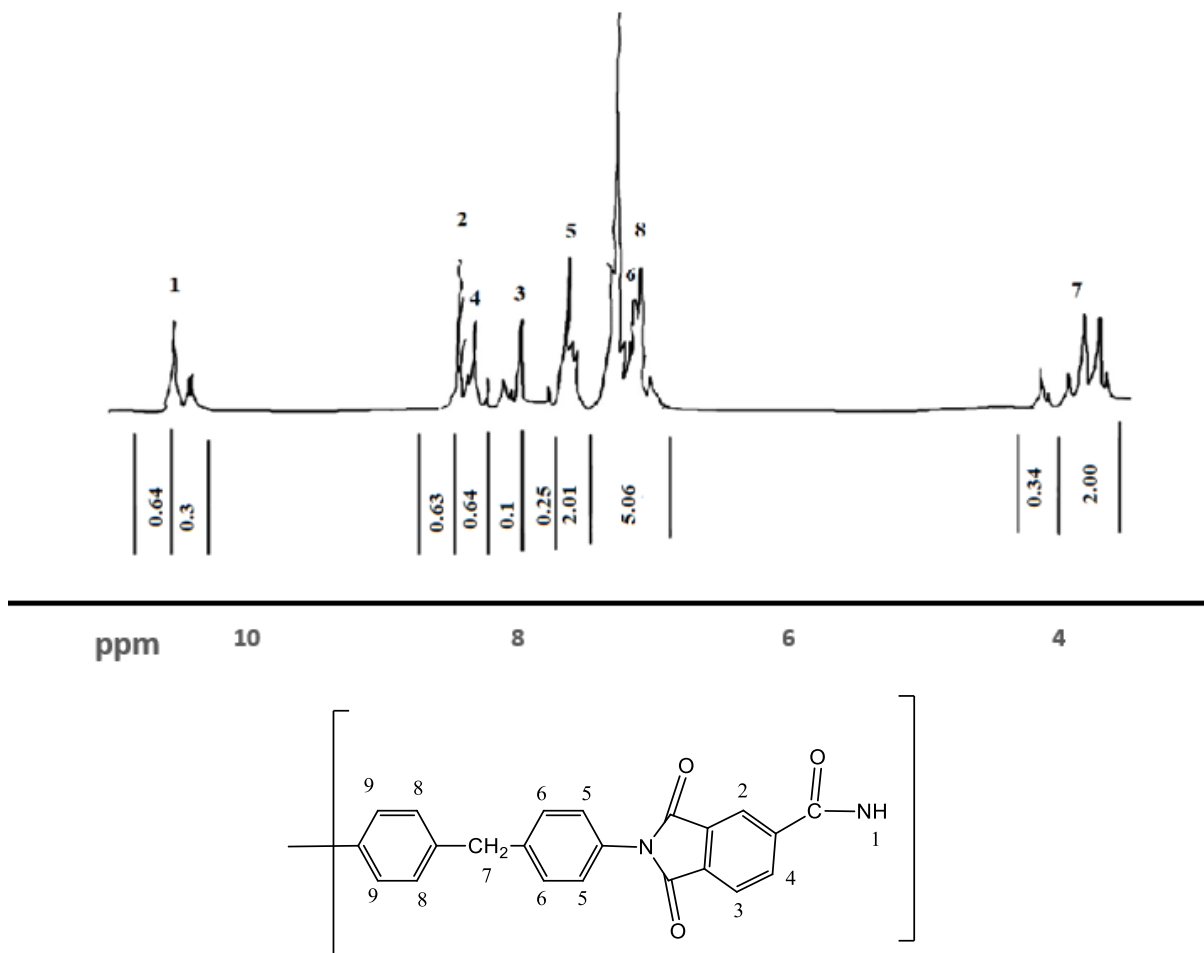


Figura 10 Espectro 1H RMN para PAI-1

Tabla 3. Parámetros de los protones asignados a la estructura PAI-1

<b>Protón</b>	<b>Desplazamiento (ppm)</b>	<b>Valor de la integral</b>	<b>Multiplicidad</b>
<b>H<sub>1</sub></b>	10.75	1	S
<b>H<sub>2</sub></b>	8.4	1	S
<b>H<sub>3</sub></b>	8.5	1	D
<b>H<sub>4</sub></b>	7.8	1	D
<b>H<sub>5</sub></b>	8.7	2	D
<b>H<sub>6</sub></b>	7.3	2	D
<b>H<sub>7</sub></b>	4.2	2	Q
<b>H<sub>8</sub></b>	7.5	2	D
<b>H<sub>9</sub></b>	8.15	2	D

Tabla 4. Porcentajes análisis elemental

<b>Elementos</b>	<b>Ruta PAI-1</b>	<b>Ruta PAI-2</b>	<b>Ruta PAI-3</b>
	%	%	%
	Calculado	Experimental	Experimental
<b>C</b>	74.56	74.22	74.42
<b>H</b>	3.98	4.1	4.1
<b>N</b>	7.9	7.68	7.63

Estas tres técnicas se utilizaron para comprobar que no existía diferencia en la composición química de las PAIs obtenidas para las tres diferentes rutas de síntesis. Por lo tanto, se puede descartar que la diferencia en color se deba a la formación de diferentes grupos funcionales o solventes ocluido, lo que sugiere diferentes distribuciones o acomodos de los grupos amida e imida con la misma composición química, y se presentan en Figura 7.

Se determinó la facilidad de procesamiento de las poliimidias mediante pruebas de solubilidad en diferentes solventes orgánicos apróticos y polares con diferentes puntos de ebullición. Los resultados de las pruebas de solubilidad para las poliimidias se muestran en la Tabla 5. Se observó que los tres materiales son solubles en los solventes empleados, lo que sugiere que son fácilmente procesables.

La solubilidad de los polímeros es afectada por dos factores principales: la naturaleza química del solvente y la estructura química del polímero. En general, los solventes polares apróticos son más efectivos para disolver poliamidas-imidas que los solventes apolares, debido a que pueden interactuar con los grupos polares de las cadenas del polímero. El punto de ebullición del solvente también juega un papel importante en su capacidad para disolver polímeros. Los solventes con puntos de ebullición más bajos son capaces de disolver polímeros de menor peso molecular, mientras que los solventes con puntos de ebullición más altos pueden disolver polímeros de mayor peso molecular. En el caso de las poliamidas y poliimidias, la solubilidad en solventes orgánicos apróticos polares se ve influenciada por la estructura química del polímero. Los polímeros aromáticos son más solubles en solventes orgánicos apróticos polares que las poliimidias alifáticas debido a la presencia de grupos aromáticos que interactúan mejor con los solventes. De manera similar, si la estructura contiene grupos polares adicionales, como grupos hidroxilo o éster, tienen una mayor solubilidad en solventes orgánicos apróticos polares debido a la formación de puentes de hidrógeno adicionales con el solvente.

Tabla 5. Solubilidad para las PAIs sintetizadas por tres rutas diferentes

Polímero	Disolventes				
	DMF	DMSO	DMAc	NMP	THF
PAI-1	+	+	+	+	-
PAI-2	+	+	+	+	-
PAI-3	+	+	+	+	-

(+ soluble; - insoluble) Solubilidades realizadas a temperatura ambiente.

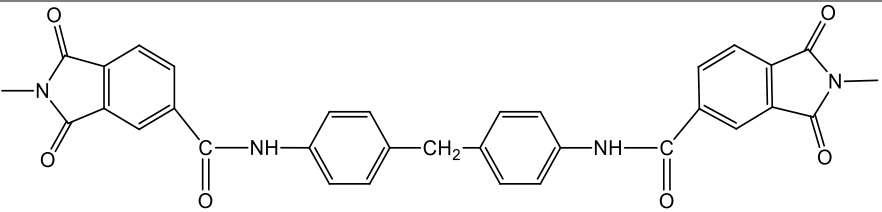
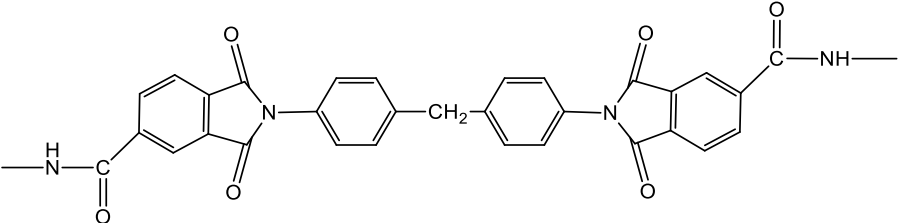
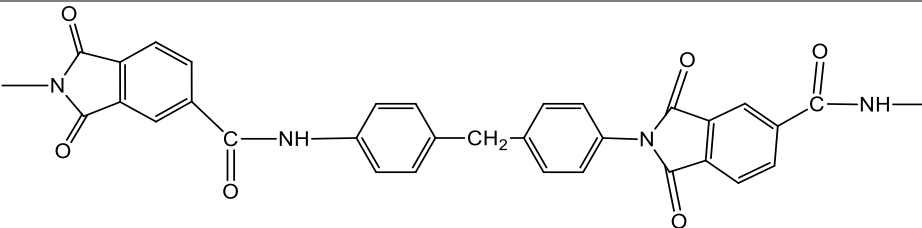
En la Tabla 6 se conjuntan los valores de viscosidad intrínseca, Tg y temperatura de degradación (Td) determinada por TGA-DSC para las PAIs. Se puede observar que la viscosidad es diferente para las muestras, esto debido a que está relacionada con la medida de la masa molar promedio de un polímero en solución. A medida que aumenta la masa molar promedio del polímero, la viscosidad intrínseca también aumenta. Esto puede deberse a una mayor polimerización de los precursores, se puede notar que la PAI-2 presenta mayor valor de este parámetro.

Tabla 6. Viscosidad intrínseca para las PAIs

	<b>PAI-1</b>	<b>PAI-2</b>	<b>PAI-3</b>
<b>[η], (g/dm<sup>3</sup>)</b>	0.04864	0.04972	0.01647
<b>Tg</b>	257	292	280
<b>Td</b>	508	520	512

Las PAIs presentan diferentes valores de [η], Tg y Td, aun cuando ya se estableció que los tres productos de la síntesis tienen la misma identidad química. La diferencia es debida posiblemente a la existencia diferentes acomodos de grupos amida e imida con la misma identidad química. El parámetro utilizado para analizar este efecto es la Tg. Así, PAI-2 (292 °C) > PAI-3 (280 °C) > PAI-1 (257 °C). Cuando el valor de Tg disminuye las cadenas poliméricas aumentan la flexibilidad. En el caso de las PAIs, la incorporación de grupos amida a lo largo de la cadena tiende a aumentar el procesamiento de PAI porque su estructura química permite la mayor movilidad intra segmental. Por ello, la PAI-1 muestra el valor más bajo de Tg, debido a que posiblemente contiene la mayor distribución de grupos amida-amida (AA), por lo que esta estructura se asigna a PAI-1. Siguiendo el mismo criterio, la configuración imida-amida (IA) se asigna a la PAI-3 y finalmente la imida-imida (II) a la PAI-2. Los valores de [η] y Td corroboran el comportamiento de Tg, entonces la PAI-2 es la más estable térmicamente y con mayor peso molecular. Los diferentes acomodos de los grupos amida e imida se presentan en la Tabla 7.

Tabla 7 Acomodos de los grupos amida e imida con la misma composición química. de PAIs

Ruta	Distribución probable
<b>PAI-1</b>	 <p style="text-align: center;"><b>Amida-Amida (AA)</b></p>
<b>PAI-2</b>	 <p style="text-align: center;"><b>Imida-Imida (II)</b></p>
<b>PAI-3</b>	 <p style="text-align: center;"><b>Imida-Amida (IA)</b></p>

### 3.1.3. Formación de membranas y su evaluación a gases puros

Las formulaciones PAI-1 y PAI-3, formaron membranas quebradizas al tacto, posiblemente debido al bajo peso molecular de estos materiales, identificado a partir de la viscosidad.

La formación de membrana se observó en la PAI-2. Esta película se llevó a pruebas de permeación con gases puros de diferentes diámetros cinéticos, registrándose flujos

excepcionalmente altos. Esto sugiere la presencia de defectos o poros en la estructura de la membrana, lo que permite que las moléculas pasen a través de ella a una tasa de permeación más alta de lo que se esperaría para una membrana selectiva y densa. Este hecho representa un desafío en la formulación de este polímero y una limitante en la separación de gases, ya que se requiere una membrana densa y selectiva para separar los componentes de una mezcla de gases.

#### **3.1.4. Estudio cinético**

Una vez que se caracterizaron los PAIs, se procedió a realizar un estudio cinético para determinar las condiciones más favorables para su síntesis.

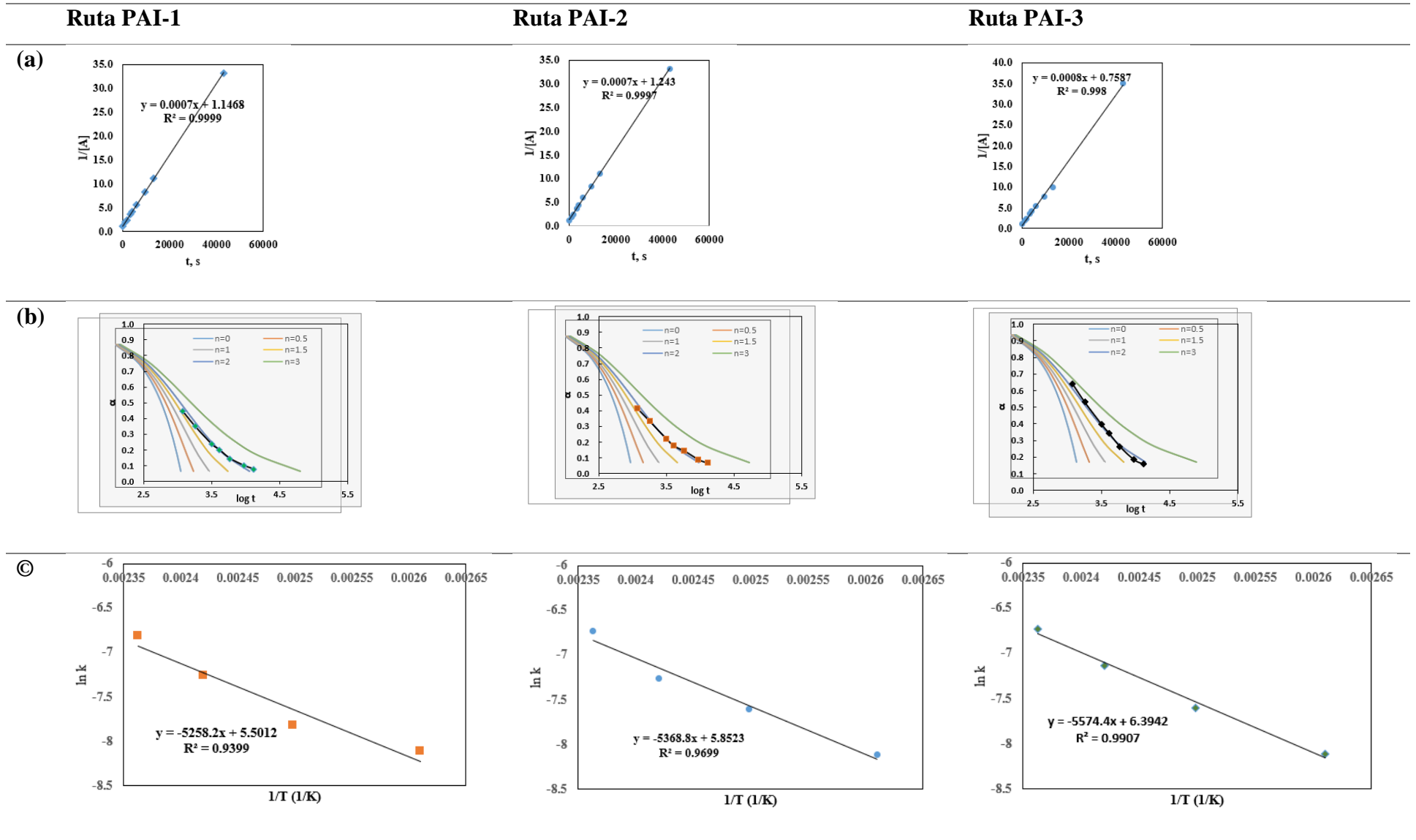
En la Tabla 9 se muestran los gráficos obtenidos después del tratamiento de los datos. Estos gráficos permitieron determinar el orden de reacción utilizando el método integral (a) y de Powell (b) para las tres rutas de síntesis a una temperatura de 140°C, la cual es representativa de todas las temperaturas. Además, se obtuvieron las constantes cinéticas, estos valores permitieron calcular la energía de activación a partir de los gráficos de Arrhenius (c).

En la Tabla 8 se presentan los valores de  $E_a$ ,  $n$ , y  $k$  para las 4 temperaturas a las que se realizaron las síntesis. Los valores de energía de activación ( $E_a$ ) fueron diferentes para cada una de las rutas, por lo que es posible afirmar que el orden de los reactivos si modifica el nivel energético requerido para realizar la polimerización. Además, estas condiciones permitieron disminuir los valores de energía de activación, un valor reportado es de 91.21 kJ mol<sup>-1</sup>. Para todos los casos, y por los dos métodos, se obtuvo un orden de reacción de 2. Esto posiblemente a que las condiciones de síntesis no influyen significativamente en el orden de la reacción. Los valores de la constante cinética ( $k$ ) para las diferentes temperaturas se modificaron, invariablemente. Los valores son diferentes debido a que la constante es función de la temperatura, sin embargo, se mantuvo constante para las diferentes rutas cuando se realizaron a misma temperatura.

Tabla 8. Parámetros cinéticos para las PAIs.

	<b>Ruta PAI-1</b>	<b>Ruta PAI-2</b>	<b>Ruta PAI-3</b>
<b>Ea (KJmol<sup>-1</sup>)</b>	-43.71	-44.63	-46.34
<b>N</b>	2	2	2
	<b>k1</b>	<b>k2</b>	<b>k3</b>
<b>110 °C</b>	0.003	0.003	0.003
<b>130 °C</b>	0.004	0.004	0.004
<b>140 °C</b>	0.007	0.007	0.008
<b>150 °C</b>	0.0011	0.0012	0.0012

Tabla 9. Gráficos (a) método integral, (b) método Powell para PAIs a 140 °C, (c) grafico de Arrhenius



## 3.2 Síntesis de poliimidas (PIs)

Se sintetizaron 5 formulaciones mediante policondensación en un paso entre un monómero con grupos dianhídrido y otro con grupos diamino, en una relación molar 1:1. Los monómeros elegidos aportaron grupos trifluorocarbono ( $-\text{CF}_3$ ) por parte del dianhídrido y/o con el diamino a la poliimida sintetizada. Los grupos  $-\text{CF}_3$  cumplen con tres funciones en la estructura de la poliimida: inhibe la libertad de movimiento intra segmental, aumenta el volumen libre y cuando se forman membranas para la permeación gaseosa, crea un ambiente electrónico que favorece la selectividad a gases de bajo peso molecular [76]. Por otra parte, el monómero diamino ADAB aporta grupos laterales  $-\text{COOH}$  a la estructura de la poliimida. Estos grupos son polares y tienen tendencia a formar puentes de hidrógeno [25], y se ha reportado que son los responsables del incremento en la estabilidad térmica de la PI y de favorecer la densidad de empaquetamiento de la estructura.

### 3.2.1 Metodología de síntesis

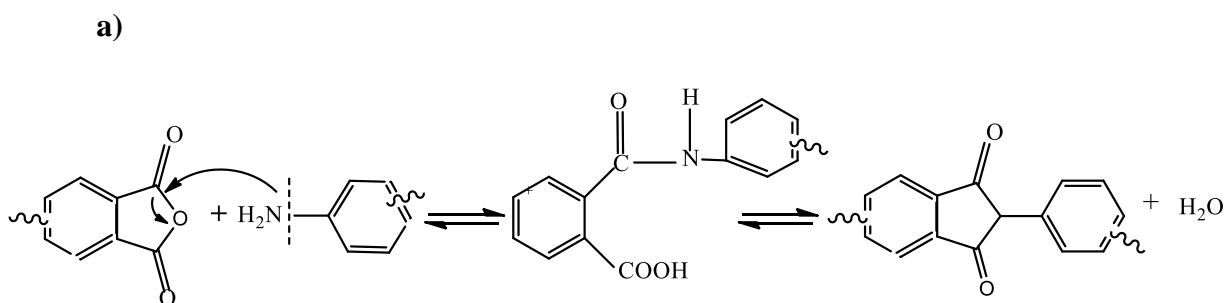
Es importante subrayar que es de gran importancia, para la formación de poliimidas con peso molecular suficientemente alto, el acondicionamiento de los reactivos, el orden en el que se agregan los monómeros, así como la eficiencia en la eliminación del agua como subproducto de la reacción de policondensación debido a que esta tiene efectos nocivos en el producto final. El agua puede hidrolizar los grupos funcionales anhídrido del monómero inicial o de la cadena de crecimiento, lo que hace que se interrumpa su crecimiento. El dianhídrido es un compuesto que fácilmente puede reaccionar con agua (hidrólisis) y volver a constituir a los ácidos carboxílicos de partida. Revertir la hidrólisis es un mecanismo lento que requiere mucha energía, por ello la importancia del secado de 6FDA a las condiciones determinadas. Adicionalmente, el monómero dianhídrido se agregó en forma sólida a la solución de diamina, esto porque los anhídridos sólidos son menos sensibles a la humedad que los disueltos.

Para el método de dos pasos se utilizó la metodología previamente reportada [referencia]. Se aplicó la metodología de un paso (con catalizador y formación de azeótropo) que no dio resultados de polimerización para ninguna de las formulaciones. La metodología de un paso se estableció después de una exhaustiva búsqueda bibliográfica y después de varios ensayos para los cuales se variaron las condiciones de síntesis.

Los esquemas generales de síntesis para ambas metodologías se presentan en la Figura 11. En el método de dos pasos Figura 11 (a.), la primera etapa se caracteriza por una transferencia de hidrógeno del sistema diamino al dianhídrido para formar el intermediario llamado ácido poli (ámico) (APA), debido a que esta reacción es exotérmica y altamente reversible, se lleva a cabo a temperaturas por debajo de la ambiental. Posteriormente, en el segundo paso la deshidratación requerida para ciclar a la imida se realizó por vía química agregando un catalizador. Esta metodología permitió la síntesis de la PIs con valores de peso molecular viscoso (Mv) muy bajo y que permitieron la formación de membranas muy frágiles que se rompían al tacto.

Las poliimidas se realizaron por dos métodos de síntesis, un paso y dos pasos. Los productos de síntesis en dos pasos resultaron con bajo peso molecular con membranas quebradizas al tacto. Por lo que para esta investigación se utilizaron las PIs producto de la síntesis en un paso.

El esquema general de reacción en un paso se presenta en Figura 11 (b.). En este se puede identificar que inicialmente el crecimiento de la cadena y la formación de la isoimida se realiza por reacción directa del grupo carbonilo con el grupo amino [101]. El intervalo de temperatura (50-180 °C) utilizado para esta reacción evita la apertura del anillo anhídrido, por lo que carbono del carbonilo se enlaza al nitrógeno de amina y los hidrógenos (de la amina) entran en resonancia con el oxígeno. Este paso da como resultado la formación de la isoimida y la liberación de una molécula de agua. Para la síntesis de la formulación PI-1, se utilizó un catalizador el cual acelera una reacción de intercambio entre dos extremos reactivos. Debido a la temperatura utilizada para la reacción (180 °C) se utilizó m-cresol como disolvente para la reacción, debido a su alto punto de ebullición (202 °C). El rendimiento en peso para las reacciones de policondensación osciló entre 81 y 93 %.



b)

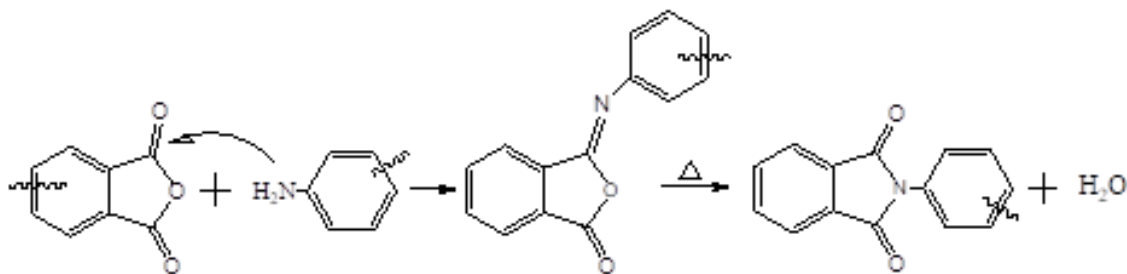


Figura 11. Mecanismo general de reacción para policondensación en a) dos pasos y b) un paso

### 3.2.2 Caracterización y determinación de propiedades para las poliimidas y membranas formadas

La formación de la poliimida se confirmó mediante la identificación de los grupos funcionales en FTIR-ATR. Los espectros de FTIR-ATR se muestran en la Figura 9 a) para los precursores y b) para las poliimidas sintetizadas.

En los monómeros diaminos 6FPA y ADAB puede identificarse la vibración de balanceo del enlace NH del grupo amino en  $3400\text{ cm}^{-1}$  (1). Esta señal desaparece en los espectros de las cinco muestras polimerizadas, lo que evidencia la completa reacción de los grupos amino con los grupos anhídrido para formar la imida.

De forma característica, las poliimidas presentan bandas de absorción en el intervalo de  $3000$  a  $2800\text{ cm}^{-1}$  (2) por la presencia de anillos aromáticos. Adicionalmente, se puede identificar para el grupo funcional imida las vibraciones en  $1790$  y  $1710\text{ cm}^{-1}$  para estiramiento asimétrico y simétrico del enlace C=O, en  $1350\text{ cm}^{-1}$  estiramiento del enlace C-N y en  $720\text{ cm}^{-1}$  la deformación del grupo (OC-N-CO).

Por la presencia de los grupos carboxílicos aparecen dos bandas para el enlace COO, en  $1620\text{ cm}^{-1}$  para la vibración simétrica y  $1350\text{ cm}^{-1}$  (7) para la vibración asimétrica. La banda de

absorción a  $1000\text{ cm}^{-1}$  es asignada a una combinación de vibraciones OHO de los enlaces de hidrógeno intramoleculares, del grupo ácido carboxílico.

También se identificaron picos de vibraciones fuertes para el estiramiento del enlace C-F en  $1245$ ,  $1207$  y  $1174\text{ cm}^{-1}$  del grupo hexafluoroisopropilideno. Adicionalmente, se observa una banda de notable anchura se observa para N asociado a la imida en  $980\text{-}845\text{ cm}^{-1}$ .

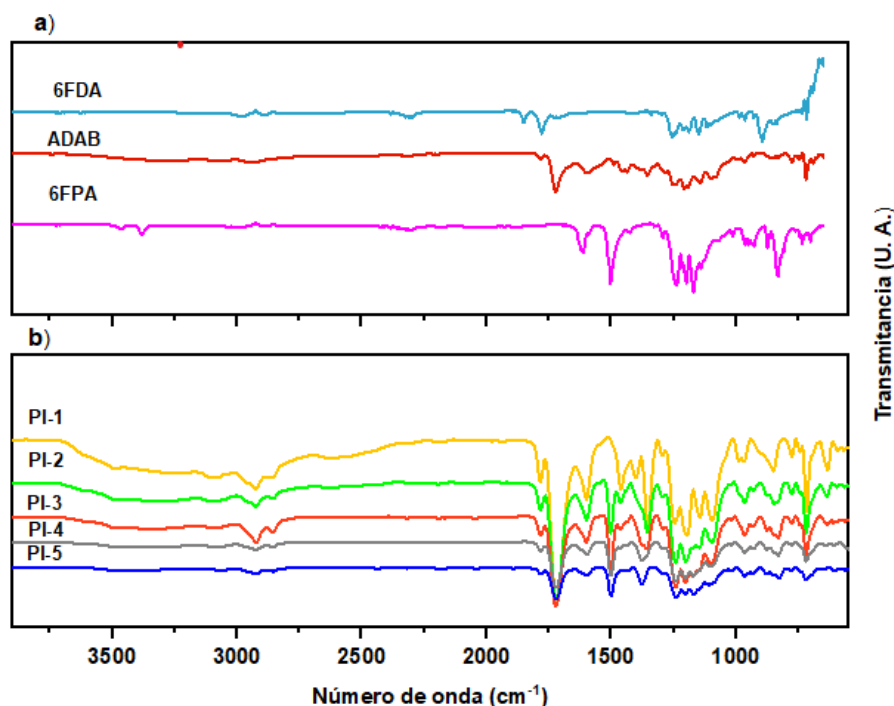


Figura 12. FTIR-ATR para la PIs formadas como membranas

El análisis  $^1\text{H}$ -RMN, se utilizó para determinar la estructura molecular de las poliimidas a partir de los valores de desplazamiento químico ( $\delta$ ) de los núcleos protónicos presentes en las estructuras propuestas para cada formulación. En la Figura 13 se presentan el espectro de  $^1\text{H}$ -RMN para las 5 formulaciones propuestas. Las intensidades para las diferentes señales aparecen en un intervalo de desplazamiento 8-6 ppm, en el que se espera que aparezcan los núcleos protónicos de polímeros aromáticos. El protón para grupo ácido carboxílico aparece en 13 ppm. Específicamente para la muestra PI-5 se observan las señales con desplazamientos químicos a 8.18, 8.17, 7.96, 7.95 y 7.74 ppm asignadas a los protones aromáticos para el 6FDA. Los

protones aromáticos presentes se encuentran desapantallados, lo que provoca su absorción a valores bajos del campo magnético aplicado. En cambio, en las demás muestras, los mismos protones presentan una ligera desapantallamiento debido a la presencia del anillo aromático del ADAB, por lo que se presentan en 7.95, 7.93, 7.84, 7.78 y 7.75 ppm. Adicionalmente, se puede observar que las señales para los protones del 6FDA aparecen con multiplicidad cuando la formulación contiene 6FPA, porque se encuentran bajo la influencia de un pequeño campo magnético generado por los protones adyacentes. Los 16 protones aromáticos del segmento 6FPA son evidenciados en las señales a 7.51, 7.49, 7.42, 7.39, 7.27, 7.25, 7.18, 7.15 ppm, para las muestras que lo contienen. Los protones aromáticos del ADAB aparecen en 8.21, 8.19, 8.18 y 8.15 ppm y el protón carboxilo en 13.57 ppm. Los análisis de FTIR -ATR y <sup>1</sup>H RMN, evidencian la presencia de los grupos ácido-carboxílicos, e indican que se encuentran sin reaccionar en las poliimidas sintetizadas.

En la Tabla 10 se resumen todas las intensidades características para las cinco formulaciones y los parámetros para cada una de ellas. El protón Ha asignado al grupo de ácido carboxílico del ADAB presenta una constante de 13.53 ppm, valor que confirma su acoplamiento trans.

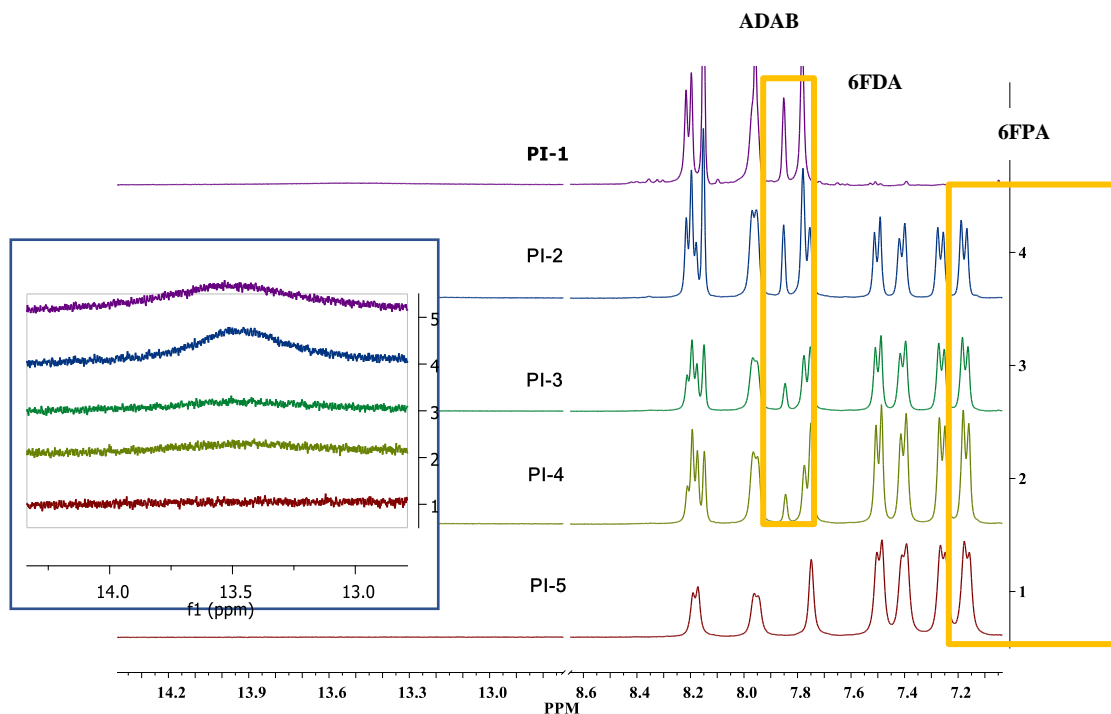
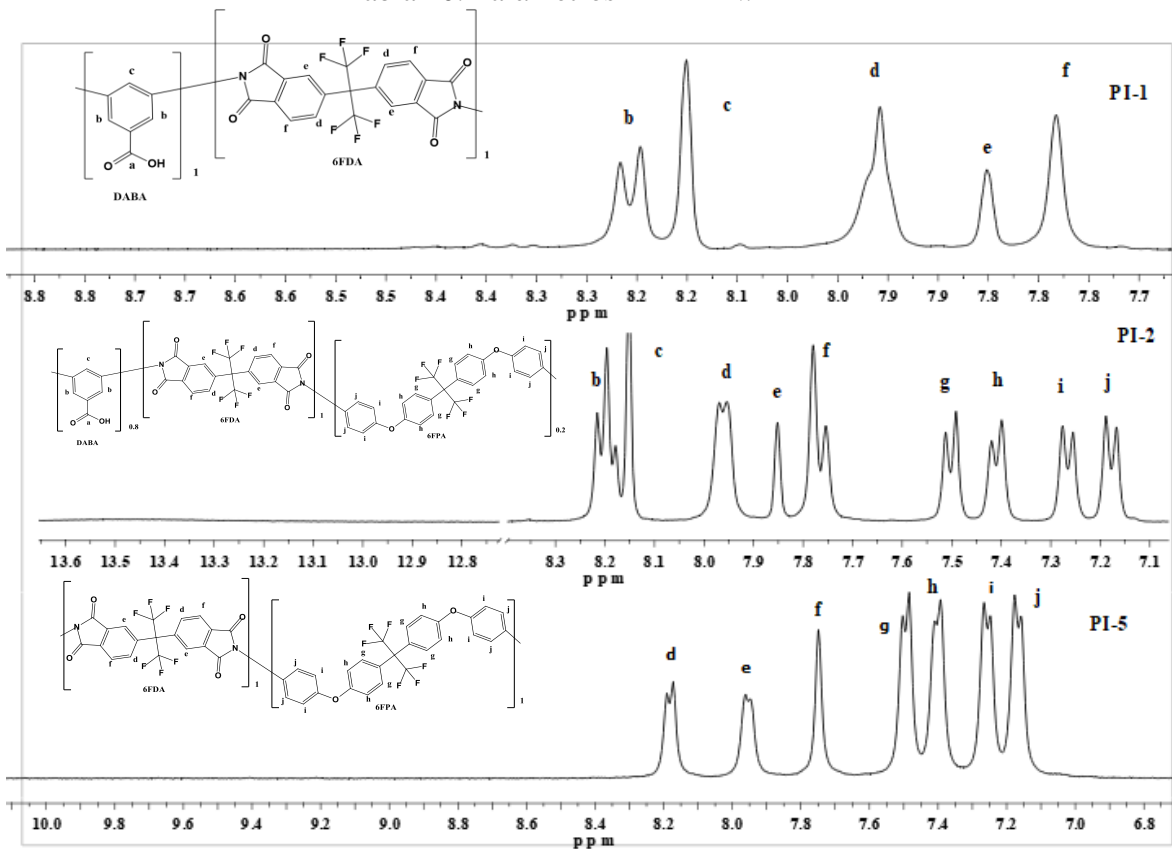


Figura 13. Análisis 1H RMN para las poliimidas en estudio.

Tabla 10. Parámetros 1H RMN.



**PI-1**

Señales	Desplazamiento químico, $\delta$ (ppm)	Número de protones	Multiplicidad
A	13.53	1	S
B	8.21	2	D
C	8.15	1	S
D	7.96	2	S
E	7.85	2	S
F	7.78	2	S

<b>PI-2 PI-3 PI-4</b>			
Señales	Desplazamiento químico, $\delta$ (ppm)	Número de protones	Multiplicidad
A	13.51	1	Singlete
B	8.19	2	Doblete
C	8.15	1	Doblete
D	7.96	2	Doblete
E	7.85	2	Singlete
F	7.77	2	Doblete
G	7.50	4	Doblete
H	7.41	4	Doblete
I	7.27	4	Doblete
J	7.18	4	Doblete

<b>PI-5</b>			
Señales	Desplazamiento químico, $\delta$ (ppm)	Número de protones	Multiplicidad
D	8.18	2	Doblete
E	7.95	2	Doblete
F	7.75	1	Singlete
G	7.45	8	d-d
H	7.21	8	d-d

Otra información que puede obtenerse de un espectro de  $^1\text{H}$  RMN es el área bajo las señales de absorción, o integral. Así, el área total de las señales corresponde a cualquier conjunto de protones, lo que proporciona información sobre el número de protones de ese conjunto [102]. De esta forma se puede afirmar que la integral es proporcional al número de protones. Con la integral del área bajo la curva, se calculó la relación molar experimental para cada poliimida. En la Tabla 11 se presenta el valor de la integral para cada segmento de la estructura (calculado con la herramienta integración manual en el software MestReNova). La abreviación  $nP_i$  representa el número total de protones para el segmento (a partir de la estructura). Los resultados

se muestran en la Tabla 12, donde  $r_i$  representa el área individual para cada protón en cada segmento de la estructura, calculado con la Ecuación 40.

$$r_i = \text{integral}_i / nP_i \quad \text{Ecuación 40}$$

Los resultados muestran que el compuesto 6FDA se encuentra en cantidad fija en todas las poliimidas. En las formulaciones PI-1 y PI-5, el 6FDA se encuentra en relación 1:1 con el grupo diamino, mientras que en las copoliimidas se encuentra en relación 1:2. Tomando en cuenta la relación 1:2 se establecieron las relaciones experimentales entre los monómeros diaminos y la posible estructura (ver Tabla 12). Los resultados muestran que, bajo las condiciones de síntesis establecidas, mientras la concentración del monómero ADAB aumenta en la formulación de la poliimida, la cantidad experimental de 6FPA disminuye y viceversa. Esta variación en la incorporación de los monómeros diaminos con respecto al 6FDA en la formación de la poliimida es posible debido a diferencia de la reactividad de los precursores.

Tabla 11. Valores de integrales y número de protones estructurales

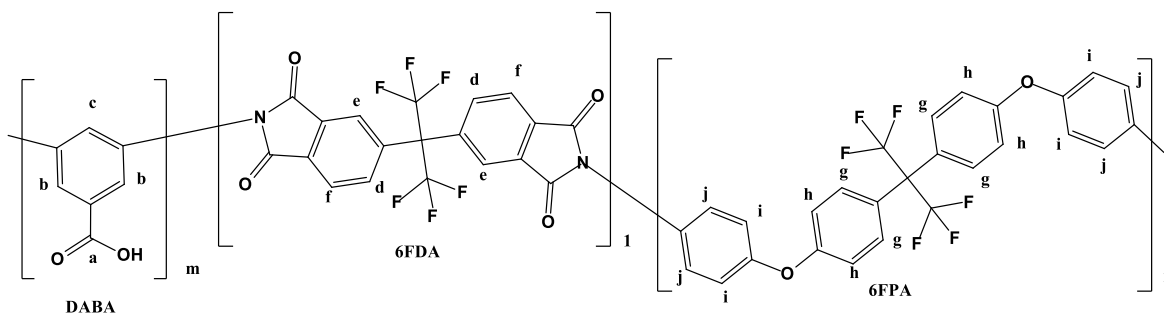
	A		B		C	
	6FDA		ADAB		6FPA	
	Integral A	nP (A)	Integral B	nP (B)	Integral C	nP (C)
PI-1	6	6	4.31	4	0	0
PI-2	6	6	6.48	4	7	16.00
PI-3	6	6	5.68	4	10.55	16.00
PI-4	6	6	4.75	4	12.73	16.00
PI-5	6	6	0	0	16	16.00

Tabla 12. Cálculo de la relación molar experimental.

Muestra	$r_A$	$r_B$	$r_C$	$\Sigma$	$\Sigma$	Total	Fracción ADAB	Fracción 6FPA
				dianhídrido	diamino			
PI-1	1	1.08	0.00	1	1.08	2.08	1.00	0.00
PI-2	1	1.62	0.44	1	2.06	3.06	0.79	0.21

PI-3	1	1.42	0.66	1	2.08	3.08	0.68	0.32
PI-4	1	1.19	0.80	1	1.98	2.98	0.60	0.40
PI-5	1	0	1	1	1	2	0	1

Tabla 13. Estructura propuesta y valores para la relación molar experimental



Muestra		PI-1	PI-2	PI-3	PI-4	PI-5
Relación molar	M	1	0.8	0.7	0.6	0
	n	0	0.2	0.3	0.4	1

La relación de nitrógeno/flúor y oxígeno/flúor se determinó por EDS y se muestra en la Figura 14. El contenido de flúor es casi constante en todas las muestras. Cuando se obtiene el porcentaje de oxígeno y nitrógeno en relación con el flúor, las tendencias parecen similares. Esto evidencia que la composición nominal de la poliimida cambia en cada muestra por las condiciones de síntesis. Vale la pena notar que la muestra PI-3 presenta la relación N/F y O/F más alta, lo que indica las mejores condiciones experimentales para incorporar ambos monómeros en la poliimida.

El peso molecular viscoso ( $M_v$ ) se determina a partir de mediciones de viscosidad de la solución polimérica, como se explicó anteriormente. Es la variable fundamental que permite comprender las propiedades coligativas, reológicas y mecánicas del polímero. Los valores de  $M_v$  para las 5 formulaciones se reportan en la Tabla 14. El peso molecular viscoso para las muestras de referencia PI-1 y PI-5, fueron de 11,210 y 13,350 g/mol, respectivamente. En

cambio, para las formulaciones de las copoliimidas sintetizadas se presentan valores por encima de 200 000 g/mol.

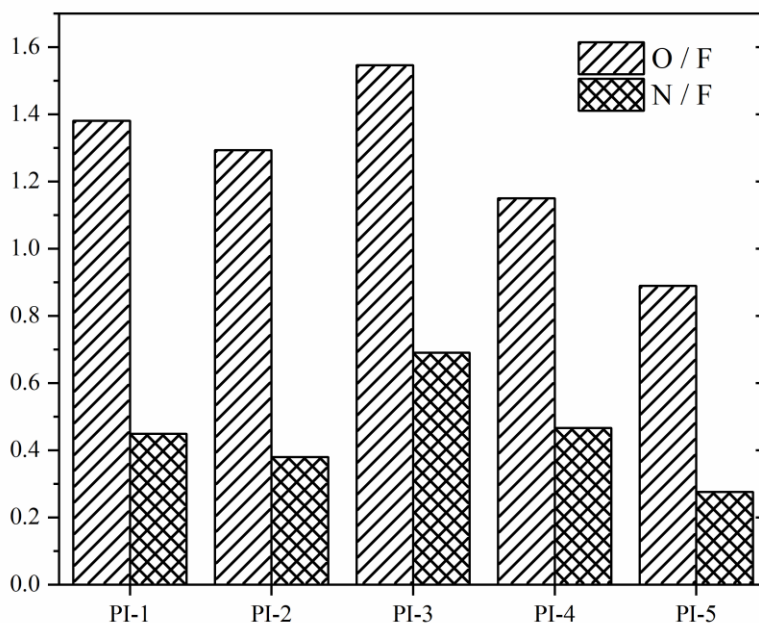


Figura 14. Relación entre elementos a partir de EDS

Tabla 14 Viscosidad inherente y peso molecular para las PI

Muestra	Viscosidad inherente $\eta_{inh}$ (dL/g)	Peso molecular viscoso Mv (g/mol)
PI-1	3.12	11 210
PI-2	5.31	212 700
PI-3	5.39	217 500
PI-4	5.45	220 300
PI-5	3.61	13 350

En la Tabla 15 se presentan los pesos moleculares y valores de polidispersidad (PDI) para las poliimidas utilizando cromatografía de permeación en gel (GPC). Los valores de peso molecular en número (Mn), peso molecular en peso (Mw) y peso molecular mayor (Mz) son

muy diferentes entre sí, e indican que las muestras sintetizadas están conformadas por cadenas poliméricas de diferente tamaño, como lo sugiere el valor de PDI. El peso molecular promedio en número (Mn) es ampliamente sensible a cadenas cortas. Por lo que este valor representa el menor valor de en los pesos moleculares del polímero. En cambio, el peso molecular Mz y Mw, son sensibles a cadenas de más alto peso molecular. Los valores de Mp (peso molecular pico) representa el peso molecular moda. Finalmente, los valores de pesos moleculares y de polidispersidad para la muestra PI-5, que no contiene ADAB, son mayores que las muestras con ADAB.

Tabla 15. Pesos moleculares para las PIs

<b>Poliimida</b>	<b>Mn</b>	<b>Mw</b>	<b>Mz</b>	<b>Mp</b>	<b>PDI</b>
<b>PI-1</b>	20,939	60,421	143,044	50,636	2.88
<b>PI-2</b>	35,609	203,787	5,874,449	59,730	5.72
<b>PI-3</b>	53,802	146,054	748,334	71,842	2.71
<b>PI-4</b>	51,671	161,553	594,322	106,504	3.12
<b>PI-5</b>	699,993	181,077	588,193	107,277	2.58

Las pruebas de solubilidad para las muestras se realizaron a temperatura ambiente en los disolventes utilizados normalmente para la preparación de membranas. En la Tabla 16 se presentan los resultados obtenidos. Las PI fueron solubles en NMP, DMSO, THF y m-cresol, y no solubles en CHCl<sub>3</sub>, a excepción de la muestra PI-5.

Tabla 16. Solubilidad de las PI en diferentes disolventes

<i><b>Poliimida</b></i>	<i><b>Solubilidad</b></i>				
	CHCl <sub>3</sub>	THF	NMP	DMSO	m-cresol
<b>PI-1</b>	-	+	+	+	+
<b>PI-2</b>	-	+	+	+	+

<b>PI-3</b>	-	+	+	+	+
<b>PI-4</b>	-	+	+	+	+
<b>PI-5</b>	+	+	+	-	+
+ : soluble, -:insoluble					

El módulo de Young se calculó a partir de la pendiente de la recta de la fuerza aplicada en función del desplazamiento de la muestra, como se muestra en la Figura 15. En la Tabla 17 se reportan los valores para el módulo de Young. Las copoliimidas presentaron valores entre 0.34-0.51 MPa, notablemente mayores a los valores calculados para las muestras PI-1 y PI-5. Este resultado indica que se requiere más fuerza para lograr la misma deformación en las copoliimidas que las poliimidas. La longitud molecular de las cadenas poliméricas está directamente asociada al peso molecular viscoso y al módulo de Young. Cuando se incrementa la longitud de las cadenas poliméricas, también se incrementan los enrollamientos entre las moléculas, por lo que la resistencia a la fluidez y la mecánica se incrementan. Cabe destacar que el módulo de Young calculado es pequeño en comparación con otros materiales, lo que demuestra la alta flexibilidad de estos polímeros.

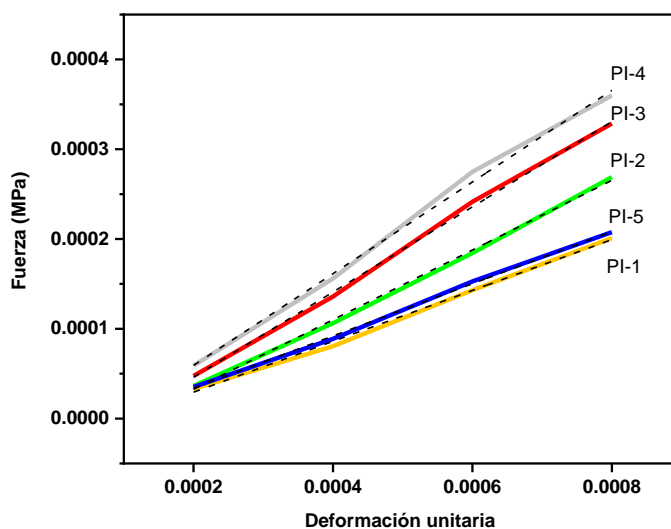


Figura 15. Determinación de módulo de Young

Tabla 17 Módulo de Young y FVL

<i>Políimida</i>	<i>Módulo de Young, E (MPa)</i>	<i>Fracción de volumen libre, FVL</i>
<b>PI-1</b>	0.2834	0.135
<b>PI-2</b>	0.3881	0.138
<b>PI-3</b>	0.4744	0.145
<b>PI-4</b>	0.5107	0.153
<b>PI-5</b>	0.2907	0.173

En la Tabla 17 también se reportan los valores de la **FVL** para las muestras en forma de membrana. El cálculo se realizó con el método de contribución de grupos de Bondi tomando en cuenta la relación molar entre los monómeros diaminos. En la Figura 16 se muestra la fragmentación realizada de los grupos que conforman la poliimida. Para este trabajo, se utilizó el método de fragmentación de cadenas cortas y valores de van der Waals reportados en la literatura [103].

El valor de **FVL** obtenido para la membrana PI-5 (0.1143) se encuentra dentro de los reportados para una amplia variedad de polímeros vítreos. El orden de magnitud de la FVL para estos polímeros se sitúa en el intervalo de 0.11 – 0.23 [104]. Los valores de **FVL** para las formulaciones que incluyen ADAB disminuyen respecto a PI-5. Esa marcada disminución indica que aumenta la densidad de empaquetamiento entre las cadenas poliméricas en función de la cantidad de ADAB.

**PI**

**UNIDAD DE REPETICIÓN FRAGMENTADA**

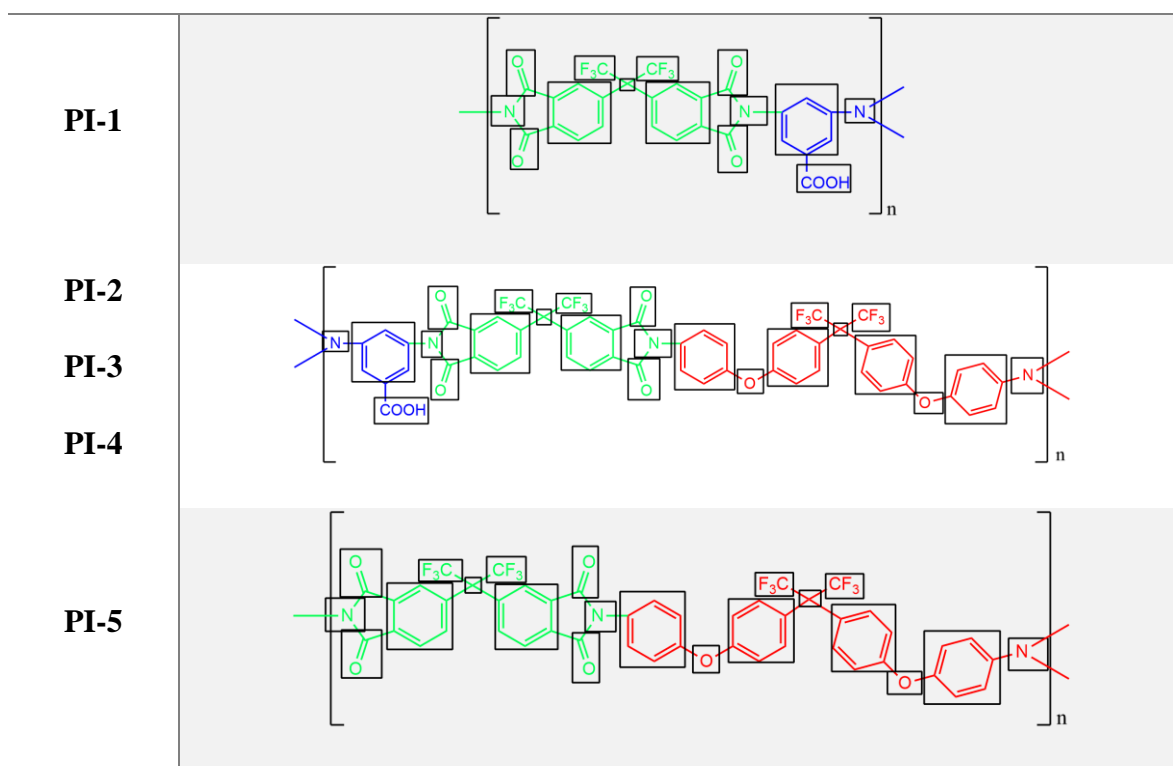


Figura 16. Unidad de repetición para las PI y su fragmentación

En la Figura 17 se presentan los resultados de difracción de rayos X de ángulo amplio. Todas las PI son de bajo ordenamiento evidenciado por los picos anchos que aparecen en los difractogramas. Los patrones presentan dos picos, A y B. Los picos A se atribuyen al empaquetamiento intercadena promedio y los picos B, en forma de hombro, corresponden a la separación entre planos  $\pi$ - $\pi$ .

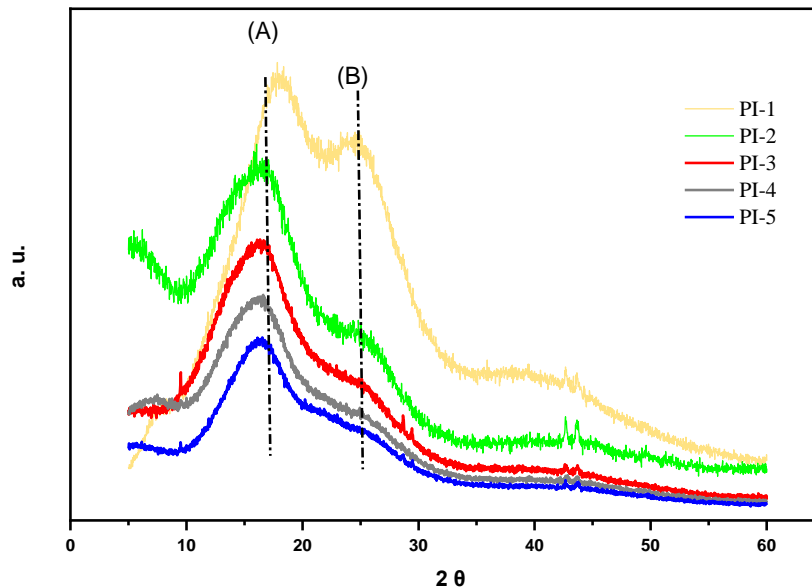


Figura 17. Gráficos de difracción de Rayos X de ángulo amplio para las PI

En el valor  $\theta$  se determina la intensidad máxima de la difracción en el patrón rayos X. La Tabla 18 conjunta los valores de *espaciamento-d* determinados a partir de los picos A. Estos valores de *espaciamento-d* no pueden tomarse como una verdadera distancia entre cadenas poliméricas, pero si representan la densidad de empaquetamiento. La PI-5 (5.44 Å) tiene el *espaciamento-d* mayor. Para las demás formulaciones, esta propiedad descende en función de la concentración de ADAB (5.41- 4.93Å), lo que indica un aumento en la densidad de empaquetamiento, y se asocia a los enlaces de hidrógeno intermoleculares entre grupos -COOH. Estos enlaces son evidenciados en los espectros de FTIR, en la absorción a  $1005\text{ cm}^{-1}$  asignada a una combinación de vibraciones OHO. Por otro lado, los picos B permitieron calcular los *espaciamientos-d* en el intervalo de 3.50 a 3.62 Å, asignado a las interacciones  $\pi$ - $\pi$ . Estas indican fuerte coacción entre cadenas y están correlacionados con el espacio libre de la estructura. Estas interacciones  $\pi$ - $\pi$  pueden corresponder al apilamiento de anillos aromáticos [24]. Las interacciones  $\pi$ - $\pi$  y los enlaces de hidrogeno se asocian a la insolubilidad de estas PI en  $\text{CHCl}_3$  [71] y la disponibilidad de volumen libre en la estructura.

Tabla 18. Espaciamento-d determinado a partir del pico A.

<b>Formulación</b>	<b>Fracción de volumen libre, FVL</b>	<b>Espaciamento-d, Å (Pico A)</b>
<b>PI-1</b>	0.135	4.97
<b>PI-2</b>	0.138	5.37
<b>PI-3</b>	0.145	5.39
<b>PI-4</b>	0.153	5.79
<b>PI-5</b>	0.173	5.44

En las Figura 18 se presenta la caracterización microestructural para las poliimididas PI-1, PI-2 y PI-5 a partir de microscopia electrónica de barrido. En las imágenes a), b) y c), para la superficie de las membranas, se observa una superficie continua sin porosidades, que permiten evidenciar la estructura densa de la membrana. Cabe resaltar que durante la etapa de evaporación del solvente pueden formarse microcavidades que mediante MEB pueden evidenciarse. Sin embargo, las micrografías permiten mostrar que la evacuación del solvente fue lo suficientemente lenta para no formar estos espacios. En las imágenes d), e) y f) se presentan las micrografías realizadas a la sección transversal de la membrana, estas también evidencian que las membranas son densas, debido a que no se observan canalizaciones.

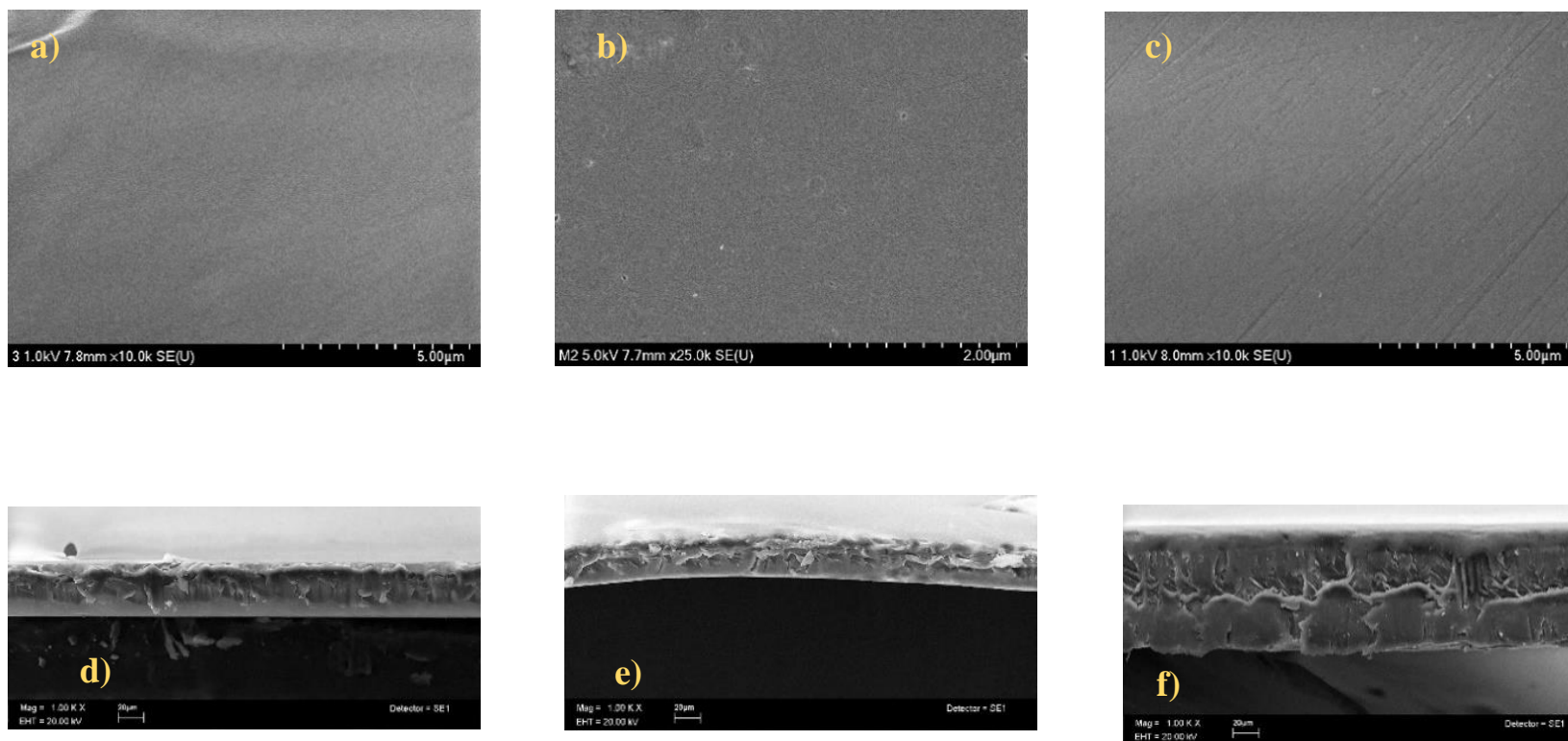


Figura 18. Microscopías: superficie de las membranas a) PI-1, b) PI-2, c) PI-5 y sección trnasversal d) PI-1, e) PI-2 and f) PI-5

### 3.2.3 Estudio térmico

En la Figura 19 a) y b) se muestran las curvas TGA para las 5 muestras en estudio conformadas como membrana. La primera pérdida de peso observable, aproximadamente 10 %, se atribuye a la evaporación de disolvente ocluido en la estructura de la membrana para todas las muestras. Las muestras con ADAB presentan patrones de pérdida de peso en función de la temperatura similares. Para estas la descomposición procedió a través de dos pasos. Una pérdida menor que inicia en 375 °C y concluye para las copoliimidadas en 445 °C; en cambio, para PI-1 concluye en 470 °C. Esta pérdida de peso, aproximadamente del 8 %, se asocia a escisiones entre los carbonos los grupos colgantes -COOH. Otras investigaciones también han obtenido una pérdida similar para poliimidadas que contienen ácido carboxílico [105]. Esta pérdida de peso no aparece en el termograma para la PI sin grupos ácido carboxílico (muestra PI-5). A partir de las curvas de la primera derivada (DTGA), se determinó que la posición de los picos por la descomposición de -COOH se modifica en función de la cantidad de estos grupos en la estructura [82]. La temperatura a la cual se descomponen los grupos -COOH ha sido útil en otros estudios para determinar la temperatura a la cual ocurre la reticulación inducida [76]. La siguiente pérdida de peso ocurre entre 550 – 570 °C, aproximadamente del 40 %, resulta de la degradación de la estructura polimérica por la carbonización de compuestos hidrocarbonados. Este mismo pico se observa como descomposición de un solo paso en la muestra PI-5.

A partir del termograma de TGA y la primera derivada (DTGA) se estableció la temperatura de degradación inicial ( $T_0$ ), temperatura de degradación máxima ( $T_d$ ) y temperatura de degradación final ( $T_f$ ), respectivamente. La metodología utilizada para su determinación se ilustra en la Figura 20. Estos parámetros, así como el porcentaje de grupo ácido carboxílico (-COOH) contenido en cada muestra y el residual, se encuentran concentrados en Tabla 19.

Los porcentajes para la cantidad de -COOH para las muestras que contienen ADAB van desde 1.2 y hasta 8, y corresponden al incremento del ADAB contenido en las PIs tal y como se esperaba, debido a las diferentes relaciones molares de estas formulaciones. Todas las poliimidadas presentaron altos valores residuales, que oscilan alrededor de 51 y 53 %.

La temperatura de degradación ( $T_d$ ) para la formulación PI-5 es de 540 °C y esta se incrementa con la incorporación de ADAB en cada formulación, hasta alcanzar los 566 °C. Estos resultados muestran que la inclusión de ADAB refuerza la resistencia a la temperatura en la muestra. La  $T_d$  generalmente se considera un criterio para determinar la estabilidad térmica de los polímeros a altas temperaturas.

Tabla 19. Porcentajes y temperaturas características a partir de curvas TGA

	% -COOH	% residual	$T_0$ (°C)	$T_d$ (°C)	$T_f$ (°C)
<b>PI-1</b>	8.11	51.53	512	566	618
<b>PI-2</b>	6.82	51.58	513	562	624
<b>PI-3</b>	2.95	53.23	426	544	625
<b>PI-4</b>	1.23	52.61	502	541	628
<b>PI-5</b>	0	52.57	509	540	633

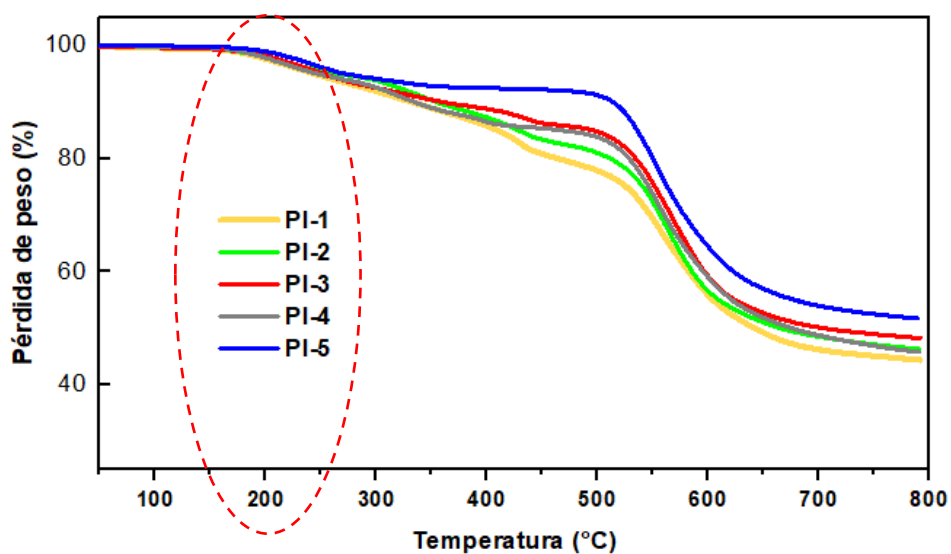


Figura 19 Termogravimétrico para las PIs en estudio

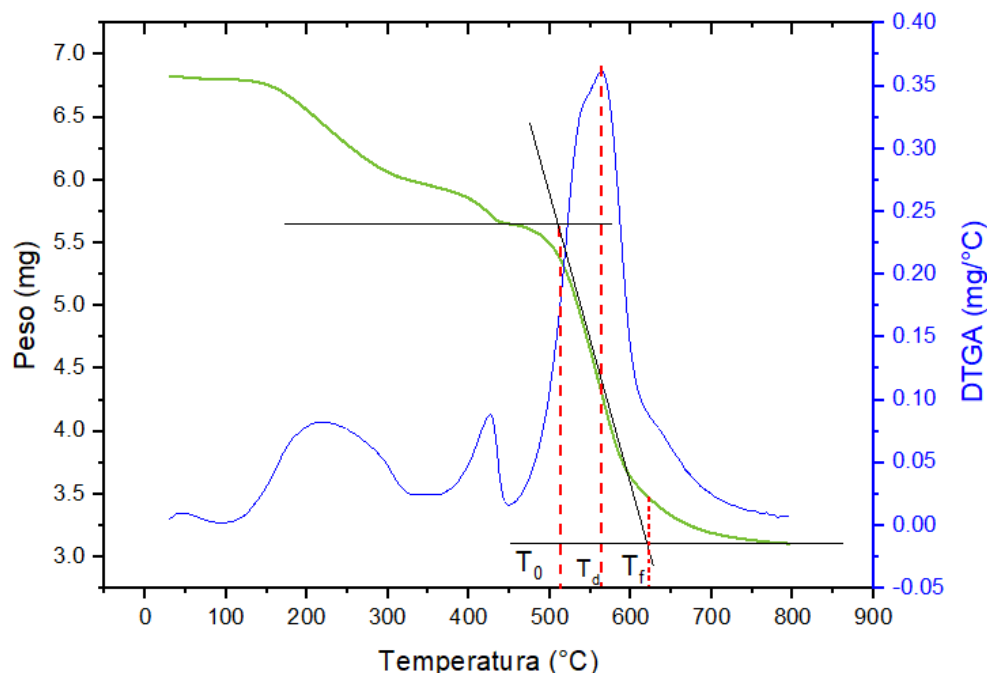


Figura 20. Gráfico de obtención de los parámetros característicos para curvas TGA.

Los eventos térmicos y la reacción de reticulación para las PIs se investigaron por DSC. Se identificaron dos eventos térmicos principales, el primero atribuido a evaporación de agua y el segundo a la reacción de descarboxilación inducida térmicamente, ambos asociados a pérdida de masa. Para el segundo evento Temperatura de inicio ( $T_{onset}$ ) y temperatura final ( $T_{enset}$ ), que delimitan el evento, con valores que van desde  $182+70$  °C y hasta  $325+125$ ° (Ver Tabla 20), respectivamente para las diferentes muestras y permiten establecer que este es evento muy amplio. La amplitud y las distorsiones que presentan las curvas son consecuencia de las interferencias físicas ocasionadas por la dispersidad de las PIs. Se puede notar que la reacción tiene un periodo de inducción hasta alcanzar la temperatura máxima, esta es la temperatura característica de la reacción y es a la cual la mayor cantidad de cadenas reticulan. Por lo tanto, para provocar la reacción de reticulación en las poliimidas, deben tratarse térmicamente a esta temperatura, en promedio de  $260$  °C. También, para este evento, se determinó el cambio de entalpía de reacción ( $\Delta H_{Rx}$ ), reportado en la Tabla 20, esta es la energía absorbida para que ocurra la reacción. Debido a que los valores son negativos, la reacción es endotérmica y sus valores disminuyen conforme disminuye la concentración de ADAB en la poliimida: PI-1 ( $-225.79$  J/g) < PI-2 ( $-95.39$  J/g) < PI-3 ( $-75.43$  J/g) < PI-4 ( $-69.83$  J/g). Posteriormente, se realizó

un segundo y un tercer calentamiento. Se determinó un cambio de pendiente sin pérdida de masa, relacionado con la temperatura de transición vítrea ( $T_g$  teórica) para las estructuras ya reticuladas que van de 277 a 366 °C en relación con la composición de la poliimida.

Tabla 20. Valores característicos establecidos en estudio por DSC

Poliimida	$\Delta H_{Rx}$ , (J/g)	T onset (°C)	Temperatura característica $\Delta H$ de Rx de reticulación, (°C)	T onset (°C)	Tg (teórica) (°C)
PI-1	-225.79	249	259.89	370.83	376
PI-2	-95.39	239	254.42	343.59	320
PI-3	-75.43	184	263.14	350.77	299
PI-4	-69.83	182	256.71	330.36	277

### 3.2.4 Tratamiento térmico para inducir la reticulación

Las membranas prístinas se llevaron a tratamiento térmico para inducir la reticulación en un horno de vacío a 250°C y -0.7 bar de presión durante diferentes tiempos (3, 12, 24 y 36 h) con enfriamiento lento hasta temperatura ambiente. La temperatura de reticulación se estableció a partir del estudio de la reacción por DSC. Las membranas no presentaron daño aparente en función del tiempo ni de la temperatura de reacción, pero sí hubo un cambio de color. Posterior al tratamiento térmico, las membranas reticuladas se sumergieron en cantidades en exceso de dos solventes orgánicos diferentes para comprobar la solubilidad. El experimento se llevó a cabo durante 48 h. Estos solventes son THF, el cual se utilizó originalmente para disolver el polímero y realizar la formación de la membrana, y NMP, que es ampliamente usado en la disolución de poliimidias. La solubilidad conduce hacia información más específica acerca de las interacciones estructurales; los resultados se presentan en la Tabla 13. Después de 3 y 12 h de tratamiento térmico, las membranas siguieron siendo solubles, aun cuando la solubilidad tuvo un retardo de 6 h aproximadamente en comparación con las membranas prístinas. Además, se observó un evidente cambio de color en estas membranas, lo que sugiere la formación de complejos de

transferencia de carga (CTC). Los CTC son un tipo de ensamblaje intermolecular de dos o más moléculas que se atraen entre sí a través de fuerzas electroestáticas. Sin embargo, es una asociación molecular débil, que puede ser interrumpida por solventes polares, en este caso por THF. Esta reportado que los CTC se forman debido a la alta temperatura utilizada en el postratamiento de las membranas [25]. Las cadenas ganan flexibilidad, lo que permite un reordenamiento configuracional y la formación de CTC. Una vez formados, restringen la movilidad de las cadenas poliméricas disminuyendo la facilidad de solvatación por el solvente. Las copoliimidas (PI-2, PI-3 y PI-4) fueron parcialmente solubles en THF, mientras que el homopolímero PI-1 resultó ser insoluble. En este aspecto, se ha reportado que la solubilidad de las poliimidas sufre un cambio cuando se tratan térmicamente cerca de la temperatura de transición vítrea [45]. Con 24 y 36 horas de tratamiento térmico, se obtuvieron los mismos resultados para todas las membranas; insolubilidad parcial o total. Este resultado sugiere que la reticulación ya no se modifica después de 24 h. Este hallazgo establece que la reticulación de las poliimidas es sensible al tiempo de tratamiento térmico.

En la Figura 22 se pueden observar las membranas prístinas, las membranas reticuladas por 24 h y las membranas después de la disolución en THF. La imagen hace evidente el cambio de color de las membranas reticuladas con respecto a las prístinas. También se puede identificar visualmente que la membrana PI-1 quedó inalterable después de ser sumergida en THF por 24 h, así como la solubilidad parcial de las membranas a base de copoliimidas PI-2, PI-3 y PI-4.

Las membranas reticuladas por 24 h se les agregó la terminación 24 para diferenciarlas de las prístinas. Se calculó el factor de hinchamiento ( $f_H$ ) para las membranas reticuladas y se determinó la fracción de masa insoluble ( $f_{mi}$ ). Asimismo, se determinó la temperatura de transición vítrea por DSC. Los resultados se presentan en la Tabla 22.

La  $f_{mi}$  representa la cantidad de poliimida no disuelta en el solvente, estos valores están relacionados con el grado de reticulación. Por lo tanto, el grado de reticulación está asociado al contenido de ADAB y tiene el siguiente orden: PI-1-24 (99.5 % reticulada) > PI-2-24 (98.5 %) > PI-3-24 (96.2 %) > PI-4-24 (71 %).

El hinchamiento de un polímero se debe a las fuerzas elásticas, que permiten el estiramiento de las cadenas poliméricas y a las fuerzas osmóticas, y se relacionan con la afinidad

entre el solvente de hinchamiento y el polímero, la presencia de grupos funcionales afines al solvente, principalmente. Así, el hinchamiento refleja la elasticidad de las cadenas poliméricas por la cantidad de puntos de unión entre estas. Un polímero de bajo grado de reticulación se hincha mucho porque las cadenas pueden adquirir una configuración extendida en tanto que un polímero de bajo grado de reticulación se hincha poco debido a la imposibilidad que tienen las cadenas poliméricas de extenderse.

La capacidad de hinchamiento es significativamente mayor en la formulación PI-4-24, debido a que esta muestra presenta una mayor cantidad de segmentos de cadena libres en la red, debido a su bajo grado de reticulación.

Tabla 21. Datos de solubilidad para membranas con tratamiento térmico a diferentes tiempos.

<b>Tiempo de tratamiento térmico (h)</b>	<b>0</b>	<b>3</b>	<b>12</b>	<b>24</b>	<b>36</b>
<b>PI-1</b>	$\delta$	$\tau$	$\tau$	-	-
<b>PI-2</b>	$\delta$	$\tau$	$\tau$	$\pm$	$\pm$
<b>PI-3</b>	$\delta$	$\tau$	$\tau$	$\pm$	$\pm$
<b>PI-4</b>	$\delta$	$\tau$	$\tau$	$\pm$	$\pm$
<b>Fenómeno observado</b>	Ninguno	CTC	CTC	reticulación	reticulación

(Solubilidad realizada en THF a 48 h a T ambiente)

$\delta$ : solubilidad inmediata,  $\tau$ : solubilidad retardada, -: insoluble,  $\pm$ : parcialmente soluble

La reacción de reticulación ocurre en diferentes lugares a lo largo de la cadena polimérica cuando un grupo -COOH se une a otro. Debido a la pequeña longitud del enlace C-C (1.55 Å) Zhang et al. [82], en la poliimida reticulada las cadenas están muy cerca una de la otra, causando disminución severa del volumen libre y consecuentemente un incremento de la

temperatura de transición vítrea. Así, la formulación PI-1-24 con el mayor número de grupos de ácido carboxílico tendrán el mayor número de uniones entre carbonos

La reticulación química se debe a la formación de enlaces covalentes para enlazar secuencias relativamente cortas entre cadenas de polímero. El esquema de la reticulación térmica a partir de grupos  $-COOH$  [45] se ilustra en la Figura 21. Dos grupos  $-COOH$ , en fracciones de ADAB adyacentes, forman un anhídrido durante el calentamiento. Posteriormente, el anhídrido se descarboxila mediante la liberación de  $CO_2$  y  $CO$ , creando así dos radicales libres de fenilo. Los radicales fenilo resultantes se combinan para formar los enlaces de entrecruzamiento de bifenilo.

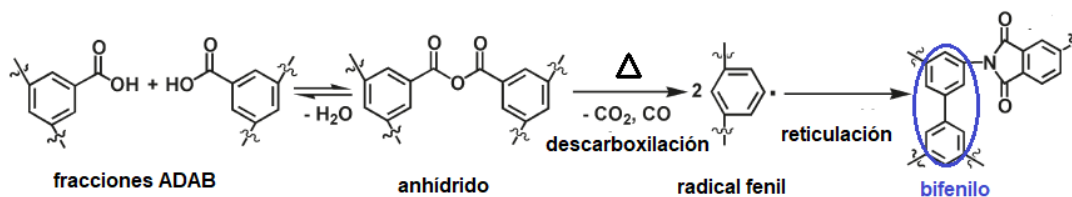


Figura 21. Mecanismo de reticulación por descarboxilación

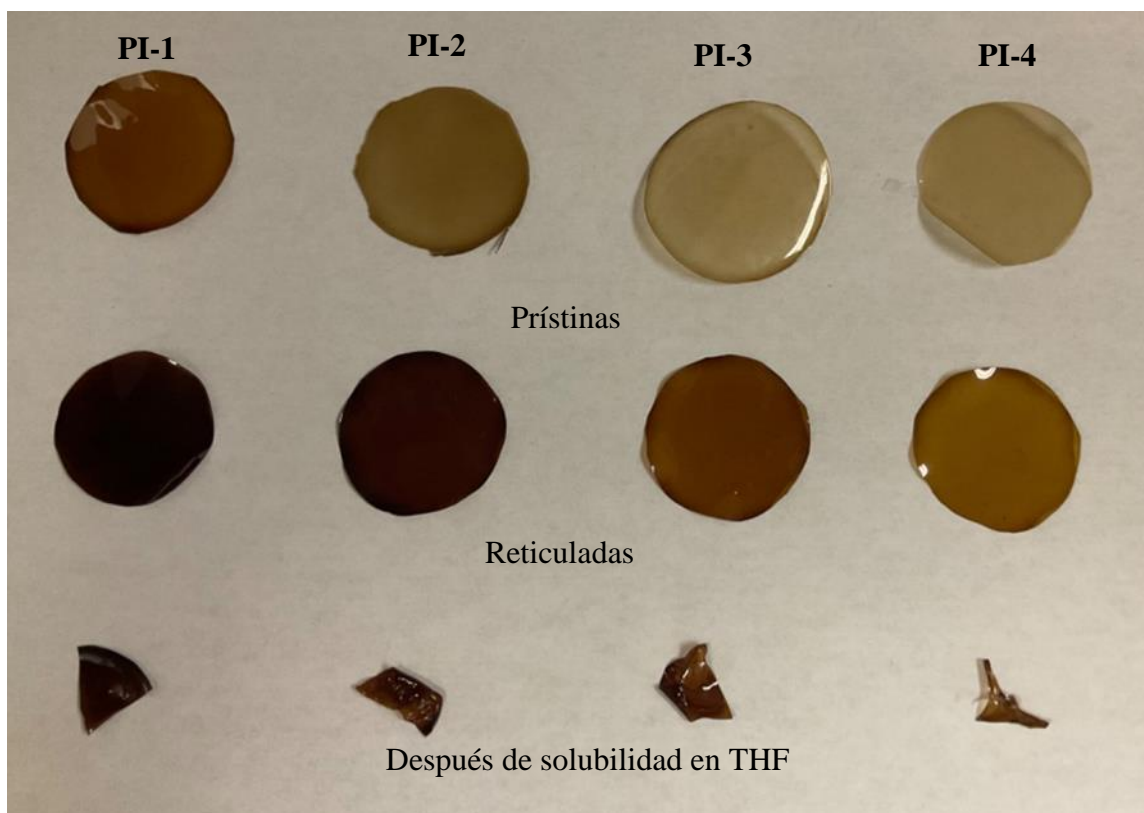


Figura 22 Imagen de las membranas prístinas reticuladas y después de ser sumergidas en THF

La muestra PI-5 presenta la  $T_g$  más baja (235 °C) de la serie. Los valores de  $T_g$  tienden a incrementar en las otras muestras en función de la cantidad de ADAB. Así, la tendencia a incrementar la  $T_g$  tiene el siguiente orden: PI-4-24 (277 °C) < PI-3-24 (299 °C) < PI-2-24 (330 °C) < PI-1-24 (406 °C). El incremento en las  $T_g$ , con respecto al % de reticulación, establece una mejoría en la estabilidad térmica de estas PIs.

El aumento del grado de reticulación se relaciona con el aumento de la rigidez de la cadena y es función directa de los enlaces covalentes. El aumento de la rigidez de la cadena reduce el empaquetamiento de la cadena y aumenta el volumen libre fraccionario. Los valores de FVL se presentan en la Tabla 22. El FVF para muestras entrecruzadas se realizó tomando en cuenta el % de reticulación con la metodología reportada por López Badillo. y colaboradores

[75]. Para estas poliimidas tratadas térmicamente la FVF aumenta en todos los casos con respecto a la FVL de las poliimidas prístinas.

Tabla 22 Hinchamiento, fracción de masa insoluble y Tg para membranas-24

<b>PIs reticuladas</b>	<b>f<sub>MI</sub></b>	<b>Sf</b>	<b>T<sub>g-24</sub></b> <b>(°C)</b>	<b>FVL</b>
<b>PI-1-24</b>	0.995	0.05	402	0.142
<b>PI-2-24</b>	0.985	0.10	330	0.165
<b>PI-3-24</b>	0.962	0.30	308	0.192
<b>PI-4-24</b>	0.708	3.27	280	0.233

En la Figura 23 a) se presenta el gráfico de FTIR para las poliimidas reticuladas. Los grupos funcionales relacionados con la imida fueron identificados a las mismas longitudes de onda. En 1786 y 1720  $\text{cm}^{-1}$  la vibración de estiramiento asimétrico y asimétrico del carbonilo, entre 1373 – 1346  $\text{cm}^{-1}$  la vibración de estiramiento de carbono – nitrógeno para todas las muestras. Los espectros revelan que la reticulación se llevó a cabo mediante descarboxilación, lo que se confirma por la ausencia de las señales de estiramiento del grupo -OH entre 3800 y 3200  $\text{cm}^{-1}$ . En el Figura 23 b) se identifican las señales en 1620 y 1435  $\text{cm}^{-1}$  que corresponden a la vibración simétrica y asimétrica del grupo ácido carboxílico. Debido a que durante la descarboxilación se forma un enlace C-C entre grupos fenil (ver Figura 21), la señal correspondiente a este enlace se observa para todas las muestras en 1458  $\text{cm}^{-1}$ . La intensidad de esta señal sugiere una relación directamente proporcional con la cantidad de enlaces formados. Asimismo, las señales concuerdan con lo reportado por Balçık y colaboradores [44].

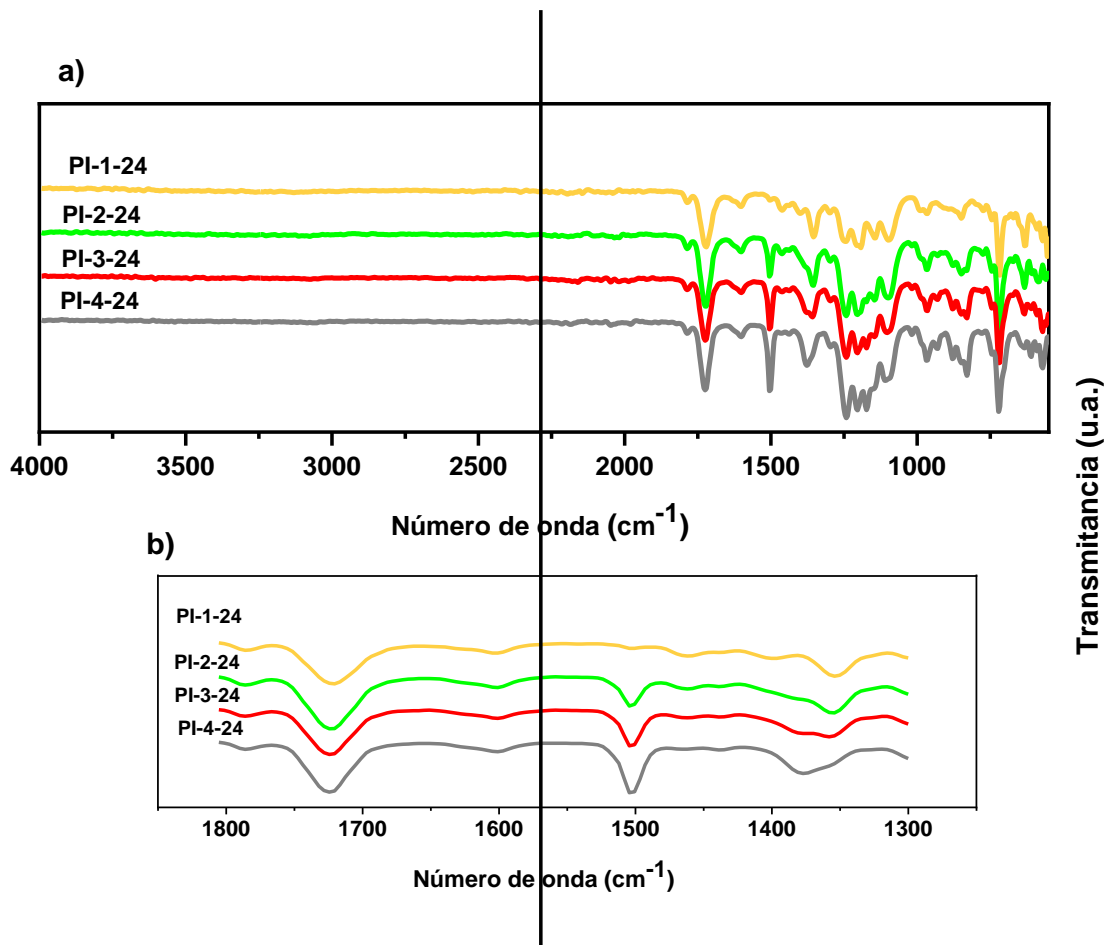


Figura 23. Espectro FTIR-ATR de las poliimidas reticuladas

### 3.2.5 Determinación de los parámetros de transporte

Las membranas se sometieron a pruebas de permeación usando gases puros en la siguiente secuencia: He, H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> y CO<sub>2</sub>. Los experimentos se realizaron a 2 atm de presión de alimentación y 35 °C, utilizando el método integral de “tiempo de retardo”. En la Figura 24 se representa el aumento de la presión en la cámara de baja en función del tiempo para CO<sub>2</sub> con la membrana PI-2. El tiempo de retardo ( $\theta$ ) se estimó extrapolando una porción lineal de la curva, seleccionando una longitud adecuada del tiempo de evaluación. Por lo general, la evaluación se realiza después de 3-4 veces el tiempo de retardo para garantizar que el proceso de permeación haya llegado a un estado cuasi estacionario  $(dJ/dt)_{ss}$  [106]. La evaluación de permeabilidad se realizó entre 4 y 8 $\theta$ , representado por la zona en naranja de la curva de datos. El tiempo de retardo ( $\theta$ ) se identificó como el desfase temporal de la permeación,

que se presenta en el inicio de la prueba, y que se ve reflejado como aumento muy pequeño de la presión en comparación con la tasa de permeado en estado estable. Este tiempo de retardo está relacionado con la difusividad del gas en la membrana. La pendiente ( $dp/dt$ ) del grupo de datos seleccionado al estado estacionario, es el otro dato experimental que se extrae del gráfico y es utilizado para el cálculo de la permeabilidad. A partir del valor de la difusividad y la permeabilidad se calculó la solubilidad. Los valores de difusividad ( $D$ ), permeabilidad ( $P$ ) y solubilidad ( $S$ ).

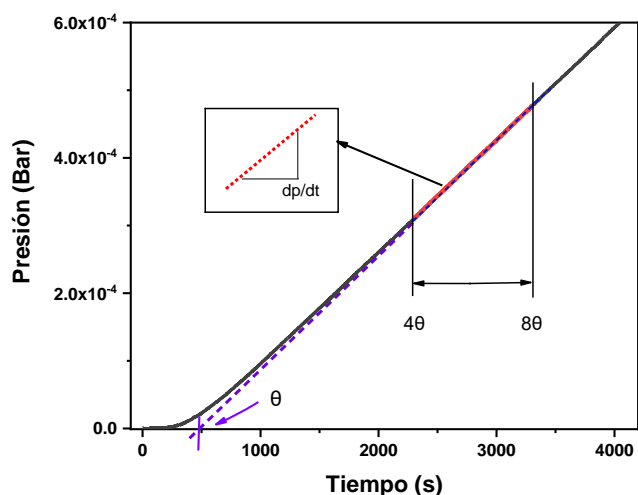
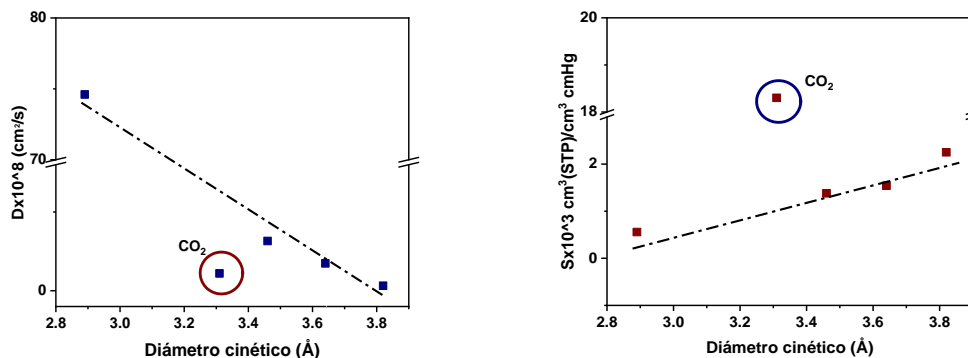


Figura 24. Incremento de presión en la cámara baja en función del tiempo para CO<sub>2</sub>

### 3.2.6 Análisis de la solubilidad y la difusividad

La difusividad es un factor cinético y define la movilidad de las moléculas que pasan a través de los espacios disponibles en el polímero, es decir, que no están ocupados por las cadenas poliméricas de la membrana. En la Figura 25 a) se presenta la variación de los coeficientes de difusividad en función del diámetro cinético de los gases para la PI-2. Los coeficientes decrecen con el incremento del diámetro cinético, a excepción del CO<sub>2</sub> que se desvía de la tendencia lineal de los otros datos experimentales. Este comportamiento atípico es reportado en la literatura [37] y se debe a la condensabilidad del CO<sub>2</sub> en la estructura del polímero, que satura la membrana por sorción, lo que retarda el paso del gas a través de la membrana [33]. En ese caso se dice que el proceso de permeación es difusivo o controlado por la difusividad. Los coeficientes de

solubilidad fueron calculados empleando la máxima concentración de gas disuelto en el polímero a la presión de equilibrio. En la Figura 25 b) se presenta la tendencia de los coeficientes de solubilidad en función del diámetro cinético de los gases. Los coeficientes aumentan linealmente con aumento del diámetro cinético, a excepción del CO<sub>2</sub> que se desvía de la linealidad. La solubilidad es un factor termodinámico relacionado con el número de moléculas de gas disueltas en el polímero y depende de las interacciones del gas con el polímero. Así, el comportamiento altamente soluble del CO<sub>2</sub> se debe a su gran afinidad con el polímero y su alta condensabilidad. Está reportado que la solubilidad del gas generalmente aumenta al aumentar la condensabilidad del gas. En la mayoría de los polímeros vítreos, el CO<sub>2</sub> es más soluble que CH<sub>4</sub>, O<sub>2</sub> y N<sub>2</sub> [107].



a) Correlación de los coeficientes de difusividad con el diámetro cinético      b) Correlación de los coeficientes de solubilidad con el diámetro cinético

Figura 25. Coeficientes de transporte para diferentes gases

### 3.2.7 Permeabilidad y selectividad

Los valores de permeabilidad a gases puros para las poliimidas prístinas oscilan entre 0.02 y 47 Ba, como se muestra en la Figura 26. Estos valores son relativamente bajos, comparados con los reportados para polímeros a base de 6FDA, que ascienden hasta 800 Ba [24], [33], [108]. La PI-5 se distingue por presentar los valores de permeabilidad más altos, lo cual se atribuye a la mayor cantidad de grupos fluorocarbono en su estructura. Estos grupos se

asocian al aumento del volumen libre accesible, que está relacionado con el valor más alto de espacio-d y la temperatura de transición vítrea más baja en la serie de poliimidas.

Los valores de permeabilidad para la muestra PI-1 son los menores de la serie (entre 0.02 y 3.6 Ba). debido la alta concentración de grupos ácido carboxílico. Esta tendencia se asocia a la densidad de empaquetamiento, como se reportó previamente en este documento. Los resultados son parecidos a lo reportado para esta formulación [33], [109].

Por su parte, las copoliimidas presentan valores de permeabilidad que oscilan entre 0.02 y 8.45 Ba. Estos valores reflejan la incorporación de los grupos ácido carboxílico a la copoliimida, por las permeabilidades intermedias entre las reportadas para los homopolímeros. Las características de los grupos -COOH dominan en la interacción estructural, lo que da lugar a bajas permeabilidades en estas formulaciones. Además, se observa que los valores de permeabilidad están en concordancia a la relación molar de las formulaciones.

Tabla 23. Permeabilidades a gases puros para las PIs en estudio

Gas	Radio cinético	Permeabilidad (Ba)				
		PI-1	PI-2	PI-3	PI-4	PI-5
He	2.60	3.6	5.57	6.7	8.45	24.3
H <sub>2</sub>	2.89	2.2	3.7	4.73	6.1	16.26
CO <sub>2</sub>	3.3	0.5	1.36	1.67	2.13	7.12
O <sub>2</sub>	3.46	0.1	0.28	0.38	0.48	3.68
N <sub>2</sub>	3.64	0.03	0.05	0.06	0.1	1.12
CH <sub>4</sub>	3.8	0.02	0.04	0.05	0.76	0.7

Mediciones realizadas a 35 °C y 2 atm Barrer (Ba)= 10<sup>-10</sup>cm<sup>3</sup>(STP) cm/cm<sup>2</sup>s cmHg

La Figura 26 se presenta la permeabilidad en función del diámetro cinético de los gases permeados. Los valores de permeabilidad disminuyen a razón del aumento del diámetro cinético de los gases, tendencia esperada debido a que las membranas son densas. Los valores de permeabilidad para He, H<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub> son considerados altos con respecto a los otros gases. Esto se atribuye a la rapidez de difusión del He e H<sub>2</sub>, y a la gran capacidad de solubilidad del CO<sub>2</sub> en el

polímero. De esta forma, se puede aseverar que la difusividad de He e H<sub>2</sub> y la solubilidad de las moléculas de CO<sub>2</sub> en el polímero son la etapa controlante en el proceso de permeación, respectivamente.

La selectividad define la facilidad de separación de un par de gases, depende de la estructura del polímero y del tamaño del gas penetrante. En la Tabla 24 se presentan las selectividades para los pares de gases de interés.

La tendencia de la selectividad es mayor para la PI-1 y decrece con la formulación hasta alcanzar los menores valores en la PI-5. La tendencia en los valores de selectividad es inversa a la de permeabilidad, comportamiento típico de estos parámetros tal como lo reporta la literatura. Los valores de selectividad alcanzados por las PIs se encuentran entre 1 y 110, considerados como moderados comparados con selectividades reportadas para otras membranas a base de 6FDA conteniendo grupos polares, que presentan valores entre 1 y 267 [107] [71].

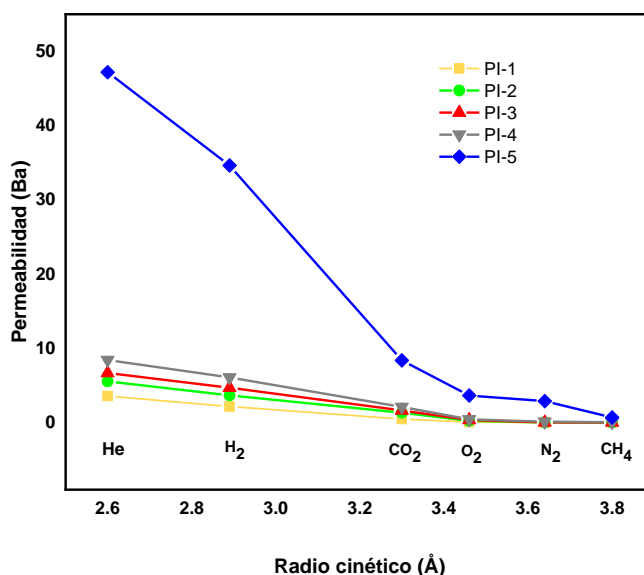


Figura 26. Permeabilidades en función del diámetro cinético de los gases.

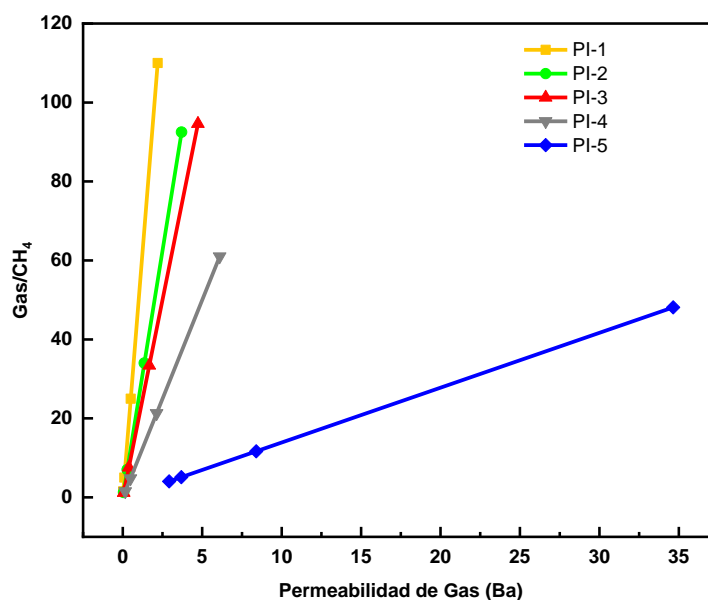
Tabla 24. Valores de selectividad ideal para las PIs en estudio.

	<b>PI-1</b>	<b>PI-2</b>	<b>PI-3</b>	<b>PI-4</b>	<b>PI-5</b>
H <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub>	110.0	92.5	94.6	61.0	48.1
H <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	73.3	74.0	78.8	40.7	11.9

O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	3.3	5.6	6.3	3.2	1.3
CO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	16.7	27.2	27.8	14.2	2.9
CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub>	25.0	34.0	33.4	21.3	11.7
O <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub>	5.00	7.00	7.60	4.80	5.11
N <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub>	1.50	1.25	1.20	1.50	4.06

En la Figura 27 se representan las selectividades a metano en función de la permeabilidad del gas para todas las PIs. La muestra PI-5 tienen una alta permeabilidad y moderada selectividad. Las muestras sintetizadas con ADAB tienen alta selectividad y baja permeabilidad. Las membranas con ADAB presentan un mejor balance entre la permeabilidad y la selectividad. Esta característica puede aprovecharse para incrementar la pureza de los productos a recuperar.

Los valores de permeabilidad y selectividad que presentan las PI-1 y las copoliimidas, se deben a la alta densidad de empaquetamiento de la estructura y baja movilidad intra-segmental del polímero. Estas dos características de la poliimida se evidencian por el *espaciamento-d*.



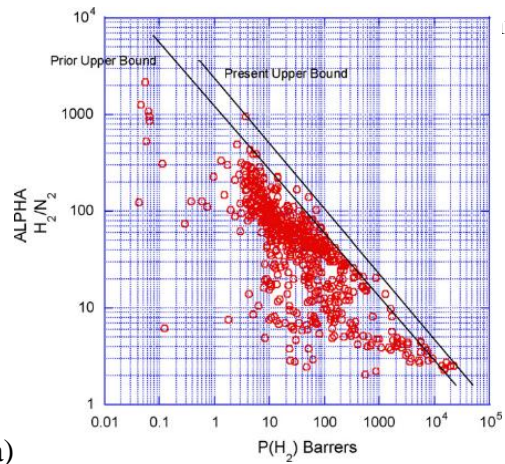
1

Figura 27. Relación entre la selectividad Gas/CH<sub>4</sub> y permeabilidad

### 3.2.8 Límite superior de Robeson

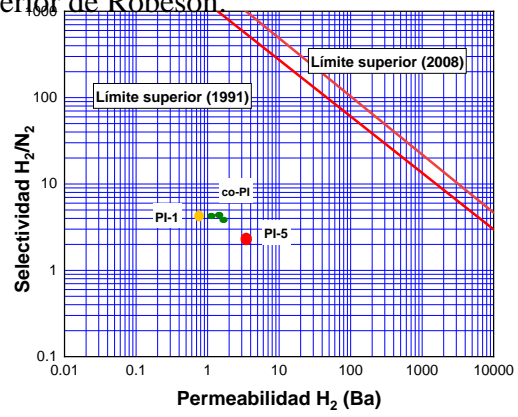
La relación del límite superior de Robeson permite ubicar los datos de permselectividad de membranas en la separación de pares de gases, que incluyen: He, H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>. Desde la aparición del concepto del límite superior, el estudio de polímeros utilizados para la separación de gases está dirigido a lograr superar este límite. Para identificar la mejora con las modificaciones a la estructura del polímero estudiadas en este trabajo, se utilizó el límite superior de Robeson (revisiones 1991 y 2008) como elemento comparativo.

En Figura 28 se muestran los gráficos de logaritmo de la selectividad en función del logaritmo de la permeabilidad para los pares de gases de interés. Los gráficos i, iii y v son los gráficos reportados por Robeson, en ellos se identifican las nubes de alta frecuencia formada por la mayoría de los datos de permselectividad para muchas membranas. En los gráficos ii, iv y vi se muestra la ubicación de los datos de permselectividad para las poliimidas sintetizadas en este trabajo. Las permselectividades obtenidas se encuentran por debajo del límite de Robeson. Indica que la velocidad de paso del gas a través de la membrana es lento y en consecuencia el factor de separación es bajo. Los datos de permeabilidad se asocian con una alta cantidad de volumen libre interconectado formando la estructura densa del polímero. Los datos generados se encuentran en una pequeña zona en cada uno de los gráficos, donde la composición de la membrana no modifica fuertemente la permselectividad. Solo se aparta ligeramente de esta zona la muestra PI-5 que no contiene ADAB. Es importante notar que los datos reportados corresponden a las membranas prístinas. Los resultados son alentadores pues al modificar la estructura mediante el tratamiento térmico, se podrán evaluar las mejoras a la estructura de la membrana.

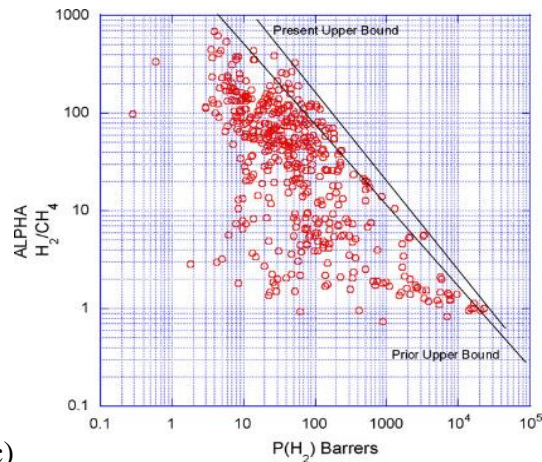


a)

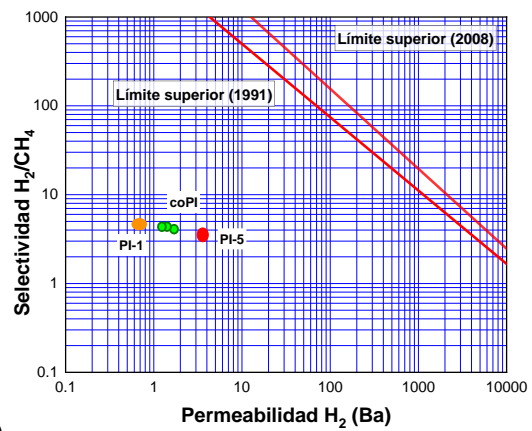
ite superior de Robeson.



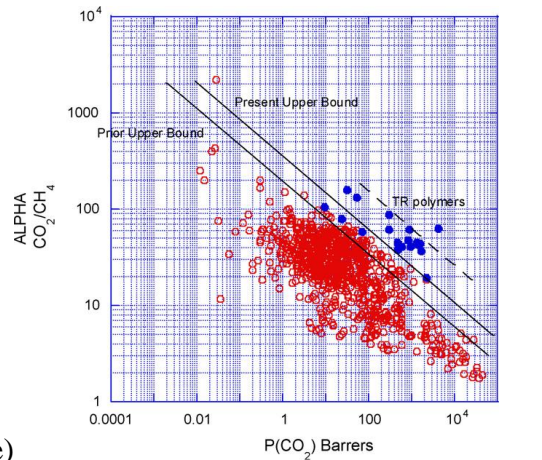
b)



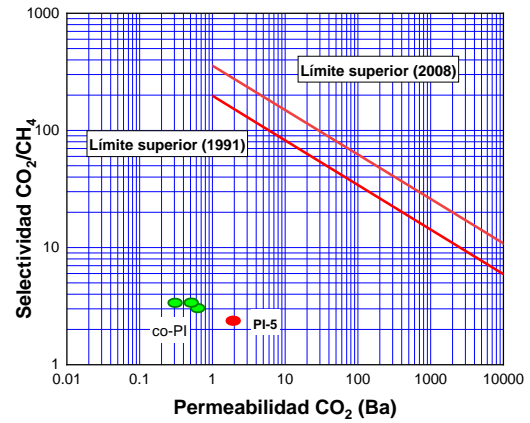
c)



d)



e)



f)

# CONCLUSIONES

### **Para la poliamida-imida (PAI)**

- Se sintetizaron PAIs por tres diferentes rutas a 140°C.
- Se caracterizaron por FTIR-ATR, 1H RMN y análisis elemental encontrándose que los productos de las 3 síntesis tenían la misma identidad química.
- El análisis térmico permitió establecer los 3 posibles acomodos de los grupos amida e imida con la misma identidad química, debida a la diferencia en la ruta de síntesis, viéndose esto reflejado en los valores de Tg, Td y  $[\eta]$ .
- Las PAIs presentaron buena procesabilidad en solvente orgánicos, a excepción de THF. Las membranas formadas fueron quebradizas al tacto a excepción de la PAI-2.
- La evaluación a permeación de gases de la membrana a partir de PAI-2, demostró que no es densa. Por lo que no se puede utilizar en en separación de gases
- Se realizó un análisis cinético a tres temperaturas adicionales, determinando que la reacción es de orden 2 y que las constantes cinéticas (k) solo cambian con la temperatura y no con la ruta de síntesis y que los valores de Ea si cambian con la ruta de síntesis.

### **Para poliimidas (PI)**

- Se sintetizaron PIs a base de 6FDA con diferente relación molar de grupos de ácido carboxílico aportados por el monómero ADAB, obteniendo dos homopolímeros y tres copolímeros por policondensación en un paso.
- Los cinco polímeros se caracterizaron a partir de FTIR-ATR, 1H RMN, peso molecular y polidispersidad por GPC, peso molecular viscoso, solubilidad en diferentes solventes de interés. Las PI se obtuvieron con altos pesos moleculares, presentando moderada polidispersidad. La alta procesabilidad de las PIs permitió formar membranas planas densas con espesor controlado.
- Con las membranas formadas, se determinó su fracción de volumen libre (FVL), estabilidad térmica por análisis termogravimétrico (TGA), el espaciamento-d entre cadenas

poliméricas mediante DRX, y el módulo de Young. Las copoliimidas exhibieron propiedades moduladas por la relación molar de los grupos -COOH. Estos grupos generan puentes de hidrogeno que aumentaron la densidad de empaquetamiento, como lo muestran los valores del espaciamento-d. Las imágenes de alta resolución obtenidas por microscopia de barrido corroboraron la ausencia de poros en la estructura.

- Se determinó la permeación a diferentes gases puros, por el método de decaimiento de la presión, obteniéndose bajas permeabilidades y moderados valores de selectividad. Los valores de permselectividad se ubicaron muy cerca de la nube de alta frecuencia del límite superior de Robeson.
- La serie de mediciones por calorimetría diferencial de barrido permitió determinar la Tg de las poliimidas reticuladas. Estos mismos estudios permitieron determinar las temperaturas a las cuales se puede realizar la reacción de reticulación.
- Las estructuras de las PIs pudieron ser reticuladas térmicamente debido a la presencia de los grupos -COOH a una temperatura de 250 °C por 24 h. La reticulación de las membranas se probó con pruebas de solubilidad en THF y NMP. Para las membranas retículas se determinó la fracción de masa insoluble y el hinchamiento, valores que fueron relacionados con su grado de reticulación y modulada por la relación molar en su composición.
- Las membranas reticuladas se caracterizaron estructuralmente por FTIR-ATR encontrándose la aparición de los grupos fenilo como consecuencia de la reacción de reticulación conocida como descarboxilación. Se encontró que la FVL aumentó como respuesta a la modificación química.

## **PERPECTIVAS**

Para la PA1-2 se buscará una aplicación diferente a separación de gases, para aprovechar sus excelentes propiedades térmicas. También se buscará una modificación estructural que permita formar membranas densas a partir de ella.

Se inducirá la plastificación de las estructuras de PI bajo diferentes condiciones de permeación de CO<sub>2</sub> y estudiar el efecto de la plastificación en las propiedades de separación de gases de las membranas.

Además, se planea realizar pruebas de permeación de CO<sub>2</sub> en las membranas reticuladas para evaluar su estabilidad en diferentes condiciones de permeación.

En conjunto, estas investigaciones podrían conducir al desarrollo de la aplicación de membranas de a partir de poliamida-imidas y poliimidas.

# **GLOSARIO**

## GLOSARIO

<b>PI</b>	Poliimida
$\eta_{inh}$	Viscosidad inherente
$\eta_r$	Viscosidad relativa
<b>c</b>	Concentración
<b>M<sub>v</sub></b>	Peso molecular viscoso
<b>[<math>\eta</math>]</b>	Viscosidad intrínseca
<b>FVL</b>	Fracción de volumen libre
<b>V</b>	Volumen específico
<b>V<sub>0</sub></b>	Volumen molar ocupado por la molécula a 0 K
<b>V<sub>w</sub></b>	Volumen de van der Waals
<b>FTIR-ATR</b>	Infrarrojo con transformada de Fourier con Reflectancia Total Atenuada
<b>DSC</b>	Calorimetría diferencial de barrido
<b>T<sub>g</sub></b>	Temperatura de transición vítrea
<b>TGA</b>	Análisis termogravimétrico
<b>DTGA</b>	Primera derivada de la curva TGA
<b>GPC/SEC</b>	Cromatografía de permeación en gel/Cromatografía de exclusión por tamaño
<b><sup>1</sup>H RMN</b>	Resonancia magnético nuclear de protón
<b>E</b>	Módulo de Young
<b>Å</b>	Armstrong
<b>D</b>	Coefficiente de difusión
<b>S</b>	Coefficiente de solubilidad
<b>P</b>	Permeabilidad
<b>VC</b>	Volumen constante
<b>p<sub>a</sub></b>	Presión de la cámara de alta presión

$p_b$	Presión de la cámara de alta presión
$J$	Flujo difusivo
$l$	Espesor de la membrana
$A_m$	Área de la membrana
$T$	Temperatura
$R$	Constante de los gases ideales
$t$	Tiempo
$Ba$	Barrer
$\theta$	Tiempo de retardo (o <i>time lag</i> )
$\alpha$	Selectividad
$k$	Constante para un par de gases denominada factor frontal
$N$	Pendiente de la línea de límite superior
$(dJ/dt)_{ss}$	Estado cuasi estacionario
$(dp/dt)$	Pendiente de datos en el método integral de tiempo de retardo
$T_0$	Temperatura inicial de degradación
$T_d$	Temperatura de degradación
$T_f$	Temperatura final de degradación
<b>6FDA</b>	Dianhídrido 4,4'-(hexafluoroisopropiliden) anhídrido diftálico
<b>ADAB</b>	3,5-ácido diaminobenzoico
<b>6FPA</b>	4,4'-hexafluoropropiliden bis(p-fenilenoxi) dianilina
<b>NMP</b>	N-metil pirrolidona
<b>THF</b>	Tetrahidrofurano
<b>DMSO</b>	Dimetilsulfóxido
<b>CHCl<sub>3</sub></b>	Cloroformo

# **REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Secretaria de energía, México, «Prospectiva de gas natural 2016-2030,» 2016.
- [2] E. P. Favvas, F. K. Katsaros, S. K. Papageorgiou, A. A. Sapalidis y A. C. Mitropoulos, «A review of the latest development of polyimide based membranes for CO<sub>2</sub>,» *Reactive and Functional Polymers*, vol. 120, pp. 104-130, 2017.
- [3] Y. Xiao, B. Low, S. Hosseini, T. Chung y D. Paul, «The strategies of molecular architecture and modification of polyimide-based membranes for CO<sub>2</sub> removal from natural gas-A review.,» *Progress in Polymer Science*, vol. 34, n° 6, pp. 561-580, 2009.
- [4] M. Yañez, A. Ortiz, D. Gorri y I. Ortiz, «Comparative performance of commercial polymeric membranes in the recovery of industrial hydrogen wate gas stream,» *International journal of hydrogen energy*, 2020.
- [5] N. F. Himma, A. K. Wardani, N. Prasetya, P. T. P. Aryanti y I. G. Wenten, «Recent progress and challenges in membrane-based O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> separation,» *Reviews in Chemical Engineering*, vol. 35, n° 5, pp. 591-625, 2019.
- [6] C. E. Powell y G. G. Qiao, «Polymeric CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> gas separation membranes for the capture of carbon dioxide from power plant flue gases,» *Journal of Membrane Science*, vol. 279, pp. 1-49, 2006.
- [7] R. Haghbakhsh y S. Raeissi, «Deep eutectic solvents for CO<sub>2</sub> capture from natural gas by energy and exergy analyses,» *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 7, n° 6, 2019.

- [8] M. Xu, S. Wang y L. Xu, «Screening of physical-chemical biphasic solvents for CO<sub>2</sub> absorption,» *International Journal of Greenhouse Gas Control*, vol. 85, pp. 199-205, 2019.
- [9] B. Petrovic, M. Gorbounov y S. Masoudi Soltani, «Influence of surface modification on selective CO<sub>2</sub> adsorption: A technical review on mechanisms and methods,» *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 312, 2021.
- [10] C. Song, Q. Liu, S. Deng, H. Li y Y. Kitamura, «Cryogenic-based CO<sub>2</sub> capture technologies: State-of-the-art developments and current challenges,» *Renewable and Sustainable Energy*, vol. 101, pp. 265-278, 2019.
- [11] H. Strathmann, L. Giorno y E. Drioli, *An Introduction to Membrane Science and Technology*, 2011.
- [12] Sing, Everett, Haul, Moscou, Pierotti, Rouquérol y Siemieniewska, «REPORTING PHYSISORPTION DATA FOR GAS/SOLID SYSTEMS with Special Reference to the Determination of,» *INTERNATIONAL UNION OF PURE AND APPLIED CHEMISTRY*, vol. 57, n° 4, pp. 602-619, 1995.
- [13] D. De Meis, M. Richetta y E. Serra, «Microporous Inorganic Membranes for Gas Separation and Purification,» *Interceram*, vol. 17, n° 4, pp. 16-21, 2018.
- [14] M. Carta, M. Malpass-Evans, Y. Croad, J. C. Rogan, P. Jansen, f. Bernardo, N. B. Bazzarelli, N. McKeown y N. B. McKeown, «An efficiente polymer molecular sieve for membrane gas separtions,» *Science*, vol. 339, pp. 303-307, 2013.
- [15] R. W. Baker y B. T. Low, «Gas separacion membrane materials: a perspective,» *Macromolecules*, vol. 47, pp. 8999-7013, 2014.

- [16] P. Buch, D. Mohan y A. Reddy, «Poly (amide imide) s and poly (amide imide) composite membranes by interfacial polymerization,» *Polymer international*, vol. 55, pp. 395-398, 2006.
- [17] J. M. Dodda and P. Bělský, "Progress in designing poly(amide imide)s (PAI) in terms of chemical structure, preparation methods and processability.," *European Polymer Journal*, vol. 84, p. 514–537, 2016.
- [18] Z. Ahmad, «Polyamide Imide,» de *Handbook of Engineering and Specialty Thermoplastics*, Wiley Online Library, 2011.
- [19] R. M. Bryce, H. T. N. Nguyen, N. Ponnampalam, T. Clement, C. J. Haugen, R. R. Tykwinski, R. G. DeCorby and J. N. McMullin, "Polyamideimide polymer thin films for integrated optics," *Thin Solid Films*, vol. 458, no. 1, pp. 233-236, 2004.
- [20] E. Jalalian, S. Mehdipour-Ataei, S. Babanzadeh y F. Khodabakhshi, «Silicon-containing poly(amide-imide)s: preparation, characterization, and properties,» *Designed Monomer and Polymers*, vol. 18, pp. 714-722, 2015.
- [21] R. J. Canto-Acosta, M. I. Loría-Bastarrachea, H. J. Carrillo-Escalante, E. Hernández-Núñez, M. Aguilar-Vega and J. L. Santiago-García, "Synthesis and characterization of poly(amideimide) derived from a new ortho-functional unsymmetrical dicarboxylic acid," *RSC Advances*, 2018.
- [22] G. Bhat y V. Kandagor, «Synthetic polymer fibers and their processing requirements.,» de *Advances in Filament Yarn Spinning of Textiles and Polymers*, Woodhead Publishing Limited, 2014.
- [23] D. Fritsch y N. Avella, «Synthesis and properties of highly gas permeable poly(amide-imide)s.,» *Macromolecular Chemistry and Physics*, vol. 197, n° 2, pp. 701-714, 1996.

- [24] A. Hayek, G. O. Yahaya, A. Alsamah y S. K. Panda, «Fluorinated copolyimide membranes for sour mixed-gas upgrading,» *Applied Polymer*, vol. 137, n° 5, pp. 1-13, 2019.
- [25] A. Kratochvil y W. J. Koros, «Decarboxylation-induced cross-linking of a polyimide for enhanced CO<sub>2</sub> plasticization resistance,» *Macromolecule*, vol. 41, pp. 7920-7921, 2008.
- [26] C. Zhang, P. Li y B. Cao, «Decarboxylation crosslinking of polyimides with high CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> separation,» *Journal of Membrane Science* , vol. 528, p. 206–216, 2017.
- [27] K. Tanaka, M. Okano, H. Moshino, H. Kita y K. I. Okamoto, «Effect of methyl substituents on permeability and permselectivity of gases in polyimides prepared from methyl-substituted phenylenediamines,» *Journal of Polymer Science*, vol. 30, pp. 907-914, 1992.
- [28] H. Sanaeepur , A. E. Amooghina , S. Bandehali, A. Moghadassia, T. Matsuura y . B. Van der Bruggen, «Polyimides in membrane gas separation: Monomer's molecular design and structural engineering,» *Progress in Polymer Science*, vol. 91, pp. 80-125, 2019.
- [29] M. A. Abdulhamid , G. Genduso, X. Ma y I. Pinnau, «Synthesis and characterization of 6FDA/3,5-diamino-2,4,6- trimethylbenzenesulfonic acid-derived polyimide for gas separation applications,» *Separation and Purification Technology*, vol. 257, 2021.
- [30] A. Tena, S. Shishatskiy, D. Meis, J. Wind, V. Filiz y V. Abetz, «Influence of the Composition and Imidization Route on the Chain Packing and Gas Separation Properties of Fluorinated Copolyimides,» *Macromolecules*, vol. 50, n° 15, p. 5839–5849, 2017.

- [31] N. Alaslai, B. Ghanem, F. Alghunaimi, E. Litwiller y I. Pinnau, «Pure-andmixed-gas permeation properties of highly selective and plasticization resistant hydroxyl-diamine-based 6FDA polyimides for CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> separation,» *Journal of Membrane Science*, vol. 505, p. 100–107, 2016.
- [32] H. Eguchi, D. J. Kim y W. J. Koros, «Chemically cross-linkable polyimide membranes for improved transport plasticization resistance for natural gas separation,» *Polymer*, vol. 58, pp. 121-129, 2015.
- [33] S.-H. Park, K.-J. Kim, W.-W. So, S.-J. Moon y S.-B. Lee, «Gas separation properties of 6FDA-based polyimide membranes with a polar group,» *Macromolecular Research*, vol. 11, n° 3, pp. 157-162, 2003.
- [34] R. Thür , V. Lemmens, D. V. Havere , M. van Essen, K. Nijmeijer y I. F. J. Vankelecom, «Tuning 6FDA-DABA membrane performance for CO<sub>2</sub> removal by physical densification and decarboxylation cross-linking during simple thermal treatment,» *Journal of Membrane Science*, n° 610, pp. 118-195, 2020.
- [35] K. Vanherck, G. Koeckelberghs y I. F. Vankelecom, «Crosslinking polyimides for membrane applications: A review,» *Progress in Polymer Science*, vol. 38, p. 874.896, 2013.
- [36] M. Zhang, L. Deng , D. Xiang, B. Cao, S. S. Hosseini y P. Li, «Approaches to Suppress CO<sub>2</sub>-Induced Plasticization of Polyimide Membranes in Gas Separation Applications,» *Processes*, 2019.
- [37] C. S. Bickel y W. J. Koros, «Improvement of CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> separation characteristics of polyimides by chemical crosslinking,» *Journal of Membrane Science* , vol. 155, pp. 145-155, 1999.
- [38] K. A. Kuznetsov Alexander Alexeevich y A. Y. Tsegelskaya , «Synthesis of Polyimides in the Melt of Benzoic Acid,» de *Solvents, Ionic Liquids and Solvent Effects*, IntechOpen, 2019.

- [39] M. Rezakazemi, M. Sadrzadeh y T. Matsuura, «Thermally stable polymers for advanced high-performance gas separation membranes,» *Progress in Energy and Combustion Science*, vol. 66, pp. 1-41, 2018.
- [40] J. D. Wind, C. Staudt-Bickel, D. R. Paul y W. J. Koros, «The Effects of Crosslinking Chemistry on CO<sub>2</sub> Plasticization of Polyimide Gas Separation Membranes,» *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 41, pp. 6139-6148, 2002.
- [41] R. Swaidan, B. Ghanem, E. Litwiller y I. Pinnau, «Physical Aging, Plasticization and Their Effects on Gas Permeation in “Rigid” Polymers of Intrinsic Microporosity,» *Macromolecules*, vol. 48, n° 18, pp. 2553-2561, 2015.
- [42] D. Sanders, Z. Smith, R. Guo, L. Robeson y McGrath, «Energy-efficient polymeric gas separation membranes for a sustainable future: A review,» *Polymer*, vol. 54, pp. 4729-4761, 2013.
- [43] M. Balçık y M. G. Ahunbay, «Prediction of CO<sub>2</sub> -induced plasticization pressure in polyimides via atomistic simulations,» *Journal of Membrane Science*, vol. 547, 2017.
- [44] M. Balçık, S. Velioğlu, S. B. Tantekin-Ersolmaz y M. G. Ahunbay, «Can crosslinking improve both CO<sub>2</sub> permeability and plasticization resistance in 6FDA-pBAPS/DABA copolyimides?,» *Polymer*, vol. 205, 2020.
- [45] W. Qiu, C.-C. Chen, L. Xu, L. Cui, D. R. Paul y W. Koros, «Sub-Tg Cross-Linking of a Polyimide Membrane for Enhanced CO<sub>2</sub> Plasticization Resistance for Natural Gas Separation,» *Macromolecules*, vol. 44, p. 6046–6056, 2011.
- [46] Z. Tian, B. Cao y P. Lei, «Effects of sub-Tg cross-linking of triptycene-based polyimides on gas permeation, plasticization resistance and physical aging propertie,» *Journal of Membrane Science*, vol. 560, 2018.

- [47] J. Tang, W. Li y Z. Wang, «Facile synthesis of soluble, self-crosslinkable and crystalline polyimides with ultrahigh thermal/chemical resistance,» *Polymer*, vol. 268, 2023.
- [48] M. E. Dose, M. Chwatko, I. Hubacek, N. A. Lynd, D. R. Paul y B. D. Freeman, «Thermally cross-linked diaminophenylindane (DAPI) containing polyimides for membrane based gas separations,» *Polymer*, vol. 161, pp. 16-26, 2019.
- [49] S. Mehdipour-Ataei, N. Bahri-Laleh y A. Amirshaghghi, «Comparison of one-step and two-step methods of polyimidization,» *Polymer Degradation and Stability*, vol. 91, p. 2622e2631, 2006.
- [50] O. F. Solomon y I. Z. Ciuta, «Determination de la Viscosite Intrinseque de Solutions de Polymeres,» *JOURNAL OF APLIED, POLYMER SCIENCE*, vol. VI, n° 24, 1962.
- [51] R. Bhargava, S.-Q. Wang y J. L. Koenig , «FTIR Microspectroscopy of Polymeric Systems,» de *Liquid Chromatography / FTIR Microspectroscopy / Microwave Assisted Synthesis*, 2003, pp. 177-191.
- [52] A. F. Ismail, K. Khulbe y T. Matsuura, «Gas Separation Membranes,» Springer International Publishing, 2015, p. 331.
- [53] V. A. Escobar Barrios, J. R. Rangel Mendez , N. V. Pérez Aguilar , G. Andrade Espinoza y J. L. Dávila Rpdriíguez, «FTIR-an Essencial Characterization Technique for Pollymeric Materials,» de *Materials Science, Engineering and Technology*, 2012, pp. 195-212.
- [54] L. McKeen, «Cap. 2 Introduction to the Properties of Plastic and Elastomer Films,» de *Film Properties of Plastics and Elastomers*, Elseiver, 2017, p. 522.

- [55] J. M. Pereña, Caracterización mecánica de Polímeros: Propiedades mecanodinámicas, Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros .
- [56] S.-i. Yusa, «Chapter 6 Polymer characterization,» de *Polymer Science and Nanotechnology*, Department of Applied Chemistry, University of Hyogo, Himeji, Hyogo, Japan, Elsevier, 2020, pp. 105-125.
- [57] F. W. B. Jr., Ciencia de los polímeros, Reverte, 2020.
- [58] Y. Yampolskii, I. Pinnau, B. D. Freeman y S. Matteucci, «Chapter 1 Transport of Gases and Vapors in Glassy and Rubbery Polymers,» de *Polymer Membranes for Gas and Vapor Separation*, John Wiley & Sons, Ltd, 2006.
- [59] C. H. Lau, P. Li, F. Li, T.-S. Chunga y D. R. Paula, «Reverse selective polymeric membranes for gas separations,» *Progress and Polymer Science*, vol. 28, pp. 40-766, 2013.
- [60] L. M. Robeson, « Correlation of separation factor versus permeability for polymeric membranes Original Research Article,» *Journal of Membrane Science*, vol. 62, pp. 165-185, 1991.
- [61] L. M. Robeson, «The upper bound revisited,» *Journal of Membrane Science*, vol. 320, pp. 340-400, 2008.
- [62] S. Vyazovkin, Isoconversional Kinetics of Thermally Stimulated Processes, Berlin: Springer, 2015, p. 239.
- [63] S. Vyazovkin y C. A. Wight, «Kinetics in solids,» *Annual Review of Physical Chemistry*, vol. 48, pp. 125-149, 1997.
- [64] I. N. Levine, Principios de fisicoquímica, 6a. ed., México: Mc Graw Hill Education, 2014.

- [65] 2019. [En línea]. Available: <https://www.airliquideadvancedseparations.com/our-membranes/hydrogen>. [Último acceso: 1 octubre 2019].
- [66] E. Favvas , F. K. K. Katsaros, S. K. Papageorgiou, A. S. Sapalidis y A. C. Mitropoulosb, «A review of the latest development of polyimide based membranes for CO2 separations,» *Reactive and Functional Polymers*, vol. 120, pp. 104-130, 2017.
- [67] M. Minelli y G. Sarti, «Permeability and diffusivity of CO2 in glassy polymers,» *Journal of Membrane Science*, vol. 435, pp. 176-185, 2013.
- [68] X. Duthie , S. Kentish , S. J. Pas, A. J. Hill, C. J. Powell, K. Nagai, G. Stevens y G. Qiao, «Thermal treatment of dense polyimide membranes,» *Journal of Polymer Science*, vol. 46, nº 18, pp. 1879-1890, 2008.
- [69] W. J. Koros y C. Zhang, «Materials for next-generation molecularly selective shintetyc membranes,» *Nature Materials*, vol. 16, pp. 289-297, 2017.
- [70] D. Serbezeanu, I. D. Carja, M. Bruma y I. A. Ronova, «Correlation between physical properties and conformational rigidity of some aromatic polyimides having pendant phenolic groups,» *Structural Chemical*, vol. 27, pp. 973-981, 2016.
- [71] H. Sanaeepur, A. E. Amooghin, S. Bandehali, A. Moghadassi, T. Matsuura y B. Van der Bruggen, «Polyimides in membranes gas separation: Monomer's molecular design and structural engineering,» *Progress in Polymer Science*, vol. 91, pp. 80-129, 2019.
- [72] H. Sanaeepur, A. E. Amooghin, S. Bandehalia, A. Moghadassia, T. Matsuura y B. Van der Bruggenc, «Polyimides in membrane gas separation: Monomer's molecular design and structural engineering,» *Progress in Polymer Science*, vol. 91, pp. 80-125, 2019.

- [73] W. J. Koros, G. K. Fleming, S. M. Jordan, T. H. Kim y H. Hoehn, «Polymeric membrane materials for solution-diffusion based permeation separations,» *elseiver*, vol. 3, pp. 339-401, 1988.
- [74] K. S. Chang, C. C. Tung, K. S. Wang y K. L. Tung, *Journal of Physical Chemistry*, vol. 113, 2009.
- [75] M. López Badillo, J. A. Galicia Aguilar, E. Ortíz Muñoz, G. Hernández Rodríguez y F. H. Del Valle Soto, «Chemical Cross-Linking of 6FDA-6FPA Polyimides for Gas Permeation Membranes,» *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, vol. 0, nº 0, 2018.
- [76] W. Qiu , L. Xu, C. C. Chen, D. R. Paul y W. J. Koros, «Gas separation performance of 6FDA-based polyimides with different chemical structures,» *Polymer*, vol. 54, 2013.
- [77] Z. Liu , Y. Liu , W. Qiu y W. J. Koros, «Molecularly Engineered 6FDA-Based Polyimide Membranes for Sour Natural Gas Separation,» *Angewandte Chemie*, vol. 59, nº 35, pp. 14877-14883, 2020.
- [78] D. Wu, B. Zhang, J. Yung y C. Yi, «Structural engineering on 6FDA-Durene based polyimide membranes for highly selective gas separation,» *Separation and Purification Technology*, vol. 316, 2023.
- [79] Z. Liu, Y. Liu, W. Qiu y W. J. Koros, «Molecularly Engineered 6FDA-based Polyimide Membranes for Sour Natural Gas Separation,» *Angewandte Chemie International Edition*, 2020.
- [80] K. Vanhercka, G. Koeckelberghs y I. F. Vankelecom, «Crosslinking polyimides for membrane applications,» *Progress in Polymer Science*, vol. 38, p. 874– 896, 2013.

- [81] J. D. Wind , C. Staudt-Bickel, D. R. Paul y W. J. Koros, «Solid-State Covalent Cross-Linking of Polyimide Membranes for Carbon Dioxide Plasticization Reduction,» *Macromolecules*, n° 1882-1886, p. 23, 2003.
- [82] C. Zhang, P. Li y B. Cao, «Decarboxylation crosslinking of polyimides with high CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> separation performance and plasticization resistance,» *Journal of Membrane Science*, vol. 528, pp. 206-216, 2017.
- [83] R. M. Huertas, E. M. Maya, J. de Abajo y J. R. de la Campa, «Effect of 3,5-diaminobenzoic acid content, casting solvent, and physical aging on gas permeation properties of copolyimides containing pendant acid groups,» vol. 19, n° 8, p. 797–808, 2011.
- [84] A. Morikawa y N. Sugaya , «Preparation and Properties of Crosslinking Polyimides Having Ethynyl Groups on the Side,» *Journal of Photopolymer Science and Technology*, vol. 30, n° 2, pp. 147-152, 2017.
- [85] Z. Zhang, X. Ren, G. Huo, S. Kang , Z. Wang y N. Li, «Tuning interchain cavity of fluorinated polyimide by DABA for improved gas separation performance,» *Journal of Membrane Science*, vol. 675, 2023.
- [86] W. Barnett, C. Bilchak, Y. Wang, B. Benicewicz, L. Murdock, T. Bereau y S. Kumart, «Designing exceptional gas-separation polymer membranes using machine learning,» *Materials Science*, vol. 6, n° 20, p. eaaz4301, 2020.
- [87] P. Bernardo, E. Drioli y Golemme G., «Membrane gas separation: a review/state of the art,» *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 48, n° 10, p. 4638–4663, 2009.
- [88] J. Y. Park y D. R. Paul, «Correlation and prediction of gas permeability in glassy polymer membrane materials via a modified free volume based group contribution method.,» *Journal of Membrane Science*, vol. 125, n° 1, pp. 23-39, 1997.

- [89] C.-Y. Park , E.-H. Kim y . J. H. Kim, «Novel semi-alicyclic polyimide membranes: Synthesis, characterization, and gas separation properties,» *Polymer*, vol. 151, pp. 325-333, 2018.
- [90] S. Maghamia, A. Mehrabani-Zeinabada, J. Sánchez-Laínez, B. Zornoza, C. Tellez y J. Coronas, «Mathematical modeling of temperature and pressure effects on permeability, diffusivity and solubility in polymeric and mixed matrix membranes.,» *Chemical and Environmental Engineering*, 2020.
- [91] E. Soroodan Miandoa, S. E. Kentish y C. Scho, «Modelling competitive sorption and plasticization of glassy polymeric membranes used in biogas upgrading,» *Journal of Membrane Science*, vol. 617, 2021.
- [92] W. Haoyu, J. Thibault y B. Kruczek, «The validity of the time-lag method for the characterization of mixed-matrix membranes,» *Journal of Membrane Science*, vol. 618, nº 2021, 2021.
- [93] G. M. Iyer, L. Liu y C. Zhang, «Hydrocarbon separations by glassy polymer membranes,» *Journal of Polymer Science*, 2020.
- [94] W. H. Lee, J. G. Seong, X. Hu y Y. M. Lee, «Recent progress in microporous polymers from thermally rearranged polymers and polymers of intrinsic microporosity for membrane gas separation: Pushing performance limits and revisiting trade off lines.,» *Journal of Polymer Science*, 2020.
- [95] S. Vyazovkin, «Model-free kinetics Staying free of multiplying entities without necessity,» *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* , vol. 83, pp. 45-51, 2006.
- [96] D. Drozin, S. Sozykin, N. Ivanova, T. Olenchikova, T. Krpnova, N. Krupina y V. Avdin, «Kinetic calculation: Software tool for determining the kinetic parameters of the thermal decomposition process using the Vyazovkin Method,» vol. 11, 2020.

- [97] S. Yousef, J. Eimontas, N. Striugas, A. Mohamed y M. Ali Abdelnaby, «Pyrolysis kinetic behavior and TG-FTIR-GC-MS analysis of end-life ultrafiltration polymer nanocomposite membranes,» *Chemical engineering Journal*, vol. 428, 2022.
- [98] N. Sbirrazzuoli, «Advanced Isoconversional Kinetic Analysis for the Elucidation of Complex Reaction Mechanisms: A New Method for the Identification of Rate-Limiting Steps,» de *Thermal Analysis Kinetics for Understanding Material Behavior*, *Molecules*, 2019.
- [99] J. Prehl, R. Masser, P. Salomon y K. H. Hoffmann, «Modeling Reaction Kinetics of Twin Polymerization via Differential Scanning Calorimetry,» *Journal of Non-Equilibrium Thermodynamics*, 2018.
- [100] E. Kinnertová y V. Slovák, «Journal of Thermal analysis and Calorimetry,» *Kinetics of resorcinol-formaldehyde polycondensation by DSC*, vol. 134, nº 1215-1222, 2018.
- [101] D. Sek, A. Wanic y E. Schab-Balcerzak, «Investigation of Polyimides Containing Naphthalene Units,» *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, vol. 33, nº 3, pp. 547-554, 1995.
- [102] K. C. Inman, *Techniques and experiments for organic chemistry*, A. Ault, Ed., American Chemical Society, 1999, p. 629.
- [103] D. Krevelen y K. Nijenhuis, *Properties of polymers*, Amsterdam, Países Bajos: Elsevier, 2009.
- [104] P. M. Budd, N. B. McKeown y D. Fritsch, «Free volume and intrinsic microporosity in polymers,» *Journal of Materials Chemistry*, 2005.
- [105] I. H. Chamaal Karunaweera, K. J. Musselman y P. F. John, «Fabrication and characterization of aging resistant carbon molecular sieve membranes for C3

- separation using high molecular weight crosslinkable polyimide, 6FDA-DABA,» *Journal of Membrane Science*, vol. 581, pp. 430-438, 2019.
- [106] H. Wu, B. Kruczek y J. Thibault, «Impact of Measuring Devices and Data Analysis on the Determination of Gas Membran Properties,» *Journal of Membrane Science and Research*, vol. 4, pp. 4-14, 2018.
- [107] X.-H. Ma y S.-Y. Yang, «Chapter 6 Polyimide Gas Separation Membranes,» de *Advanced Polyimide Materials*, Elseiver, 2018.
- [108] W. Qiu , L. Xu, C.-C. Chen , D. R. Paul y W. J. Koros, «Gas separation performance of 6FDA-based polyimides with different chemical structures,» *Polymer*, vol. 54, pp. 6226-6235, 2013.
- [109] X. Y. Chen, N. Tien-Binh, S. Kaliaguine y D. Rodríguez, «Chapter 1 Polyimide Membranes for Gas Separation: Synthesis, Processing and Properties,» de *Polyimide membranes for gas separation: synthesis, applications and research*, New York, Nova Science Publishers, Inc, 2017, p. 162.
- [110] R. Singh, «Chapter 1 - Introduction to membrane technology,» de *Hybrid Membrane Systems for Water Purification*, Colorado Springs, USA, Elseiver, 2005.
- [111] W. M. Kulicke y C. Clasen, *Viscosimetry of Polymers*, Springer, 2004, p. 139.
- [112] J. K. Adewole, A. L. Ahmad, S. Ismail y C. P. Leo, «Current challenges in membrane separation of CO<sub>2</sub> from natural gas: A review,» *International Journal of Greenhouse Gas Control*, vol. 17, pp. 46-65, 2013.
- [113] K. Vanherck, G. Koeckelberghs y I. Vankelecom, «Crosslinking polyimides for membrane applications: A review,» *Progress in Polymer Science*, vol. 38, p. 874– 896, 2013.

- [114] M. Rezakazemi, M. Sadrzadeh y T. Matsuura, «Thermally stable polymers for advanced high-performance gas separation membranes,» *Progress in Energy and Combustion Science*, vol. 66, pp. 1-41, 2018.
- [115] S. Wang , S. Jin, X. Han , L. Li, X. Zhao, H. Zhou y C. Chen, «Insights into the relationship between structure and properties of Spirobichroman-based polyimides: Effects of substituents on molecular structure and gas separation,» *Materials & Design*, vol. 194, 2020.
- [116] N. A. Mokri, P. C. Oh, H. Mukhtar y T. L. Chew, «Synthesis of high molecular weight polyimide consisting hexafluoroisopropylidene moiety for gas separation,» *Journal of Mechanical Engineering and Sciences* , vol. 11.
- [117] S. C. Shit y S. Maiti, «Application of NMR spectroscopy in molecular weight determination of polymers.,» vol. 22, n° 12, p. 1001–1008, 1996.
- [118] J. U. Izunobi y C. L. Higginbotham, «Polymer Molecular Weight Analysis by 1H NMR Spectroscopy.,» *Chemical Education*, vol. 8, n° 88, p. 1098–1104, 2011.
- [119] P. Branchi, F. Miccio y G. Ruoppolo, «Isoconversional kinetic analysis of olive pomace decomposition under torrefaction operating conditions,» *Fuel processing Technology*, vol. 130, pp. 147-154, 2015.
- [120] S. Vyazovkin, K. Chrissafis, M. Di Lorenzo, N. Koga, M. Pijolat, B. Roduit, N. Sbirrazzuoli y J. J. Suñol, «. ICTAC Kinetics Committee recommendations for collecting experimental thermal analysis data for kinetic computations,» *Termochim Acta*, pp. 1-23, 2014.
- [121] H. L. Friedman, «Kinetics of thermal degradation of char-forming plastics from thermogravimetry. Application to a phenolic plastic,» *Journal Polymer Science* , n° Parte C, pp. 183-195, 194.

- [122] Fernandez A., Ruiz-Bermejoa M. y de la Fuente J. L., «, Modelling the kinetics and structural property evolution of a versatile reaction: aqueous HCN polymerization,,» *Annual Review of Physical Chemistry* , pp. 7353-17366, 2018.
- [123] Irzhak, M. L., Tai, N. I, Peregudov N. I. y Irzhak, t. F., «Concept of bond blocks in the kinetics of polycondensation processes,» *Colloid Polymer Sci.*, vol. 272, pp. 523-539, 1004.
- [124] Ozaltin F. T, Dereli, V., Karahan, S, Salman, S. y Aviyente, V., «Solvent effects on free-radical copolymerization of styrene and 2-hydroxyethyl methacrylate: a dft study,» *New Journal Chemical*, vol. 38, pp. 170-178, 2014.
- [125] H. E. Kissinger, «Reaction Kinetics in Differential Thermal Analysis,» *Analysis Chemical*, pp. 1702-1709, 1957.
- [126] R. Thür, V. Lemmens, D. Van Havere, M. van Essel, K. Nijmeijer y I. F. J. Vankelecom, «Tuning 6FDA-DABA membrane performance for CO<sub>2</sub> removal by physical densification and decarboxylation cross-linking during simple thermal treatment,» *Journal of Membrane Science*, vol. 610, 2020.